

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Letícia Gomes de Melo

**Estudo da deposição em regime de subtensão de cádmio e bismuto na
dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de telúrio**

São Carlos

2021

Letícia Gomes de Melo

**Estudo da deposição em regime de subtensão de cádmio e bismuto na
dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de telúrio**

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

Coorientador: Dr. Dyovani Coelho

EXEMPLAR REVISADO

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

São Carlos

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Leticia Gomes de Melo
Data: 21/09/21

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Melo, Leticia Gomes de

Estudo da deposição em regime de subtensão de cádmio e bismuto na dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de telúrio / Leticia Gomes de Melo. — São Carlos, 2021.

127 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

Coorientador: Prof. Dr. Dyovani Coelho

1. Deposição em regime de subtensão. 2. Eletrodeposição. 3. Semicondutores. 4. Dopagem. 5. Difusão no estado sólido. I. Título.



*Dedico essa dissertação aos meus pais,
a razão da minha vida, Angela e Marco Antônio,
pelo amor incondicional e por todo apoio...*

*Ao meu irmão, Eduardo,
pelo carinho e por me dar tanta alegria...*

*A minha namorada, Renata,
por ser meu porto seguro e minha força.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus pais Angela e Marco Antônio, ao meu irmão Eduardo e a minha namorada Renata pelo apoio incondicional e por estarem sempre ao meu lado. Assim como toda a minha família, que sempre torce por mim.

Aos meus orientadores, prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado e Dr. Dyovani Coelho sou extremamente grata pela confiança, pelo suporte dado ao longo de todo o trabalho e pela oportunidade de aprender com grandes profissionais.

A todos os técnicos e membros do GMEME (Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos): João Tiengo, Marcelo Calegari, Kelly, Lucas Martoni, Nathália, Lucas Catunda, Thiago Prado, Naíza, Thiago Martins, Higor, Rafael e Camila, que me acolheram e com os quais vivi bons momentos que me lembrarei com muito carinho.

Agradeço ao Thiago Martins pelo auxílio nas análises de XPS e ao Lucas Catunda pelo auxílio nas análises de microscopia, sempre solícitos em ajudar.

Às agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão das bolsas ao GMEME.

Obrigada a todos que fizeram parte de minha jornada!

*Não me entrego sem lutar
Tenho, ainda, coração
Não aprendi a me render
Que caia o inimigo então*

*Tudo passa, tudo passará
E nossa história não estará pelo avesso
Assim, sem final feliz
Teremos coisas bonitas pra contar
E até lá, vamos viver
Temos muito ainda por fazer*

*Não olhe pra trás
Apenas começamos
O mundo começa agora
Apenas começamos*

Metal Contra as Nuvens – Legião Urbana

RESUMO

MELO, L., G. **Estudo da deposição em regime de subtensão de cádmio e bismuto na dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de telúrio**. 2021. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

A deposição em regime de subtensão (DRS) permite controlar em nível atômico a quantidade de material usado. Apesar de já destacada a possibilidade de seu uso na dopagem de filmes semicondutores, ainda é pouco utilizada com esse objetivo e necessita ser melhor estudada para compreender como isso ocorre. Com base nisso, esse trabalho buscou estudar a dopagem de filmes eletrodepositados de Te (f-Te) com Cd e Bi por DRS avaliando a sua influência na morfologia, cristalinidade e composição do f-Te. A matriz usada nesses estudos teve seus parâmetros de deposição otimizados visando a cristalinidade, aderência e uniformidade. Suas caracterizações indicaram que a alteração do potencial de deposição (E_d) levou à formação de filmes cristalinos com morfologias distintas: nanobastões no $E_d = -0,20$ V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado) e dendritos em $-0,40$ V. A partir disso, para obtenção otimizada do f-Te sobre substrato de Au escolheu-se o $E_d = -0,20$ V em $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 1800 s a 20°C . Após isso, os estudos microgravimétricos e de porcentagem atômica via XPS da DRS de Cd e Bi sobre esse filme evidenciaram que a DRS de Bi no $E_d = -0,03$ V deposita mais ad-átomos que a DRS de Cd no $E_d = -0,30$ V. Nesses E_d acredita-se que haja somente saturação superficial do f-Te com ad-átomos dos metais, sem a ocorrência de difusão significativa desses para o interior do f-Te. Entretanto, para a DRS de Cd no $E_d = -0,50$ V observa-se deposição expressiva de seus ad-átomos com difusão para o interior do f-Te e formação de CdTe, conforme análise da energia de ligação dos picos nos espectros de XPS. A análise dos espectros da DRS de Bi sobre f-Te confirmou a formação de óxidos de Bi, sem formação de Bi_2Te_3 . O comportamento distinto na deposição desses metais não pareceu estar associado às suas diferenças de raio atômico e massa molar, mas provavelmente à mudança no mecanismo de redução com ocorrência de reações paralelas. Devido às limitações nas técnicas de DRX e micro-Raman para análise da DRS, não se observou alteração na cristalinidade, nem formação de novas fases nos filmes modificados com ambos os metais. Quanto a alteração da morfologia do filme após a DRS dos metais, esta parece estar associada tanto à DRS destes, quanto a reações concorrentes, tais como produção de $\text{H}_2\text{Te}_{(g)}$. Entretanto, ainda se desconhece como esse fenômeno acontece. A partir dos estudos, constata-se, que a dopagem por DRS se limita a alteração superficial do filme, mas depende do E_d , da natureza química do dopante e das propriedades do substrato semicondutor. Por isso, ao estudar a DRS de Cd obtêm-se características de deposição tão distintas alterando apenas o E_d , ainda que no limite da DRS do metal.

Palavras-chave: Deposição em Regime de Subtensão. Eletrodeposição. Semicondutores. Dopagem. Difusão no estado sólido.

ABSTRACT

MELO, L, G. **Study of underpotential deposition of cadmium and bismuth in the doping of electrodeposited tellurium semiconductor films.** 2021. Dissertation (Masters in Physical Chemistry) – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

Underpotential deposition (UPD) allows the amount of material used to be controlled at the atomic level. Although the possibility of its use in doping semiconductor films has already been highlighted, it is still little used for this purpose and needs to be better studied to understand how this occurs. Based on this, this work sought to study the doping of electrodeposited films of Te (f-Te) with Cd and Bi by UPD evaluating the influence of these dopants on the morphology, crystallinity and composition of f-Te. The matrix used in these studies had its deposition parameters optimized for crystallinity, adherence and uniformity. Their characterizations indicated that the change in the deposition potential (E_d) led to the formation of crystalline films with different morphologies: nanorods at $E_d = -0.20$ V vs SCE (saturated calomel electrode) and dendrites at -0.40 V. From this, to obtain optimized f-Te on Au substrate, $E_d = -0.20$ V in support electrolyte containing $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ TeO}_2$ during 1800 s at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ was chosen. After that, microgravimetric and atomic percentage studies via XPS of the UPD of Cd and Bi on this film showed that the UPD of Bi in $E_d = -0.03$ V deposits more ad-atoms than the UPD of Cd in $E_d = -0.30$ V. In these E_d it is believed that there is only superficial saturation of f-Te with metal ad-atoms, without the occurrence of significant diffusion of these to the interior of f-Te. However, for the UPD of Cd at $E_d = -0.50$ V, there is a significant deposition of its ad-atoms with diffusion to the interior of f-Te and formation of CdTe, according to the analysis of the binding energy of the peaks in the XPS spectra. The analysis of the spectra of Bi UPD on f-Te confirmed the formation of Bi oxides, without the formation of Bi_2Te_3 . The distinct behavior in the deposition of these metals did not seem to be associated with their differences in atomic radius and molar mass, but probably with a change in the reduction mechanism with the occurrence of parallel reactions. Due to limitations in the XRD and micro-Raman techniques for UPD analysis, no change in crystallinity or formation of new phases was observed in films modified with both metals. As for the alteration of the film morphology after the UPD of metals, this seems to be associated with both their UPD and concurrent reactions, such as the production of $\text{H}_2\text{Te}_{(g)}$. However, it is still unknown how this phenomenon happens. From the studies, it appears that doping by UPD is limited to the surface alteration of the film, but it depends on E_d , the chemical nature of the dopant and the properties of the semiconductor substrate. For this reason, when studying the Cd UPD, such distinct deposition characteristics are obtained by changing only the E_d , even though within the limit of the UPD of the metal.

Keywords: Underpotential deposition. Electrodeposition. Semiconductors. Doping. Diffusion in solid state.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do modelo de bandas dos isolantes, semicondutores e metais, seus respectivos *band gap*, bem como a diferença de σ entre eles. 18

Figura 2 - (a) Mecanismo de difusão substitucional no qual o átomo da impureza substitui um átomo da rede cristalina após ser gerada uma vacância e (b) mecanismo de difusão intersticial no qual a impureza ocupa um interstício entre os átomos da matriz. 19

Figura 3 - Representação esquemática de cada tipo de semicondutor (intrínseco ou extrínseco tipo-n e tipo-p) e seus respectivos diagramas de energia com as bandas de condução (E_c) e de valência (E_v), os níveis de energia do estado doador (E_D), aceitador (E_A) e de Fermi (E_F), além do respectivo *band gap* (E_g)..... 21

Figura 4 - Variação da concentração de elétrons em função da temperatura para o Si (tipo-n) dopado com 10^{21} m^{-3} de impureza doadora (linha sólida) e para o Si intrínseco (linha pontilhada) com base na concentração intrínseca de portador de carga (n_i). As faixas em que o semicondutor se ioniza, exaure ou comporta-se como intrínseco são mostradas no gráfico..... 22

Figura 5 - (a) Deposição eletroquímica de uma camada de um metal M sobre substrato S diferente deste metal e (b) deposição de M no potencial de Nernst (sobre si mesmo). Em (a) o metal se deposita em potencial mais positivo do que o potencial reversível de Nernst, sendo assim ocorre a deposição em regime de subtensão..... 24

Figura 6 - Eletrodo de trabalho de cristal de quartzo recoberto de Au da MECQ e célula eletroquímica utilizada com encaixe para eletrodo de referência ECS, contra-eletrodo de Pt e capilar de N_2 45

Figura 7 - (a) Voltamogramas cíclicos para Au em H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ com diferentes E_{inv} , (b) área do pico de redução em cinza que será integrada para obtenção da carga (c) Curva A_{ea} em função do E_{inv} mostrando as regiões lineares e a interseção correspondente a A_{ea} calculada considerando que neste potencial de inversão tem-se a formação de uma monocamada completa de AuO..... 49

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} realizados a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com potencial inicial (E_i) e final (E_f) de $1,60 \text{ V}$ e variação do E_{inv} : $0,50 \text{ V}$ (—), $0,20 \text{ V}$ (—), $0,02 \text{ V}$ (—), $-0,30$

V (—), -0,60 V e (—) -0,80 V (—). Todas as varreduras foram realizadas no sentido negativo de potenciais indicado pela seta (←).55

Figura 9 - (a) Voltamogramas de varredura linear de dissolução a 20 mV s^{-1} após polarização em diferentes E_d e t_d , (b) Voltamograma cíclico para o Au a 20 mV s^{-1} identificando os E_d utilizados ao longo desse estudo. Todos experimentos foram realizados em $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As varreduras foram realizadas no sentido indicado pelas setas.57

Figura 10 - Carga de oxidação em função do t_d resultante dos dados das voltametrias de varreduras lineares. O *inset* da figura (à direita) permite observar o comportamento da variação desses parâmetros para os $E_d = 0,23 \text{ V}$, $0,16 \text{ V}$ e $0,10 \text{ V}$59

Figura 11 - Imagens de microscopia óptica do f-Te depositado em diferentes E_d , a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1800 s em meio de $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em (a) o $E_d = -0,20 \text{ V}$, em (b) $-0,40 \text{ V}$ e em (c) $-0,60 \text{ V}$60

Figura 12 - Imagens de MEV (a e c) para os f-Te depositados a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes E_d por 1800 s em meio de $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (a, b) $E_d = -0,20 \text{ V}$ e (c, d) $E_d = -0,40 \text{ V}$. (b e d) Espectros de EDX obtidos nas mesmas condições de cada filme.61

Figura 13 - Imagem de MEV realizada no corte transversal do f-Te sobre CQ-Au a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ obtido em meio de $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $E_d -0,20 \text{ V}$, $t_d 1800 \text{ s}$. As linhas amarelas indicam as medições realizadas para determinar a espessura média.62

Figura 14 - (a) Difrátogramas de raios-X e (b) espectros micro-Raman obtidos para o f-Te sobre Au a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (linha preta) em meio de $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $E_d -0,20 \text{ V}$, $t_d 1800 \text{ s}$ e espectros Raman adaptados de Brodsky *et al.* (1972) (linhas verde e rosa).63

Figura 15 - Cronoamperogramas obtidos no estudo de reprodutibilidade do f-Te por durante 1800 s , $E_d -0,20 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e sobre o substrato de Au em meio de eletrólito suporte de $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$64

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos a 10 mVs^{-1} para a dissolução do f-Te sobre Au em meio $\text{HNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A curva preta mostra a dissolução do f-Te no sentido de varredura onde há formação de H_2Te . A curva azul mostra a varredura no sentido

da dissolução pela oxidação do f-Te. As setas indicam o início e o sentido das varreduras.65

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} em meio de solução de (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$67

Figura 18 - (a) Voltamogramas lineares da dissolução de Cd a 20°C , em solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, após polarização por diferentes t_d em em E_d (a) $-0,05 \text{ V}$; (b) $-0,15 \text{ V}$; (c) $-0,20 \text{ V}$ e (d) $-0,25 \text{ V}$. A velocidade de varredura empregada foi de 100 mV s^{-1} . A legenda de (a) a (e) está indicada na Figura (e). Em (f) voltamograma cíclico a 100 mV s^{-1} com detalhes mostrando os E_d estudados. As linhas pontilhadas indicam os voltamogramas lineares obtidos para Au em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ após $t_d = 320 \text{ s}$68

Figura 19 - Voltamogramas de varredura linear da dissolução de Cd a 100 mV s^{-1} após t_d 40 s , com E_i $-0,25 \text{ V}$, E_f $1,60 \text{ V}$, a 20°C em meio de solução de (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$72

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para o eletrodo de Au em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 20°C . A seta \leftarrow indica o início e sentido da varredura de potenciais.73

Figura 21 - (a) Voltamogramas lineares da dissolução de Bi após polarização por diferentes t_d em vários E_d . A velocidade de varredura empregada foi de 10 mV s^{-1} em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 20°C . A linha pontilhada (- - -) representa o voltamograma obtido sem Bi^{3+} , ou seja, em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Densidade de carga de oxidação do Bi sobre f-Te obtida pelos voltamogramas lineares da Figura (a).75

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} e 20°C para o f-Te em (a) (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) E_{inv} (—) $-0,50 \text{ V}$ em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, (—) $-0,30 \text{ V}$, (—) $-0,40 \text{ V}$ e (—) $-0,50 \text{ V}$ em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A seta (\leftarrow) indica o início e sentido da varredura de potenciais.77

Figura 23 - Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} , 20°C da dissolução de Cd sobre f-Te em solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, após polarização por diferentes t_d em E_d $-0,30 \text{ V}$ e $-0,50 \text{ V}$. A linha pontilhada (- - -)

representa o voltamograma obtido sem Cd^{2+} , ou seja, em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura (\rightarrow).....78

Figura 24 - Voltafrequenciogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} , com $E_{\text{inv}} = -0,30 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a (—) 1ª varredura e a (—) 10ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas a Δf nas respectivas condições. As setas indicam o início da varredura (\leftarrow).....80

Figura 25 - Voltafrequenciogramas cíclicos com Δf a 100 mV s^{-1} , com $E_{\text{inv}} = -0,50 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a (—) 1ª varredura e a (—) 10ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas a Δf nas respectivas condições. As setas indicam o início da varredura (\leftarrow).....82

Figura 26 - Cronoamperofrequenciograma com Δf para a deposição de Cd sobre f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . As linhas pretas verticais indicam cada salto de E_d vs ECS; em $E_d = 0,28 \text{ V}$ o t_d aplicado foi de 10 s , para os demais E_d usou-se 80 s83

Figura 27 - À esquerda estão os cronoamperofrequenciogramas em $E_d = -0,30 \text{ V}$ com alteração de t_d (em cada linha) e à direita os voltafrequenciogramas de varredura linear obtidos a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . Em cada t_d foi utilizado uma replicata de f-Te otimizado e a voltafrequenciometria foi consecutiva à cronoamperofrequenciometria.85

Figura 28 - Cronoamperofrequenciograma para a deposição otimizada de Te sobre Au em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $E_d = -0,20 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf86

Figura 29 - À esquerda estão os cronoamperofrequenciogramas em $E_d = -0,50 \text{ V}$ com alteração de t_d (em cada linha) e à direita os voltamogramas de varredura linear com Δf obtidos a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . Em cada t_d foi utilizado uma replicata de f-Te otimizado e a voltafrequenciometria foi consecutiva à cronoamperofrequenciometria.88

Figura 30 - Cronoamperofrequenciogramas de deposição e dissolução com Δf para f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Em ambos cronamperofrequenciogramas aplicou-se inicialmente o potencial de $0,28 \text{ V}$ por 10 s , em que não ocorriam processos faradaicos. Após isso, para a deposição de Cd sobre o f-Te aplicou-se em (a) o $E_d = -0,30 \text{ V}$ e em (b) o $E_d = -0,50 \text{ V}$ por 320 s . Posteriormente, em ambos estudos foi aplicado $0,25 \text{ V}$ por 320 s para a dissolução do Cd. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf90

Figura 31 - Espectros de XPS dos filmes obtidos nas condições C1 (linha preta, $t_d = 320 \text{ s}$ e $E_d = -0,30 \text{ V}$), C2 (linha vermelha, $t_d = 1800 \text{ s}$ e $E_d = -0,30 \text{ V}$) e C3 (linha azul, $t_d = 1800 \text{ s}$ no $E_d = -0,50 \text{ V}$) (a) com varreduras amplas e composição atômica, (b) com varredura da região elementar individual Cd 3d ou (c) Te 3d.....92

Figura 32 - (a) Difratogramas de raios-X e (b) espectros micro-Raman obtidos para o f-Te sobre Au otimizado puro (linha preta) e modificado pela DRS de Cd em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $E_d -0,30 \text{ V}$ (linha vermelha) e $-0,50 \text{ V}$ (linha roxa), t_d 1800 s , a $20 \text{ }^\circ\text{C}$94

Figura 33 - Imagens de MEV para (a) f-Te sobre Au otimizado puro e modificado pela DRS de Cd em (b) $E_d = -0,30 \text{ V}$ ou (c) $E_d = -0,50 \text{ V}$. Deposição por 1800 s em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$95

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes E_{inv} . A seta (\leftarrow) indica o início e sentido da varredura de potenciais.96

Figura 35 - Voltamogramas lineares a 5 mV s^{-1} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ da dissolução de Bi sobre f-Te após polarização por diferentes t_d em E_d $0,00 \text{ V}$, $-0,03 \text{ V}$ e $-0,05 \text{ V}$. As setas indicam o sentido da varredura.97

Figura 36 - Cronoamperofrequenciograma com Δf para a deposição de Bi sobre f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . As linhas pretas verticais indicam cada salto de E_d vs ECS; em $E_d = 0,28 \text{ V}$ o t_d aplicado foi de 10 s , para os demais E_d usou-se 80 s98

Figura 37 - Voltafrequenciogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} , com $E_{inv} = -0,03 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (a) (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e a (—) 1ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; em (b) (—) a 1ª, (—) 2ª, (—) 3ª e (—) 4ª varredura

em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas a Δf nas respectivas condições. As setas indicam o início da varredura (\leftarrow).....99

Figura 38 - À esquerda estão os cronoamperofrequenciogramas em $E_d = -0,03 \text{ V}$ com alteração de t_d (em cada linha) e à direita os voltafrequenciogramas de varredura linear obtidos a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas Δi , enquanto as linhas pontilhadas ($- - -$) a Δf . Em cada t_d foi utilizado uma replicata de f-Te otimizado e a voltafrequenciometria foi consecutiva à cronoamperofrequenciometria. 101

Figura 39 - Cronoamperograma de deposição e dissolução com Δf para f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Inicialmente, aplicou-se o potencial de $0,28 \text{ V}$ por 10 s , em que não ocorriam processos faradaicos. Após isso, para a deposição de Bi em regime de subtensão sobre o f-Te aplicou-se o $E_d = -0,03 \text{ V}$ por 320 s . Posteriormente, foi aplicado $0,25 \text{ V}$ por 320 s para a dissolução do Bi. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas ($- - -$) a Δf 103

Figura 40 - Espectros de XPS dos filmes obtidos nas condições B1 (linha preta, $t_d = 320 \text{ s}$ e $E_d = -0,03 \text{ V}$) e B2 (linha vermelha, $t_d = 1800 \text{ s}$ e $E_d = -0,03 \text{ V}$) (a) com varreduras amplas e composição atômica, (b) com varredura da região elementar individual Bi 4f ou (c) Te 3d. 105

Figura 41 - (a) Difrátogramas de raios-X e (b) espectros micro-Raman obtidos para o f-Te sobre Au puro nas condições otimizadas (linha preta) e modificado com Bi a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio de sua DRS $E_d = -0,03 \text{ V}$ (linha vermelha) ou pela DM com $E_d = -0,10 \text{ V}$ (linha roxa), t_d 1800 s , em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 107

Figura 42 - Imagens de MEV para os f-Te (a) sobre Au a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ puro e modificado com Bi em (b) $E_d -0,03 \text{ V}$ (DRS) e (c) $-0,10 \text{ V}$ (DM) por 1800 s em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de $\Delta Q_{\text{dissolução}}$ e θ obtidos polarizando o eletrodo de Au por $t_d = 640$ s em diferentes E_d , usando eletrólito suporte de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$	57
Tabela 2 - Dados obtidos para o estudo de reprodutibilidade do f-Te.....	64
Tabela 3 - Comparação entre as densidades de carga de redução e oxidação dos processos referentes a deposição de Cd sobre substrato de Au a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, em meio de solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e seus respectivos recobrimentos (θ).....	71
Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir da análise do estudo de redissolução com cronoamperofrequenciometrias e voltafrequenciometrias de varredura linear mostradas na Figura 27.....	86
Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir da análise do estudo de redissolução com cronoamperofrequenciometrias e voltafrequenciometrias de varredura linear mostradas na Figura 29.....	89
Tabela 6 - Composição atômica dos elementos presentes no f-Te após a DRS de Bi nas amostras C1 ($t_d = 320$ s e $E_d = -0,30$ V), C2 ($t_d = 1800$ s e $E_d = -0,30$ V) e C3 ($t_d = 1800$ s e $E_d = -0,50$ V).....	93
Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir da análise do estudo de redissolução com cronoamperofrequenciometrias e voltafrequenciometrias de varredura linear mostradas na Figura 38.....	102
Tabela 8 - Composição atômica dos elementos presentes no f-Te após a DRS de Bi nas amostras B1 ($t_d = 320$ s e $E_d = -0,03$ V) e B2 ($t_d = 1800$ s e $E_d = -0,03$ V).....	105
Tabela 9 - Potenciais de deposição calculados e observados para Cd e Bi sobre o f-Te.....	109
Tabela 10 - Variação da frequência durante a aplicação de diferentes E_d de DRS do Bi e Cd sobre f-Te com base em estudos de cronoamperometria de deposição e dissolução por 320 s.	110

SUMÁRIO

1	ASPECTOS GERAIS	16
2	INTRODUÇÃO	17
2.1	Deposição em regime de subtensão.....	24
2.2	A eletrodeposição de Te	29
2.3	Estado da Arte	31
2.3.1	A deposição em regime de subtensão do Cd	32
2.3.2	A deposição em regime de subtensão do Bi.....	37
3	OBJETIVOS	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Reagentes e soluções.....	43
4.2	Instrumentação para medidas eletroquímicas	43
4.3	Instrumentação para medidas microgravimétricas.....	44
4.4	Instrumentação geral	45
4.5	Procedimento experimental	46
4.5.1	Limpeza do material.....	46
4.5.2	Pré-tratamento da superfície dos eletrodos	47
4.5.3	Área eletroativa e fator de rugosidade dos eletrodos de trabalho.....	47
4.5.4	Estudo e preparação dos filmes de Te	49
4.5.5	Eletrodeposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o substrato de Au ..	50
4.5.6	Estudo da deposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o eletrodo modificado com o filme de Te	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Estudo da eletrodeposição de Te sobre Au	53
5.1.1	Otimização dos parâmetros da eletrodeposição do f-Te.....	60
5.1.2	Estudo da estabilidade do f-Te sobre Au	64
5.2	Estudo da eletrodeposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre Au	66
5.2.1	Estudo da deposição de Cd sobre substrato de Au	66
5.2.2	Estudo da deposição de Bi sobre substrato de Au	72
5.1	Estudo e otimização da metodologia de deposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o eletrodo modificado com o f-Te.....	76
5.1.1	Estudo da deposição de Cd sobre f-Te.....	76

5.1.2	Estudo da deposição de Bi sobre f-Te	95
5.2	Comparações entre as deposições de Cd e Bi sobre f-Te.....	108
6	CONCLUSÕES	112
	REFERÊNCIAS.....	114

1 ASPECTOS GERAIS

A crescente utilização de materiais semicondutores nas indústrias de tecnologias avançadas nos ramos da optoeletrônica e da produção de energia alternativa, visando principalmente a utilização de materiais de baixo custo e de fácil obtenção, tem justificado o crescente interesse pela obtenção de filmes semicondutores^{1,2}. Dentre as diferentes metodologias disponíveis de obtenção, tais como a evaporação térmica³, deposição por transporte de vapor⁴, métodos solvotermais⁵, a eletrodeposição se destaca por ser mais barata, não necessitar de vácuo e possibilitar a utilização de baixas temperaturas, como 298 K.⁶ Além disso, visando melhorar as propriedades desses filmes, esta técnica também possibilita a sua dopagem e o controle com exatidão da quantidade e natureza do dopante^{7,8}.

Dentre as metodologias de eletrodeposição, a deposição em regime de subtensão (DRS) se destaca para produção e dopagem de filmes semicondutores por ser capaz de controlar a nível atômico seus constituintes e ainda permitir o crescimento epitaxial do semicondutor de interesse⁹. Mas não somente é importante o entendimento da influência do dopante no filme, como também se mostra necessário o estudo da otimização dos parâmetros de deposição da matriz. Dentre os filmes semicondutores interessantes para serem usados como substratos destaca-se aqueles à base de telúrio, o qual têm sido utilizado cada vez mais para a obtenção de compostos binários visando células solares¹⁰, materiais termoelétricos¹¹ e detectores infravermelho¹². Entretanto, muito do seu potencial como filme de telúrio elementar ainda há de ser explorado, podendo suas propriedades serem alteradas e melhoradas pela inserção de dopantes em sua matriz.¹³⁻¹⁶

Com relação à dopagem dos filmes semicondutores, há na literatura alguns trabalhos que relatam a alteração desses filmes por meio da inserção de impurezas usando a DRS de metais, tais como Cd, Pb, Cu e Bi¹⁷⁻²³. Observa-se que cada um desses metais se comportam de maneira diferente sobre a superfície, bem como apresentam difusão em estado sólido distinta, mas com a semelhança de ocorrer com poucas camadas de profundidade.^{18,20,21,23,24} Nessa perspectiva, é evidente a importância de mais estudos acerca do uso da DRS como ferramenta de dopagem superficial desses filmes a fim de entender a influência da natureza química do dopante e da matriz semicondutora no mecanismo de dopagem, bem como comparar

a difusão dos ad-átomos para o interior do substrato. Isso pode ampliar o uso da técnica e auxiliar a modelagem de semicondutores com características físico-químicas requeridas futuramente. Dessa forma, a fim de determinar a influência da natureza química do elemento escolhido na modificação do filme semicondutor eletrodepositado, elementos como o Cd e o Bi, impurezas com diferentes tamanhos (Cd = 158 pm e Bi = 207 pm)^{25,26}, se tornam interessantes de serem usadas em um estudo comparativo, em que hipoteticamente a impureza com menor raio atômico teria maior taxa de difusão em estado sólido.

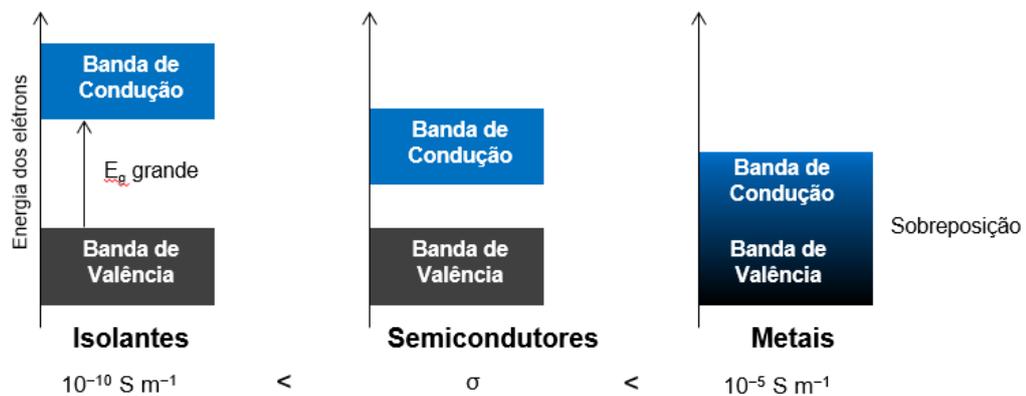
2 INTRODUÇÃO

Computadores com maior capacidade de processamento, microeletrônicos, sensores, dispositivos termoelétricos, optoeletrônicos e painéis solares baratos e eficientes para conversão fotovoltaica são só algumas das inúmeras aplicações tecnológicas dos semicondutores,^{1,27} uma importante classe dos sólidos, que ocupa uma posição intermediária de condutividade elétrica (σ) entre os metais (condutores) ($\sigma > 10^5 \text{ S m}^{-1}$) e os isolantes ($\sigma < 10^{-10} \text{ S m}^{-1}$).²⁸ As propriedades eletrônicas desses sólidos são usualmente descritas em termos do modelo de bandas eletrônicas, visto que, devido à grande quantidade de átomos na rede cristalina, pode-se considerar que ocorra a sobreposição dos orbitais atômicos dos átomos individuais. Enquanto em um átomo isolado um elétron pode ter apenas certas energias, nos chamados níveis permitidos de energia, em uma rede cristalina, os níveis de energia se sobrepõem como resultado da interação entre os átomos. Isso ocorre devido aos orbitais individuais apresentarem uma diferença de energia muito pequena e serem muito próximos. Tais características resultam em um nível contínuo de energia chamado de banda de energia.²⁹

As bandas de energia resultantes apresentam limites, que são a banda de valência, a qual é formada pelos orbitais ligantes preenchidos (a banda ocupada de mais alta energia) e a banda de condução, formada pelos orbitais antiligantes desocupados (a banda desocupada de menor nível de energia). Em geral, essas bandas são separadas por uma região de banda de energia proibida ou *band gap* (E_g), na qual a probabilidade de se encontrar elétrons é zero.^{28,30,31} O tamanho do *band gap* pode influenciar fortemente as propriedades elétricas e ópticas desses sólidos. No

caso dos metais, a banda de valência se sobrepõe à banda de condução; logo, os elétrons podem se mover livremente entre essas bandas. Devido a isso, os metais são bons condutores de eletricidade. Já para os materiais isolantes, o *band gap* é muito elevado e impossibilita a excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução, o que os tornam maus condutores elétricos. Como é de se esperar, os semicondutores possuem *band gap* intermediário, o que resulta nos valores de σ localizados entre os metais e os isolantes, como pode ser visto na Figura 1, que representa os seus respectivos modelos de bandas, *band gap* e σ .^{28,29}

Figura 1 - Representação do modelo de bandas dos isolantes, semicondutores e metais, seus respectivos *band gap*, bem como a diferença de σ entre eles.

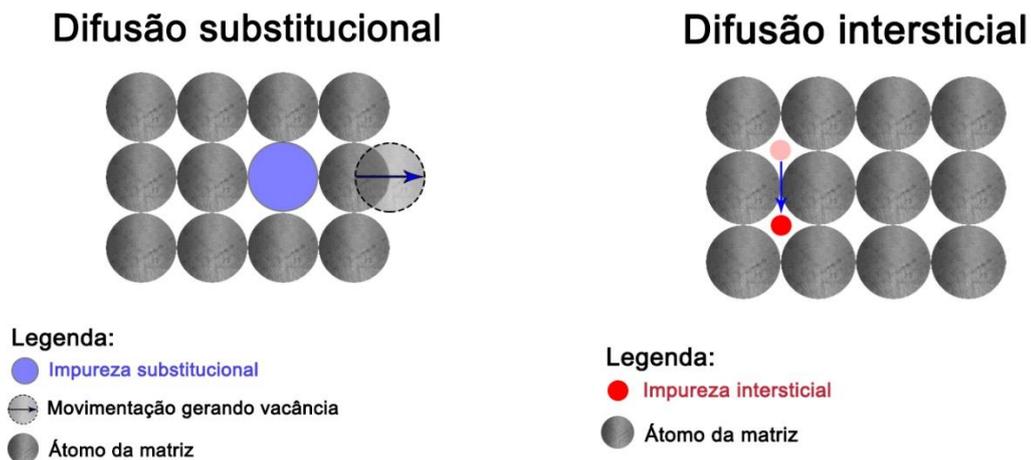


Fonte: Autoria própria.

É possível ainda classificar esses semicondutores em intrínsecos ou extrínsecos com base na inserção de impurezas pelo processo de dopagem. Nesse processo, adiciona-se, intencionalmente, outro elemento químico na matriz do semicondutor, gerando novas bandas.³² Dessa forma, o dopante pode facilitar ou possibilitar o fluxo eletrônico entre as bandas, visando o aumento da σ da matriz semicondutora. Durante esse processo, a inserção da impureza na matriz dependerá da difusão em estado sólido^{18,20,21,23,24}, que pode ser entendida como o movimento das partículas no sólido até que a sua distribuição se torne uniforme, ocorrendo a partir da área de maior concentração para a de menor concentração. Tal processo pode ocorrer por mecanismo substitucional ou intersticial, como mostrado na Figura 2.³³ Na difusão substitucional, como mostrado na Figura 2a, o átomo do dopante migra de uma posição para preencher uma vacância na rede cristalina do sólido. Enquanto isso,

na intersticial mostrado na Figura 2b, a impureza se movimenta de um interstício ao outro vizinho, sem que haja alteração na rede, ou seja, entre os átomos da matriz.³⁴

Figura 2 - (a) Mecanismo de difusão substitucional no qual o átomo da impureza substitui um átomo da rede cristalina após ser gerada uma vacância e (b) mecanismo de difusão intersticial no qual a impureza ocupa um interstício entre os átomos da matriz.



Fonte: Autoria própria.

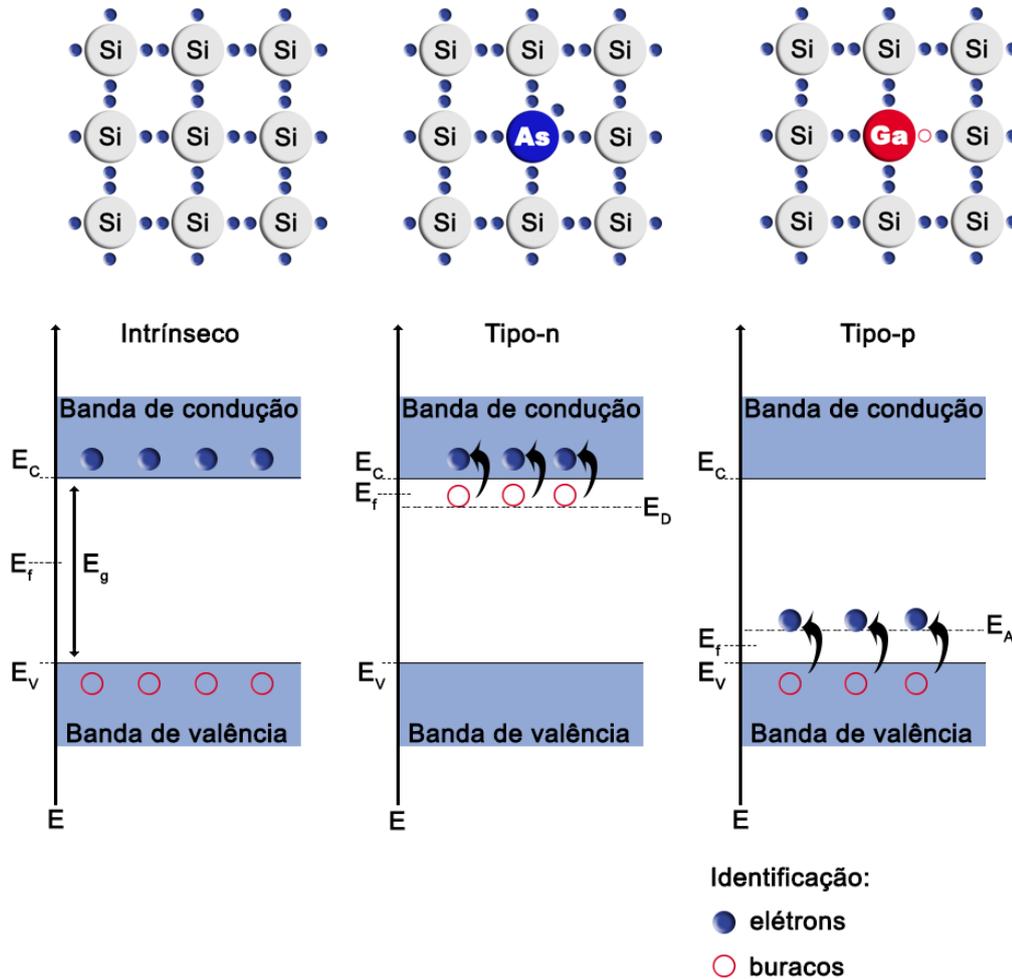
Quando o semicondutor não possui dopantes (impurezas) em sua estrutura, como exemplo o silício (Si) puro, é classificado como semicondutor intrínseco. Nesses semicondutores, a $T = 0\text{ K}$, a banda de valência (E_v) é preenchida e a banda de condução (E_c) é desocupada. A condução se torna possível por causa da excitação térmica de elétrons da E_v para E_c . Esse processo origina elétrons na E_c , que se movem e podem se transferir livremente entre os níveis vazios de E_c , isso gera vacâncias positivas (buracos) na E_v que também possuem mobilidade, uma vez que os elétrons dessa banda podem se reorganizar para mudar a sua localização espacial^{28,35} É importante salientar que os portadores de carga, os elétrons e os buracos, existem em equilíbrio dinâmico. Além disso, em um semicondutor intrínseco, as densidades de elétrons (carga negativa) e de buracos (carga positiva) são iguais.³² Já os semicondutores extrínsecos são definidos como aqueles que podem ter suas propriedades elétricas modificadas pela adição de dopantes em sua estrutura. Pequenas adições de impurezas (100 – 1000 ppm) já podem mudar consideravelmente essas propriedades.³⁵

Dependendo do tipo e da concentração dos portadores de carga (elétrons e buracos) resultantes da introdução de átomos doadores ou receptores na rede do

semicondutor extrínseco, pode-se classificá-lo como tipo-n ou tipo-p. Por exemplo, quando um átomo de arsênio (As) é inserido na rede cristalina do Si, ele se comporta como um doador de elétrons e introduz um nível de energia doador (E_D), logo abaixo da E_c . Mesmo à temperatura de 298 K, os átomos do doador são ionizados e seus elétrons de valência são promovidos para a E_c . Nesse caso, diz-se que o semicondutor é do tipo-n, uma vez que foi dopado com átomos doadores, que possuem um excesso de elétrons de valência se comparado à quantidade de elétrons de valência dos átomos da matriz (Si). Enquanto isso, em um semicondutor do tipo-p, haverá a substituição de átomos da rede cristalina por dopantes receptores de elétrons, como o gálio (Ga), que tem menos elétrons que a matriz. Se um átomo aceptor é inserido, cria-se um nível de energia aceitador (E_A) logo acima da E_v . Nesse caso, elétrons são excitados termicamente de E_v para esses locais aceptores, deixando excesso de buracos em E_v . Sendo assim, os buracos serão os portadores de carga majoritários e os elétrons são os portadores de carga minoritários.^{28,35,36} Na Figura 3 são mostradas representações de um semicondutor intrínseco e extrínsecos do tipo-n e tipo-p, evidenciando a separação dos níveis energéticos das bandas de valência e de condução, bem como do nível proibido e da formação de novos níveis de banda (E_A para semicondutores do tipo-p e E_D para semicondutores do tipo-n).

Uma observação importante a ser feita na Figura 3 é a modificação da energia do nível de Fermi (E_f) conforme a natureza e a concentração de portadores de carga introduzidos pela dopagem. O nível de Fermi determina que a probabilidade de se encontrar um elétron em um nível permitido de energia do semicondutor é igual a $\frac{1}{2}$, em $T \neq 0$ K.²⁸ Seu nome vem da função de distribuição de Fermi-Dirac, que descreve a distribuição de elétrons entre níveis de energias de sólidos, a qual obedece ao princípio de exclusão de Pauli. Com base nessas definições, como nos semicondutores intrínsecos há um número igual de elétrons e buracos no sistema, o E_f é situado próximo ao centro do *band gap*. Nos extrínsecos, o E_f se desloca, localizando-se mais próximo da E_c nos do tipo-n, ou mais próximo da E_v naqueles do tipo-p, quanto maior for a concentração dos portadores de carga majoritários.

Figura 3 - Representação esquemática de cada tipo de semiconductor (intrínseco ou extrínseco tipo-n e tipo-p) e seus respectivos diagramas de energia com as bandas de condução (E_c) e de valência (E_v), os níveis de energia do estado doador (E_D), aceitador (E_A) e de Fermi (E_F), além do respectivo *band gap* (E_g).

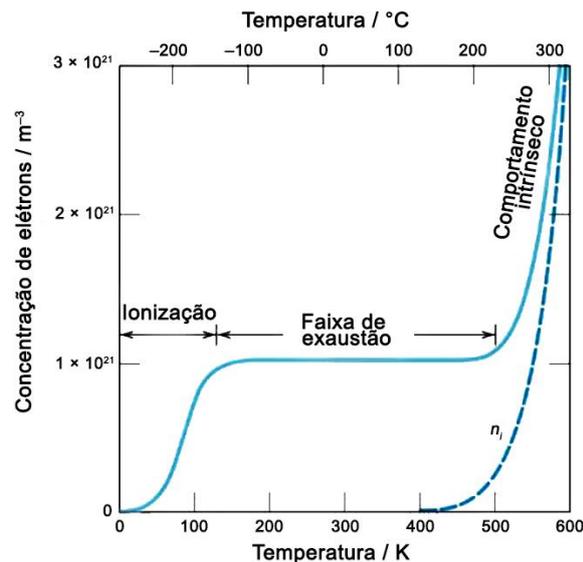


Fonte: Autoria própria.

Além de depender do tipo e da concentração de portadores de carga majoritários, o E_f e σ também dependem da temperatura. Ao contrário dos metais, o aumento de σ dos semicondutores intrínsecos apresenta dependência com uma grande faixa de temperatura. Em $T = 0$ K e sem a presença de influência externa, $\sigma \approx 0$ (E_v cheia, E_c vazia, $E_f = E_g/2$). À medida que a temperatura aumenta, os elétrons de semicondutores intrínsecos podem passar para E_c e a σ aumenta.³⁵ Isso ocorre porque as ligações eletrônicas podem ser desfeitas na rede cristalina devido às vibrações térmicas, o que resulta na liberação de portadores de carga. Não somente a temperatura, como também luz, pode causar a quebra dessas ligações se a energia for igual ou maior do que o E_g .²⁷ Com relação aos semicondutores extrínsecos, em $T = 0$ K (T_0), eles se comportam da mesma forma que os intrínsecos. Considerando o

aumento de temperatura, em um semiconductor do tipo-n os elétrons podem ser excitados de E_D para E_c (de E_V para E_A em semicondutores do tipo-p), produzindo uma densidade eletrônica finita.²⁸ Nessa faixa de temperaturas definida como “faixa de ionização” (específica para cada material), considera-se que os portadores de carga são extrínsecos por natureza e a contribuição do número de elétrons excitados de E_V para E_c é desprezível. Quando a temperatura aumenta acima da temperatura de saturação (T_s), o semiconductor irá operar na faixa de exaustão. Nessa faixa de temperaturas, a densidade eletrônica que parte de E_D é constante. Após isso, em uma determinada temperatura chamada de temperatura intrínseca (T_i), a quantidade de elétrons da E_V se torna comparável em concentração com os elétrons de E_D . Acima dessa temperatura, o semiconductor se comporta como intrínseco e o E_f se desloca para o centro do *band gap*.^{28,35} Para exemplificar como a temperatura influencia a σ de semicondutores, a Figura 4 mostra como ocorre a variação da concentração de elétrons com a mudança de temperatura para o Si intrínseco e extrínseco (tipo-n). É possível ver onde se localiza a faixa extrínseca, de exaustão ou intrínseca para esse semiconductor.

Figura 4 - Variação da concentração de elétrons em função da temperatura para o Si (tipo-n) dopado com 10^{21} m^{-3} de impureza doadora (linha sólida) e para o Si intrínseco (linha pontilhada) com base na concentração intrínseca de portador de carga (n_i). As faixas em que o semiconductor se ioniza, exaure ou comporta-se como intrínseco são mostradas no gráfico.



Fonte: Adaptado de Sze (1985).³⁷

Após tratar dos aspectos gerais dos semicondutores e de sua dopagem, vale abordar sobre como obtê-los. Sua produção pode ser realizada usando diferentes

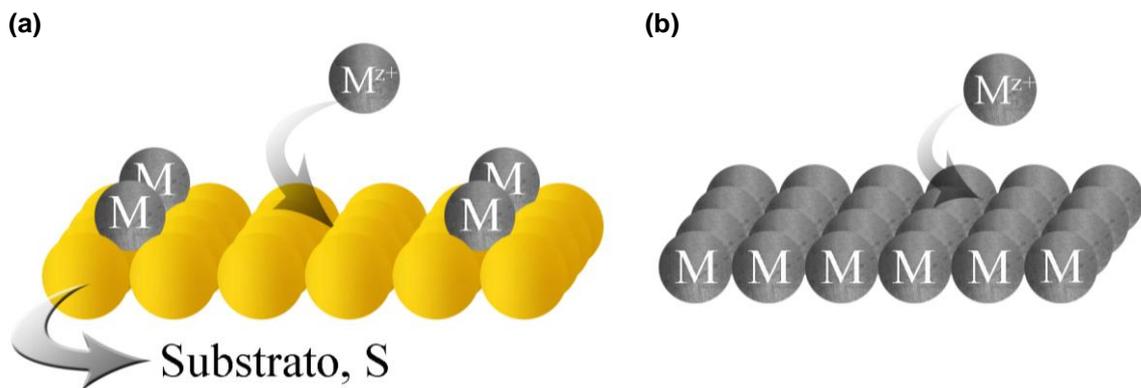
técnicas, cada uma com suas vantagens e particularidades, como a deposição química³⁸ ou física³⁹ em fase de vapor, deposição em banho químico⁴⁰, deposição epitaxial por feixe molecular⁴¹, *sputtering*³⁹, *spin-coating*³⁹, *screen-printing*⁴² e a eletrodeposição². Dentre essas, destaca-se a eletrodeposição que, se comparada as outras técnicas, oferece vantagens que incluem a possibilidade de se trabalhar em temperaturas próximas a ambiente (298 K), ausência de vácuo, controle preciso dos parâmetros de deposição (potencial aplicado, composição do eletrólito e quantidade de material depositado) e possibilidade de produção em escala, além do relativo baixo custo. Entretanto, apesar dessas vantagens, ela também apresenta algumas dificuldades inerentes em sua utilização, como por exemplo, a deposição de filmes policristalinos, muitas vezes com espessura micrométrica e presença de muitos contornos de grãos⁴³. Isso faz com que o filme resultante apresente condutividade elétrica baixa ou não seja uniforme. Não obstante, a obtenção de filmes finos com espessura abaixo de em escala manométrica e com as características elétricas desejadas está intimamente relacionada ao estudo dos parâmetros utilizados na eletrodeposição, tais como o pH do eletrólito suporte, a concentração do precursor em solução, o tempo de deposição, o controle de temperatura, o potencial aplicado e a presença de aditivos.² Sendo assim, apesar de ser um procedimento simples e muito vantajoso, a eletrodeposição deve ter seus parâmetros otimizados visando obter filmes finos mais cristalinos, uniformes e homogêneos.

Os filmes eletrodepositados de semicondutores podem conter apenas um elemento químico ao longo de sua estrutura cristalina (monoelementos) ou formar compostos binários (a partir dos grupos III-V e II-IV da Tabela Periódica), ternários e quaternários.²⁸ Quando ocorre a formação desses compostos, a energia do *band gap* é modificada. Por exemplo, filmes semicondutores de Te apresentam $E_g \approx 0,34$ eV, o qual é alterado para $\approx 1,5$ eV quando o composto CdTe é formado.^{44,45} Além da obtenção desses filmes, a eletrodeposição também pode ser utilizada para realizar a dopagem de semicondutores (extrínsecos) e alterar suas propriedades. Para isso, pode se utilizar a DRS. Por meio dela, o dopante pode ser inserido no filme previamente depositado, que está imerso no eletrólito suporte contendo o precursor de interesse.

2.1 Deposição em regime de subtensão

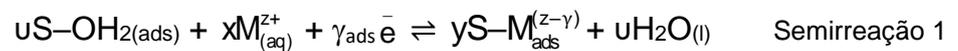
A DRS está associada à deposição de até uma monocamada de um determinado metal, M, sobre um substrato, S, de natureza química diferente. Isso ocorre porque há uma vantagem energética com a interação entre o átomo adsorvido (ad-átomo) e o substrato (S–M_{ads}) se comparada à deposição maciça (DM) deste metal sobre si mesmo (M–M_{ads}). A DRS ocorre em potenciais mais positivos que o potencial para a DM do metal, sendo a última uma deposição em condições nernstianas, a qual está relacionada ao equilíbrio M^{z+}/M. A Figura 5 mostra a comparação entre os processos.

Figura 5 - (a) Deposição eletroquímica de uma camada de um metal M sobre substrato S diferente deste metal e (b) deposição de M no potencial de Nernst (sobre si mesmo). Em (a) o metal se deposita em potencial mais positivo do que o potencial reversível de Nernst, sendo assim ocorre a deposição em regime de subtensão.



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, a DRS pode ser descrita por uma reação eletroquímica como:⁴⁶



em que γ_{ads} é o coeficiente de transferência parcial de carga e u, x e y são os coeficientes estequiométricos da reação. O potencial de equilíbrio para o processo na região de deposição de uma monocamada (E_{MC}) também pode ser equacionado:⁴⁷

$$E_{MC} = E_{MC}^0 + \frac{RT}{\gamma_{ads} F} \ln \frac{(a_{S-M_{ads}^{(z-\gamma)}})^y}{(a_{M^{z+}})^x} \quad \text{Equação 1}$$

em que E_{MC}^0 é o potencial padrão de deposição da monocamada, R é a constante dos gases, T é a temperatura em Kelvin, γ_{ads} é a valência de eletrossorção, F é a constante de Faraday, $a_{M^{z+}}$ é a atividade do metal na solução, z é a valência dos íons metálicos em solução e $a_{S-M_{ads}}$ é a atividade dos átomos adsorvidos com variação no grau de recobrimento θ de 0 a 1. Nessa equação é importante enfatizar que γ_{ads} depende do estado eletrônico do adsorbato, podendo ser $\gamma_{ads} = z$, quando há transferência total de carga num processo faradaico ou então pode ter transferência parcial, com $\gamma_{ads} \neq z$, quando a DRS ocorre com transferência parcial de elétrons.⁴⁸

Tendo em vista que, na DRS, o depósito é limitado ao máximo de uma monocamada do adsorbato ($0 < \theta < 1$), isto possibilita utilizá-la para controlar, a nível atômico, a distribuição dos sítios ativos do substrato e a espessura do depósito, o que a caracteriza como uma interessante técnica para modificação controlada das superfícies eletródicas.^{49–51} Nesse sentido, exemplifica-se o seu emprego na modificação da superfície de catalisadores de Pd, os quais são usados para reduzir eletroquimicamente dióxido de carbono (CO_2) visando diminuir esse gás estufa ou para a sua conversão em combustíveis e outros produtos, tal como o formiato ($HCOO^-$). Nesse processo, há a formação do subproduto monóxido de carbono (CO), o qual se adsorve fortemente na superfície, desativando-a.^{52–54} Para evitar isso e fazer com que a reação eletroquímica de redução de CO_2 seja estável e eficiente, Takashima, Suzuki e Irie (2017)⁵² realizaram o recobrimento da superfície de nanopartículas de Pd pela DRS de Cu. Como resultado, o catalisador de Pd modificado com Cu melhorou a tolerância ao CO e aumentou a eficiência faradaica para 84% (maior do que a eficiência de 69% do eletrodo de Pt não modificado) para formação de $HCOO^-$ sem prejudicar a atividade da reação de redução de CO_2 .

A DRS também pode ser utilizada para a obtenção de catalisadores de metais atômicamente dispersos em superfície de dicalcogenetos de metais de transição (por exemplo MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ e WSe_2), como mostrado por Shi *et al.* (2020)⁵⁵. Na superfície desses compostos há sítios ativos isolados de S, Se e Te para DRS, que permitem a ocorrência da deposição mais energeticamente favorável de um único átomo sobre eles, como por exemplo de Cu, Pb, Sn ou Bi. Após isso, por substituição galvânica, esses ad-átomos podem ser trocados por outros mais nobres como Pt, Pd e Rh.⁵⁵ Nesse artigo, Shi *et al.* empregaram os catalisadores dispersos de Pt sobre MoS_2 na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), uma das aplicações

possíveis desse material, além da reação de redução de oxigênio⁵⁶, da redução de CO_2 ⁵⁷ e da oxidação de CO ⁵⁸. O interesse nesses catalisadores de metais atômica e dispersos está associado a obtenção da máxima eficiência de utilização dos átomos e alta atividade catalítica em sítios ativos distintos⁵⁹.

Outra aplicação interessante da DRS é encontrada na formação de filmes ultrafinos de compostos binários^{60,61} ou terciários^{62,63} através da ECALE (*Electrochemical Atomic Layer Epitaxy* – deposição eletroquímica de camadas atômicas epitaxiais). A ECALE envolve a deposição alternada dos precursores do filme em uma monocamada atômica de cada vez utilizando a DRS. Dessa forma, podem ser obtidas camadas finas, organizadas e com a orientação cristalográfica do substrato, portanto, epitaxiais. Ela pode ser aplicada, por exemplo, para formação de camadas finas de CdTe ⁶⁴, CdSe e CdS ⁶⁵ e Bi_2Te_3 ^{66,67} sobre diferentes substratos.

Usando ECALE, os autores Flowers *et al.* (2002)⁶⁸ realizaram um estudo em meio alcalino (pH 10,2) usando a DRS do Cd e do Te por eletrorredução para obter filmes de CdTe . Para isso, utilizaram como substrato Au depositado por vapor sobre o eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO). Os filmes obtidos apresentaram *band gap* de 1,55 eV e orientação preferencial no plano [111]. Zhu *et al.* (2005)⁶⁶ também obtiveram filmes de Bi_2Te_3 por ECALE. A deposição foi otimizada pelo estudo com voltametrias cíclicas para analisar os aspectos eletroquímicos de Te e Bi sobre Au. Para a realização dos experimentos de deposição ECALE foi utilizada uma célula eletroquímica de fluxo, o que permitia um controle automatizado do processo. O depósito formado foi obtido após 200 ciclos voltamétricos e analisado por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). As análises indicaram a formação do composto de Bi_2Te_3 e crescimento por um mecanismo epitaxial.

Além da ECALE, outra técnica que pode ser usada é a codeposição. Şişman e Demir (2011)⁴⁹ usaram a técnica de codeposição para obter um filme de CdTe em condições de DRS constituído de nanopartículas esféricas cristalinas, que cresceram preferencialmente na direção (111). Na codeposição é utilizada uma solução na qual ambos os precursores dos elementos estão presentes e aplica-se um potencial comum para a deposição de ambos. Dessa mesma forma, Erdogan e Demir (2011)⁶⁹ obtiveram nanofilmes e nanofios de Bi_2Te_3 , usando substrato de $\text{Au}(111)$ e o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) como agente complexante. Nesse trabalho, o

potencial em comum para a deposição de Bi e Te foi determinado por voltametria cíclica e se situou na região de DRS de ambos. Apesar disso, estruturas tridimensionais como nanofios são formadas, devido ao crescimento por nucleação. A formação de nanoestruturas de Bi_2Te_3 na proporção de 2:3 foi confirmada por EDX. As caracterizações utilizando a microscopia de tunelamento e de força atômica e DRX indicaram que a eletrodeposição de Bi_2Te_3 resultou em nanofilmes estruturados com orientação preferencial de (015) em meio ácido e em nanofios com orientação preferencial em (110) em meio básico, no qual o EDTA exerceu uma grande influência no crescimento dos filmes. Por fim, os autores observaram pela caracterização óptica usando espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho com transformada de Fourier (RA-FTIR) que a energia de *band gap* para o Bi_2Te_3 depende da espessura, tamanho e forma das nanoestruturas e que o *band gap* aumenta com a diminuição do tempo de deposição, de aproximadamente 0,50 eV com 4 nm de espessura para 0,16 eV com 100 nm.

O potencial da DRS para modificação de filmes de calcogênios depositados previamente também tem sido investigada, embora pouco relatada na literatura.^{17–23} Nesse caso, a depender da natureza do elemento escolhido e do filme semicondutor usado como matriz, a dopagem pode ocorrer de forma superficial, com a dopagem de poucas camadas de profundidade a partir da superfície do substrato em contato com o dopante, por meio da difusão em estado sólido.^{18,20,21,23,24} Nesse sentido, autores relatam a difusão de elementos na matriz de filmes semicondutores utilizando a DRS. Tais como os trabalhos de Osipovich e Poznyak (2006)²⁰ e Rabchinskii, Bagaev e Streltsov (2006)¹⁸ que observaram a difusão dos ad-átomos de Cd para o interior da matriz de filmes de Te a partir de estudos voltamétricos. Ambos os trabalhos também mostraram a presença de atividade fotoeletroquímica somente quando há Cd presente em solução, o que acarretou indícios de que há formação da nanofase de CdTe. Além do Cd, tem sido reportada também a difusão no estado sólido de outros elementos em filmes de calcogênios, como por exemplo, o Pb. Como é o caso de Osipovich e Streltsov (2000), Streltsov *et al.* (1998) e Ragoisha *et al.* (2004)^{24,70,71}, que estudaram por voltametria cíclica e impedância eletroquímica potenciodinâmica, a adsorção e a dessorção de Pb em regime de subtensão sobre eletrodos recobertos com Se e Te. Os resultados indicaram que os estados de energia de Pb_{ads} dependem da presença das submonocamadas dos calcogênios. A DRS de Pb se mostrou irreversível sobre

elas, devido à formação de ligações químicas Pb-Se e Pb-Te, que levam à formação de submonocamadas de Au/PbSe_{ads} e Au/PbTe_{ads}. Além disso, eles propuseram que a interação dos ad-átomos de Pb com as superfícies de Se e Te forma compostos estáveis por um processo de deposição irreversível. Apesar de esclarecedores, esses trabalhos não investigaram a influência da modificação nas propriedades dos filmes de Se e Te, como por exemplo a alteração do *band gap* ou da densidade dos portadores de carga. Dessa forma, complementar a isso, Cabral *et al.* (2008)⁷² estudaram a DRS de Pb sobre filmes de Se e propuseram que a inclusão de ad-átomos de Pb, além de modificar a superfície do filme de Se, também migram para o interior do filme. Após realizar a DRS de Pb sobre Se, eles observaram a diminuição dos valores de resistência de transferência de carga (de 320 para 65 $\Omega \text{ cm}^{-2}$) e do *band gap* (2,4 para 1,9 eV).

Da mesma maneira, Coelho (2015)²¹ constatou em seus estudos com os filmes de Se dopados com Cu, Pb e Bi por DRS, que o metal com maior difusão para o interior do filme de Se é o Cu, seguido pelo Pb e pelo Bi. Essa difusão foi avaliada com base na variação de frequência (Δf) com o auxílio da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). A maior difusão do Cu para o interior do filme de Se pode ser a causa da significativa mudança do *band gap* observado para o filme dopado com este ad-átomo (de 1,87 eV para 3,19 eV), além da obtenção de uma densidade de portadores de carga 4 vezes maior do que os demais filmes. Com relação aos demais filmes dopados com a DRS de Bi ou Pb, acredita-se que a dopagem é mais superficial se comparado a Se:Cu. Tais observações com relação a maior difusão atômica de alguns elementos quando comparados aos outros, podem estar atreladas ao raio atômico das espécies. Por exemplo, no caso do trabalho de Coelho (2015)²¹, a difusão de Cu é maior, seguida por Pb e, posteriormente Bi. Essa sequência parece estabelecer uma relação proporcional à diminuição do raio atômico (Cu $r=140 \text{ pm} < \text{Pb } r=202 \text{ pm} < \text{Bi } r=207 \text{ pm}$)^{25,26}, de forma que o menor átomo é aquele que mais se difunde e o maior o que apresenta dopagem mais superficial.

Nessa perspectiva, é evidente a importância de estudos acerca do uso da DRS como ferramenta de dopagem superficial de filmes semicondutores. É crucial entender a influência da natureza química do dopante e da matriz semicondutora no mecanismo de dopagem, com a ocorrência ou não de difusão dos ad-átomos do dopante para o interior do semicondutor (substrato). Essa compreensão pode ampliar o uso da técnica

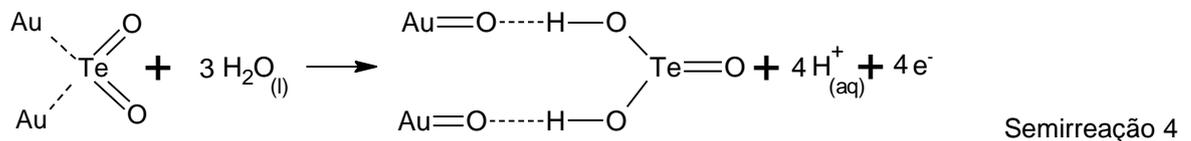
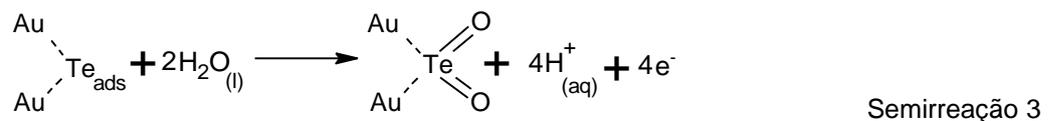
e auxiliar a modelagem de semicondutores com as características físico-químicas requeridas no futuro. Dessa forma, um estudo mais aprofundado comparando a difusão na matriz e a influência de dopantes com raio atômicos diferentes, tais como o Cd e o Bi, pode ser bastante esclarecedor. A respeito disso, mais adiante, são feitas considerações mais detalhadas no Estado da Arte da DRS de Cd e Bi sobre o comportamento desses dopantes durante a deposição sobre diferentes substratos a fim de investigar os principais aspectos que já foram abordados em estudos nos últimos 20 anos ou que ainda necessitam se abordados em um estudo comparativo entre os dois elementos. Anterior a isso, serão feitas considerações acerca do substrato escolhido, um filme eletrodepositado de telúrio.

2.2 A eletrodeposição de Te

O telúrio é encontrado no grupo 16 da Tabela Periódica (VI A) e sua estrutura eletrônica tem seis elétrons externos na configuração $5s^25p^4$. Ele é um semicondutor do tipo p e possui *band gap* de 0,34 eV em temperaturas de aproximadamente 298 K. Esse elemento químico foi descoberto em 1782 por F. J. Müller von Reichenstein e seu nome vem do latim *tellus*, que significa “terra”.⁷³ Conhecendo o significado de seu nome é engraçado pensar que, ironicamente, ele não ocorre em abundância na crosta terrestre – representa apenas 5 ppb da composição dos elementos presentes.⁷⁴ Detectado em explosões estelares,⁷⁵ na Terra é obtido principalmente como um produto secundário durante a refinação eletrolítica do cobre.⁷⁶ Sua obtenção na forma de filme metálico a partir de precursores dissolvidos (por exemplo TeO_2) em soluções pode ser realizada pela eletrodeposição, seja em forma maciça a partir do equilíbrio $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^0$ (Semirreação 2), como também a partir da sua DRS sobre diferentes substratos, por exemplo, Pt, Cu e Au.^{77,78} De acordo com Gregory, Norton e Stickney (1990)⁷⁸, o estudo da DRS de Te sobre Au fornece melhores informações quando comparado a estes outros substratos, uma vez que há uma ampla janela de potenciais sem processos faradaicos ocorrendo simultaneamente aos de Te, tais como a RDH sobre Pt e Cu. Sobre o substrato de Au, a DRS mostrou requerer $3,9 \pm 0,1$ elétrons por átomo de Te depositado, seguindo também a semirreação 2.



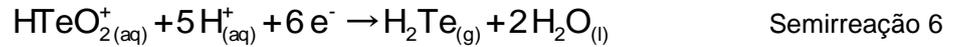
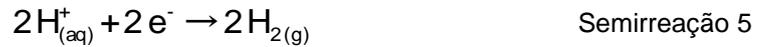
Com relação à DRS de Te, Santos, Cabral e Machado (2011)⁷⁹ propuseram um novo mecanismo para sua oxidação em substrato de Au a partir de dados obtidos com MECQ. O estudo da oxidação da camada de Te depositada vizinha à de Te_{ads}/Au (sítios ativos diferentes) proveu evidências da formação de TeO_{2ads} com a incorporação de oxigênio para induzir a formação de H₂TeO₃. Dessa forma, a oxidação de Te_{ads} seguiu um mecanismo em duas etapas envolvendo a incorporação de oxigênio antes da oxidação do Au (semirreação 3 e 4).



O foco desse trabalho não incide sobre a DRS de Te, mas sobre a dopagem do filme de Te obtido por DM. Dessa forma, não se pretende exaurir a temática aqui. Então, enfatizando-se a obtenção de Te por DM via eletrodeposição, observa-se várias dificuldades inerentes a essa técnica e à necessidade da otimização de seus parâmetros. Por exemplo, o trabalho de Kowalik *et al.* (2016)⁸⁰ realizado em meio ácido (pH 2) mostrou a influência dos potenciais nas características dos filmes obtidos. Observou-se que, em potenciais entre -0,20 V e -0,60 V vs ECS, o depósito obtido foi homogêneo e uniforme. Enquanto isso, para potenciais abaixo de -0,60 V, o depósito foi esponjoso e poroso, devido à mudança no mecanismo de deposição do Te para a formação de H₂Te.

Em potenciais muito negativos (< -0,60 V vs ECS) podem ocorrer reações paralelas a DM de Te (semirreação 2), as quais se mantêm em equilíbrio dinâmico e podem ser favorecidas ou não a depender das condições do meio. Essas reações são a de desprendimento de hidrogênio (semirreação 5) e as que levam à formação de gás H₂Te (semirreação 6 e 7),⁷⁷ gás responsável pela mudança na característica do filme observada por Kowalik *et al.* (2016)⁸⁰ em potenciais mais negativos que -0,60 V. Tal espécie gasosa pode levar à dissolução do filme de Te pelo seu desprendimento

mecânico, o que é indesejável quando se deseja obter um filme com recobrimento aderente e uniforme.



Dessa forma, observa-se a importância da realização do estudo de potenciais de deposição para verificar a influência destes nas características dos filmes de Te. Nesse caso, os diagramas de Pourbaix são grandes aliados para prever qual será a espécie mais estável em determinado potencial e pH⁸¹, podendo evitar assim a região em que ocorre a formação de H₂Te_(g) ou de outros produtos indesejados. Além disso, dependendo do pH do meio, o precursor de Te pode se dissociar em espécies diferentes a serem reduzidas para sua forma metálica. Por exemplo, em uma faixa de pH de -0,37 a 1,93, para uma concentração de Te igual a 0,1 mmol L⁻¹, a espécie solúvel será HTeO₂⁺. Entre o pH 1,93 e 8,36, Te se precipita como TeO₂. Acima desses valores é formado TeO₃²⁻.⁸² Outra variável a ser observada é a concentração de Te em solução. Devido à baixa solubilidade do Te em soluções aquosas, há uma limitação quanto ao seu uso em concentrações mais elevadas que 0,01 mol L⁻¹ de Te.⁸⁰ Além disso, há um risco da obtenção de recobrimentos com estrutura dendrítica⁸⁰, amorfas ou depósitos com muitas falhas^{83,84}. Dessa forma, fica evidente a importância de se estudar e otimizar os parâmetros de eletrodeposição, pensando na obtenção de filmes de Te com as características desejáveis para sua posterior dopagem.

2.3 Estado da Arte

O presente Estado da Arte visou delinear os trabalhos contidos na literatura sobre a DRS de Cd e Bi, principalmente sobre substrato metálico de Au e filmes semicondutores de Te, mas não se limitando a esses substratos.

A pesquisa se procedeu visando destacar como ocorre a DRS de Cd e Bi, em busca de informações acerca do mecanismo de deposição, de relatos da ocorrência da difusão em estado sólido destes nos substratos e de como isso pode levar a alteração das características desse substrato. Concomitante a isso, mostra-se a possibilidade de utilização da MECQ, em conjunto com estudos voltamétricos, como

ferramenta investigativa para compreender o comportamento dos fenômenos estudados.

2.3.1 A deposição em regime de subtensão do Cd

A DRS de Cd sobre superfícies metálicas tal como Au já foi amplamente estudada. Sobre esse substrato, os estudos apontam a formação da liga CdAu concomitante à DRS, tal como indicado no trabalho de Vidu e Hara (2000)⁸⁵, no qual foi investigado a cinética de formação da liga CdAu durante a DRS de Cd sobre Au(100) em meio de CdSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Por meios de cálculos baseados nas leis de Fick para determinar os coeficientes de difusão e de medidas de microscopia de força atômica *in situ* (EC-AFM do inglês *Electrochemical Atomic Force Microscopy*) mostrou-se que a formação da liga na interface Au(100)/ Cd^{2+} consistiu em dois processos: i) um processo rápido e com coeficiente de difusão $D \approx 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e outro mais lento com $D \approx 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ relacionado à difusão em estado sólido. O mecanismo sugerido para a formação e crescimento da liga se inicia com a deposição dos ad-átomos de Cd no potencial de DRS, com a formação da estrutura Au(100)-(2x2)R45°-Cd. À medida que o potencial se torna mais negativo e as condições de energia são favoráveis, o processo de *turn over* é ativado, o qual é um processo vertical em que os átomos trocam de lugar, nesse caso Cd e Au. Assim, o *turn over* atua como uma fonte contínua de Cd para o crescimento da liga, visto que após a troca de lugar, os átomos de Au superficiais voltam a constituir a interface eletrodo/eletrólito disponibilizando novos sítios ativos para outros átomos de Cd se adsorverem. Dessa forma, a quantidade de átomos de Cd depositados durante sua DRS não se restringem a uma monocamada.

A difusão de ad-átomos de Cd também foi relatada por Inzelt e Horányi (2000)⁸⁶ ao estudarem a formação da liga CdAu durante a DRS de Cd, mas nesse caso, sobre o substrato de Au policristalino e em meio de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Por meio de estudos voltamétricos, microgravimétricos e de ânions radiomarcados observou-se que a DRS de Cd sobre esse substrato se iniciou no potencial $-0,10 \text{ V vs ECS}$ (o equilíbrio Cd^{2+}/Cd calculado ocorreria em $-0,70 \text{ V vs ECS}$) e que a liga CdAu ocorrera concomitante à DRS. Além disso, os estudos apontaram que a redução de Cd também é acompanhada da adsorção de ânions. Ao

realizar a dissolução da liga formada há o aumento da rugosidade do substrato de Au, indicando que o substrato sofreu alterações estruturais provenientes da difusão em estado sólido do Cd. Os resultados microgravimétricos sustentam o mecanismo de *turn over* proposto por Vidu e Hara (2000)⁸⁵, visto que a quantidade de átomos depositados de Cd por DRS não se limitou a uma monocamada, mas aumenta com o tempo de polarização.

Nessa perspectiva, Santos *et al.* (2001)⁵⁰ também observaram a coadsorção de ânions durante o processo de DRS de Cd sobre Au policristalino. Para isso, foram realizados estudos voltamétricos e microgravimétricos em meio de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com adições de diferentes concentrações de H_2SO_4 e HCl à essa solução. A adição desses ânions alterou os perfis voltamétricos e de massa do eletrodo de Au com influência na DRS de Cd, na qual a dissolução dos ad-átomos de Cd_{ads} levou a uma pequena variação de massa (Δm) de 22 ng cm^{-2} , considerando-se o número de elétrons transferidos na reação como sendo 2. Ao contrário dos outros trabalhos que descrevem a DRS desse metal sobre Au, Santos *et al.* (2001)⁵⁰ não relataram a formação de liga CdAu, fato que pode estar associado à concentração usada no trabalho.

Com o uso de técnicas ainda mais sofisticadas Lay e Stickney (2003)⁸⁷ estudaram a formação de CdAu por voltametrias e microscopia de varredura por tunelamento (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*). Nesse trabalho foi usado o substrato de Au(111) em meio de CdCl_2 $0,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A DRS de Cd sobre o substrato foi evidenciada em $-0,25 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e resultou em um recobrimento de 0,3 monocamadas (carga correspondente a $170 \mu\text{C cm}^{-2}$, desprezando possíveis contribuições de ânions), sendo seguida da formação da liga em estrutura preferencialmente hexagonal.

Em trabalho subsequente, Lay *et al.* (2003)⁸⁸ usando MECQ, STM eletroquímico (EC-STM, do inglês *Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy*) e técnicas de imersão em ultra alto vácuo (UHV-EC, do inglês *Ultra-High-Vacuum Emersion Techniques*) evidenciaram a formação da liga CdAu. À DRS foi atribuída ao processo de deposição com início em $-0,10 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) a partir dos estudos voltamétricos em meio de CdSO_4 $0,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Assim como os trabalhos já citados, a microgravimetria sugeriu um grande aumento de massa na região da DRS de Cd, o qual foi relacionado à coadsorção de

ânions e à formação de uma bicamada de CdSO_4 . As imagens de STM mostraram a formação de nanoaglomerados de Cd-Au, aleatoriamente distribuídos, os quais foram relacionados à liga. Recentemente, a formação da liga Cd-Au também foi confirmada por Schlaup e Horch (2015)⁸⁹ sobre Au (111) por EC-STM, a qual foi atribuída como resultado do mecanismo de *turn over*.

Em uma série de trabalhos, del Barrio, García e Salinas (2004; 2014)^{90,91} e del Barrio *et al.* (2008)⁹² estudaram por STM e medidas eletroquímicas a DRS de Cd sobre Au e a formação da liga entre esses elementos. Todos estudos foram realizados em meio de CdSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. No primeiro trabalho realizado em 2004,⁹⁰ os autores observaram por imagens de STM a formação de ilhas 2D durante a DRS de Cd sobre Au(111), as quais possuem estrutura atômica hexagonal com distância interatômica de $0,29 \pm 0,01 \text{ nm}$. A dissolução dessas espécies leva a formação de buracos na superfície e ao aumento de sua rugosidade, assim como anteriormente reportado por Inzelt e Horányi (2000)⁸⁶. Da mesma forma que Vidu e Hara (2000)⁸⁵, os autores consideram que a formação da liga CdAu ocorre durante a DRS de Cd e pelo processo de troca entre os átomos de Au superficiais com os ad-átomos de Cd, seguido pela sua difusão em estado sólido para o interior do substrato. Em outro trabalho, del Barrio, García, Mayer e Salinas (2008)⁹² abordam os resultados dos estudos obtidos nas mesmas condições que o anterior, mas além de apresentar as imagens de STM que apontam a formação das ilhas e da liga, também são calculadas possíveis constantes de difusão de Cd sobre Au para a primeira e a segunda camada depositadas. Por fim, o trabalho de del Barrio, García e Salinas (2014)⁹¹ investigou a DRS de Cd sobre Au(100), a qual também ocorre com formação de liga CdAu, via mecanismo *turn over*, a fim de complementar os estudos de Vidu e Hara (2000)⁸⁵ que se deram por EC-AFM e medidas eletroquímicas. Diferente dos resultados obtidos nos outros trabalhos, sobre esse substrato a DRS de Cd foi caracterizada por três processos de adsorção/dessorção antes da DM, os quais foram atribuídos as outras fases da liga Cd_zAu_x .

Além da DRS de Cd sobre superfícies metálicas como Au, essa também é bastante empregada sobre calcogênios, principalmente devido a possibilidade de formação de compostos binários CdX ($X = \text{S}, \text{Se}$ e Te) que possuem elevado interesse tecnológico por mostrarem propriedades ópticas notáveis, tais como para aplicações

em células solares, como mostrado por um recente *review* de Manivannan e Victoria (2018)². Nessa perspectiva, Forni *et al.* (2000)⁹³ depositaram CdTe sobre Ag(111) usando a ECALE em meio tamponado de amônia (pH 8,5). Para chegar à proporção de 1:1, estudou-se inicialmente a DRS de Te sobre esse substrato e, após isso, a DRS de Cd sobre os ad-átomos de Te. Os autores também investigaram a DRS de Cd sobre ad-átomos de outros calcogênios, como o S e Se, assim como sobre Ag(111). Comparando-a sobre esses diferentes substratos, observou-se que quanto mais negativa era a entalpia de formação do composto CdX, mais positivo era o potencial em que a DRS de Cd ocorria, sendo o CdTe o composto de calcogeneto menos estável, ocorrendo em potenciais mais negativos até mesmo que a DRS de Cd sobre Ag(111) não recoberto.

Já sobre a DRS de Cd sobre filmes de calcogênios depositados maciçamente, observou-se a difusão dos ad-átomos para o interior da matriz. Como é o caso do estudo de Cabral (2008)²², no qual foi investigado a DRS de diferentes metais, dentre esses do Cd sobre Au e sobre Se. Sobre o substrato metálico, o autor associou a DRS ao processo que ocorreu em $-0,10 \text{ V vs Ag/AgCl}$, em meio de eletrólito suporte $\text{CdSO}_4 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após esse potencial, atribuiu-se o processo à formação da liga CdAu e a DM de Cd. Nesse caso, o autor extrapolou seu estudo ao dizer que ocorria a DM do metal, visto que a janela de potenciais utilizada não lhe permitia afirmar isso (muito acima do potencial de equilíbrio Cd^{2+}/Cd). Considerando que a DRS de Cd ocorreu com a ocupação de um átomo de Au para cada ad-átomo de Cd e com a transferência de 2 elétrons, a carga de oxidação do pico da DRS conferiu-lhe um recobrimento de 0,17 monocamada de Cd sobre Au. Já a variação de massa encontrada ($-219,1 \text{ ng cm}^{-2}$ para deposição, semelhante a oxidação) foi muito maior do que a relacionada à essa carga ($32,22 \text{ ng cm}^{-2}$). O excesso observado foi atribuído a coadsorção prévia de ânions bissulfato ($181,9 \text{ ng cm}^{-2}$). No entanto, poderia ter sido atribuído também à difusão dos ad-átomos de Cd e à formação da liga, visto que essa ocorre concomitante a DRS. As mesmas conclusões foram realizadas para os estudos em meio de $\text{CdSO}_4 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Comparando ambos os estudos, o autor afirmou que a adsorção de ânions perclorato é menor do que a dos bissulfato. Sobre o filme de Se, os estudos voltamétricos indicaram o processo de DRS em $-0,30 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Em longos tempos de polarização, o Cd se difundiu no filme de Se, levando ao aparecimento de um novo

processo de oxidação que foi atribuído a oxidação de CdSe, visto que o Cd apresenta um alto coeficiente de difusão ($10^{-16} \text{ cm s}^{-2}$). A carga do processo de oxidação da DRS de Cd resultou no recobrimento de 0,3 monocamada. Nesse estudo, a área eletroativa do filme de Se foi aproximada à do eletrodo de Au da MECQ usando medidas de microscopia de força atômica (AFM) e a rugosidade média quadrática dos filmes.

A difusão do Cd em filmes finos de Se também foi observada por Cabral, Coelho e Machado (2013)²³. Nesse trabalho, os autores usaram técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, combinadas com a MECQ, as quais indicaram a difusão de pelo menos duas monocamadas de Cd. Nesse sentido, a MECQ provou ser uma ferramenta bastante útil no estudo da difusão dos ad-átomos da DRS. Isso porque ela é capaz de detectar em processos eletroquímicos ínfimas variações de massa que ocorram na superfície do eletrodo, como é o caso da DRS. Além dessas análises, também foram realizadas medidas de AFM, as quais indicaram o aumento da rugosidade do filme de Se após a DRS de Cd, o que foi atribuído à formação de H_2Se devido ao grande sobrepotencial aplicado na DRS. Por fim, as voltametrias de dissolução indicaram processos referentes à oxidação de CdSe formado após a difusão de Cd para o interior do filme de Se, o qual teve o coeficiente de difusão estimado de $D \approx 2,93 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Dessa mesma maneira, também foi observada a difusão de ad-átomos de Cd sobre filmes de Te, tal como Osipovich e Poznyak (2006)²⁰ observaram-na a partir de estudos voltamétricos em meio de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Nesse trabalho, eles compararam a dissolução de Cd após sua deposição sobre essa matriz com a dissolução do composto binário CdTe, nas quais as voltametrias mostraram a presença de processos de mesma natureza. Tal equivalência foi atribuída a formação de uma fase de CdTe após a difusão de ad-átomos de Cd no filme de Te, a qual era dissolvida após a varredura para potenciais mais positivos. A DRS foi promovida numa região de potenciais 400 mV mais positiva do que o potencial reversível do par Cd^{2+}/Cd ($-0,67 \text{ V vs Ag/AgCl}$). Com o aumento dos tempos de polarização, ocorria o aparecimento e aumento de um segundo processo de dissolução, assim como também à medida em que se alterava o potencial de inversão para mais negativo, também ocorria o deslocamento dos picos de dissolução. Tal comportamento foi atribuído a formação da fase de CdTe, a qual também acarretou a presença de atividade fotoeletroquímica, quando havia Cd presente em solução.

As mesmas observações foram realizadas por Rabchinskii, Bagaev e Streltsov (2006)¹⁸ estudando a DRS de Cd sobre o filme de Te, em meio de CdSO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Em ambos os trabalhos, a DRS foi promovida numa região de potenciais 400 mV mais positiva do que o potencial reversível do par Cd^{2+}/Cd , assim como também se observou o aparecimento de outro processo de dissolução ao realizarem os estudos voltamétricos. Os autores também relacionaram a presença de atividade fotoeletroquímica à formação da fase de CdTe, ao realizar voltametrias cíclicas em meio de H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com os filmes de Te previamente modificados com Cd. Nesse caso, a origem da fotocorrente catódica relacionou-se tanto à redução dos ânions hidrônios pelos elétrons fotogerados, quanto à redução dos produtos da fotocorrosão do eletrodo.

Com base nesse Estado da Arte, ainda se nota aqui que são necessárias investigações mais aprofundadas usando outras técnicas, a fim de evidenciar como a DRS de Cd afeta as propriedades de filmes de calcogênios, tais como as cristalinas e morfológicas, assim como buscar maiores informações sobre a formação da fase de CdTe e de como as impurezas se distribuem na matriz.

2.3.2 A deposição em regime de subtensão do Bi

Jeffrey, Harrington e Morin (2002)⁹⁴ estudaram a DRS de Bi e a sua DM sobre substrato de Au(111) usando STM e voltametrias. Dessa forma, os estudos voltamétricos em solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ mostraram que o início da DRS de Bi ocorreu em 0,35 V vs ECS e três picos correspondentes a esse processo são observados com máximos de corrente em 0,19, 0,17 e 0,08 V vs ECS. Além disso, foi observado pelas imagens de STM, que em baixos recobrimentos os ad-átomos estão dispostos de forma desordenada sobre o substrato e, à medida que o recobrimento aumenta, a estrutura (2×2)-Bi é formada. A DM se inicia em -0,085 V vs ECS, 3 mV mais positivo que o potencial de Nernst calculado para o sistema (-0,087 V vs ECS). Nessa região, as imagens de STM mostraram que a deposição segue um crescimento anisotrópico tipo agulha após a nucleação sobre a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-2Bi}$. Em trabalho subsequente, Jeffrey *et al.* (2006)⁹⁵ caracterizaram o filme de Bi depositado por DM (-0,085 V) com relação a sua cristalinidade usando DRX e verificaram que ocorreu crescimento na direção (012).

Tamura *et al.* (2004)⁹⁶ usaram SXS (*Surface X-ray Scattering*) e corrente transiente para investigar a eletrodeposição de ad-átomos de Bi sobre Au(111) e a cinética de transições de fase da monocamada formada, que ocorreram em escala de milissegundo. Ao encontro dos resultados mostrados por Jeffrey, Harrington e Morin (2002)⁹⁴, as medidas mostraram a formação da fase (2×2) em baixos recobrimentos (0,25 monocamada) e sua transformação para fase $(p \times \sqrt{3})$ -2Bi após a diminuição o potencial, aumentando o recobrimento (0,61 a 0,67 monocamada). É importante mencionar que nenhum desses trabalhos relata a formação de alguma espécie de liga BiAu, em contraste com o que é reportado para a DRS de Cd sobre Au.

Stafford e Bertocci (2006)⁹⁷ investigaram a influência dos ânions ClO_4^- e NO_3^- na DRS de Bi sobre Au(111) por medidas de *stress* na superfície e nanogravimétricas. O aumento de massa medido em eletrólito suporte de HClO_4 foi consistente com as estruturas (2×2) e $(p \times \sqrt{3})$ -2Bi já reportadas na literatura anteriormente. Qualitativamente, os voltamogramas da DRS de Bi na presença de ClO_4^- se apresentaram bem similares àqueles do NO_3^- . Entretanto, as medidas microgravimétricas mostraram que os três processos associados a deposição dos ad-átomos do metal tenderam a maior massa na presença de NO_3^- , conforme pôde ser comparado pelos valores de recobrimento (em HClO_4 em cada processo o recobrimento foi de 0,14 ML, 0,54 ML, 0,72 ML; já em HNO_3 aumentou para 0,22 ML, 0,67 ML e 0,81 ML). Dessa forma, pôde-se concluir que os ânions ClO_4^- não influenciaram a DRS de Bi sobre o substrato, ao contrário dos NO_3^- , que se coadsorveram ao longo de toda a região de deposição dos ad-átomos e impactaram diretamente as estruturas das células e no *stress* causado a essas, alterando o transiente de *stress* na superfície durante a dessorção e readsorção dos ânions sobre a superfície.

Sandnes *et al.* (2007)⁹⁸ estudaram a eletrodeposição de Bi a partir de soluções de ácido nítrico sobre Au(111), em eletrólito suporte de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 mol L⁻¹ + HNO_3 1,0 mol L⁻¹. A DRS do metal iniciou-se em -0,10 V vs Hg/Hg₂SO₄ ocorrendo em três etapas assim como em outros trabalhos, enquanto a DM ocorreu em -0,50 V. O filme de Bi depositado maciçamente possuía estrutura romboédrica e cresceu preferencialmente na direção (012), sendo precedida pela $(p \times \sqrt{3})$ -2Bi.

Com relação a DRS de Bi sobre calcogênios, Osipovich, Streltsov e Sussha (2000)¹⁹ realizaram estudos voltamétricos da DRS desse metal sobre Te. Em meio de

eletrólito suporte de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as voltametrias indicaram que quando há Bi^{3+} presente em solução processos com corrente catódica foram observados em potenciais mais positivos ($0,15 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) que o equilíbrio $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$, os quais estavam relacionados à DRS do metal sobre o calcogênio. As cargas relacionadas aos processos de redução e oxidação dos ad-átomos foi maior do que a esperada para uma monocamada de Bi_{ad} . Isso porque os autores não calcularam a área eletroativa do filme de Te e utilizaram a área geométrica como base de cálculo, logo, esses valores podem ser muito discrepantes e induzir ao erro de interpretação. Talvez, a descoberta de uma metodologia capaz de medir com precisão a área eletroativa de eletrodos sem um processo redox característico e elucidado seja um dos grandes desafios em eletroquímica. Tal provocação é ainda mais complexa para semicondutores, os quais apresentam uma camada espacial de carga.

Zhu *et al.* (2005)⁹⁹ ao longo de seu estudo visando formar Bi_2Te_3 por ECALE estudaram a DRS de Bi sobre Te recobrando a superfície de Ag laminada a frio. Nesse estudo foi reportado que a DRS sobre Ag/Te ocorre em potenciais 70 mV mais negativos do que sobre Ag, assim como também se observa o deslocamento dos picos de dissolução da DRS sobre o primeiro substrato para potenciais mais positivos. Comparando os deslocamentos de potencial em regime de subtensão (ΔE_{DRS} , dado pela diferença entre o potencial da DRS e da DM) nos diferentes substratos, o ΔE_{DRS} foi menor para os ad-átomos de Bi sobre Te, do que para os de Bi sobre Ag, Dessa forma, como o ΔE_{DRS} está relacionado a diferença da função trabalho entre o metal depositado e o substrato¹⁰⁰, concluíram que em superfícies de Ag cobertas com Te, as interações do ad-átomos de Bi com os ad-átomos de Te são mais fortes do que com a superfície do eletrodo de Ag puro, o que conseqüentemente requer menor energia e faz o depósito de Bi sobre Te mais estável.

Chulkin *et al.* (2015)¹⁷ estudaram a DRS de sete metais diferentes ($Y = \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{In}, \text{Sn}$ e Cu) sobre filme policristalino de Te por voltametrias cíclicas e por espectros de impedância potenciodinâmica. A partir disso, avaliaram os ΔE_{DRS} e correlacionaram-no com a energia livre correspondente à formação do telureto metálico correspondente (Y_xTe_z). Geralmente, ΔE_{DRS} se correlaciona com as diferenças das funções de trabalho do substrato e do metal depositado por DRS¹⁰⁰, no entanto, essa correlação não é universal, como nesse caso que a DRS de metais sobre Te foi correlacionada com energias livres de formação ($\Delta_f G^\circ$) dos teluretos

correspondentes. A não correlação do ΔE_{DRS} com a função trabalho do Te e do metal depositado sobre esse substrato foi observada pela dispersão de pontos em um gráfico que as relacionava. Também foi observada a proporcionalidade de ΔE_{DRS} em função de $\Delta_f G^\circ$ para PbTe, CdTe, ZnTe, Bi₂Te₃, In₂Te₃, SnTe e CuTe, em que a dependência dessas variáveis foram associadas a possíveis diferenças na natureza das interações que controlam a DRS nos diferentes sistemas.

Como já mencionado anteriormente, o trabalho de Coelho (2015)²¹ se mostra relevante para o presente trabalho, tendo como perspectiva a modificação de ad-átomos de metais em filmes de calcogênios. Nesse estudo, o autor estudou como diferentes metais (Cu, Pb e Bi) depositados em regime de subtensão alteraram as características morfológicas, cristalinas e ópticas de filmes de Se, além de dispor considerações sobre os mecanismos de modificação do filme (maior difusão em estado sólido apresentada pelo Cu, depois Pb e então Bi). Com relação ao estudo da DRS de Bi, elemento de interesse deste Estado da Arte, sobre Au, o autor atribuiu a esta os processos de redução observados em 0,35, 0,24 e 0,20 V vs Ag/AgCl. Sua DM ocorreu em 0,0 V, potencial mais positivo do que o esperado para o equilíbrio Bi³⁺/Bi⁰ (-0,10 V). A partir da carga de oxidação da DRS obteve-se o baixo recobrimento de 0,25 monocamada, o qual foi relacionado à solvatação de nitrato e moléculas de água em ad-átomos de Bi.

Com relação ao estudo de Bi sobre Se, Coelho observou uma pequena difusão na DRS desse metal sobre o filme. As imagens de MEV indicaram a formação de núcleos tipo couve-flor para os filmes de Se:Bi e nos difratogramas foi observado apenas uma pequena expansão do volume do retículo cristalino da célula unitária de Se (visto que o raio atômico desse metal é maior do que o de Se), entretanto, não ocorreram formações de fases metálicas de Bi ou de ligas Bi₂Se₃. Além disso, os filmes de Se:Bi são do tipo-p e apresentaram a maior densidade média de fotocorrente ($j_{\text{fc}} = -15,0 \mu\text{A cm}^{-2}$, valor 3x maior que Se:Pb e 35x maior que a observada para Se:Cu ou 47x ao Se puro). Admitiu-se então que devido a maior atividade de fotocorrente, o filme de Se modificado com Bi teve a maior minimização da recombinação de pares elétron-buraco na interface do semiconductor. Quanto ao *band gap*, não foi observado alteração significativa (1,84 eV para o filme de Se puro e 1,87 para o filme Se:Bi).

Apesar da variedade de técnicas usadas que resultaram em detalhadas informações acerca da modificação do filme de Se e da alteração de suas propriedades, nota-se ainda uma ausência de análises que permitissem caracterizar a distribuição dos dopantes na matriz, bem como a sua composição, natureza e estado de oxidação, tal como a partir da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Assim, a partir do disposto neste Estado da Arte, verifica-se a importância da realização de estudos mais aprofundados acerca da influência da natureza do dopante na deposição e na alteração das propriedades do filme.

Com base nessas informações, esse trabalho almeja abrir novas perspectivas no interesse por filmes semicondutores de Te dopados por DRS com Cd e Bi obtidos por meio de técnicas eletroquímicas e no estudo comparativo da difusão dessas impurezas. Aqui busca-se determinar a influência da natureza do dopante nas propriedades morfológicas e cristalinas dos filmes finos de Te a partir de estudos voltamétricos, microgravimétricos, análises microscópicas, cristalográficas e espectroscópicas.

3 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é investigar a dopagem de filmes de Te eletrodepositados sobre Au por ad-átomos de Cd e Bi.

Este objetivo geral pode ser detalhado nos seguintes itens:

1. Preparação dos filmes de Te sobre o substrato de Au policristalino.
2. Caracterização por técnicas de voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com EDX, microscopia óptica, DRX e espectroscopia micro-Raman dos filmes de Te obtidos
3. Estudo da DRS dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o filme de Te para preparação dos filmes modificados.
4. Caracterização dos filmes de Te modificados com Cd e Bi em relação à natureza e concentração dos metais, bem como a influência na morfologia e cristalinidade utilizando-se de MECQ, MEV, DRX, micro-Raman e XPS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

O dióxido de telúrio (TeO_2) 99,99% e os precursores metálicos dos dopantes, nitrato de bismuto (III) pentaidratado [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] e nitrato de cádmio (II) tetraidratado [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], ambos 98%, foram todos adquiridos da Sigma-Aldrich. Os ácidos utilizados na preparação das soluções de eletrólito suporte foram o ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98% obtido da Dinâmica e o ácido nítrico (HNO_3) 70% da Sigma-Aldrich. Ambos os ácidos também foram utilizados na preparação de solução sulfonítrica, 3:1 de H_2SO_4 : HNO_3 (v:v), para limpeza dos materiais. Também foi empregada solução etanólica de hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para limpeza dos materiais, na qual o etanol foi obtido da Neon e o hidróxido de sódio da Sigma-Aldrich.

O peróxido de oxigênio (H_2O_2) 30% (m:v) utilizado na preparação da solução “piranha” ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 5:1:1 (v:v)), além do mercúrio metálico e o cloreto de mercúrio(I) (Hg_2Cl_2) utilizados na construção do eletrodo de calomelano saturado (ECS) foram obtidos da Synth. Já o cloreto de potássio (KCl) foi obtido da Sigma-Aldrich.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura purificada no sistema Barnstead Nanopure® (Thermo Scientific) com resistividade de $18,1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

4.2 Instrumentação para medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Autolab® - Metrohm, Holanda) utilizando o *software* NOVA 2.1.4. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de vidro borossilicato encamisada com capacidade máxima de 55 mL, em conjunto com uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE) contendo orifícios de encaixe para três eletrodos e outro encaixe para o capilar borbulhador de gás nitrogênio N_2 ultrapuro (Linde) para realizar a desaeração da solução e garantir atmosfera inerte. Os três eletrodos utilizados foram: (i) eletrodos de trabalho de lâminas de Au (espessura de 1 mm e área exposta à solução de $0,5 \text{ cm}^2$); (ii) um

contra-eletrodo de lâmina de platina (espessura de 1 mm e com 1,3 cm² de área exposta à solução) e (iii) um eletrodo de referência ECS. Vale enfatizar que todos os valores de potenciais citados no texto terão como referência o ECS; os valores de potenciais que não o utilizam terão os eletrodos de referência indicados. Nos experimentos eletroquímicos em que houve a necessidade de uniformização de temperatura, utilizou-se o banho termostático Huber (modelo MPC-K6).

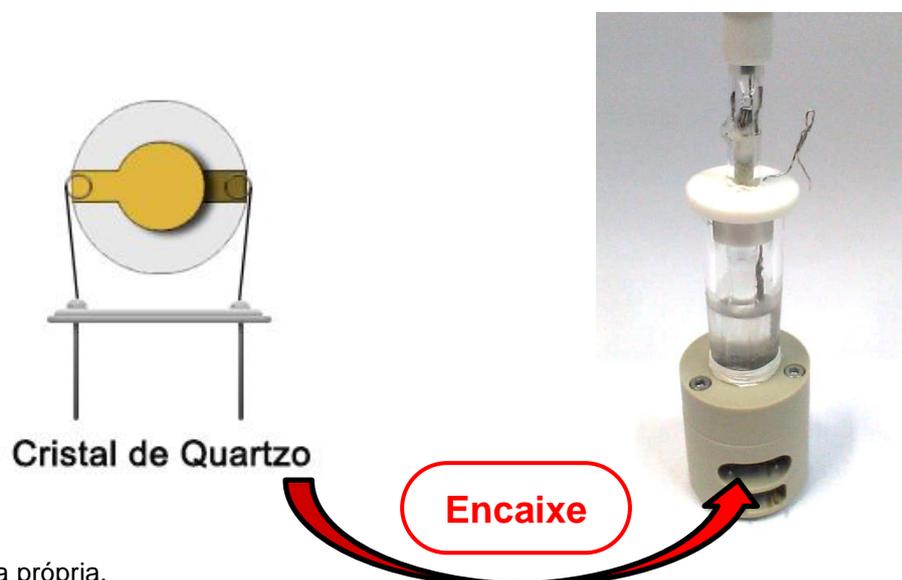
4.3 Instrumentação para medidas microgravimétricas

A fim de monitorar e comparar a difusão dos dopantes com diferentes características pode-se utilizar a MECQ, uma ferramenta muito útil que permite monitorar a variação da massa na superfície piezométrica de um cristal de quartzo (CQ). Nessa técnica, em geral, estão disponíveis CQ recobertos de Au ou Pt. Dessa forma, sabendo que o Au possui uma maior janela de potenciais em que não ocorrem processos faradaicos e é menos catalítico do que a Pt para as reações que envolvem o desprendimento de hidrogênio, as quais podem provocar a dissolução de um filme Te pela formação de gás H₂Te^{77,78,80}, justifica-se a escolha de um CQ recoberto por Au para o estudo com o filme desse calcogênio.

Os estudos microgravimétricos foram realizados usando o módulo da MECQ acoplado ao potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Autolab® - Metrohm, Holanda) controlado pelo *software* NOVA 2.1.4. O eletrodo de trabalho usado nesse trabalho, mostrado na Figura 6, consistia em um cristal de quartzo recoberto de Au depositado sobre Ti, com ressonância de 6 MHz, corte AT e fator de sensibilidade teórico de -0,0815 Hz ng⁻¹ cm².

No aparato experimental também foi utilizado o mesmo eletrodo de referência de ECS e o contra-eletrodo de Pt. A célula eletroquímica utilizada pode ser vista na Figura 6, a qual além de apresentar encaixe para os eletrodos, também possibilitava a desaeração do sistema com N₂ por capilar. Para diminuir a interferência de ruídos no sistema foi utilizado uma plataforma suspensa por molas, assim como também se realizou o tratamento de dados pelo *software* Origin 2018 (OriginLab Corp., Estados Unidos) utilizando de filtros apropriados.

Figura 6 - Eletrodo de trabalho de cristal de quartzo recoberto de Au da MECQ e célula eletroquímica utilizada com encaixe para eletrodo de referência ECS, contra-eletrodo de Pt e capilar de N₂.



Fonte: Autoria própria.

4.4 Instrumentação geral

Os difratogramas de raios-X dos filmes de Te foram obtidos usando o difratômetro de Raios-X D8 Advance (Bruker, Alemanha), detector utilizado no modo 0D, com abertura máxima de 14,325 mm, passo de 0,02°, tempo de acumulação de 0,5 s por passo, radiação CuK α 1 (1,5406 Å), modo de aquisição espelhos de Göbel com ângulo rasante de 1°. Os espectros micro-Raman obtidos com tempo de exposição de 30 s e acumulação de 100 espectros utilizando o espectrofotômetro HR 550 (Horiba, Japão), laser 532 nm He-Cd, 50 mW, acoplado ao microscópio BX41 (Olympus, Japão) com detector CCD.

As microscopias ópticas foram realizadas usando um microscópio digital KH-7700 (Hirox, Japão) com lente MXG-10C. As imagens de MEV do f-Te não modificado foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um microscópio 440 (ZEISS LEO, Reino Unido) com detector 7060 (Oxford, Reino Unido), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e corrente de probe de 200 pA. Em conjunto com as micrografias de MEV, também foram realizadas análises de EDX em um espectrofotômetro Isis System Series 300 (Oxford, Reino Unido), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV a 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado ao SEM. Mapeamentos dos elementos químicos presentes

foram obtidos com 20 frames. Já para análise da espessura do f-Te otimizado e da morfologia dos f-Te modificados com Cd e Bi foi realizada a microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) como o microscópio Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado a 5 kV.

A aquisição dos dados a respeito da composição dos f-Te modificados com Cd e Bi foi realizada por XPS usando espectrofotômetro ESCA+ (Scienta Omicron, Alemanha) com um analisador hemisférico de alto desempenho EAC2000 (Scienta Omicron, Alemanha) tendo como fonte de excitação radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), *pass energy* de 50 eV. As medições foram realizadas na câmara de ultra alto vácuo a $\approx 10^{-9}$ Pa. Um neutralizador de carga CN10 foi usado para excluir os efeitos de carregamento da superfície. Os espectros de *survey* e de alta resolução para as regiões principais foram registrados usando *energy steps* de $-0,5$ eV e $0,05$ eV, respectivamente. As energias de ligação de todos os espectros de XPS foram calibradas em referência ao pico de C 1s em 284,8 eV e o tratamento dos dados foi realizado com o software CasaXPS (Casa Software Ltda, Reino Unido), no qual os sinais de *core-level* foram individualmente ajustados com funções híbridas gaussianas-lorentzianas (GL30) e a subtração da linha de fundo foi feita pelo método de Shirley. Todos os espectros obtidos foram comparados com o banco de dados NIST XPS.¹⁰¹

4.5 Procedimento experimental

4.5.1 Limpeza do material

A limpeza dos materiais de vidro e PTFE, como a célula eletroquímica e as vidrarias utilizadas no trabalho, consistiu na imersão destes em duas soluções, por 30 minutos cada, depois de uma breve limpeza com detergente. Inicialmente, a solução etanólica de NaOH $0,5$ mol L $^{-1}$ foi empregada visando garantir a eliminação de resíduos orgânicos. Depois a solução sulfonítrica foi empregada para oxidação de possíveis resíduos de óxidos metálicos adsorvidos no material. Após a imersão em ambas as soluções, os materiais foram enxaguados exaustivamente com água ultrapura. Em seguida, os materiais foram imersos em água ultrapura e submetidos à

fervura. Por fim, todos os materiais foram enxaguados com água ultrapura e secos em estufa própria.

4.5.2 Pré-tratamento da superfície dos eletrodos

Antes dos experimentos, o eletrodo de trabalho de Au e o contra-eletrodo de Pt eram imersos em solução “piranha” (1:1:5 de H₂O₂:H₂SO₄:H₂O) por 5 min, visando eliminar possíveis contaminantes adsorvidos na superfície desses. Após isso, eram lavados exaustivamente com água ultrapura e aquecidos em chama oxidante, passando pelo processo de *flame annealing*.

A superfície dos eletrodos de Au também foi tratada pelo polimento eletroquímico. Para o polimento eletroquímico dos eletrodos de Au, utilizou-se a voltametria cíclica, com variações de potencial de 0,00 a 1,65 V, em H₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ com variação da velocidade de varredura com 100 ciclos a 1,0 V s⁻¹, 50 ciclos a 0,50 V s⁻¹, 25 ciclos a 0,25 V s⁻¹ e 10 ciclos a 0,10 V s⁻¹. Após o término de cada ciclo era realizada a substituição da solução do eletrólito suporte e a lavagem da célula eletroquímica e eletrodos com água ultrapura. O sucesso da limpeza foi constatado pela comparação do perfil obtido com perfis voltamétricos de Au de alta pureza reportados na literatura¹⁰².

4.5.3 Área eletroativa e fator de rugosidade dos eletrodos de trabalho

Com o intuito de normalizar os dados experimentais a partir da área eletroativa (A_{ea}), diferentes métodos já foram propostos¹⁰³, dentre esses o que foi utilizado no trabalho para a obtenção da A_{ea} e do fator de rugosidade (F_r) dos eletrodos de Au seguiu os métodos dos trabalhos de Kozłowska *et al.* (1986, 1987)^{102,104} e de Santos e Machado (1998)¹⁰⁵. Estes trabalhos levam em consideração a formação e redução eletroquímica de uma monocamada de oxigênio na superfície do Au, e possibilitam o cálculo da A_{ea} pelas seguintes equações:

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

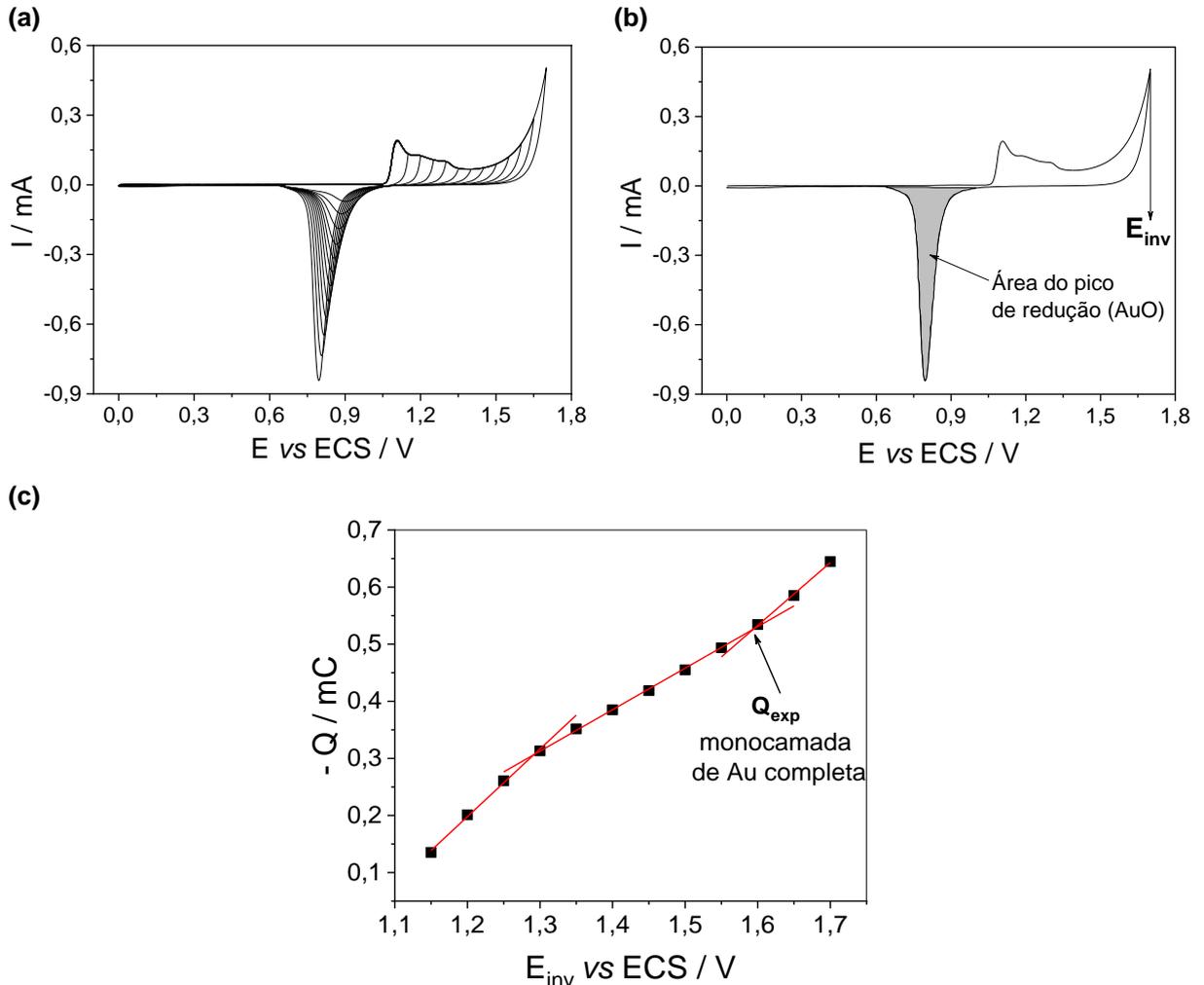
$$F_r = \frac{A_{ea}}{A_g} \quad \text{Equação 3}$$

em que Q_{exp} é a carga experimental obtida para a redução de uma monocamada completa de óxido de ouro (AuO), $\Delta Q_{teórica}$ é a carga teórica esperada para a redução de uma monocamada completa de AuO em uma superfície policristalina com distribuição dos diferentes planos cristalinos em relações iguais $(390 \pm 10 \mu\text{C cm}^{-2})^{103}$ e A_g é a área geométrica.

A metodologia envolveu a realização de repetidas varreduras cíclicas em H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,10 \text{ V s}^{-1}$, nas quais era realizada a variação de potenciais de inversão (E_{inv}). As varreduras foram realizadas a partir de $0,00 \text{ V}$ até diferentes E_{inv} de, no máximo, $1,70 \text{ V}$ (Figura 7a). Nessas varreduras eram avaliadas as cargas associadas à redução do AuO formado em cada ciclo. A carga de redução foi calculada a partir da divisão da integral parcial aplicada na região de redução do AuO pela velocidade de varredura (em V s^{-1}), como mostrado na Figura 7b.

Esse procedimento é repetido para todos os ciclos e as cargas de redução obtidas eram relacionadas aos seus respectivos E_{inv} por meio de um gráfico, no qual a interseção entre a segunda e a terceira retas obtidas corresponde à Q_{exp} relacionada à redução de uma monocamada completa de AuO (Figura 7c). A Q_{exp} pode ser utilizada para obter a A_{ea} por meio da equação 2 que a compara com a sua carga teórica ($\Delta Q_{teórica} = 390 \pm 10 \mu\text{C cm}^{-2})^{103}$:

Figura 7 - (a) Voltamogramas cíclicos para Au em H_2SO_4 0,10 mol L^{-1} a 0,10 V s^{-1} com diferentes E_{inv} , (b) área do pico de redução em cinza que será integrada para obtenção da carga (c) Curva A_{ea} em função do E_{inv} mostrando as regiões lineares e a interseção correspondente a A_{ea} calculada considerando que neste potencial de inversão tem-se a formação de uma monocamada completa de AuO.



Por fim, calculada a A_{ea} é possível calcular o F_r usando a equação 3.^{103,106} A relação entre A_{ea} e A_g , na equação 3, indica que quanto mais próximo o valor obtido da F_r estiver de uma unidade (1,0), maior a semelhança entre a área real e a área geométrica.

4.5.4 Estudo e preparação dos filmes de Te

Na etapa de preparação dos filmes de Te foi explorada a variação de parâmetros como a concentração do precursor semimetálico, TeO_2 , os potenciais de deposição (E_d), o tempo de deposição (t_d) e a temperatura. Estes parâmetros foram

otimizados visando a obtenção de f-Te homogêneos, aderentes e cristalinos, com recobrimento uniforme. Os estudos de deposição foram realizados utilizando HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A escolha deste eletrólito levou em consideração a presença de apenas um tipo de contra-íon e a solubilidade dos precursores metálicos dos dopantes. Todas as soluções foram desaeradas com nitrogênio por, no mínimo 10 minutos, antes dos experimentos e, durante os mesmos a atmosfera de nitrogênio foi mantida com fluxo constante desse gás.

A uniformidade do f-Te foi avaliada utilizando imagens de microscopia óptica. Para analisar a morfologia dos filmes foi usada a técnica MEV. Além disso, usou-se EDX em conjunto com MEV para avaliar a presença de elementos no filme, desta forma possibilitando a análise da pureza do material. MEV também foi usada para medir a espessura do filme em um corte transversal. Já o caráter amorfo ou microcristalino do depósito foi investigado por medidas de DRX e espectroscopia micro-Raman.

A reprodutibilidade do filme de telúrio foi analisada para definir a densidade de carga média a ser utilizada nas próximas deposições e nos estudos com os dopantes. Por fim, a faixa de estabilidade do f-Te também foi determinada. Para isso, foram realizadas deposições de Te nas condições otimizadas e, após a limpeza do conjunto da célula utilizando o procedimento de limpeza descrito anteriormente (visando eliminar telúrio), foram realizadas dissoluções do filme em eletrólito suporte de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O estudo usou a técnica de voltametria cíclica e teve como objetivo determinar os potenciais em que ocorrem a dissolução do filme. A partir disso, foi possível estabelecer uma faixa segura de potências (na qual o filme não é dissolvido) para realizar, posteriormente, o estudo com os dopantes (Cd e Bi) sobre o f-Te.

4.5.5 Eletrodeposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o substrato de Au

Para fins de comparação, com o intuito de entender como ocorre a deposição de Cd e Bi, realizou-se o estudo destes em substrato de Au antes do estudo dos dopantes no filme de Te. Nessa investigação foram realizadas voltametrias cíclicas visando identificar os potenciais da DRS e da DM dos dopantes no substrato de Au. Também foram efetuados estudos da variação do E_{inv} e da dissolução do filme após polarização em diferentes E_d por variados t_d . As concentrações utilizadas nas soluções

dos precursores foram de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e, para o caso do estudo da eletrodeposição de Bi, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Todo estudo foi realizado em temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e com o sistema desaerado com $\text{N}_2(\text{gás})$.

4.5.6 Estudo da deposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o eletrodo modificado com o filme de Te

O propósito deste trabalho foi modificar o filme fino de Te com a eletrodeposição de átomos de Cd ou Bi e verificar o seu efeito nas propriedades cristalinas e morfológicas dos filmes resultantes. A eletrodeposição foi feita com a DRS dos respectivos íons Cd^{2+} ou Bi^{3+} sobre a superfície do f-Te. O f-Te utilizado nessa etapa foi obtido a partir da otimização dos parâmetros, como $E_d = -0,20 \text{ V}$, temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, iluminação ambiente e densidade de carga de redução de $-0,135 \pm 0,014 \text{ C cm}^{-2}$.

O estudo foi realizado com as soluções nas mesmas concentrações do item anterior, mesma temperatura e após a desaeração do sistema mantendo atmosfera de $\text{N}_2(\text{gás})$. Então, utilizou-se a estudos voltamétricos para investigar as regiões de potenciais em que ocorrem a DRS e a DM dos metais (dentro da faixa de estabilidade do f-Te definida).

Nessa etapa, foram realizados estudos microgravimétricos concomitantes aos voltamétricos e cronoamperométricos a fim de identificar o comportamento dos dopantes. A variação de frequência foi analisada visando avaliar se ocorria difusão dos ad-átomos para o interior do f-Te e auxiliar na determinação do potencial limite da DRS.

Após determinar os valores de potenciais em regime de subtensão ou que já estavam em condições de equilíbrio M^{2+}/M , foram escolhidos potenciais para realizar a deposição dos metais sobre o f-Te visando caracterizações posteriores das propriedades anteriormente mencionadas. A deposição nesses E_d foram realizadas durante 1800 s , usando as soluções $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Os E_d escolhidos para o Cd foram $-0,30 \text{ V}$ e $-0,50 \text{ V}$, ambos em DRS e, para o Bi os $E_d = -0,03 \text{ V}$ em DRS e $-0,10 \text{ V}$ em DM.

A caracterização morfológica dos filmes obtidos dopados com Cd e Bi foi realizada utilizando MEV-FEG. Além disso, foi verificado por DRX e micro-Raman se a dopagem levava a alteração cristalina do filme. Por fim, XPS foi utilizado para identificar os elementos presentes, seus estados de oxidação e a concentração de elementos da superfície.

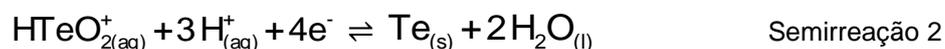
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da eletrodeposição de Te sobre Au

Sabendo que há dependência do meio reacional com a espécie presente de Te e conhecendo as condições de trabalho deste estudo é possível calcular, por meio de aproximações, em qual potencial ocorrerá deposição nernstiana, E_{Nernst} (DM), usando a seguinte equação:

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

em que o potencial padrão de redução é E° 0,551 V vs EPH^{81,107} (eletrodo padrão de hidrogênio), R é a constante dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (298,1 K), F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), n é o número de elétrons transferidos na reação (4 elétrons) e Q o quociente da reação a seguir (considerando que nessas condições a espécie presente é HTeO₂⁺):^{77,81,82,99,107}



Dessa forma, sabendo que a concentração da solução de HNO₃ é 0,10 mol L⁻¹ contendo TeO₂ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ e, considerando a atividade de HTeO₂⁺ em solução igual à concentração de TeO₂ dissolvido e de H⁺ igual a concentração de HNO₃, tem-se que o E_{Nernst} para a deposição de Te é aproximadamente 0,462 V (vs EPH).

Visando converter o valor de potencial encontrado em função do EPH para o eletrodo de referência usado no trabalho (ECS) utilizou-se a seguinte equação:

$$E_{\text{Nernst}} = E_{\text{conv}} + E_{\text{ECS}} \quad \text{Equação 5}$$

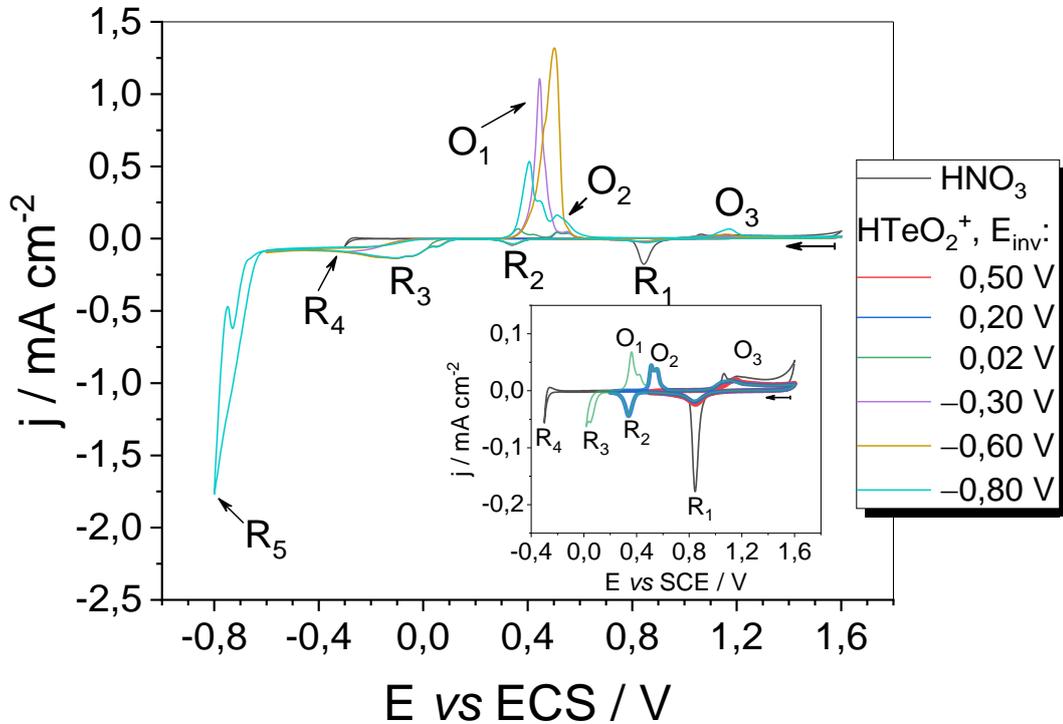
em que E_{ECS} é o potencial padrão do eletrodo de referência ECS (0,243 V vs EPH) e E_{conv} é o potencial convertido para o eletrodo de referência desejado (ECS). Após realizar os cálculos, obteve-se $E_{\text{conv}} = 0,22$ V vs ECS, sendo então considerado como o E_{Nernst} convertido para o sistema estudado. Esse valor obtido indica que em

potenciais menores ou iguais a 0,22 V, no meio reacional empregado, ocorrerá a deposição nernstiana de Te, enquanto que em potenciais mais positivos que esse ocorrerá a DRS.

Na Figura 8 são mostrados os voltamogramas na ausência e na presença de TeO₂ em solução. Na ausência de TeO₂ na solução há somente a presença dos processos de oxidação (**O**₃) e redução (**R**₁) do AuO, além da RDH em potenciais próximos a -0,30 V (**R**₄). A análise dos voltamogramas apresentados também possibilita a associação dos pares redox e verificar a influência da variação dos potenciais de inversão na voltametria cíclica. Observa-se no voltamograma com E_{inv} = 0,20 V que o processo representado por **R**₂ com potencial de pico de redução (E_{pr}) em 0,33 V está associado com processo de oxidação **O**₂ (Fig. 4, imagem inserida). Variando o E_{inv} para 0,02 V, encontra-se o processo de redução que ocorre em **R**₃, o qual está relacionado com o processo de oxidação **O**₁. Quando há varreduras para potenciais mais negativos, com a alteração do E_{inv} de -0,60 V para -0,80 V, é possível notar que a altura do processo de oxidação **O**₁ diminui. Essa diminuição está associada com a formação de H₂Te_(g) a partir do E_{inv} -0,60 V. Essa reação pode dissolver o Te depositado e ocorre na região de redução representada por **R**₅, de forma competitiva com outras reações.

O processo de redução em **R**₂ está associado à DRS de Te sobre Au, visto que o potencial de *onset* (E_{onset}) se inicia em 0,47 V e o E_{pr} acontece em 0,34 V, valores mais positivos que o potencial previsto pela equação de Nernst (0,22 V) e se dá pela semirreação 2, a partir de HTeO₂⁺ em meio ácido, com a transferência de 4 elétrons.^{77,78} Quanto à oxidação da DRS em **O**₂, esta deve seguir o mecanismo proposto por Santos, Cabral e Machado (2011)⁷⁹ em duas etapas, envolvendo a incorporação de oxigênio antes da oxidação do Au (semirreação 3 e 4). Tal mecanismo pode ser relacionado à modificação do perfil voltamétrico da Figura 8 na região **O**₃ de acordo com a semirreação 3 e 4, onde há oxidação de Te elementar com a formação de H₂TeO₃ adsorvido sobre a superfície de Au. Já na região de redução **R**₁ (redução do AuO), devido à presença de ácido telúrico adsorvido à superfície do Au observa-se uma drástica diminuição do pico de redução de AuO.

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} realizados a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{TeO}_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com potencial inicial (E_i) e final (E_f) de $1,60 \text{ V}$ e variação do E_{inv} : $0,50 \text{ V}$ (—), $0,20 \text{ V}$ (—), $0,02 \text{ V}$ (—), $-0,30 \text{ V}$ (—), $-0,60 \text{ V}$ (—) e $-0,80 \text{ V}$ (—). Todas as varreduras foram realizadas no sentido negativo de potenciais indicado pela seta (\leftarrow).



Já o processo em R_3 é atribuído à DM de Te ($E_{\text{pr}} = -0,11 \text{ V}$) e sua oxidação está associada com o processo de oxidação O_1 ($E_{\text{onset}} = 0,26 \text{ V}$), as quais seguem a semirreação 2. Em potenciais mais negativos que $-0,60 \text{ V}$ (região R_5) é observada a evolução de hidrogênio (semirreação 5) e a presença de outras semirreações que levam à formação de gás H_2Te a partir de HTeO_2^+ (semirreação 6) ou Te em meio ácido (semirreação 7).⁷⁷ Essas são concorrentes com a semirreação 2 e dependendo das condições do meio poderá haver o favorecimento de uma em relação à outra.

É possível ser observado no perfil voltamétrico da Figura 8, a diminuição do processo de oxidação da DM de Te, o que mostra que há dissolução do calcogênio depositado em potenciais mais positivos que $-0,60 \text{ V}$ após a realização de varreduras para potenciais mais negativos, como em $-0,80 \text{ V}$. Tal observação pode ser explicada, como sendo consequência da formação do gás H_2Te que se difunde na solução, pelas semirreações (6) e (7).

Para estabelecer o limite dos potenciais onde ocorrem a DRS e a DM de Te sobre Au foram realizadas polarizações em diferentes t_d e E_d e, sucessivamente, foi efetuada a dissolução dos depósitos por voltametria de varredura linear, as quais são

mostradas na Figura 9a. O voltamograma cíclico apresentado na Figura 9b mostra o perfil voltamétrico de Au na presença de Te no qual foram escolhidos diferentes E_d para polarização por diferentes tempos. Nos voltamogramas cíclicos da Figura 9a é possível observar que em 0,23 V há somente o processo de oxidação atribuído anteriormente à DRS de Te e que este não apresenta variação significativa do perfil voltamétrico com o t_d . É importante notar que esse potencial é 10 mV mais positivo que o potencial de Nernst calculado para essas condições experimentais. De qualquer maneira, a carga experimental obtida na dissolução do filme formado em 0,23 V é de $235,63 \mu\text{C cm}^{-2}$ e corresponde a um recobrimento de 0,59 monocamada, como mostrado na Tabela 1 (Com $t_d = 640$ s). Esse recobrimento da superfície de ouro com Te pode ser estimado a partir da densidade de carga de oxidação oriunda da dissolução do Te previamente depositado. Para isso, inicialmente, deve-se encontrar o θ máximo obtido pela variação da densidade de carga de oxidação, calculado a partir da $\Delta Q_{\text{teórica}}$ para a dissolução de uma monocamada completa de determinada espécie a partir da equação 6:

$$\Delta Q_{\text{teórica}} = \gamma_{\text{ads}} \times F \times \frac{\text{DAP}_{\text{Au}}}{\alpha} \quad \text{Equação 6}$$

em que $\gamma_{\text{ads}} = 4$ (segundo a semirreação 2), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), DAP_{Au} é a densidade atômica planar para um substrato de Au policristalino ($2,08 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$)¹⁰² e α é a quantidade de sítios ativos de Au ocupados. Para o Te, considera-se que o ad-átomo desse semimetal ocupa dois sítios ativos de Au.¹⁰⁸ Logo, a densidade de carga calculada para essas condições é $401,38 \mu\text{C cm}^{-2}$. A partir disso, o valor de θ é calculado pela razão entre a densidade de carga experimental obtida em $t_d = 640$ s e a $\Delta Q_{\text{teórica}}$. Dessa maneira, a partir do estudo de dissolução da Figura 9 podem ser obtidos os valores de $\Delta Q_{\text{dissolução}}$ e θ para cada E_d em $t_d = 640$ s, os quais são mostrados na Tabela 1.

Figura 9 - (a) Voltamogramas de varredura linear de dissolução a 20 mV s^{-1} após polarização em diferentes E_d e t_d , (b) Voltamograma cíclico para o Au a 20 mV s^{-1} identificando os E_d utilizados ao longo desse estudo. Todos experimentos foram realizados em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As varreduras foram realizadas no sentido indicado pelas setas.

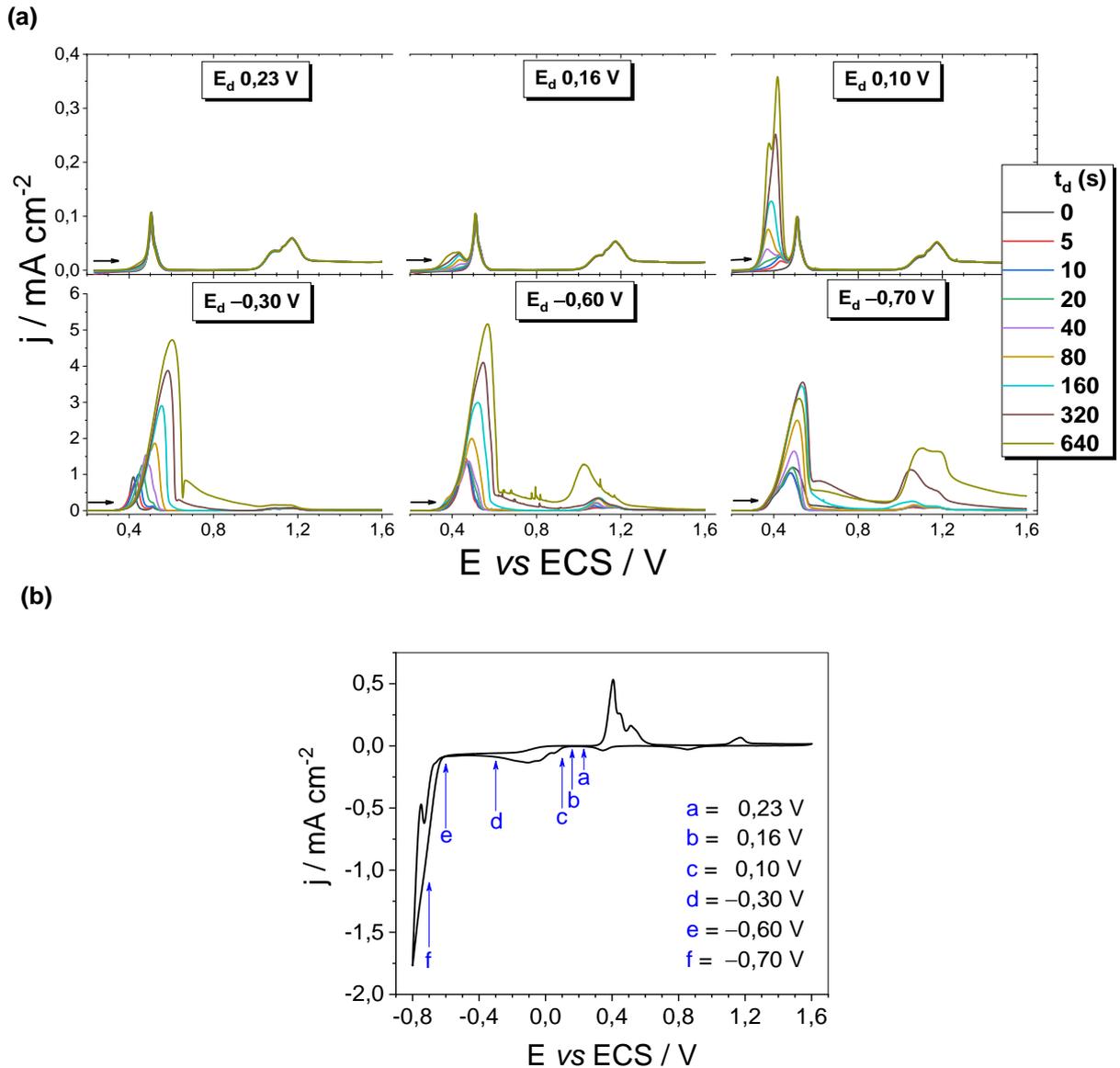


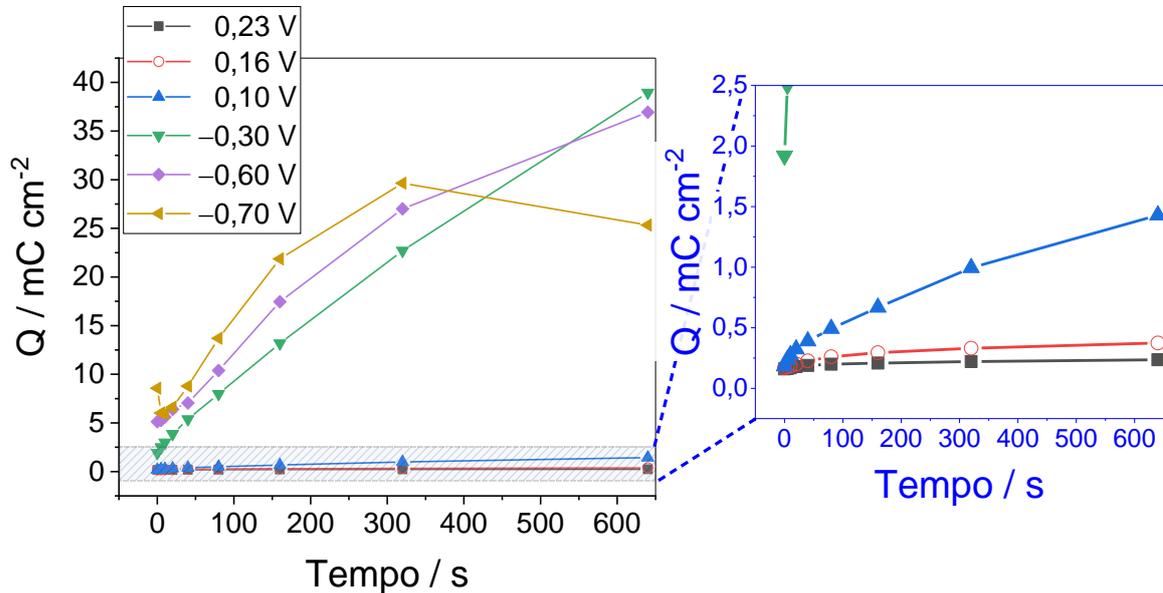
Tabela 1 - Dados de $\Delta Q_{\text{dissolução}}$ e θ obtidos polarizando o eletrodo de Au por $t_d = 640 \text{ s}$ em diferentes E_d , usando eletrólito suporte de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

E_d (V)	$\Delta Q_{\text{dissolução}}$ para $t_d = 640 \text{ s}$ (C cm^{-2})	θ (camada)
0,23	$235,63 \times 10^{-6}$	0,59
0,16	$374,10 \times 10^{-6}$	0,93
0,10	$1,43 \times 10^{-3}$	3,56
-0,30	$38,9 \times 10^{-3}$	96,9
-0,60	$36,9 \times 10^{-3}$	91,9
-0,70	$25,3 \times 10^{-3}$	63,0

Com base no recobrimento alcançado em $E_d = 0,23$ V (0,59 monocamada em $t_d = 640$ s) e nos cálculos realizados pela equação de Nernst, pode-se dizer que ocorre a DRS de Te sobre o Au nesse potencial. Entretanto, é possível observar que ao polarizar o eletrodo em 0,16 V (já em condições nernstianas), o processo de oxidação com potencial de pico de oxidação (E_{po}) em 0,50 V se mantém constante com o tempo, ainda que um processo de oxidação com máximo em $\approx 0,43$ V seja visível com tempos de deposição >10 s. A presença de dois processos de oxidação da DRS de Te sobre Au foi investigada por Santos, Cabral e Machado⁷⁹, utilizando voltametria cíclica em conjunto com MECQ. De acordo com os autores, ambos os processos de oxidação são decorrentes da DRS do semimetal. A presença desses múltiplos processos está associada à mudança na energia de adsorção de ad-átomos de Te em sítios ativos com diferentes números de ad-átomos vizinhos conforme aumenta-se o recobrimento da superfície. Essas diferenças de energia de adsorção para cada ad-átomo levam a variações no potencial de DRS.¹⁰⁹

A partir da análise da Tabela 1 verifica-se que o θ da superfície do eletrodo de Au com a DRS de Te é dependente do E_d mesmo em $t_d = 640$ s, como esperado. Em 0,23 V é alcançado um recobrimento de 0,59 monocamada ($\Delta Q_{exp} = 235,63 \mu\text{C cm}^{-2}$). Contudo, com $E_d = 0,16$ V – potencial já em região de deposição nernstiana – ainda se obtém uma $\Delta Q_{exp} = 374,10 \mu\text{C cm}^{-2}$, o que equivale a um recobrimento de 0,93 monocamada de Te sobre o eletrodo de Au. Desse modo, esse processo também pode ser atribuído a DRS de Te, visto que o recobrimento é limitado a uma monocamada e a densidade de carga de oxidação não aumenta significativamente com o tempo de polarização, como mostrado na imagem ampliada da Figura 10. Nesta Figura, são mostrados as variações das densidades de cargas oriundas da dissolução do filme de Te em função do t_d para os diferentes E_d .

Figura 10 - Carga de oxidação em função do t_d resultante dos dados das voltametrias de varreduras lineares. O *inset* da figura (à direita) permite observar o comportamento da variação desses parâmetros para os $E_d = 0,23$ V, $0,16$ V e $0,10$ V.



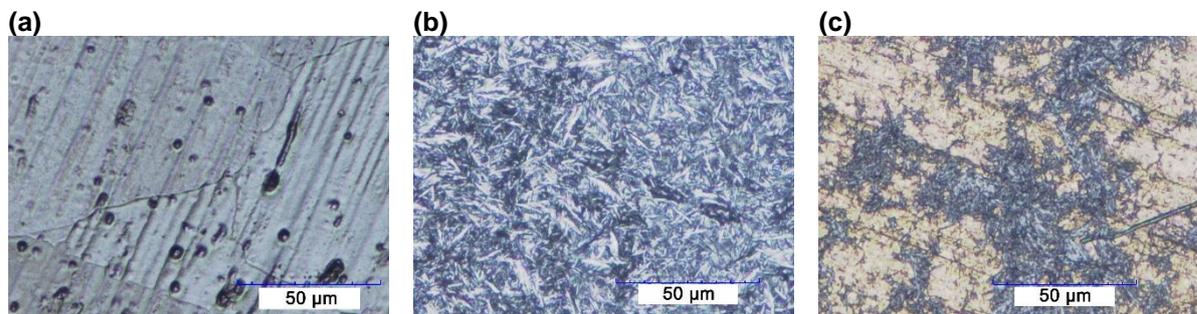
Em E_d mais negativos que $0,16$ V não é observada a estabilidade da carga de oxidação em função do t_d . Para $E_d = 0,10$ V, onde já se tem a DM de Te, a densidade de carga de dissolução ($1,43$ mC cm⁻² em $t_d = 640$ s) é maior que a dos potenciais anteriores em DRS e resulta em um recobrimento de 3,56 camadas. Além disso, observa-se na Figura 9 que o processo de oxidação em $\approx 0,40$ V aumenta em função do tempo de deposição, o que é um comportamento típico de deposição nernstiana. Dentre os E_d escolhidos na DM de Te, em $E_d = -0,30$ V se tem a maior carga de oxidação ($38,9$ mC cm⁻²), que é bastante semelhante a carga de oxidação obtida em $E_d = -0,60$ V ($36,9$ mC cm⁻²). Já a partir do $E_d = -0,70$ V, a densidade de carga de oxidação diminui ao polarizar o eletrodo por 640 s ($25,3$ mC cm⁻²). Isso deve estar associado com a diminuição do recobrimento do filme devido à formação de $H_2Te_{(g)}$, que conseqüentemente leva ao decréscimo de espécies a serem oxidadas na varredura subsequente.

Conhecido o comportamento eletroquímico da deposição e dissolução de Te sobre Au, passou-se então a buscar a produção de um filme fino de Te em DM com recobrimento uniforme, cristalino e aderente sobre o substrato. Para isso, explorou-se a variação do E_d e a partir dos resultados obtidos nesse estudo, a eletrodeposição do f-Te pôde ser otimizada.

5.1.1 Otimização dos parâmetros da eletrodeposição do f-Te

Com o intuito de otimizar a deposição do f-Te sobre a superfície do substrato de Au foram realizadas deposições em diferentes E_d . Para isso, os filmes foram eletrodepositados por cronoamperometria durante um tempo de 1800 s, sem agitação da solução, em eletrólito contendo TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em condições ambientes de iluminação. A influência da variação do E_d nas características do filme, como uniformidade, morfologia e aderência, pode ser vista na Figura 11. Nos $E_d = -0,20 \text{ V}$ (Fig. 11a) e $-0,40 \text{ V}$ (Fig. 11b), o f-Te apresenta uniformidade e, conforme pode ser observado durante a eletrodeposição, é aderente. Enquanto no $E_d = -0,20 \text{ V}$ o filme apresenta-se mais liso e ainda se observa as ranhuras provenientes do polimento mecânico do substrato de Au, em $E_d = -0,40 \text{ V}$ há a formação de estruturas dendríticas e o preenchimento dos riscos, provavelmente pela maior taxa de deposição nessa condição. Quanto ao $E_d = -0,60 \text{ V}$, macroscopicamente, observou-se a formação de um filme preto a base de Te pouco aderente e que se desprendia facilmente do eletrodo durante a deposição. Isso está relacionado ao fato de que em $-0,60 \text{ V}$ há o favorecimento da formação dos gases H_2 e H_2Te , que leva à deterioração do filme por desprendimento mecânico. Tal fato pôde ser constatado pela formação de bolhas no eletrodo de trabalho. Sendo assim, visando uma melhor uniformidade e aderência do filme, o estudo se restringiu aos $E_d = -0,20$ e $-0,40 \text{ V}$.

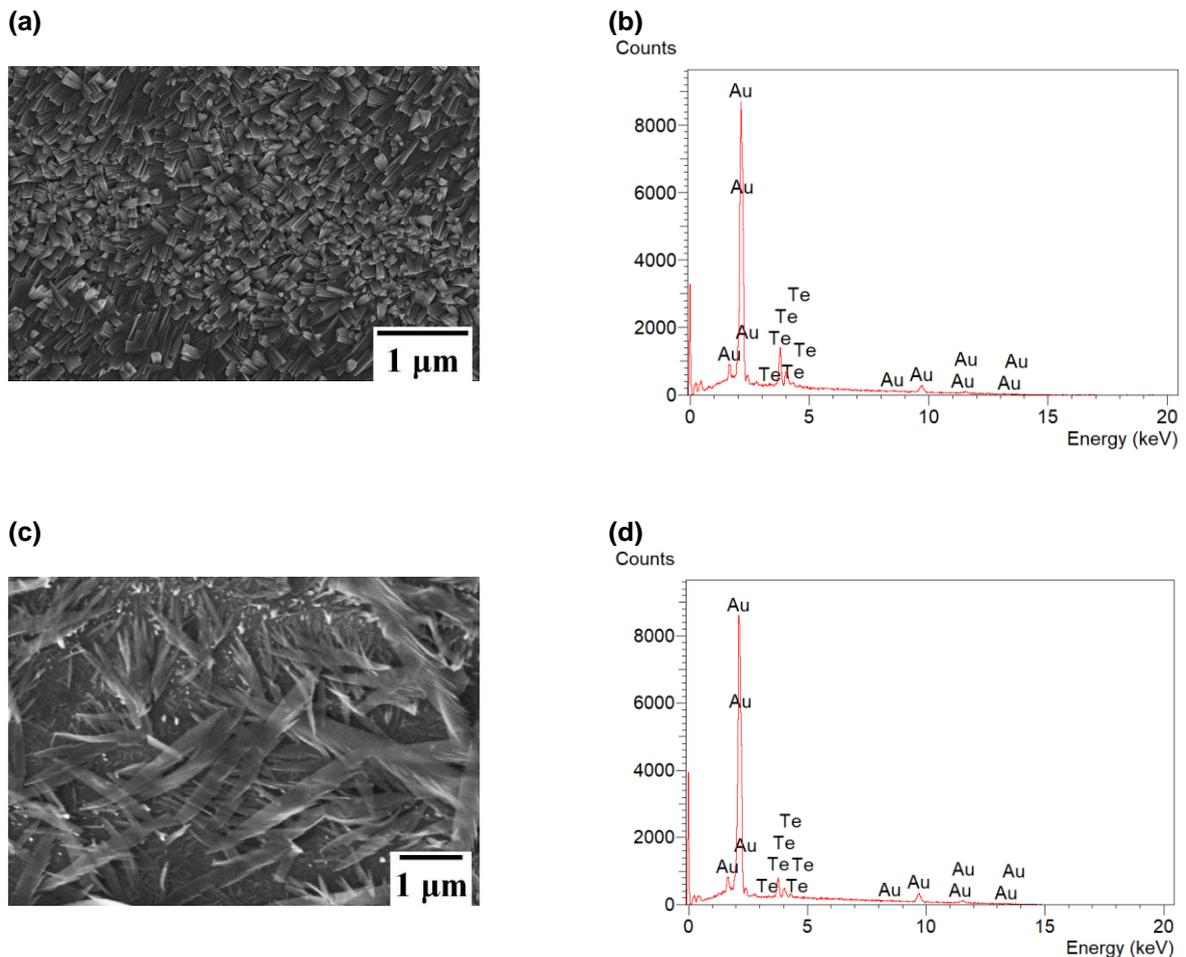
Figura 11 - Imagens de microscopia óptica do f-Te depositado em diferentes E_d , a 20°C , por 1800 s em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em (a) o $E_d = -0,20 \text{ V}$, em (b) $-0,40 \text{ V}$ e em (c) $-0,60 \text{ V}$.



Para melhor investigar a diferença na morfologia, os f-Te foram analisados por MEV e EDX, mostrados na Figura 12, onde é possível observar tanto os elementos presentes no f-Te quanto a influência do E_d na morfologia do f-Te. Enquanto em $E_d =$

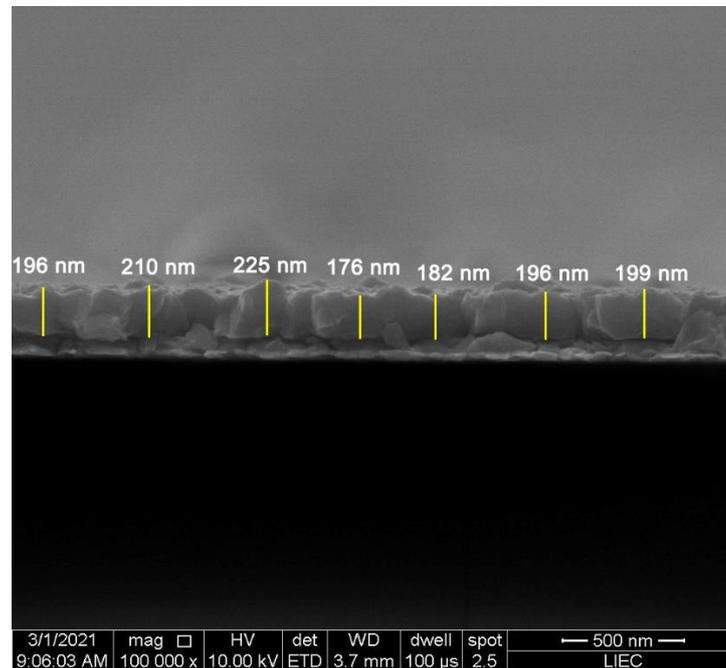
$-0,20$ V são formadas estruturas tipo bastões (Fig. 12a), em $-0,40$ V ocorre a formação de estruturas dendríticas (Fig. 12c). A análise de EDX realizada nessas amostras indicou que há apenas a presença de Te e Au em todas as regiões, o que mostra a pureza das amostras preparadas (Fig. 12b e d).

Figura 12 - Imagens de MEV (a e c) para os f-Te depositados a 20 °C em diferentes E_d por 1800 s em meio de HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . (a, b) $E_d = -0,20$ V e (c, d) $E_d = -0,40$ V. (b e d) Espectros de EDX obtidos nas mesmas condições de cada filme.



Tendo em vista a realização do estudo utilizando a MECQ, buscou-se um filme uniforme e aderente, garantindo que, nos próximos estudos, a interação dos dopantes com o substrato não varie com a região. Sendo assim, visto que há a formação de estruturas dendríticas em $E_d = -0,40$ V, optou-se pela otimização dos f-Te depositados em $E_d = -0,20$ V a 20 °C. Então, a espessura do filme na condição escolhida foi medida por MEV-FEG no corte transversal do depósito, sendo a imagem obtida mostrada na Figura 13. As medidas resultaram em uma espessura média do filme de 198 ± 16 nm.

Figura 13 - Imagem de MEV realizada no corte transversal do f-Te sobre CQ-Au a 20 °C obtido em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $E_d = -0,20 \text{ V}$, t_d 1800 s. As linhas amarelas indicam as medições realizadas para determinar a espessura média.

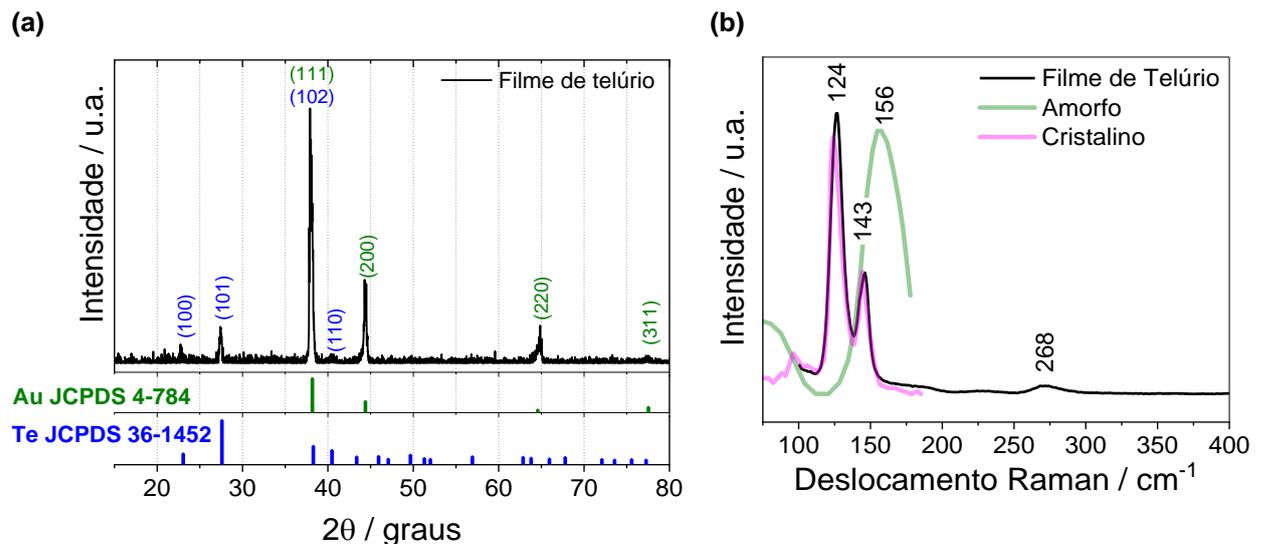


Os filmes obtidos em $E_d = -0,20 \text{ V}$ a 20 °C também foram caracterizados utilizando DRX (Figura 14a) e espectroscopia micro-Raman (Figura 14b) visando verificar a cristalinidade do filme obtido e a estrutura cristalográfica. Com relação a análise dos difratogramas de DRX, o f-Te obtido nessa condição apresentou picos referentes a Te (ficha JCPDS 36-1452) e Au (JCPDS 4-784), não havendo presença de fases de TeO_2 . Os picos (111) do Au e (102) do Te se sobrepõem, o que dificulta a análise quanto à orientação preferencial. Com base nessa semelhança em ângulos de difração (2θ), o f-Te apresenta uma fase cristalina hexagonal e grupo de simetria $P3_121$. Com relação a isso, é de conhecimento na literatura que o Te apresenta geometria trigonal e sua estrutura cristalina é altamente anisotrópica, onde os átomos de Te formam cadeias helicoidais ao longo do eixo c, as quais se arranjam em uma rede hexagonal e interagem entre si por meio de interações de van der Waals.^{44,110,111}

O espectro de micro-Raman obtido para o f-Te com $E_d = -0,20 \text{ V}$ a 20 °C indicou característica microcristalina (Figura 14b – linha preta), quando comparados com outros espectros de Te cristalino e amorfo, como os obtidos por Brodsky *et al.* (1972) Figura 14b – linhas pontilhadas).^{112,113} Segundo Torrie (1970)¹¹⁰, na estrutura cristalina do Te, a distância que cada átomo de Te tem em relação a seu vizinho próximo na mesma cadeia helicoidal é menor do que a distância entre o seu vizinho de outra

cadeia, 2,86 Å comparado a 3,46 Å, respectivamente. Conseqüentemente, as ligações entre átomos da mesma cadeia são mais fortes que as interações entre cadeias. Por essa razão, os modos normais do grupo pontual D_3 para uma molécula triatômica podem ser usados como modelo para os modos de longo comprimento de onda da rede. Com base nesse modelo, a teoria de grupo prediz que o Te possui dois dubletos degenerados do tipo E de vibração (ativo no Raman e infravermelho), um tipo A_1 (ativo somente no Raman) e outro A_2 (ativo somente no infravermelho).¹¹⁰ Os modos de vibração observados nesse espectro estão relacionados ao modo A_1 em 124 cm^{-1} (descrito pela expansão intracadeia simétrica e compressão do plano basal), ao E(2) em 143 cm^{-1} (descrito pelo alongamento assimétrico ao longo do eixo c) e ao modo harmônico de segunda ordem de E em 268 cm^{-1} .^{110,113,114}

Figura 14 - (a) Difratogramas de raios-X e (b) espectros micro-Raman obtidos para o f-Te sobre Au a 20 °C (linha preta) em meio de $\text{HNO}_3\ 0,10\ \text{mol L}^{-1} + \text{TeO}_2\ 1,0 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$, $E_d = -0,20\ \text{V}$, $t_d = 1800\ \text{s}$ e espectros Raman adaptados de Brodsky *et al.* (1972) (linhas verde e rosa).



Fonte: A Figura (b) foi adaptada de Brodsky *et al.* (1972).¹¹³

Em relação à reprodutibilidade da eletrodeposição do f-Te, analisou-se os resultados obtidos para cinco deposições em substrato e dias diferentes, mantendo as condições de deposição com $E_d = -0,20\ \text{V}$, $t_d = 1800\ \text{s}$, 20 °C . Os cronoamperogramas obtidos nesse estudo são mostrados na Figura 15. A partir dos dados obtidos, mostrados na Tabela 2, calculou-se uma média de densidade de carga de $-0,135 \pm 0,014\ \text{C cm}^{-2}$. De forma geral, esta variação de densidade de carga não é significativa e não influenciará nas próximas etapas, além de que a densidade de

carga do f-Te será padronizada daqui em diante para as dopagens usando as funcionalidades do *software* NOVA (função *cut-off* de carga).

Figura 15 - Cronoamperogramas obtidos no estudo de reprodutibilidade do f-Te por durante 1800 s, E_d $-0,20$ V a 20 °C e sobre o substrato de Au em meio de eletrólito suporte de HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

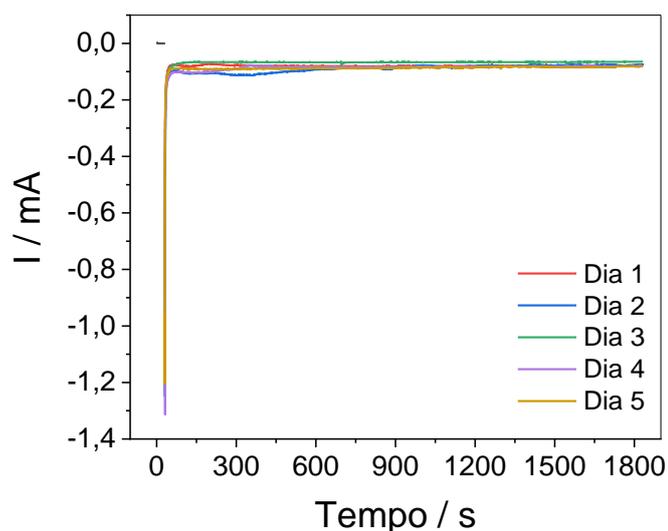


Tabela 2 - Dados obtidos para o estudo de reprodutibilidade do f-Te.

Estudo	Densidade de carga (C cm^{-2})	Média das densidades de carga (C cm^{-2})	Desvio padrão (C cm^{-2})	Desvio padrão relativo
Dia 1	-0,134	-0,135	$\pm 0,014$	10,4%
Dia 2	-0,145			
Dia 3	-0,112			
Dia 4	-0,140			
Dia 5	-0,146			

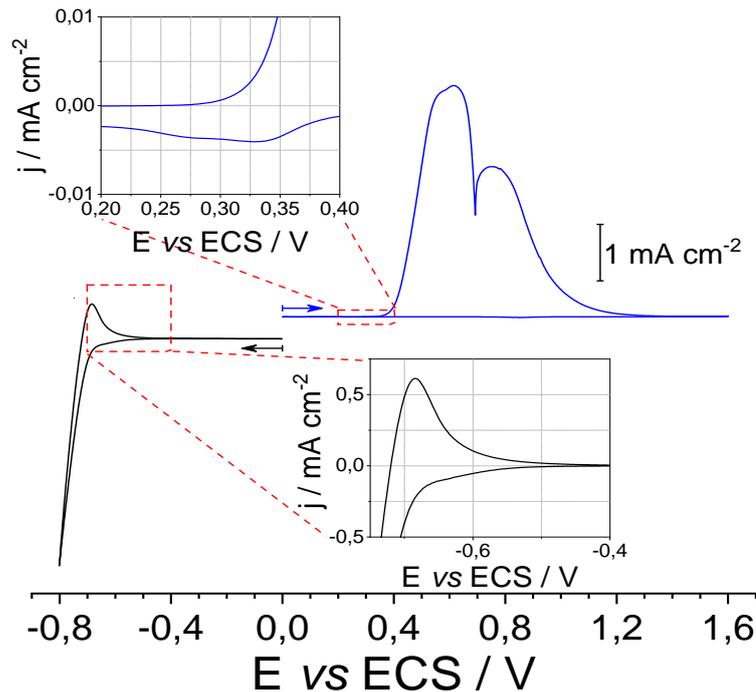
5.1.2 Estudo da estabilidade do f-Te sobre Au

Para verificar a faixa de estabilidade do f-Te otimizado foram realizadas deposições nas condições escolhidas e, após isso, dissoluções dos filmes para definir o potencial inicial de oxidação e o potencial no qual ele irá se dissolver devido à formação de H_2Te . Após o depósito do f-Te sobre o substrato de Au por cronoamperometria usando a densidade de carga média obtida anteriormente e a limpeza do conjunto da célula, realizou-se voltametrias cíclicas em eletrólito de HNO_3

0,10 mol L⁻¹ puro visando a dissolução do f-Te. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e são mostrados na Figura 16.

Para uma determinação mais precisa da faixa de estabilidade, utilizou-se novos filmes (replicatas) para avaliar a dissolução anódica e catódica do f-Te.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos a 10 mVs⁻¹ para a dissolução do f-Te sobre Au em meio HNO₃ 0,10 mol L⁻¹. A curva preta mostra a dissolução do f-Te no sentido de varredura onde há formação de H₂Te. A curva azul mostra a varredura no sentido da dissolução pela oxidação do f-Te. As setas indicam o início e o sentido das varreduras.

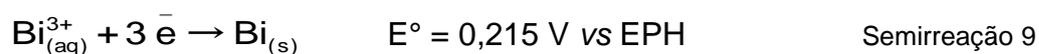


Nesses voltamogramas observa-se que a dissolução do f-Te pela formação de gás H₂Te ocorre no potencial de -0,50 V (curva preta), aproximadamente. Para potenciais mais positivos que 0,28 V (curva azul), ocorre a oxidação do f-Te. Dessa forma, para que não ocorra dissolução do filme de Te durante os estudos com os dopantes, eles devem ser realizados em potenciais entre -0,50 V e 0,28 V. Com a faixa de estabilidade do f-Te definida entre esses potenciais e no eletrólito suporte de HNO₃ 0,10 mol L⁻¹ foi possível dar prosseguimento ao estudo com os dopantes (Cd e Bi), evitando a dissolução do filme.

5.2 Estudo da eletrodeposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre Au

Antes de dar prosseguimento ao estudo dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o filme de Te buscou-se entender seu comportamento sobre o substrato de Au. A partir disso, é possível realizar comparações entre a DRS e a DM dos dopantes sobre esse substrato e sobre o semicondutor.

Conhecendo as condições de trabalho deste estudo é possível calcular aproximadamente, assim como feito para o Te, em qual potencial ocorrerá deposição nernstiana (E_{Nernst}) dos metais (DM), usando a equação 4. Logo, E_{Nernst} pode ser determinado para as espécies estudadas se a reação de deposição e o potencial padrão para que elas ocorram for conhecido. Dessa forma, as semirreações a serem consideradas para o cálculo são:^{78,81,115}



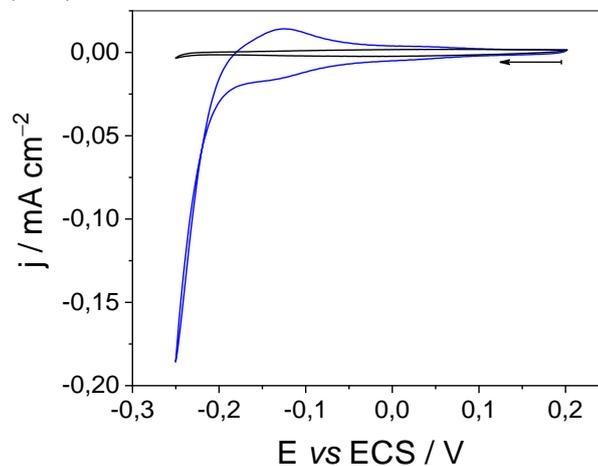
Os valores obtidos para o E_{Nernst} de cada reação em função do eletrodo padrão de hidrogênio foram convertidos para o eletrodo de referência usados no trabalho (ECS) pela equação 5, considerando que essas reações não envolvem transferência de prótons. De acordo com os cálculos, a DM do Cd deve ocorrer próximo a $-0,70 \text{ V}$ vs ECS, enquanto a de Bi é esperada próximo a $-0,087 \text{ V}$ vs ECS.

5.2.1 Estudo da deposição de Cd sobre substrato de Au

Inicialmente, realizou-se o estudo do Cd usando voltametria cíclica para observar seus pares redox. A Figura 17 mostra o voltamograma cíclico para Au obtido em meio de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Atribuiu-se ao processo de redução com $E_{\text{pr}} = -0,15 \text{ V}$ à DRS de Cd sobre Au e sua oxidação com $E_{\text{po}} \approx -0,12 \text{ V}$. O posterior processo de redução, onde se observa uma diminuição da corrente a partir de $-0,25 \text{ V}$ foi associada à formação da liga CdAu ^{85,86,109} amplamente estudada na literatura. Essas atribuições se baseiam no fato de que, nesses potenciais, segundo a equação de Nernst, não ocorre a DM de Cd ($E_{\text{Nernst}} -0,70 \text{ V}$).

Esse mesmo processo foi visualizado no perfil voltamétrico dos estudos realizados por diferentes autores usando Au policristalino. Inzelt e Horányi (2000)⁸⁶ mostraram em seu trabalho que o início da DRS ocorre em $-0,10$ V vs ECS, em meio de HClO_4 $0,25$ mol L^{-1} + $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 5×10^{-3} mol L^{-1} . O mesmo foi observado por Cabral (2008)²² em seu estudo em meio de HClO_4 $1,0$ mol L^{-1} + $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Esse mesmo autor observou em outro estudo realizado em meio de H_2SO_4 $1,0$ mol L^{-1} + CdSO_4 $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , a DRS ocorreu em $-0,10$ V vs Ag/AgCl ($-0,14$ V vs ECS) e sua oxidação em $-0,05$ V vs Ag/AgCl ($-0,09$ V vs ECS).

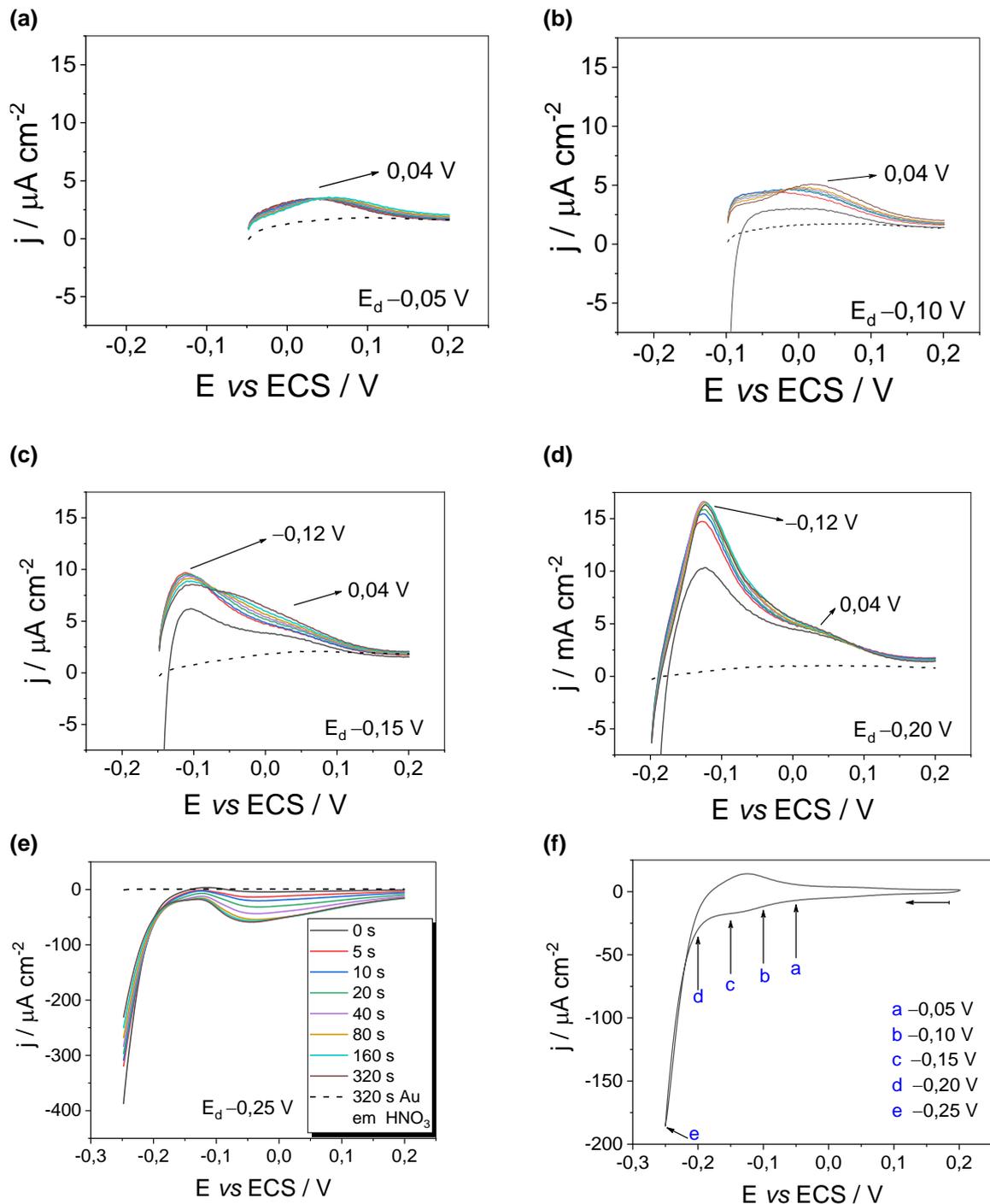
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} em meio de solução de (—) HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} e (—) HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} .



Para melhor delimitar o potencial de DRS foi realizado um estudo em que o eletrodo de Au era polarizado por diferentes t_d , em variados E_d e, em seguida, realizava-se a dissolução do filme por meio de voltametria linear anódica. Na Figura 18a-e estão as voltametrias lineares realizadas, enquanto na Figura 18f estão detalhados os E_d em que o eletrodo foi polarizado. A partir da Figura 18a-c é possível observar um processo de oxidação em $0,04$ V, o qual ainda não pode ser caracterizado como limite da DRS, visto que em $-0,12$ V há o aparecimento de um novo processo de oxidação. Ambos os processos não apresentam alterações significativas da carga de dissolução com o t_d , mesmo em longos períodos de t_d ao variar o E_d para potenciais mais negativos que $-0,15$ V (Figura 18d-e). Em $t_d = 320$ s e $E_d = -0,20$ V, a densidade de carga de oxidação para a dissolução de Cd foi de $23,30$ $\mu\text{C cm}^{-2}$ (Fig. 18d). Já o processo em $E_d = -0,25$ V, não apresentou o mesmo

comportamento de oxidação que os potenciais mais positivos (Fig. 18e). Esse comportamento sugeriu a formação da liga CdAu, que será discutida mais adiante.

Figura 18 - (a) Voltamogramas lineares da dissolução de Cd a 20° C, em solução de HNO₃ 0,10 mol L⁻¹ + Cd(NO₃)₂ 1,0 × 10⁻² mol L⁻¹, após polarização por diferentes t_d em em E_d (a) -0,05 V; (b) -0,15 V; (c) -0,20 V e (d) -0,25 V. A velocidade de varredura empregada foi de 100 mV s⁻¹. A legenda de (a) a (e) está indicada na Figura (e). Em (f) voltamograma cíclico a 100 mV s⁻¹ com detalhes mostrando os E_d estudados. As linhas pontilhadas indicam os voltamogramas lineares obtidos para Au em HNO₃ 0,10 mol L⁻¹ após t_d = 320 s.



Para encontrar o valor de recobrimento máximo obtido pela variação da densidade de carga de oxidação, calcula-se a variação da densidade de carga teórica $\Delta Q_{\text{teórica}}$ para a dissolução de uma monocamada completa de Cd a partir da equação 6, onde $\gamma_{\text{ads}} = 2$ elétrons (segundo a semirreação 8, considerando $\gamma_{\text{ads}} = z$) e o número de sítios ativos de Au ocupados pelos ad-átomos de Cd (α) é 1^{116} . Logo, a densidade de carga calculada para essas condições é $401,38 \mu\text{C cm}^{-2}$. Dessa maneira, a densidade de carga de dissolução obtida em $t_d = 320$ s e $E_d = -0,20$ V ($23,30 \mu\text{C cm}^{-2}$) corresponde a um recobrimento de 0,06 monocamada para a deposição de Cd sobre Au.

Esse baixo recobrimento comumente é observado na literatura.^{22,50,78,105} Com relação a isso, Santos *et al.* (2001)⁵⁰ ao estudarem o efeito da adsorção de ânions sulfato, perclorato e cloretos do eletrólito suporte no recobrimento da DRS de Cd sobre Au atribuíram à coadsorção desses ânions apenas uma pequena influência na inibição da adsorção da monocamada de Cd sobre Au. A causa desse baixo recobrimento foi atribuída à fraca interação vertical entre ad-átomos de Cd e o substrato de Au.¹⁰⁵ Da mesma forma, Cabral (2008)¹⁰⁵ verificou a pequena influência da adsorção de ânions perclorato e bissulfato do eletrólito suporte no recobrimento de ad-átomos de Cd sobre Au. Nesse estudo, usando técnicas de MEQC na região na DRS de Cd sobre Au²², o autor observou um baixo recobrimento de 0,15 – 0,22 monocamada⁷⁸, com cargas de $40 - 60 \mu\text{C cm}^{-2}$ associadas à formação de uma monocamada na DRS, considerando que o Cd ocupa um sítio ativo de Au, com transferência de 2 elétrons. Em ambos os estudos, no entanto, os autores não encontraram evidências para a formação da liga CdAu.

A formação da liga CdAu foi reportada por outros autores durante a investigação do processo de DRS do Cd sobre Au(111)⁹⁰, (100)⁸⁵ e Au policristalino⁸⁶. Com o uso de técnicas voltamétricas, microgravimétricas e imagens de STM e de AFM, del Barrio, García e Salinas (2004)⁹⁰, Vidu e Hara (2000)⁸⁵ e Inzelt e Horányi (2000)⁸⁶ propuseram a formação da liga CdAu durante a DRS de Cd sobre Au por um processo de *turn over*, onde os ad-átomos de Cd trocam de posição com os átomos da superfície do substrato. Esse processo funciona como uma fonte contínua de Au para a formação da liga CdAu, visto que, ao expor os átomos de Au novamente na interface eletrodo-eletrólito, novos sítios para a DRS de Cd surgem e o processo se reinicia. Assim, espera-se que com longos tempos de polarização seja alcançado um

recobrimento maior de 1 para a DRS de Cd. De acordo com Vidu e Hara⁸⁵, o processo de *turn over* entre a camada de Cd-DRS e os átomos de Au da superfície do substrato é suportada com a dissolução da liga CdAu, a qual é lenta e provoca um aumento da rugosidade da superfície em platôs do substrato orientado (Au(111)), devido à formação de cavidades, as quais foram observadas por AFM *in situ* com voltametria.

Considerando essas informações, é possível associar que a formação da liga CdAu não permite a formação de uma monocamada de Cd sobre o substrato, visto que esse processo ocorre em conjunto com a troca de posição entre os átomos de Au e Cd-DRS, com a difusão do Cd e a disponibilização de novos sítios ativos de Au. Esse processo pode levar ao surgimento de um filme fino da liga CdAu na superfície do substrato de composição não estequiométrica, devido ao crescimento da liga com o tempo de deposição. Além disso, essa liga CdAu pode acarretar na mudança de energia superficial do substrato.

A formação dessa liga CdAu foi atribuída ao comportamento do voltamograma linear apresentado na Figura 18e, obtida após polarização $E_d = -0,25$ V. Nesse voltamograma não há aparente oxidação do Cd, provavelmente devido à faixa de potenciais usada não permitir a oxidação da liga que está sendo formada. Além disso, observa-se um comportamento completamente diferente do observado em $E_d = -0,20$ V, que pode estar relacionado à dissolução do Cd no interior do Au ser lenta quando comparada à escala de tempo da voltametria.⁸⁶ Observando a variação da densidade de carga de redução (ΔQ_{red} obtida pela cronoamperometria) ou de oxidação (ΔQ_{oxid} calculada a partir dos voltamogramas de varredura linear anódica da Figura 18a-e) com o tempo nesses potenciais, conforme mostrado na Tabela 3, nota-se que ΔQ_{red} é muito maior que ΔQ_{oxid} obtida para dissolução de Cd. Considerando que esse processo ocorre com 100% de eficiência faradaica, seguindo a semirreação 8, constata-se que nem todo Cd que é depositado, se dissolve posteriormente. Essa diferença entre as densidades de carga é mais drástica em potenciais mais negativos que $E_d = -0,15$ V e pode ser associado a formação da liga CdAu pelo processo de *turn over*, o qual disponibiliza mais sítios ativos de Au para uma nova monocamada parcial de Cd. Consequentemente, a formação dessa liga também influencia nos valores de recobrimentos, sendo observados recobrimentos maiores do que 1 em $E_d \geq -0,20$ V, ou seja, maiores do que uma monocamada, mesmo em região de DRS. Outra hipótese para essa diferença entre as cargas de redução e oxidação em $E_d \leq -0,15$ V

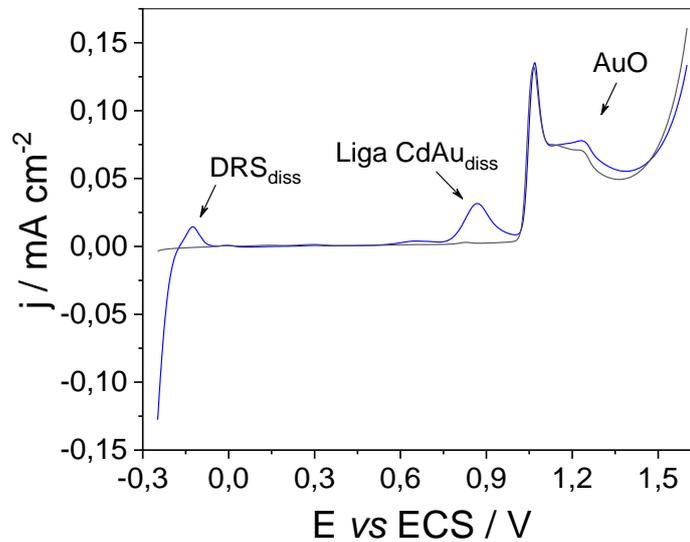
é a ocorrência da RDH nessas condições, a partir da redução da água ou de prótons. No entanto, não há evidências suficientes para se afirmar isso, uma vez que conforme a literatura o Cd não é catalítico para essas reações.¹⁸ Não se sabe, entretanto, se o comportamento desse metal é modificado quando seus ad-átomos são depositados sobre o substrato de Au ou quando formam liga CdAu.

Tabela 3 - Comparação entre as densidades de carga de redução e oxidação dos processos referentes a deposição de Cd sobre substrato de Au a 20 °C, em meio de solução de HNO₃ 0,10 mol L⁻¹ + Cd(NO₃)₂ 1,0 × 10⁻² mol L⁻¹ e seus respectivos recobrimentos (θ).

E_d (V)	$\Delta Q_{red, t_d = 320 s}$ ($\mu C cm^{-2}$)	θ	$\Delta Q_{oxid, t_d = 320 s}$ ($\mu C cm^{-2}$)	θ
-0,05	31,7	0,079	6,67	0,017
-0,10	41,5	0,10	9,27	0,023
-0,15	199	0,50	18,2	0,045
-0,20	$30,0 \times 10^2$	7,47	23,3	0,058
-0,25	$84,0 \times 10^3$	209	não oxida nessa faixa de potenciais	não calculado

Outro aspecto interessante é observado ao realizar varreduras para potenciais ainda mais positivos que aqueles da Figura 18. Como mostrado pela Figura 19, quando há Cd presente no eletrólito é observado um processo de oxidação com E_{po} em aproximadamente 0,90 V, próximo aos potenciais de oxidação do Au. Este processo foi associado a dissolução da liga CdAu, visto que nenhum processo faradaico é observado nessa região em eletrólito suporte de HNO₃ 0,10 mol L⁻¹.

Figura 19 - Voltamogramas de varredura linear da dissolução de Cd a 100 mV s^{-1} após t_d 40 s, com E_i $-0,25 \text{ V}$, E_f $1,60 \text{ V}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ em meio de solução de (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

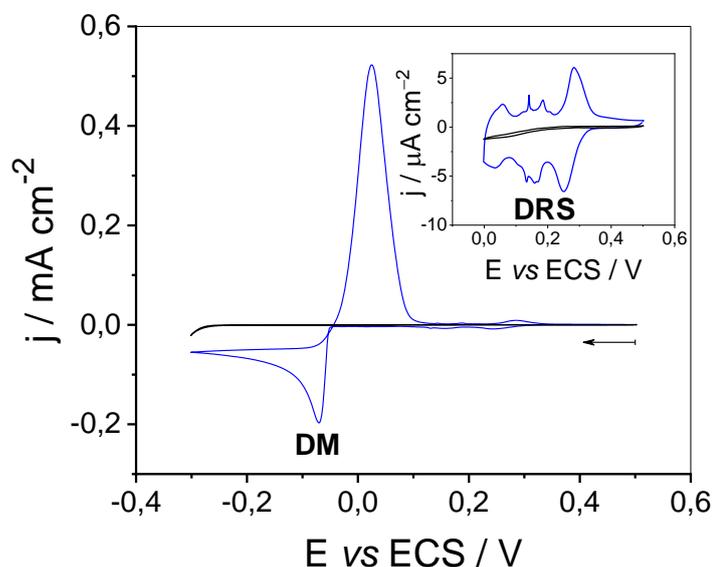


Em relação a DM do Cd sobre Au, as medidas de voltametrias cíclicas até potenciais mais negativos do que o calculado ($E_{\text{Nernst}} -0,70 \text{ V}$) não indicaram seu acontecimento. Realizando análises voltamétricas e amperométricas com eletrodo de Au, nessas condições, não foi possível caracterizá-la. Provavelmente, essa dificuldade esteja relacionada à DM ser concomitante à reação de evolução de hidrogênio e à formação da liga CdAu, a qual pode levar à alteração do potencial de redução do equilíbrio $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$.

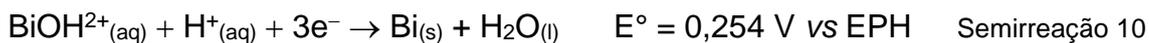
5.2.2 Estudo da deposição de Bi sobre substrato de Au

Com o intuito de delimitar a DRS do Bi foram realizados voltamogramas cíclicos alterando o E_{inv} . Na Figura 20 observa-se os múltiplos processos redox que ocorrem com o Au em meio de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Entre os potenciais de $+0,33 \text{ V}$ e $-0,05 \text{ V}$ está a faixa de potenciais onde ocorre a DRS de Bi sobre Au. Há outro processo em $E_{\text{pr}} = -0,06 \text{ V}$ e $E_{\text{po}} = 0,02 \text{ V}$ (*onset* em $-0,04 \text{ V}$) com diferença significativa de densidade de corrente comparado aos processos da DRS. Nesses potenciais ocorrem a DM e a subsequente oxidação do metal.^{21,94}

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para o eletrodo de Au em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A seta \leftarrow indica o início e sentido da varredura de potenciais.



Além do uso da voltametria cíclica para compreender os processos redox do Bi e avaliar o potencial limite de DRS, também foi realizado o estudo de polarização do eletrodo por diferentes t_d e E_d , com posterior dissolução do metal depositado, assim como realizado para o Te e para o Cd. Os voltamogramas lineares obtidos podem ser vistos na Figura 21a, nas quais o eletrodo foi previamente polarizado em $E_d = 0,00 \text{ V}$ e $-0,05 \text{ V}$. Em $E_d 0,00 \text{ V}$, as densidades de carga obtidas com a dissolução do metal previamente depositado se mantêm praticamente inalteradas com a variação do t_d (Figura 21b). Já para $E_d = -0,05 \text{ V}$, observa-se um aumento significativo da densidade de carga com o aumento do t_d . Dessa forma, fica claro que em $0,00 \text{ V}$ tem-se a DRS de Bi, enquanto em $-0,05 \text{ V}$ ocorre a sua DM. Nos cálculos realizados anteriormente, estimou-se que a DM de Bi ocorreria em aproximadamente $-0,087 \text{ V}$; entretanto, observou-se nos voltamogramas cíclicos e de varredura linear que esta ocorreu em um potencial 37 mV mais positivo que o previsto. Isso já foi observado na literatura, mas ainda não há estudos conclusivos que expliquem o fenômeno.²¹ Uma das hipóteses é a ocorrência da produção de íons bismutílicos (BiOH^{2+} ou BiO^+) na interface eletrodo-eletrólito, os quais, de acordo com o equilíbrio de potencial vs. pH (gráfico de Pourbaix), apresentam semirreações de deposição distintas e, por isso, potenciais de DM também distintos.⁸¹

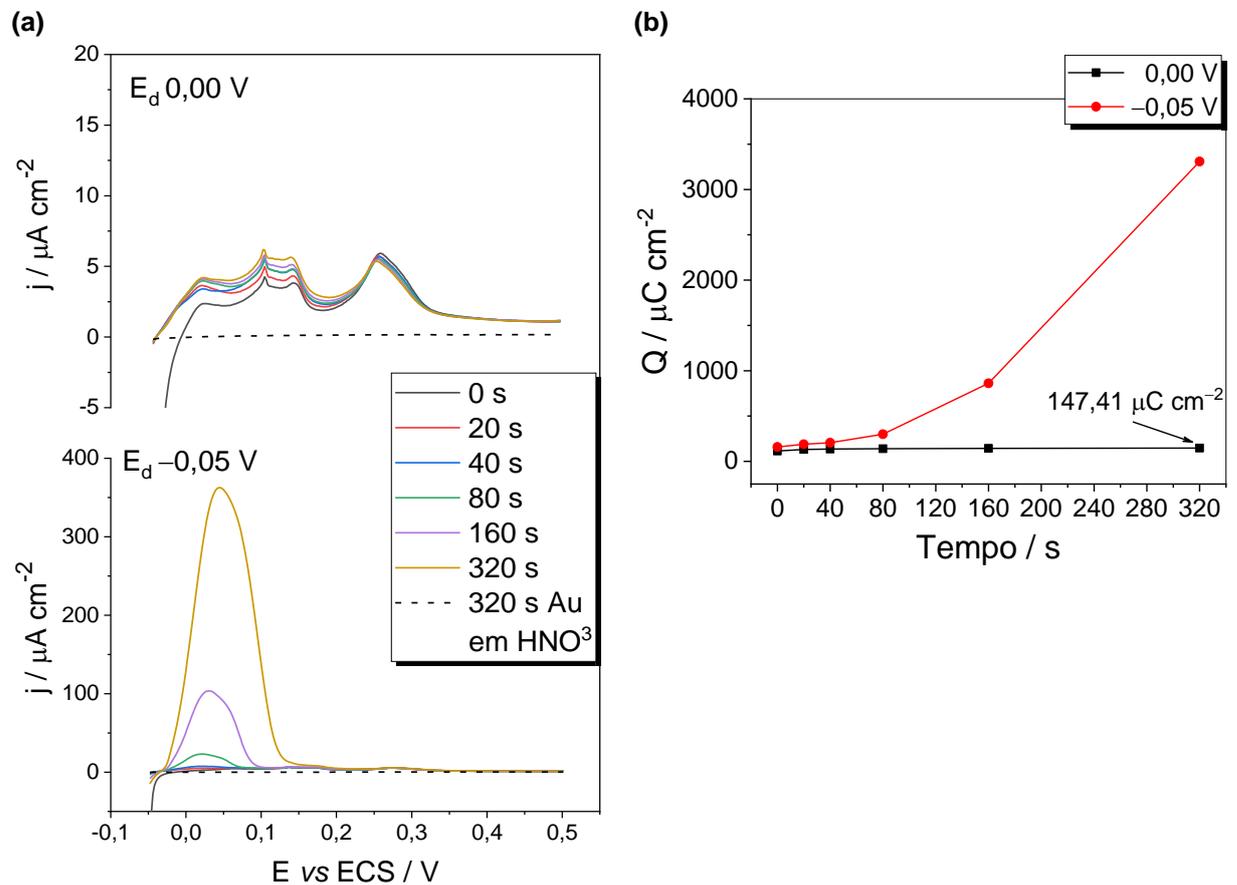


De acordo com as semirreações 10 e 11, considerando a atividade dos íons bismutílica igual a concentração de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ dissolvidos em solução do eletrólito, calcula-se potenciais de deposição nernstiana de $-0,127$ e $-0,081$ V vs ECS, respectivamente. Dessa forma, acredita-se que a semirreação de deposição possa ser diferente com a formação de complexos oxinitratos de bismuto (III), o que alteraria o potencial de redução do metal.

O recobrimento do substrato de Au com Bi-DRS pode ser estimado calculando a densidade de carga teórica para dissolução de uma monocamada completa de Bi e comparando-a com a densidade de carga experimental, assim como feito anteriormente para o Te e o Cd. Considerando a transferência de 3 elétrons para cada átomo de Bi depositado (conforme a semirreação 9, $\gamma_{\text{ads}} = 3$) e a ocupação de um sítio ativo para cada ad-átomo de Bi,¹¹⁷ tem-se $602,07 \mu\text{C cm}^{-2}$. Comparando a $\Delta Q_{\text{teórica}}$ e a densidade de carga do processo de dissolução de Bi obtida em $t_d = 320$ s e $E_d = 0,00$ V ($147,41 \mu\text{C cm}^{-2}$), tem-se um recobrimento de 0,24 monocamada para a deposição de Bi sobre Au (Figura 21b). Esse baixo recobrimento pode estar relacionado à coadsorção de nitrato e à solvatação das moléculas de água ou ao valor atribuído a γ_{ads} .^{21,97,109,118,119}

Em estudos realizados sobre substrato de Au (111), a DRS de Bi exibiu diferentes estruturas ao longo dessa região. Em geral, com a variação para potenciais mais negativos, a DRS passa de um processo inicial que exhibe estruturas (2x2)-Bi com menor recobrimento ($\approx 0,25$ monocamada) e que apresenta sítios ativos de Au livres, para estruturas condensadas de ad-átomos ($p \times \sqrt{3}$)-2Bi e maior recobrimento ($\approx 0,64$ monocamada) formadas antes da DM.^{97,119}

Figura 21 - (a) Voltamogramas lineares da dissolução de Bi após polarização por diferentes t_d em vários E_d . A velocidade de varredura empregada foi de 10 mV s^{-1} em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 20°C . A linha pontilhada (- - -) representa o voltamograma obtido sem Bi^{3+} , ou seja, em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Densidade de carga de oxidação do Bi sobre f-Te obtida pelos voltamogramas lineares da Figura (a).



Algumas diferenças no recobrimento também foram observadas com a mudança do eletrólito suporte. Por exemplo, em Au (111), Stafford e Bertocci (2006)⁹⁷ observaram que o NO_3^- se coadsorve na região de DRS de Bi, resultando em menores recobrimentos do metal quando comparado ao ânion ClO_4^- . Além desses ânions, também foi reportado que íons hidroxilas podem se coadsorver no substrato de Au(111) na presença de íons bismuto, mesmo em baixos valores de pH (1 a 2,65).¹²⁰ Essa coadsorção de OH^- ocorre mais intensamente no potencial de $0,43 \text{ V vs ENH}$ – eletrodo normal de hidrogênio ($0,19 \text{ V vs ECS}$), onde há estruturas (2×2) e baixo recobrimento de bismuto ($\approx 0,25$ monocamada), resultando em um recobrimento de $0,17$ monocamada de íons hidroxilas. O diagrama de Pourbaix do bismuto indica que, termodinamicamente, Bi^{3+} é a espécie mais estável em solução na faixa de potenciais da DRS e em pH 1.⁸¹ Entretanto, é possível a presença de $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ e complexos

oxinitratos de bismuto(III) com discutido anteriormente. Por fim, em relação a alteração da orientação cristalográfica do substrato, ainda não há um consenso ela tem influência nos processos de adsorção do Bi.¹²¹

Na Figura 21b, também se pode notar o aumento crescente da variação da carga com o aumento do t_d , ao polarizar o eletrodo em potenciais onde já ocorre a DM, enquanto para a DRS não é observado essa mesma dependência. Tal fenômeno está relacionado ao fato de que o transporte de massa não é o fator limitante para que ocorra a DRS, uma vez que ocorre a formação de apenas uma monocamada da espécie e que essa depende da cinética de transferência eletrônica entre o ad-átomo e a superfície do eletrodo. Enquanto isso, na região da DM, o transporte de massa é o limitante da reação (controle difusional das espécies eletroativas) e por isso quanto maior o tempo de polarização, maior a quantidade de metal depositado e maior será a densidade de carga obtida com a dissolução do material depositado.

5.1 Estudo e otimização da metodologia de deposição dos ad-átomos de Cd e Bi sobre o eletrodo modificado com o f-Te

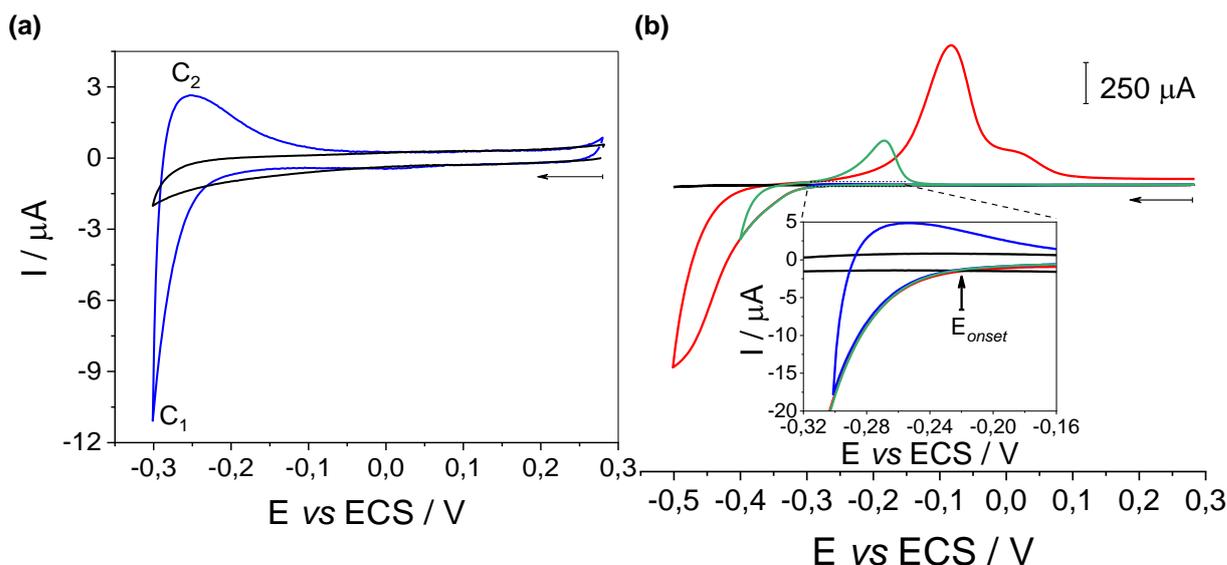
Para a investigação da DRS de Cd e Bi sobre os filmes de Te nas condições otimizadas, utilizou-se replicatas dos filmes. Após cada estudo, efetuava-se uma nova deposição do f-Te nas condições escolhidas. Dessa forma, garantiu-se que as medidas não foram influenciadas pela difusão dos ad-átomos para o interior do f-Te.

5.1.1 Estudo da deposição de Cd sobre f-Te

Após os estudos prévios realizados com o Cd sobre o substrato de Au, buscou-se o entendimento de seus processos sobre o filme de Te otimizado. Em HNO_3 0,10 mol L^{-1} , a voltametria cíclica para o f-Te mostra que nenhum processo faradaico ocorre na faixa de potenciais estudada – linha preta na Figura 22a e b. Quando íons Cd^{2+} estão presentes, a corrente catódica com $E_{\text{onset}} \approx -0,22$ V se inicia e o correspondente processo de redução pode ser atribuído a DRS de Cd sobre o f-Te. Isso porque o potencial esperado para o equilíbrio Cd^{2+}/Cd é $-0,70$ V, o qual extrapola o limite de estabilidade do filme de Te. Na Figura 22a, observa-se os processos C_1 e C_2 , atribuídos à DRS do Cd e sua posterior oxidação, respectivamente. Ao expandir a

varredura para E_{inv} mais negativos, há o deslocamento dos E_{po} e o aparecimento de um segundo processo de oxidação no voltamograma com $E_{inv} = -0,50$ V, conforme pode ser visto na Figura 22b.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (a) (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) E_{inv} (—) $-0,50$ V em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, (—) $-0,30$ V, (—) $-0,40$ V e (—) $-0,50$ V em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A seta (\leftarrow) indica o início e sentido da varredura de potenciais.

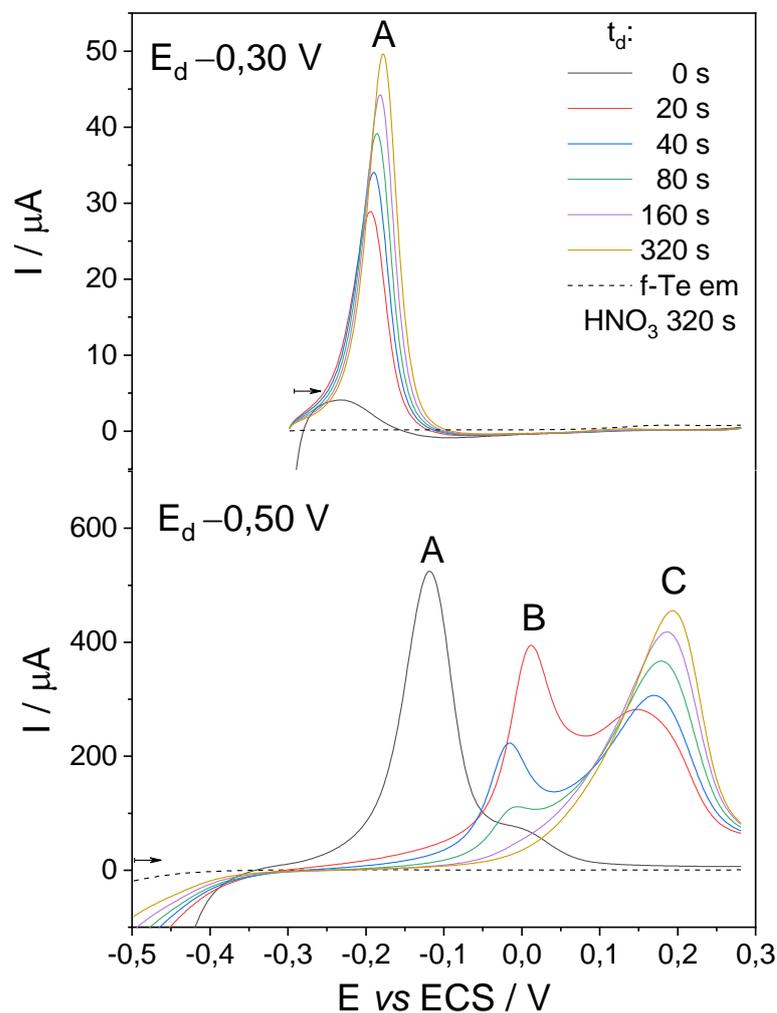


O estudo das voltametrias lineares de redissolução permite avaliar melhor esse deslocamento dos E_{po} com o E_{inv} (Figura 23). Ao polarizar o f-Te em $E_d = -0,30$ V por diferentes t_d , nota-se que não há estabilização da carga associada à dissolução com o aumento do tempo (processo A). Esse comportamento é contrário ao que foi observado para a DRS do Cd sobre Au, assim como para qualquer outra espécie, como as que foram estudadas aqui. Na DRS, o esperado é que a carga da dissolução não aumente com o tempo, visto que ocorre a deposição de apenas uma monocamada do metal dependente da cinética de transferência eletrônica adsorbato-substrato. Dessa forma, é provável que esse aparente desvio esteja associado à difusão dos ad-átomos de Cd para o interior do filme de Te.

Estudos anteriores constataram esse mesmo comportamento da DRS de Cd sobre filmes de calcogenetos.^{18,20,22,122} Osipovich e Poznyak (2006)²⁰ e Rabchinskii, Bagaev e Streltsov (2006)¹⁸ afirmaram que ocorre essa difusão ao avaliar que há atividade fotoeletroquímica somente após a DRS de Cd no filme de Te, o que é compreensível sabendo que o Te possui um *band gap* pequeno (0,34 eV) e se comporta como um quase metal. A origem da fotocorrente foi associada aos

fotoelétrons gerados em nanoestruturas de CdTe formadas pela difusão dos ad-átomos de Cd. Além da mudança de atividade fotoeletroquímica, ambos os autores também observaram o deslocamento no E_{po} com o tempo e com o E_{inv} , além do aparecimento de outros picos, assim como foi observado nesse trabalho para E_{inv} mais negativos que $-0,30$ V.

Figura 23 - Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ da dissolução de Cd sobre f-Te em solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, após polarização por diferentes t_d em E_d $-0,30$ V e $-0,50$ V. A linha pontilhada (- - -) representa o voltamograma obtido sem Cd^{2+} , ou seja, em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura (\rightarrow).



Ao aplicar o potencial limite da faixa de estabilidade do f-Te, $E_d = -0,50$ V, os processos de deslocamento de E_{po} atribuídos à formação da fase CdTe são mais bem evidenciados. Em $E_d = -0,30$ V ocorre apenas a DRS de Cd sobre o f-Te com difusão em estado sólido do Cd-DRS para a fase do filme, disponibilizando novos sítios ativos na superfície, o que permite a deposição de maior quantidade de Cd-DRS com o t_d .

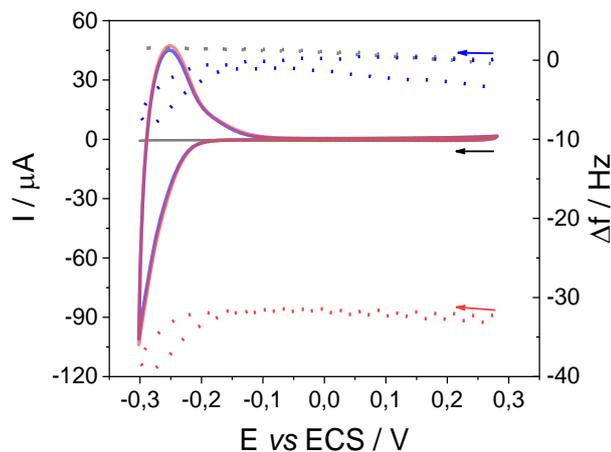
Já em $E_d = -0,50$ V, há a formação de Cd-DRS e CdTe simultaneamente, provavelmente por um mecanismo eletroquímico-químico. Nesse potencial, com $t_d = 0$ s, o processo A apresenta deslocamento para potenciais mais positivos se comparado ao $E_d = -0,30$ V, atribuído à DRS de Cd sobre f-Te. No entanto, observa-se também o aparecimento do processo B, o qual pode se referir à dissolução de Cd-DRS depositado sobre uma fina camada de CdTe formada com a polarização em $-0,50$ V do f-Te em solução contendo cátions Cd^{2+} . À medida que se aumenta o t_d , há o aparecimento de outro processo, C, até que a partir de 160 s, apenas o processo C com $E_{po} \approx 0,20$ V esteja presente. Nesse último é possível que ocorra oxidação da camada de CdTe, a qual aumenta a sua espessura à medida que aumenta o t_d . Isso está de acordo com o trabalho de Osipovich e Poznyak (2006)²⁰, que atribuiu ao processo C a oxidação da nanofase de CdTe formada após a difusão dos ad-átomos de Cd para o interior do filme. Nesse E_d deve haver a dissolução lenta do f-Te com formação de Te^{2-} , o qual reage com íons Cd^{2+} da solução formando CdTe e se precipitando na superfície do substrato. O aumento da espessura da camada de CdTe imprime a interface substrato-eletrólito uma energia diferente, diminuindo a interação de Cd^{2+} com a superfície do substrato e impedindo a DRS de Cd.

A fim de buscar melhores evidências de como ocorre a deposição dos ad-átomos de Cd sobre o f-Te e a ocorrência da difusão utilizou-se a MECQ. Para isso, foram eletrodepositados filmes de Te sobre o CQ-Au e realizaram-se os estudos voltamétricos concomitantes aos microgravimétricos. Como a A_{ea} do f-Te e o fator de sensibilidade do cristal recoberto pelo filme não são conhecidos, visto que não existem métodos de calibração do cristal nessas condições e de determinação da A_{ea} do f-Te, não foi possível converter a Δf para Δm . Entretanto, ainda foi possível estabelecer relações entre Δf e Δm , nas quais Δf negativas correspondem ao ganho de massa e vice-versa.

Inicialmente, foram realizadas voltafrequenciometrias cíclicas com dez ciclos de varredura até $-0,30$ V ou $-0,50$ V em meio contendo Cd^{2+} ou apenas o eletrólito suporte (HNO_3 $0,10$ mol L^{-1}). Na Figura 24 pode ser observado o voltamograma cíclico realizado até o $E_{inv} -0,30$ V. Quando não há Cd^{2+} presente em solução (linha cinza), não são observados processos faradaicos e, conseqüentemente, a Δf é desprezível (≈ 0 Hz). Enquanto isso, quando o metal está presente em solução, em ambos os ciclos (1° representado em azul e 10° em vermelho) observa-se o processo faradaico

de deposição dos íons Cd^{2+} com $E_{\text{onset}} \approx -0,22 \text{ V}$ e simultaneamente a Δf negativa relacionada a este. No ciclo inicial, praticamente todo o Cd depositado é dissolvido, conforme pode ser observado pela Δf próximo a $-0,15 \text{ V}$, a qual volta ao seu valor inicial de antes de iniciar o depósito. Após isso, o filme continua ganhando massa, provavelmente pela adsorção de íons presentes em solução, tais como água, Cd^{2+} e nitratos, que resulta na $\Delta f \approx -5 \text{ Hz}$ ao fim da varredura. Com o aumento do número de ciclos a Δf se torna mais negativa, de forma que ao final de 10 ciclos há um excedente de massa no f-Te e o perfil de Δf não se altera mais. Se assumirmos que o f-Te em solução de eletrólito puro não se comporta dessa forma, então isso só deve ocorrer devido a adsorção de íons Cd^{2+} ao substrato. Outra observação a respeito disso é que essa adsorção específica aumenta somente após a DRS e dissolução de Cd sobre f-Te. Não se sabe, entretanto, o porquê desse comportamento. Uma hipótese seria de que isso ocorre porque a própria DRS de Cd está ativando a superfície do f-Te através da redução de TeO_2 da superfície, assim, após a oxidação da DRS de Cd novos sítios de Te elementar ficam expostos e são imediatamente recobertos com Cd^{2+} adsorvidos. Dessa forma, ao final dos ciclos, o perfil de Δf se estabiliza, devido à saturação pela adsorção desses íons.

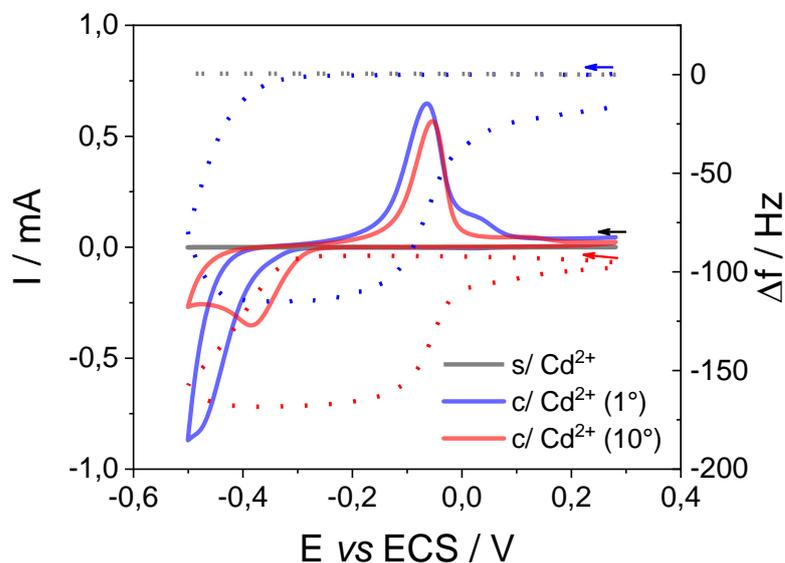
Figura 24 - Voltafrequenciogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} , com $E_{\text{inv}} = -0,30 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a (—) 1ª varredura e a (—) 10ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas a Δf nas respectivas condições. As setas indicam o início da varredura (\leftarrow).



As varreduras para potenciais mais negativos até o $E_{\text{inv}} - 0,50 \text{ V}$ apontam outros aspectos da deposição desse metal sobre f-Te, conforme mostrado na Figura 25. O comportamento do voltafrequenciograma cíclico do f-Te no eletrólito suporte de HNO_3

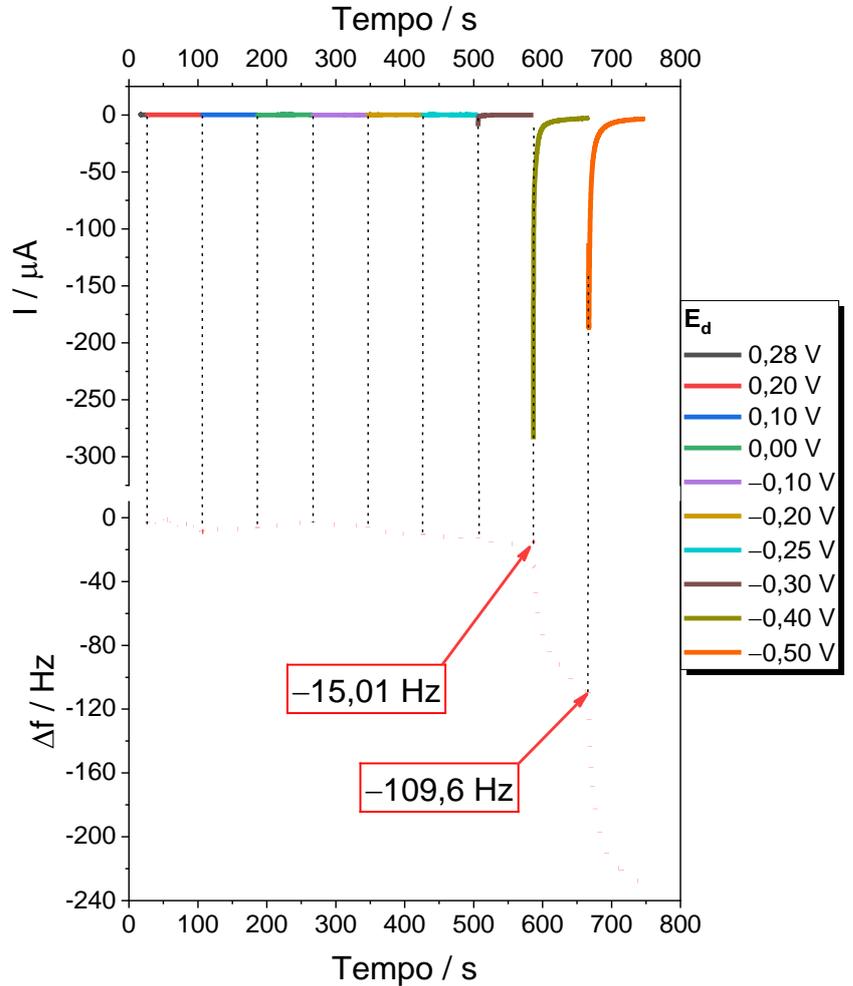
$0,10 \text{ mol L}^{-1}$ é semelhante ao da Figura 24, em que ambos não apresentam processos faradaicos e a Δf são desprezíveis. Com a adição de Cd no eletrólito, algumas diferenças são observadas comparando-se aos voltafrequenciogramas da Figura 24. Primeiro, o excedente de massa ao fim da varredura do primeiro ciclo se torna ainda maior, cerca de -20 Hz , o que deve estar associado à maior difusão de Cd. Segundo, observa-se um aumento significativo da corrente dos processos faradaicos associados à deposição e oxidação de Cd, assim como também a Δf , indicando uma maior quantidade de metal depositado. Por fim, há também uma alteração do perfil voltamétrico e frequenciométrico com o aumento do número de ciclos. No décimo ciclo nota-se um deslocamento do processo redução com aumento da definição do E_{pr} referente à deposição de Cd metálico, onde se observa um $E_{pr} \approx -0,39 \text{ V}$ (linha sólida vermelha). Uma possível explicação para essas alterações é a ocorrência de processos concomitantes à deposição e difusão de Cd no f-Te (o que explicaria a maior corrente na linha em azul), tais como a formação de CdTe via mecanismo eletroquímico-químico pelo desprendimento de H_2Te do filme (favorecido pela presença de Cd no meio). Além disso, com o passar dos ciclos, o perfil de Δf não se altera mais, muito provavelmente devido à saturação de Cd no filme, que após a sua difusão ao longo dos ciclos atinge um limite. Dessa forma, os ad-átomos difundidos que não se dissolveram na varredura para potenciais mais positivos impedem a entrada de mais átomos na rede cristalina do semiconductor. Nesse sentido, a difusão apenas continua ocorrendo enquanto há diferença de concentração entre a superfície e o *bulk* do semiconductor e uma diferença de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho, cessando após a saturação do filme com os ad-átomos. Sabe-se também que a difusão em estado sólido é muito lenta, dessa forma é provável que as impurezas não atinjam as camadas mais profundas do filme e não se distribuam uniformemente ao longo desse, conseqüentemente, a saturação acaba sendo atingida mais facilmente. Além da saturação do filme pela difusão de Cd, há também a formação de CdTe, que altera a energia superficial do substrato e os potenciais de redução referentes à DRS de novos ad-átomos de Cd, à formação de CdTe e H_2Te , o que, conseqüentemente, leva também a estabilização do perfil frequenciométrico.

Figura 25 - Voltfrequenciogramas cíclicos com Δf a 100 mV s^{-1} , com $E_{\text{inv}} = -0,50 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a (—) 1ª varredura e a (—) 10ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas a Δf nas respectivas condições. As setas indicam o início da varredura (\leftarrow).



Para avaliar a Δf e o ganho de massa depositada sobre o f-Te no CQ-Au com a variação dos E_d realizou-se o estudo apresentado no cronoamperofrequenciograma da Figura 26. Nesse estudo, os E_d foram alterados consecutivamente e a polarização em cada potencial durou 80 s. De acordo com a Figura 24 observa-se o início da deposição de Cd em $-0,20 \text{ V}$, no entanto, a diminuição da Δf é muito baixa (-4 Hz) em todo o intervalo de tempo em que este potencial é aplicado. Mesmo assim, nota-se que uma taxa média de $-0,04 \text{ Hz s}^{-1}$ é mantida com a aplicação dos potenciais entre $-0,20$ a $-0,30 \text{ V}$. No final do $E_d = -0,30 \text{ V}$ observa-se Δf de $-15,01 \text{ Hz}$. A baixa taxa de diminuição da frequência de oscilação deve estar associada a baixa taxa de difusão de ad-átomos de Cd para o interior do filme do f-Te. Contudo, estudos mais detalhados empregando técnicas espectroscópicas de alta resolução, tais como XPS com deca-pagem com feixe de íons, são necessários para maiores esclarecimentos desse mecanismo de difusão de ad-átomos.

Figura 26 - Cronoamperofrequenciograma com Δf para a deposição de Cd sobre f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . As linhas pretas verticais indicam cada salto de E_d vs ECS; em $E_d = 0,28 \text{ V}$ o t_d aplicado foi de 10 s, para os demais E_d usou-se 80 s.

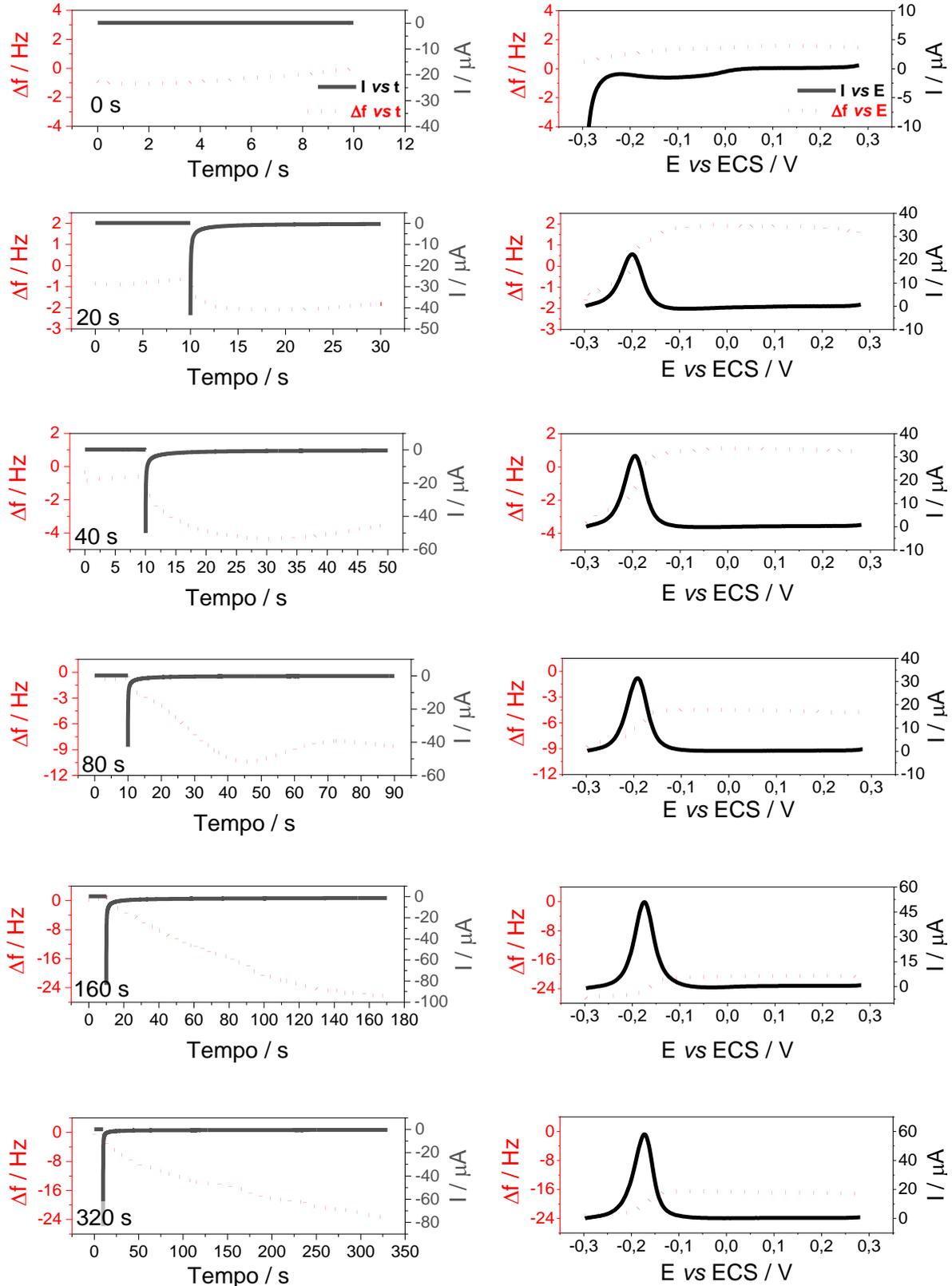


Com $E_d = -0,40 \text{ V}$ há um aumento expressivo na taxa de deposição no início da polarização do substrato de f-Te, a qual diminui com o tempo. Neste intervalo de tempo e E_d observa-se uma diminuição de -94 Hz , o que evidencia uma deposição expressiva de ad-átomos de Cd. Ao alterar o E_d para $-0,50 \text{ V}$ observa-se um cronofrequenciograma similar aquele observado com $E_d = -0,40 \text{ V}$ e outra diminuição expressiva da variação de frequência, alcançando o valor de $\approx -230 \text{ Hz}$. Lembrando que nessas condições experimentais, todos os E_d estudados encontram-se na região de DRS e mesmo assim nota-se uma deposição expressiva de Cd sobre o f-Te. Em regime de subtensão se esperaria que a Δf fosse constante após atingir-se o limite de recobrimento, no entanto, isso não é observado. Este é um indicativo de que ocorre a

difusão do metal para o interior do filme, que disponibilizaria novos sítios ativos de Te para outros átomos se adsorverem e levaria ao aumento da massa depositada de Cd refletindo na diminuição da Δf .

Com o intuito de prover maiores indícios sobre a difusão de Cd no f-Te foi feito o estudo de redissolução, em que replicatas do f-Te eram polarizadas em diferentes E_d por diferentes t_d e consecutivamente realizavam-se as voltafrequenciometrias de varredura linear para potenciais mais positivos a fim de dissolver o Cd depositado (Figura 27). Para cada tempo de polarização foram depositados novos filmes de Te, evitando assim a influência nos resultados devido saturação com Cd caso ocorresse a difusão do metal. Os cronoamperofrequenciogramas de deposição são mostrados à esquerda e os posteriores voltafrequenciogramas lineares de dissolução do Cd depositado (executados imediatamente após a deposição) são mostrados à direita. O estudo de redissolução em $E_d = -0,30$ V é mostrado na Figura 27 e sumarizado na Tabela 4. Observa-se que em baixos tempos de polarização, de $t_d = 0$ s até $t_d = 40$ s, todo Cd depositado sobre o f-Te é dissolvido, visto que o aumento de massa na deposição (Δf torna-se mais negativa) é posteriormente perdido durante a varredura linear para potenciais mais positivos (Δf torna-se mais positiva). Observa-se durante esse procedimento, que os valores finais de Δf são positivos, o que indica não somente a dissolução do que foi depositado sobre a superfície do eletrodo, como também a dissolução de algo além do que já fora depositado. Essa dissolução de massa excedente pode indicar tanto a dissolução de íons ou moléculas adsorvidas presentes no eletrólito suporte, como também uma pequena dissolução do f-Te ou de uma redução de uma possível camada de TeO_2 . A dissolução do f-Te é insignificante, uma vez que a faixa de potencial avaliada encontra-se na região de estabilidade do filme e uma $\Delta f \approx 2$ Hz é desprezível se comparada a Δf obtida com a deposição de Te sobre o cristal de quartzo recoberto com Au ($\Delta f = -7016$ Hz), conforme mostrado no cronoamperofrequenciograma da Figura 28. No entanto, a redução de uma camada de TeO_2 é factível, uma vez que, após a deposição do filme de Te, a célula eletroquímica e os eletrodos são cuidadosamente lavados com água pura para limpeza do sistema e posterior inserção na solução eletrolítica contendo somente $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Esse procedimento expõe o f-Te a atmosfera e pode ocasionar a formação de uma camada de TeO_2 .

Figura 27 - À esquerda estão os cronoamperofrequenciogramas em $E_d = -0,30$ V com alteração de t_d (em cada linha) e à direita os voltafrequenciogramas de varredura linear obtidos a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e a 20 $^\circ\text{C}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas Δi , enquanto as linhas pontilhadas (---) a Δf . Em cada t_d foi utilizado uma replicata de f-Te otimizado e a voltafrequenciometria foi consecutiva à cronoamperofrequenciometria.

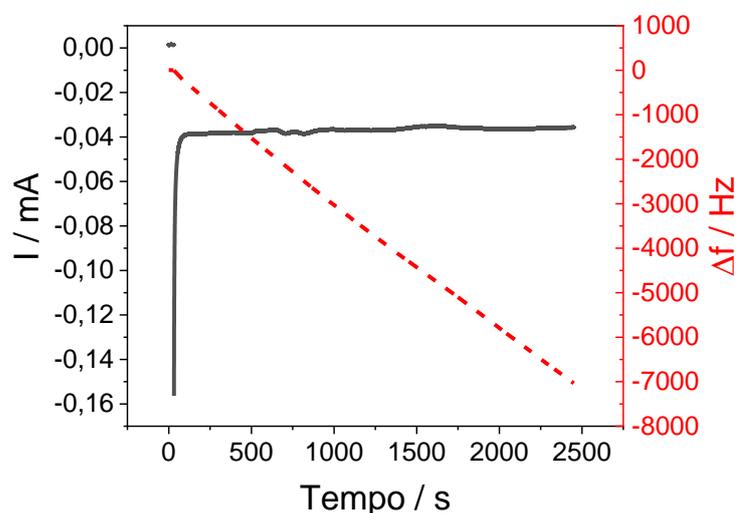


Acima de $t_d = 80$ s mantendo $E_d = -0,30$ V nem todo Cd depositado se dissolve na posterior varredura linear, alcançando-se patamares em que não se tem mais Δf , mesmo que os potenciais sejam favoráveis a dissolução. Na Tabela 4 são resumidos as observações que permitem ilustrar melhor a diferença entre a Δf de deposição e Δf de dissolução, além das ΔQ associadas aos processos da Figura 27. Nessa tabela, observa-se que apenas após $t_d = 80$ s, a $\Delta f_{\text{dissolução}}$ se mantém negativa ($-4,77$ Hz), indicando que ainda há Cd depositado. Além disso, após esse t_d a diferença entre a carga depositada e a carga de dissolução se torna mais significativa. A respeito dos valores de Δf e de carga com o aumento do tempo é observado que esses não seguem uma tendência, o que pode estar associado a alteração da superfície do filme após a limpeza da célula eletroquímica usada para a mudança da solução de Te para a que contenha Cd.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir da análise do estudo de redissolução com cronoamperofrequenciometrias e voltafrequenciometrias de varredura linear mostradas na Figura 27.

Tempo (s)	Carga de deposição (C)	$\Delta f_{\text{deposição}}$ (Hz)	Carga de dissolução (C)	$\Delta f_{\text{dissolução}}$ (Hz)
0	não medido	0,14	0	1,68
20	$-2,13\text{E}-5$	$-0,58$	$1,32\text{E}-5$	1,43
40	$-4,44\text{E}-5$	$-3,52$	$1,78\text{E}-5$	1,10
80	$-3,59\text{E}-5$	$-8,93$	$1,90\text{E}-5$	$-4,77$
160	$-3,39\text{E}-4$	$-26,3$	$2,86\text{E}-5$	$-20,5$
320	$-2,10\text{E}-4$	$-23,8$	$3,30\text{E}-5$	$-17,3$

Figura 28 - Cronoamperofrequenciograma para a deposição otimizada de Te sobre Au em HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em $E_d = -0,20$ V a 20 °C. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf .



O estudo de redissolução em $E_d = -0,50$ V é mostrado na Figura 29 e sumarizado na Tabela 5. Apenas em $t_d = 0$ s, a $\Delta f_{\text{deposição}} = \Delta f_{\text{dissolução}}$ e todo Cd depositado se dissolve. Em tempos iguais a $t_d = 20$ s ou maiores, a $\Delta f_{\text{dissolução}}$ se mantém negativa ao fim da voltafrequenciometria e há o deslocamento de E_{po} como já discutido anteriormente na Figura 23. Na Tabela 5 estão dispostos os valores de Δf de deposição e dissolução, assim como as cargas relacionadas a esses processos nos respectivos tempos. Assim como explicado anteriormente para o estudo realizado em $E_d = -0,30$ V, esses valores não seguem uma tendência, o que foi associado a modificação da superfície do filme de Te após a limpeza entre a troca de soluções. Comparado ao estudo realizado em $E_d = -0,30$ V, em $E_d = -0,50$ V os valores de Δf se tornam mais negativos, indicando maior quantidade de massa depositada. Além disso, enquanto em $E_d = -0,30$ V os valores atingem um patamar de Δf na varredura de dissolução, em $E_d = -0,50$ V esse comportamento não é observado. No entanto, em ambos os E_d , os valores de carga de deposição são maiores que os de dissolução, o que pode indicar a ocorrência de processos concomitantes a DRS ou que o Cd depositado não se dissolve completamente após se difundir no f-Te. Todavia, deve-se ter cautela ao comparar os valores oriundos da deposição com a dissolução por serem fenômenos ocorrendo em escalas de tempos muito distintas.

Figura 29 - À esquerda estão os cronamperofrequenciogramas em $E_d = -0,50$ V com alteração de t_d (em cada linha) e à direita os voltamogramas de varredura linear com Δf obtidos a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e a 20 $^\circ\text{C}$. As linhas sólidas (—) estão relacionadas Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . Em cada t_d foi utilizado uma replicata de f-Te otimizado e a voltafrequenciometria foi consecutiva à cronamperofrequenciometria.

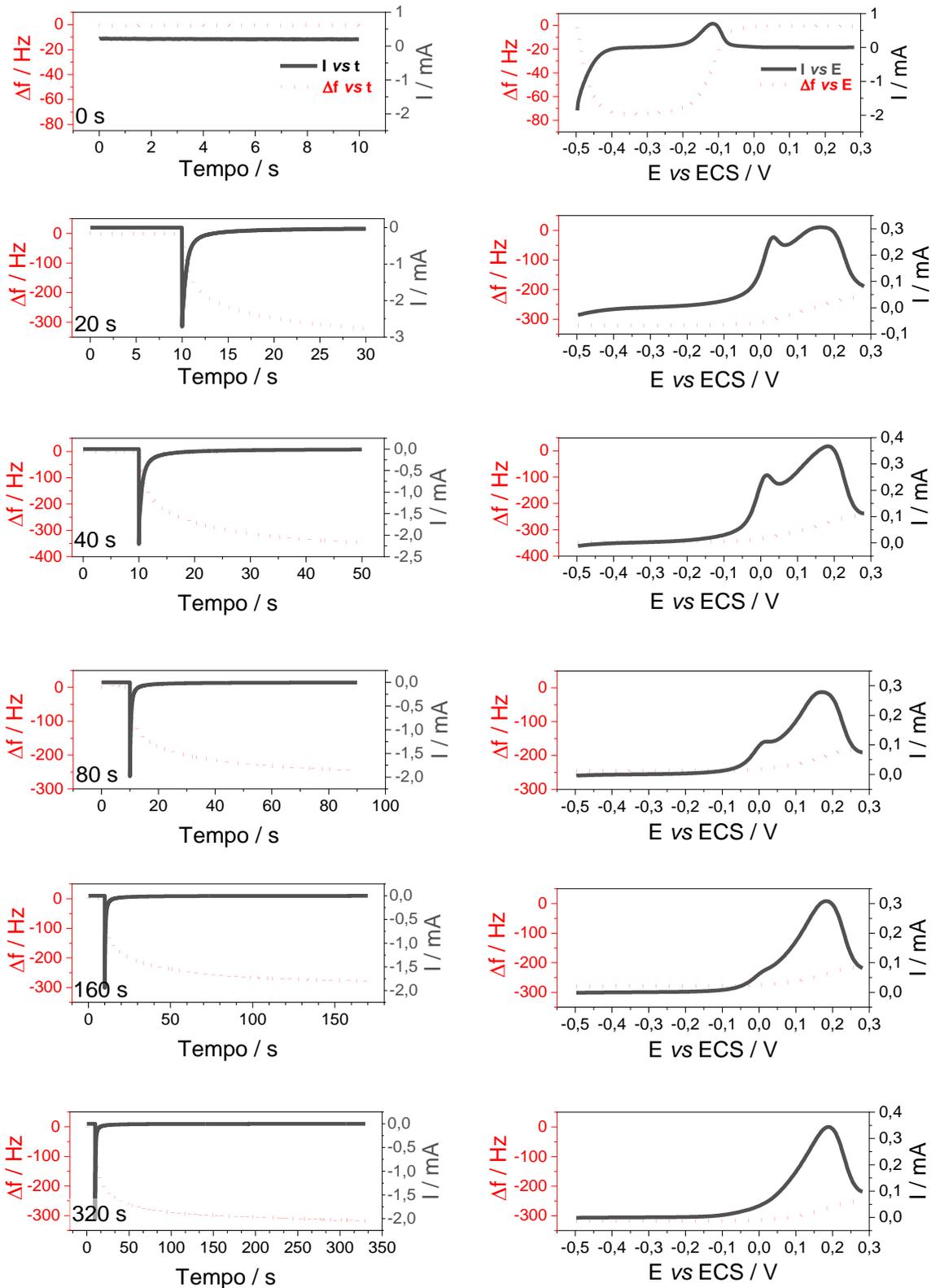
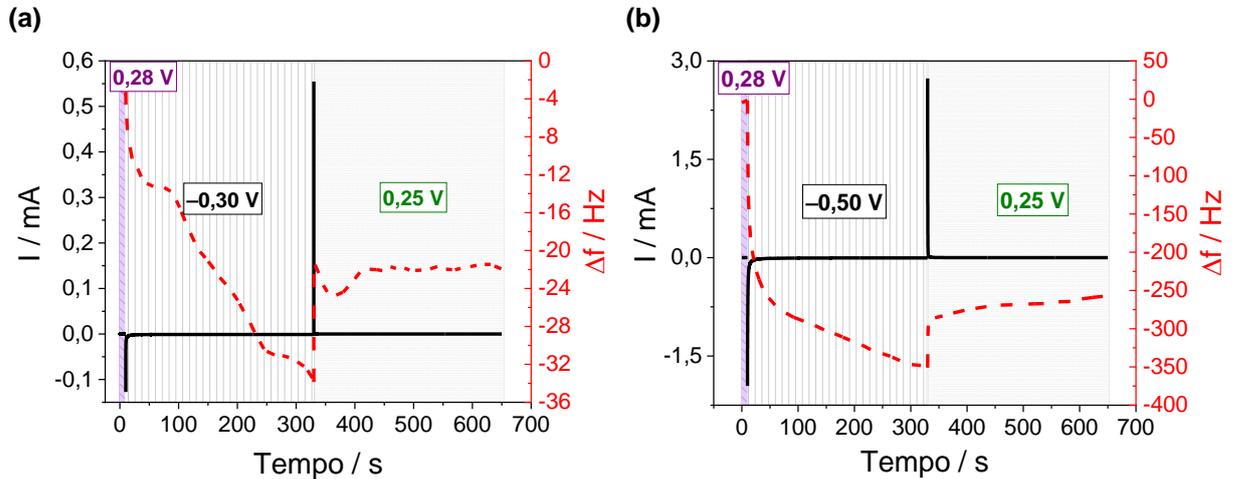


Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir da análise do estudo de redissolução com cronoamperofrequenciometrias e voltafrequenciometrias de varredura linear mostradas na Figura 29.

Tempo (s)	Carga de deposição (C)	$\Delta f_{\text{deposição}}$ (Hz)	Carga de dissolução (C)	$\Delta f_{\text{dissolução}}$ (Hz)
0	não medido	0	5,95E-4	0
20	-0,00288	-320,58	7,48E-4	-224,14
40	-0,00311	-347,35	8,52E-4	-244,18
80	-0,00228	-245,61	5,44E-4	-179,32
160	-0,00250	-278,30	5,42E-4	-212,60
320	-0,00298	-317,17	5,66E-4	-247,59

Uma vez que as velocidades de varredura usadas nas voltafrequenciometrias de varredura linear nos estudos de redissolução poderiam ser muito rápidas, não possibilitando a dissolução do Cd no tempo do experimento, planejou-se outro estudo com cronoamperofrequenciometrias de deposição e posterior dissolução com tempos de polarização iguais para ambos processos. Esse estudo foi realizado para ambos E_d (-0,30 V e -0,50 V), em que inicialmente polarizava-se por 10 s o f-Te em um potencial onde nenhum processo ocorria ($E_d = 0,28$ V), posteriormente aplicava-se o E_d de interesse por 320 s e o potencial de dissolução 0,25 V pelo mesmo tempo. Os resultados podem ser observados na Figura 30, em que a dissolução por cronoamperofrequenciometria atinge patamares nos quais as $\Delta f_{\text{dissolução}}$ ($\Delta f_{\text{dissolução}} \approx -22$ Hz em $E_d = -0,30$ V e ≈ -250 Hz em $E_d = -0,50$ V) se mantêm negativas indicando que o Cd depositado é parcialmente dissolvido e que, em $E_d = -0,50$ V, uma quantidade expressiva se mantém depositada no f-Te. Dessa forma, com base em todos os estudos realizados é possível dizer que em ambos potenciais ocorre difusão de Cd para o interior do f-Te, o qual não se dissolve posteriormente. Além disso, pode-se dizer que o mecanismo de deposição de Cd se difere entre os E_d de -0,30 e -0,50 V.

Figura 30 - Cronoamperofrequenciogramas de deposição e dissolução com Δf para f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a 20°C . Em ambos cronoamperofrequenciogramas aplicou-se inicialmente o potencial de $0,28 \text{ V}$ por 10 s , em que não ocorriam processos faradaicos. Após isso, para a deposição de Cd sobre o f-Te aplicou-se em (a) o $E_d = -0,30 \text{ V}$ e em (b) o $E_d = -0,50 \text{ V}$ por 320 s . Posteriormente, em ambos estudos foi aplicado $0,25 \text{ V}$ por 320 s para a dissolução do Cd. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf .



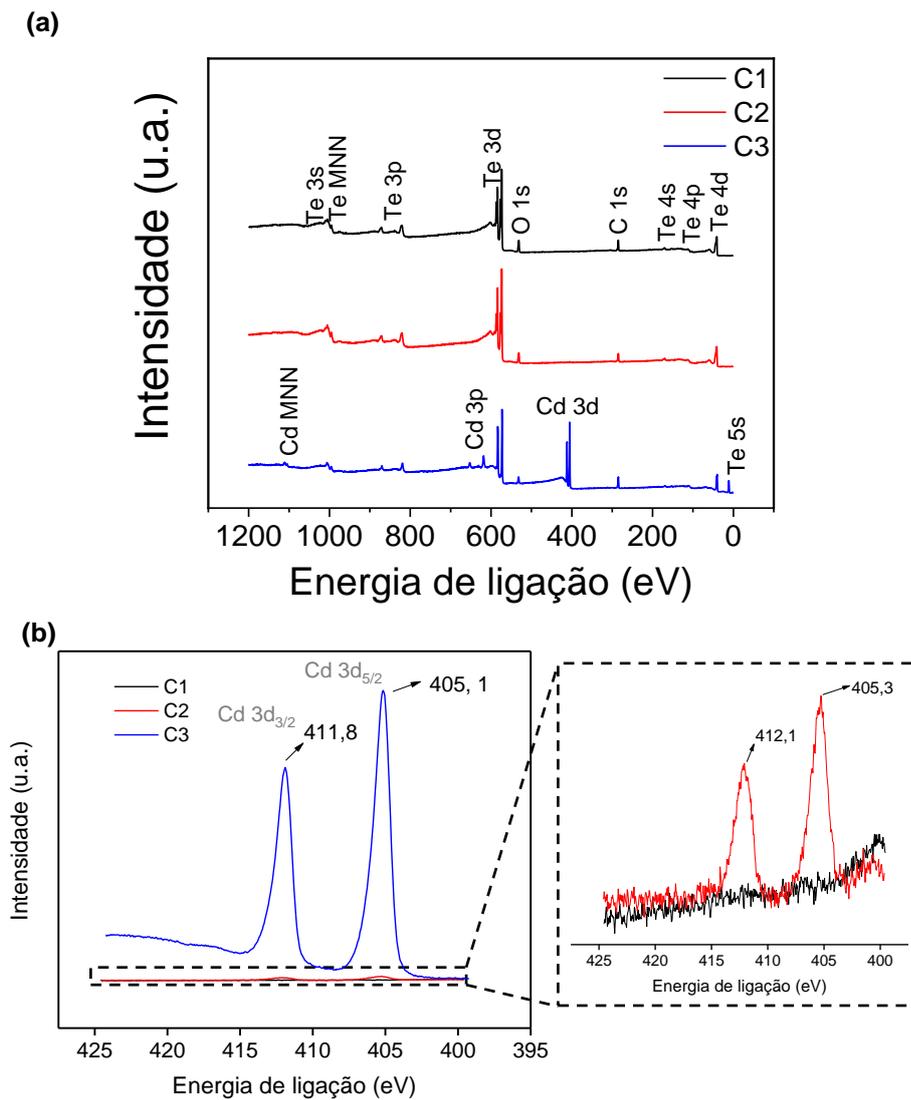
A fim de investigar a influência do E_d e do t_d na modificação do f-Te com ad-átomos de Cd, também foram realizadas análises de XPS para definir a composição da amostra, os estados de oxidação dos componentes e a concentração nominal na superfície do substrato. Isso porque o XPS tem uma penetração de até 10 nm na superfície da amostra, logo, podem ser obtidas informações interessantes quanto à difusão dos ad-átomos de Cd no f-Te. Nessas análises foram feitas comparações da variação de t_d de 320 s (**C1**) para 1800 s (**C2**) no $E_d = -0,30 \text{ V}$, assim como da alteração do $E_d = -0,30 \text{ V}$ para $-0,50 \text{ V}$ (**C3**), mantendo o t_d constante e igual a 1800 s . Os espectros de varredura amplas (*surveys*) foram obtidos para os filmes nas três condições e são mostrados na Figura 31a. Nelas são exibidas as regiões associadas a cada elemento presente na amostra. A partir dos dados obtidos pelo *survey* podem ser realizadas correlações com os espectros de alta resolução na região de Cd 3d e Te 3d, apresentados na Figura 31b e Figura 31c, respectivamente. Além disso, a Tabela 6 sumariza a composição atômica calculada relativa aos elementos Cd e Te presentes no f-Te após a DRS do metal nas três condições obtidas pela análise do *survey*. Com relação à influência do t_d no $E_d = -0,30 \text{ V}$, observa-se nos espectros da região de energia do Cd 3d, que o filme **C1**, modificado com o menor t_d , não apresenta picos nessa região, enquanto em **C2** há em $405,3 \text{ eV}$ e $412,1 \text{ eV}$ picos atribuídos a Cd $3d_{5/2}$ e Cd $3d_{3/2}$, respectivamente, os quais são característicos do elemento com

número de oxidação igual a Cd^{2+} .¹²³⁻¹²⁵ Além disso, nota-se que a baixa quantidade de Cd depositada ao longo de 320 s em **C1** não foi detectável, tornando-se aparente com $t_d = 1800$ s em **C2**. Ao mudar o E_d , não ocorrem deslocamentos significativos nos picos da região de Cd 3d no filme **C3**, localizados em 405,1 eV para Cd $3d_{5/2}$ e 411,8 eV para Cd $3d_{3/2}$, e também atribuídos a Cd^{2+} .¹²³⁻¹²⁵ Apesar disso, conforme a Tabela 6, há uma variação significativa da composição nominal de Cd em **C3**, que aumenta de 0,86% (em **C2**) para 55,1%, o que corrobora os resultados microgravimétricos que também atestam a influência do E_d na taxa de deposição. Esse aumento pode estar associado a disponibilização de sítios ativos de Te após a difusão dos ad-átomos de Cd que recobriam a superfície. Com relação à região de energia de Te 3d, **C1** e **C2** apresentam picos em 573,3 e 583,7 eV que estão relacionados, respectivamente, as bandas Te $3d_{5/2}$ e Te $3d_{3/2}$ presentes nas espécies que contenham Te^0 e Te^{2-} . Além desses, também são observados os picos Te $3d_{5/2}$ em 576,5 eV e Te $3d_{3/2}$ em 586,9 eV, sendo ambos associados à ligação Te-O na espécie TeO_2 .^{123,126} Com a mudança no E_d , há em **C3** um deslocamento dos picos Te $3d_{5/2}$ e Te $3d_{3/2}$ para menores valores de energia de ligação se comparado a **C2**, deslocando-se respectivamente para 572,6 eV e 582,9 eV e também há diminuição dos picos associados a Te-O, comportamentos que sugerem a formação da liga CdTe.¹²⁷

Em C1 e C2, ambos com $E_d = -0,30$ V, observa-se a presença de TeO_2 na superfície do filme e a relativa baixa concentração de Cd depositado (em C1 não foi detectável e C2 apresentou a composição de 0,86% conforme apresentado na Tabela 6), corroborando com os dados microgravimétricos. Acredita-se que isso se deve a relativa baixa taxa de deposição de Cd nesse potencial ocasionada pela presença de TeO_2 na superfície do filme. Ao se usar $E_d = -0,50$ V, a camada de TeO_2 deve ter se reduzido concomitantemente com a redução de Cd e sua incorporação no filme como CdTe. Já que ambos os estados de oxidação do Cd (Cd^0 de Cd^{2+}) emitem fotoelétrons nas mesmas energias, a diferenciação entre eles torna-se complexa de ser executada. No caso da análise realizada com as amostras desse estudo é ainda mais difícil, visto que as dimensões das amostras eram diminutas (0,5 × 0,5 cm) e a fita de carbono utilizada para fixá-las ficou exposta durante a análise. Por isso, a quantidade relativa de O e C nas amostras são elevadas e pelo mesmo motivo a quantidade de O não pode ser estimada para uma correlação com a formação de CdO e TeO_2 . Essa

ferramenta poderia ser mais útil se a amostra fosse preparada em um substrato maior e com o uso de decapagem iônica. Por esse motivo, optou-se por calcular a composição nominal relativa somente aos dois elementos, conforme mostrado na Tabela 6.

Figura 31 - Espectros de XPS dos filmes obtidos nas condições **C1** (linha preta, $t_d = 320$ s e $E_d = -0,30$ V), **C2** (linha vermelha, $t_d = 1800$ s e $E_d = -0,30$ V) e **C3** (linha azul, $t_d = 1800$ s no $E_d = -0,50$ V) (a) com varreduras amplas e composição atômica, (b) com varredura da região elementar individual Cd 3d ou (c) Te 3d.



(c)

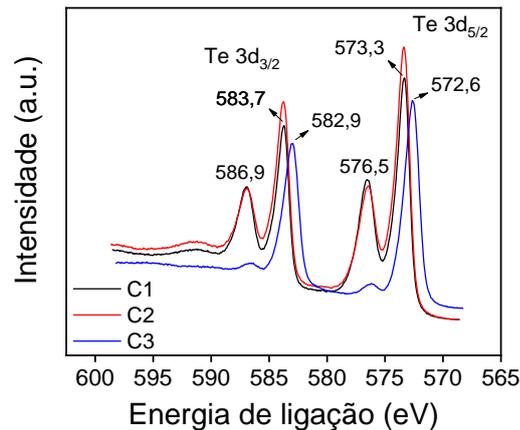


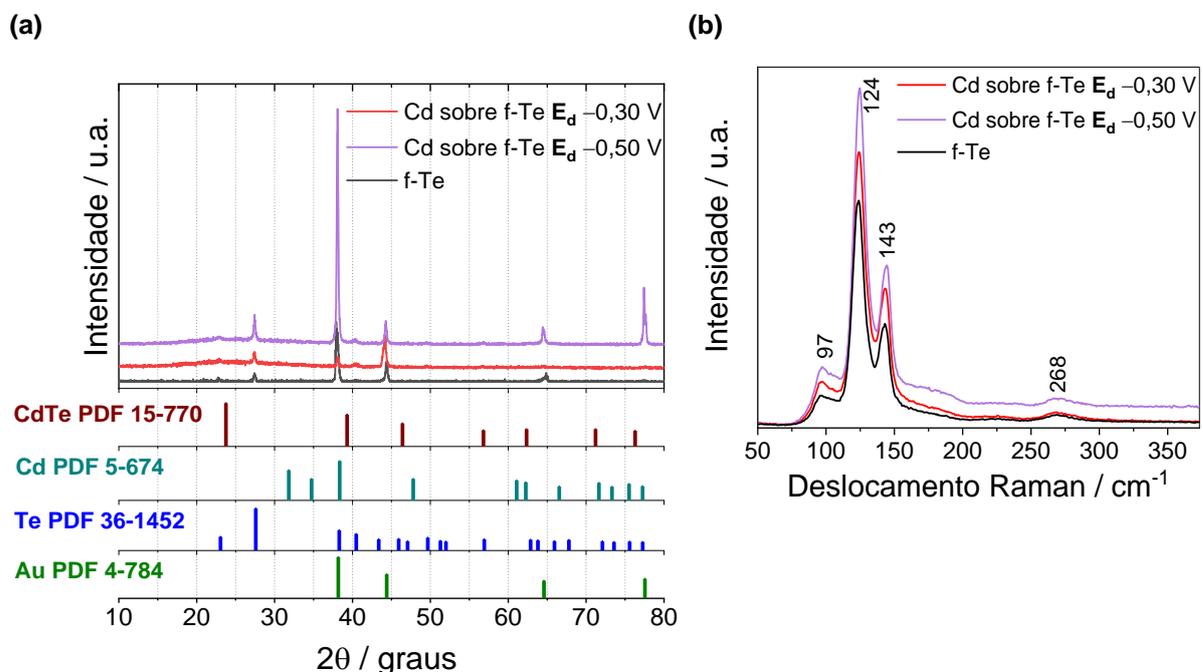
Tabela 6 - Composição atômica dos elementos presentes no f-Te após a DRS de Bi nas amostras **C1** ($t_d = 320$ s e $E_d = -0,30$ V), **C2** ($t_d = 1800$ s e $E_d = -0,30$ V) e **C3** ($t_d = 1800$ s e $E_d = -0,50$ V).

Amostra	Composição atômica (%)	
	Te 3d _{5/2}	Cd 3d _{5/2}
C1	100	não detectado
C2	99,1	0,86
C3	44,9	55,1

Os filmes modificados com Cd em ambos os potenciais também foram caracterizados utilizando DRX (Figura 32a) e espectroscopia micro-Raman (Figura 32b) visando verificar se há mudança na cristalinidade do f-Te e em sua estrutura cristalográfica, como surgimento de novas fases. Com relação a análise dos difratogramas de DRX, os f-Te modificados com Cd obtidos nos dois potenciais são cristalinos e apresentaram picos referentes a Te (ficha JCPDS 36-1452) e Au (JCPDS 4-784), não havendo presença de outras fases provenientes do precursor metálico, como observado pela comparação com as fichas de Cd (ficha JCPDS 5-674) e CdTe (ficha JCPDS 15-770). O fato de não serem observadas fases referentes à presença de Cd ou a formação de CdTe não significa que estes não estejam presentes, mas pode estar associado as características dos depósitos realizados por DRS, que por definição originam monocamadas, bidimensionais e que não formam retículos cristalinos, logo não havendo difração. Nesse caso, para a formação do telureto indicado pelas análises de XPS, principalmente no $E_d = -0,50$ V em que a taxa de deposição é maior, provavelmente a difusão de ad-átomos de Cd é rasa se comparada a espessura da camada do f-Te, pode não ser uniforme e não formar retículos cristalinos do composto CdTe. Assim não são observadas fases dessa espécie nos difratogramas de raios-X. As mesmas constatações são feitas para as

espectroscopias de micro-Raman dos f-Te modificados em ambos os potenciais, nas quais não foram encontradas diferenças entre eles e o f-Te não modificado. Como pode ser observado na Figura 32b, tanto o f-Te modificado com Cd empregando $E_d = -0,30$ V (linha vermelha) ou $E_d = -0,50$ V (linha roxa) apresentam os mesmos modos de vibração que para o f-Te puro (linha preta), sem deslocamentos, a citar o modo de vibração A_1 em 124 cm^{-1} , modos E degenerados E(1) em 97 cm^{-1} e E(2) em 143 cm^{-1} e o modo harmônico de segunda ordem de E em 268 cm^{-1} .^{110,113,114}

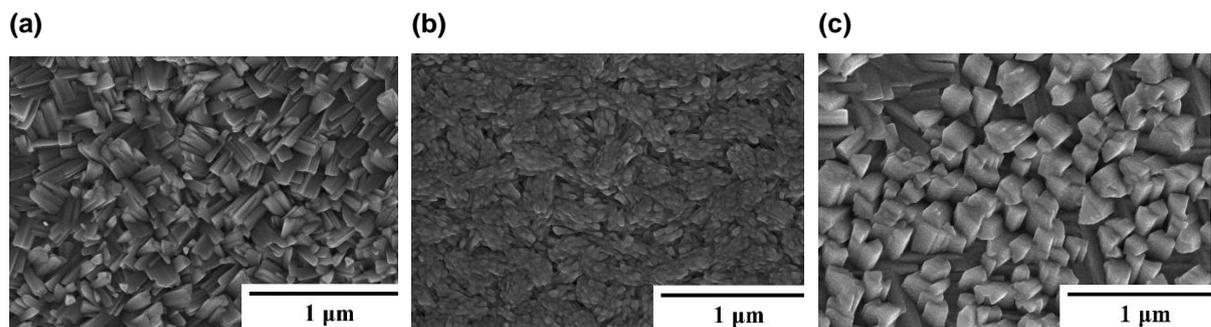
Figura 32 - (a) Difratogramas de raios-X e (b) espectros micro-Raman obtidos para o f-Te sobre Au otimizado puro (linha preta) e modificado pela DRS de Cd em meio de HNO_3 $0,10\text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$, $E_d = -0,30$ V (linha vermelha) e $-0,50$ V (linha roxa), t_d 1800 s, a 20°C .



Além dos estudos acerca da cristalinidade dos f-Te modificados pela DRS de Cd também foi avaliado por MEV se houve mudanças na morfologia do filme após a deposição do metal nos E_d estudados ($-0,30$ V e $-0,50$ V), em que as imagens obtidas são mostradas na Figura 33. Enquanto o f-Te puro apresenta em sua morfologia estruturas de nanobastões, ao depositar Cd por DRS em sua superfície, algumas alterações são observadas. Empregando o $E_d = -0,30$ V na DRS de Cd, o filme torna-se compacto e não se observam nanobastões. Já usando o $E_d = -0,50$ V para deposição do metal, há a presença dessas estruturas aparentemente mais definidas, provavelmente pela formação de CdTe superficial ou a formação de gás H_2Te que leva ao desprendimento de Te fracamente adsorvido a superfície. Com relação a essa

mudança da morfologia pela deposição de Cd por DRS, comumente não se esperaria que ela se alterasse dessa maneira, visto que por definição em DRS se deposita pouca quantidade de material (limitada a uma monocamada, a nível atômico). Entretanto, como já apontado na discussão anterior com resultados de outras técnicas, a DRS de Cd sobre f-Te se apresenta mais complexa, uma vez que ao se difundir para o f-Te, novos sítios ativos são disponibilizados e mais Cd pode ser depositado para se difundir. Esse mecanismo deve causar uma reconstrução da superfície do substrato à medida que o E_d é mantido. Além disso, outras reações podem estar ocorrendo em conjunto com a DRS, tais como a formação de H_2Te e $CdTe$, alterando assim a superfície do filme.

Figura 33 - Imagens de MEV para (a) f-Te sobre Au otimizado puro e modificado pela DRS de Cd em (b) $E_d = -0,30$ V ou (c) $E_d = -0,50$ V. Deposição por 1800 s em meio de HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $Cd(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , a 20 °C.

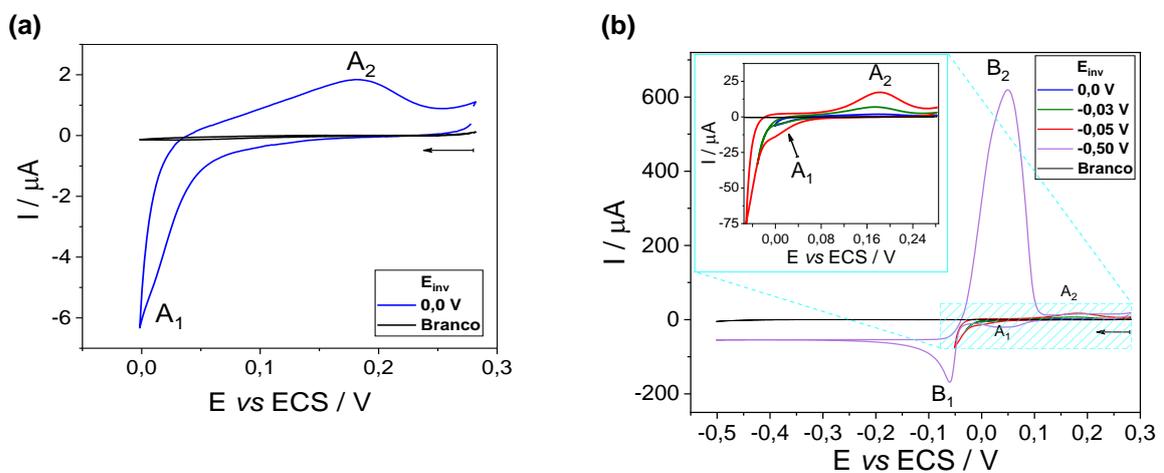


5.1.2 Estudo da deposição de Bi sobre f-Te

Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de Te em solução contendo Bi^{3+} (em azul), os quais exibem diferenças consideráveis quando comparados com os voltamogramas cíclicos do filme de Te em HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} (em preto). Para o f-Te em ácido nítrico não são observados processos faradaicos na faixa de potencial estudada. No entanto, quando este está em soluções contendo Bi^{3+} , nota-se o aparecimento dos pares redox A_1 e A_2 (Figura 34a) e, B_1 e B_2 quando a varredura é realizada no sentido de potenciais mais negativos que $0,00$ V (Figura 34b). Ambos os processos de redução estão em potenciais mais positivos que o calculado anteriormente para o potencial de equilíbrio do Bi^{3+}/Bi^0 ($E_{Nernst} = -0,087$ V). No entanto, as correntes observadas para os processos B_1 e B_2 são muito mais intensas do que as dos processos A_1 e A_2 , o que pode indicar a

ocorrência de deposição nernstiniana em B1 e DRS em A1, sendo as dissoluções observadas em B2 e A2, respectivamente. Tanto para o substrato de Au, quanto o filme de Te, a DM do Bi ocorre em potenciais mais positivos do que o previsto. Quando comparada ao comportamento eletroquímico sobre o substrato de Au, constata-se que a DRS do Bi sobre o f-Te não apresenta múltiplos processos de redução e oxidação definidos.

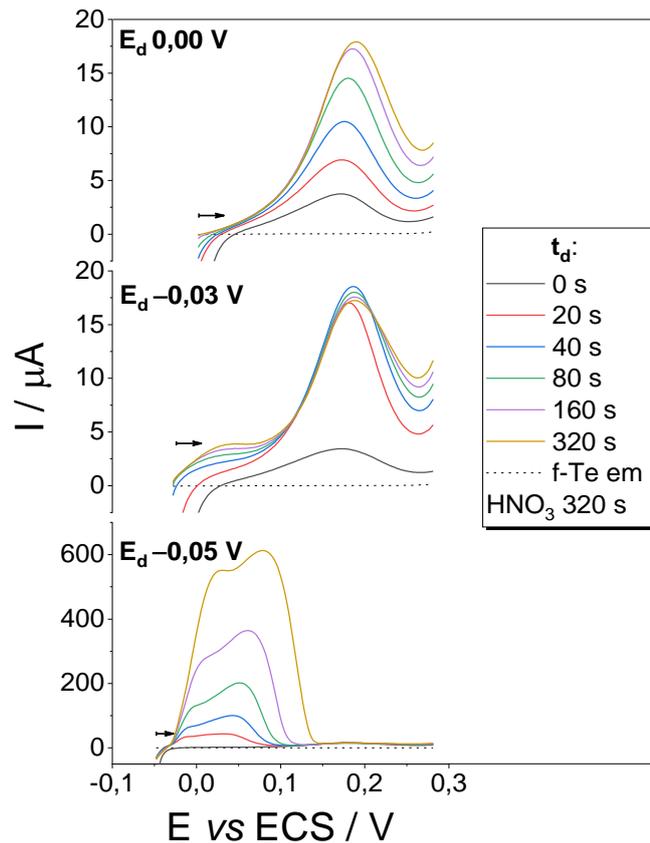
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes E_{inv} . A seta (\leftarrow) indica o início e sentido da varredura de potenciais.



É possível observar também que ocorre o deslocamento do E_{pr} de A_1 à medida que potenciais onde ocorre a DM são aplicados, além do aumento da carga de oxidação do processo em A_2 . Pensando nisso, realizou-se o estudo de redissolução nesses potenciais, para avaliar se uma possível difusão do bismuto para o interior do filme estaria relacionada a isso. Esse estudo também auxilia a identificar em qual potencial ocorre somente a DRS de Bi. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 35. Em $E_d = 0,00 \text{ V}$ ainda não há estabilização das cargas associadas aos processos com o tempo, pois nesse potencial provavelmente ainda não foi atingido o recobrimento máximo de uma monocamada. Acredita-se que o recobrimento máximo da monocamada é atingido com $E_d = -0,03 \text{ V}$, pois não se observam variações no processo de dissolução ao longo do estudo. Logo, como há estabilização da carga com o t_d nesse E_d , isso indicaria que não ocorre difusão dos ad-átomos para o interior do filme. Entretanto, estudos anteriores usando a MECQ do bismuto em filmes de Se evidenciaram que ocorre uma pequena difusão de seus ad-átomos e que a dopagem

do filme por DRS ocorre superficialmente.²¹ Dessa forma, para compreender melhor esse fenômeno também se utilizou essa ferramenta a fim de investigar a deposição dos ad-átomos de Bi sobre o filme de Te.

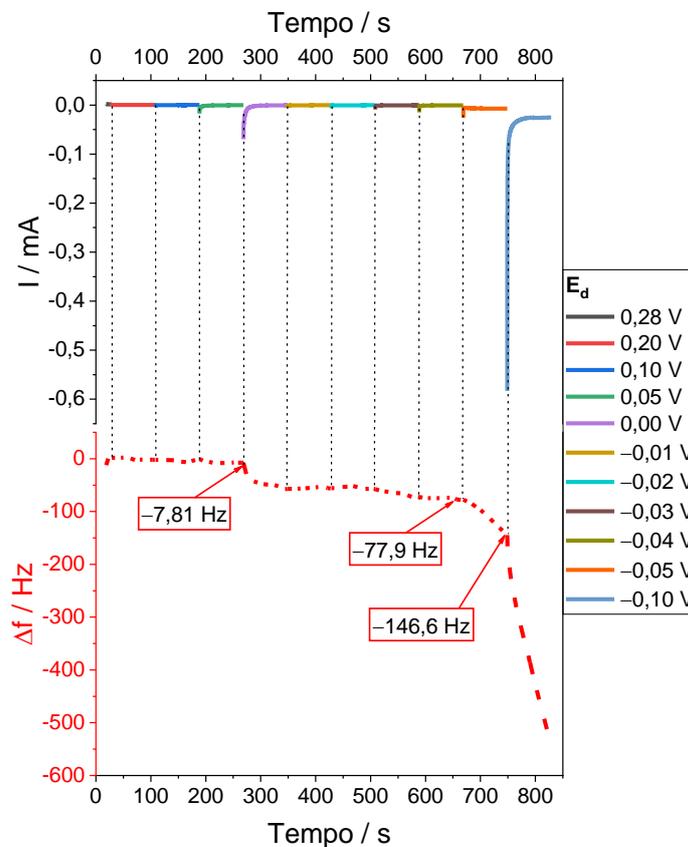
Figura 35 - Voltamogramas lineares a 5 mV s^{-1} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ da dissolução de Bi sobre f-Te após polarização por diferentes t_d em E_d 0,00 V, $-0,03 \text{ V}$ e $-0,05 \text{ V}$. As setas indicam o sentido da varredura.



Inicialmente, realizou-se um experimento polarizando por 80 s o f-Te em solução contendo precursor de Bi^{3+} em diferentes E_d a fim de observar a Δf . O cronoamperofrequenciograma obtido pode ser visto na Figura 36. Comparando os potenciais empregados com aqueles no voltamograma da Figura 34 e aos E_d do estudo de redissolução da Figura 35, sabe-se que a deposição de Bi se inicia em $+0,15 \text{ V}$ e que até $-0,03 \text{ V}$ ocorre a DRS. Observando o cronoamperofrequenciograma é possível notar o início da deposição de Bi em $0,00 \text{ V}$ com uma diminuição expressiva da Δf seguida de sua relativa estabilização até $E_d = -0,04 \text{ V}$, onde se tem $\Delta f = -77,9 \text{ Hz}$. Já em $-0,05 \text{ V}$, há um novo aumento da quantidade de Bi depositado evidenciado pela diminuição brusca da Δf , sem indícios de estabilização da mesma no intervalo de tempo estudado e mantendo uma taxa média de deposição de $-0,87 \text{ Hz s}^{-1}$. Esse

comportamento é tipicamente atribuído a deposição nernstiniana de Bi e corrobora os estudos voltafrequenciométricos e de redissolução realizados anteriormente que definiram esses potenciais como DM. Em $E_d = -0,10$ V observa-se a continuação da deposição maciça do metal, porém com taxa de deposição mais acentuada ($-4,37$ Hz s^{-1}).

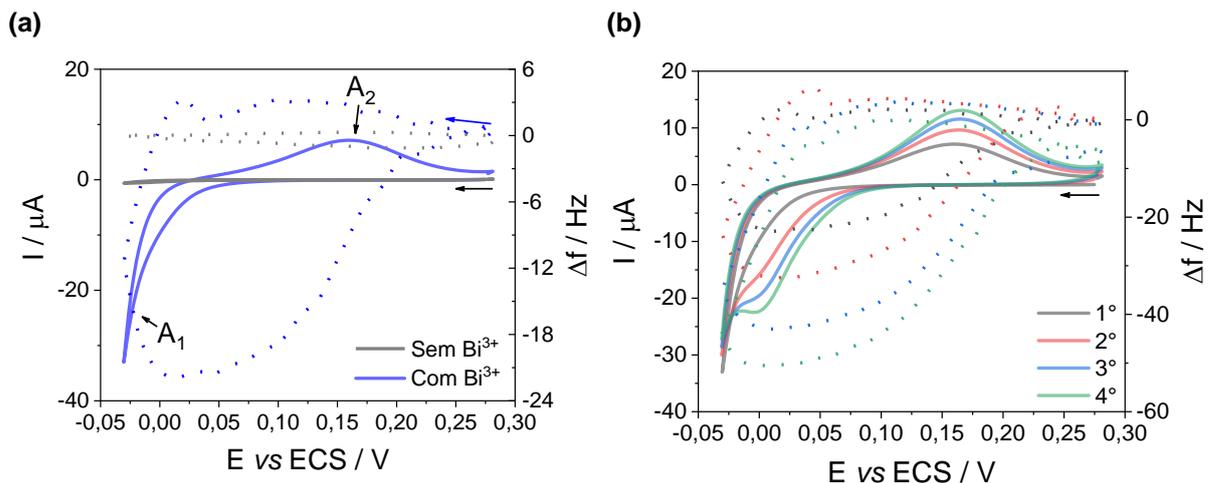
Figura 36 - Cronoamperofrequenciograma com Δf para a deposição de Bi sobre f-Te em HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $Bi(NO_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . As linhas pretas verticais indicam cada salto de E_d vs ECS; em $E_d = 0,28$ V o t_d aplicado foi de 10 s, para os demais E_d usou-se 80 s.



Para complementar os estudos realizados até aqui foram realizadas voltafrequenciometrias cíclicas, conforme mostrado na Figura 37. O E_{inv} foi limitado até o potencial de $-0,03$ V, garantindo uma faixa de potenciais dentro do limite da DRS de Bi sobre f-Te. No estudo foram feitos quatro ciclos de varredura, sendo que na Figura 37a encontram-se apenas o ciclo do f-Te em eletrólito suporte HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} (linha cinza) e o primeiro ciclo de varredura da solução contendo Bi^{3+} (linha azul); enquanto na Figura 37b são mostrados todos os ciclos de varredura na solução com

precursor. Na Figura 37a, observa-se que o voltafrequenciograma cíclico de f-Te em eletrólito suporte não apresenta processos faradaicos ao longo da varredura, os quais possuem $\Delta f \approx -0,9$ Hz. Quando há precursor de Bi em solução, os processos de oxirredução A_1 e A_2 ocorrem, associados ao ganho de massa e perda, respectivamente. Em A_1 , a Δf se torna negativa a partir de 0,0 V, atingindo o máximo de ganho de massa de $\approx -22,0$ Hz ao retornar para esse potencial. Após isso, o f-Te começa a perder massa lentamente e então em $\approx 0,10$ V observa-se um aumento da taxa de perda de massa coincidente com o processo A_2 atribuído à dissolução do Bi depositado anteriormente em A_1 . Ao final da varredura cíclica a Δf retorna ao valor de frequência inicial. Esse retorno de frequência indica que tudo o que está sendo depositado se dissolve posteriormente. Com o aumento dos ciclos, como mostrado na Figura 37b, nota-se que o processo com $E_{pr} \approx 0,00$ V fica mais definido e a Δf se torna mais negativa nas regiões onde ocorrem os processos faradaicos, além de A_2 apresentar aumento de corrente anódica. Observa-se também que no 3º ciclo a Δf inicial não é igual a final.

Figura 37 - Voltafrequenciogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} , com $E_{inv} = -0,03 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para o f-Te em (a) (—) HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e a (—) 1ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; em (b) (—) a 1ª, (—) 2ª, (—) 3ª e (—) 4ª varredura em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As linhas sólidas estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas a Δf nas respectivas condições. As setas indicam o início da varredura (\leftarrow).



Com base no comportamento voltafrequenciométrico observado para a deposição e dissolução de Bi sobre o f-Te pode-se elaborar algumas hipóteses: (i) nos dois primeiros ciclos não há difusão de Bi, pois $\Delta f_{inicial} = \Delta f_{final}$, ou (ii) nas duas varreduras iniciais, o Bi se difunde, mas uma vez que a velocidade de varredura

empregada no experimento é lenta (5 mV s^{-1}), o tempo favorece a dissolução de tudo o que se difundiu anteriormente e (iii) ao longo desses ciclos, assim como para o Cd, acontece a ativação da superfície de Te após a redução de TeO_2 superficial, que expõe novos sítios de Te elementar e que posteriormente são recobertos por íons Bi^{3+} . No entanto, apenas com base nesses resultados não se pode concluir como ocorre o mecanismo de deposição desse metal sobre o f-Te.

Com o objetivo de melhor investigar a DRS de Bi sobre o semicondutor também foram realizados os estudos de redissolução concomitantes aos microgravimétricos, conforme mostrado na Figura 38 com os resultados sumarizados na Tabela 7. De acordo com a Figura 38, nota-se que em $E_d = -0,03 \text{ V}$ observa-se uma estabilização da Δf somente após 50 s do início da DRS de Bi, o que fica mais claro para $t_d > 80 \text{ s}$. Já a Δf final, isto é, após a varredura de dissolução, se mostra negativa para todos os t_d , o que pode vir a indicar a ocorrência de difusão de ad-átomos de Bi. Entretanto, na Tabela 7 nota-se que a diferença entre as cargas de deposição e dissolução é pequena, em contraste com o que foi observado para a DRS de Cd sobre f-Te, onde se verificou cargas de deposição 5 vezes maiores que as de dissolução. Entretanto, ainda assim as $\Delta f_{\text{dissolução}}$ desse metal se mantém negativas ao fim da varredura, indicando que o Bi permanece depositado, atingindo valores de $\Delta f_{\text{dissolução}} = -41, \text{ Hz}$ para $t_d = 320 \text{ s}$. Apenas em $t_d = 0 \text{ s}$, a Δf atinge um patamar de dissolução constante de $-5,10 \text{ Hz}$. Nos demais, esse platô não é atingido.

Figura 38 - À esquerda estão os cronoamperofrequenciogramas em $E_d = -0,03$ V com alteração de t_d (em cada linha) e à direita os voltafrequenciogramas de varredura linear obtidos a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . As linhas sólidas (—) estão relacionadas Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf . Em cada t_d foi utilizado uma replicata de f-Te otimizado e a voltafrequenciometria foi consecutiva à cronoamperofrequenciometria.

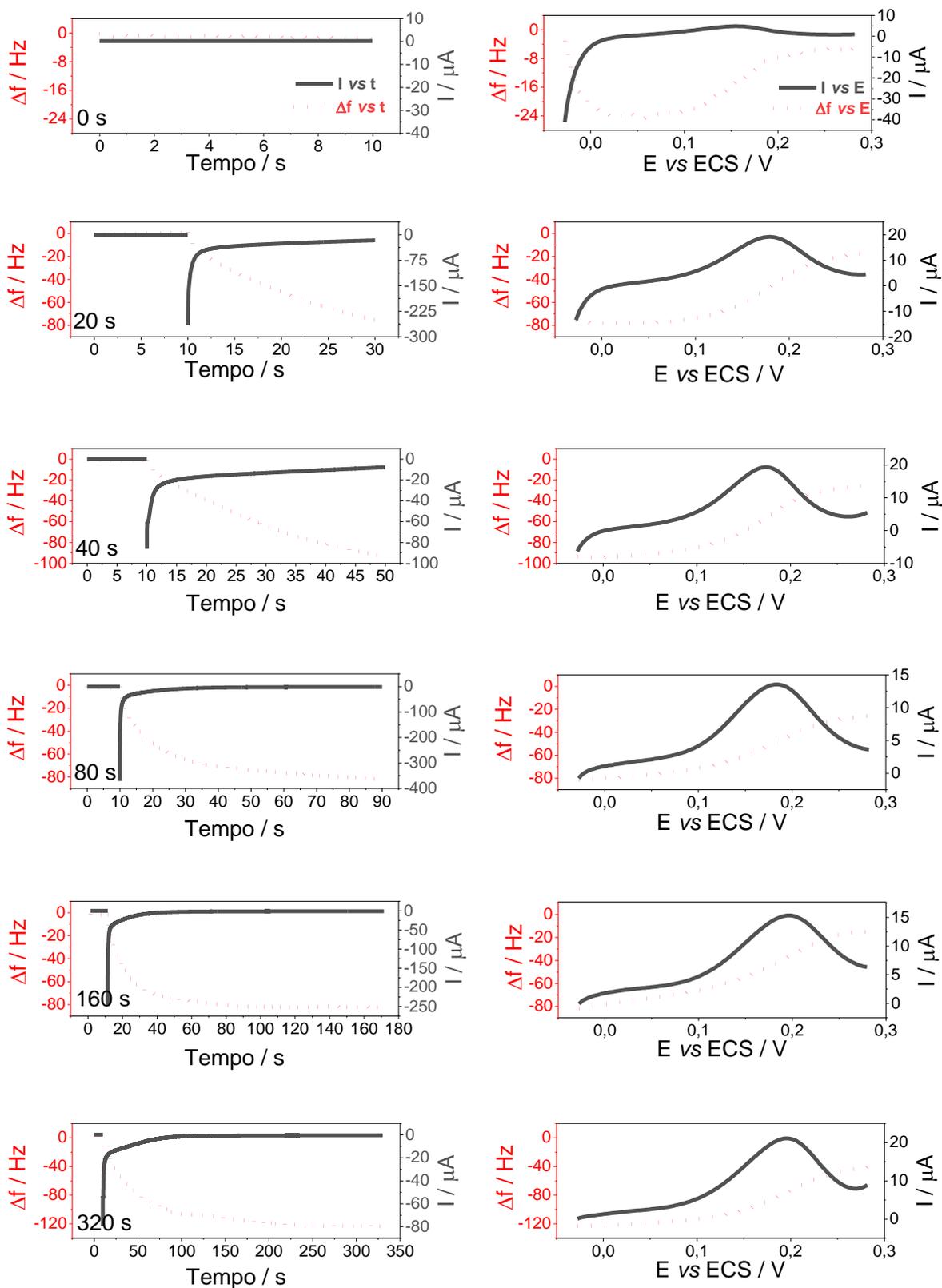
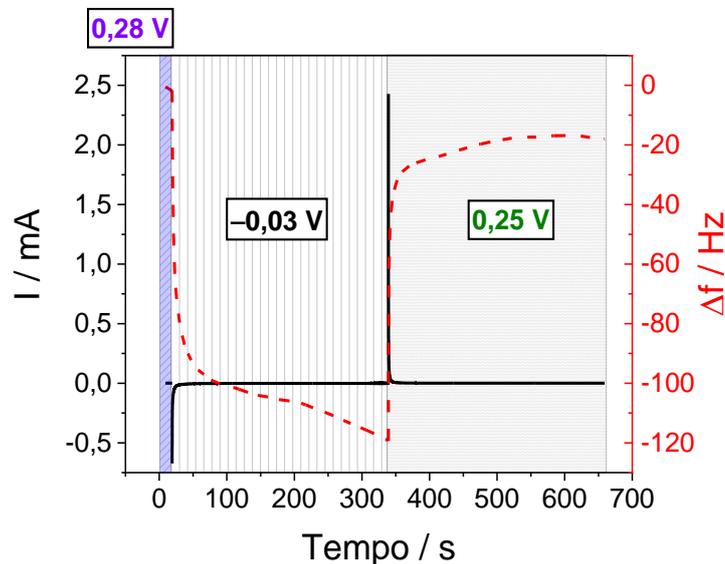


Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir da análise do estudo de redissolução com cronoamperofrequenciometrias e voltagfrequenciometrias de varredura linear mostradas na Figura 38.

Tempo (s)	Carga de deposição (C)	$\Delta f_{\text{deposição}}$ (Hz)	Carga de dissolução (C)	$\Delta f_{\text{dissolução}}$ (Hz)
0	não medido	-1,53	5,68E-5	-5,10
20	-6,16E-4	-75,5	4,59E-4	-17,3
40	-5,92E-4	-93,4	4,40E-4	-25,1
80	-6,42E-4	-81,9	3,63E-4	-25,7
160	-7,51E-4	-82,1	4,43E-4	-15,0
320	-8,40E-4	-123,7	5,47E-4	-41,0

A fim de investigar se a dissolução atinge um platô de Δf caso o tempo de dissolução fosse maior, uma vez que o f-Te permanece por mais tempo sendo polarizado na deposição de Bi na posterior dissolução do metal, planejou-se outro estudo com cronoamperofrequenciometrias com tempos de polarização iguais para ambos os processos. Assim como para o estudo com o Cd, inicialmente polarizou-se por 10 s o filme semiconductor em $E_d = 0,28$ V. Posteriormente, para a deposição do Bi em DRS, o f-Te foi polarizado por 320 s no $E_d = -0,03$ V e para dissolução em 0,25 V pelo mesmo tempo. Os resultados podem ser observados na Figura 39. Diferentemente dos estudos de redissolução empregando voltagfrequenciometria de varredura linear, o estudo com o cronoamperofrequenciograma mostra que a $\Delta f_{\text{dissolução}}$ chega em um patamar em que o Bi não se dissolve mais em que $\Delta f_{\text{dissolução}} \approx -18,0$ Hz, dessa forma indicando a ocorrência da difusão de Bi no f-Te. Todavia, a análise de XPS discutida a seguir mostra a possibilidade de outro mecanismo de deposição.

Figura 39 - Cronoamperograma de deposição e dissolução com Δf para f-Te em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a 20°C . Inicialmente, aplicou-se o potencial de $0,28 \text{ V}$ por 10 s , em que não ocorriam processos faradaicos. Após isso, para a deposição de Bi em regime de subtensão sobre o f-Te aplicou-se o $E_d = -0,03 \text{ V}$ por 320 s . Posteriormente, foi aplicado $0,25 \text{ V}$ por 320 s para a dissolução do Bi. As linhas sólidas (—) estão relacionadas a Δi , enquanto as linhas pontilhadas (- - -) a Δf .



Realizados os estudos voltamétricos e microgravimétricos para compreender a DRS de Bi sobre o f-Te, foram também realizadas análises de XPS nos filmes modificados com esse metal a fim de avaliar a influência do t_d na modificação do f-Te com ad-átomos de Bi na composição, bem como os estados de oxidação dos componentes e a concentração nominal. Nessas análises foram feitas comparações da variação de t_d de 320 s (**B1**) para 1800 s (**B2**) no $E_d = -0,03 \text{ V}$, definido anteriormente como DRS de Bi. Os espectros de varredura amplas (*surveys*) obtidos para os filmes modificados nas duas condições são mostrados na Figura 40a, os quais contém as regiões dos elementos presentes. A partir dos dados obtidos pelo *survey* podem ser realizadas correlações com os espectros em alta resolução na região de Bi 4f e Te 3d, apresentados na Figura 40b e Figura 40c, respectivamente. É possível observar que para ambos os filmes modificados, os espectros de XPS na região de Bi 4f apresentam dois picos em $159,2$ e $164,5 \text{ eV}$, respectivamente, atribuídos as componentes Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$ de óxidos de Bi.¹²⁸ Não se sabe, no entanto, se a formação dessa substância ocorre durante a polarização do eletrodo de trabalho ou depois de despolarizado. Os dados obtidos pelo XPS relativos à porcentagem atômica dos elementos presentes no filme não possibilitaram, no entanto, a contabilização do O correspondente a parcela dos óxidos de Bi, pois a dimensão das amostras eram diminutas, tais quais para aquelas contendo Cd e a fita utilizada para fixá-las no porta-

amostra ficou exposta durante a análise. Dessa forma, a quantidade relativa de O e C se mostram elevadas e não possibilitou a estimativa da quantidade de O referente à formação de óxidos de Bi e TeO₂. Sendo assim, contabilizou-se apenas a quantidade de Bi e Te presente na amostra, sumarizada na Tabela 8.

Enquanto isso, o espectro de XPS em alta resolução na região do Te 3d mostra a presença de dois picos em 576,1 e 586,6 eV, atribuídos a espécies de TeO₂ e dois picos em 572,9 e 583,4 eV, associados a Te⁰.¹²⁹ Para a amostra **B2** é observado um maior caráter metálico do filme de Te, já que a razão entre os picos TeO₂/Te⁰ é menor para essa amostra, o que sugere que o Bi depositado protegeu a superfície do semicondutor da oxidação pelo contato com oxigênio atmosférico. A análise de ambos os espectros não sugeriu a formação de liga Bi₂Te₃, pois não foram observados picos associados a ela, tais como Bi 4f_{7/2} e Bi 4f_{5/2} em 157,2 e 162,5 eV, respectivamente.^{130,131} Já a respeito da composição atômica de Bi, mesmo com o t_d maior, os valores de **B1** e **B2** foram semelhantes, o que mostra que o E_d usado é DRS. Isso pode ser afirmado, pois se o Bi fosse depositado em E_d na região de DM poderia depositar sobre si mesmo, o que conseqüentemente aumentaria drasticamente a sua porcentagem atômica. Além disso, esse comportamento também fornece evidências de que a difusão dos ad-átomos é muito pequena. Logo, a deposição da DRS do Bi causa a saturação da superfície do f-Te com ad-átomos do metal e devido a ineficiência da difusão sólida de Bi para o interior do filme semicondutor não há aumento significativo da porcentagem de Bi na superfície do f-Te em função do t_d.

Figura 40 - Espectros de XPS dos filmes obtidos nas condições **B1** (linha preta, $t_d = 320$ s e $E_d = -0,03$ V) e **B2** (linha vermelha, $t_d = 1800$ s e $E_d = -0,03$ V) (a) com varreduras amplas e composição atômica, (b) com varredura da região elementar individual Bi 4f ou (c) Te 3d.

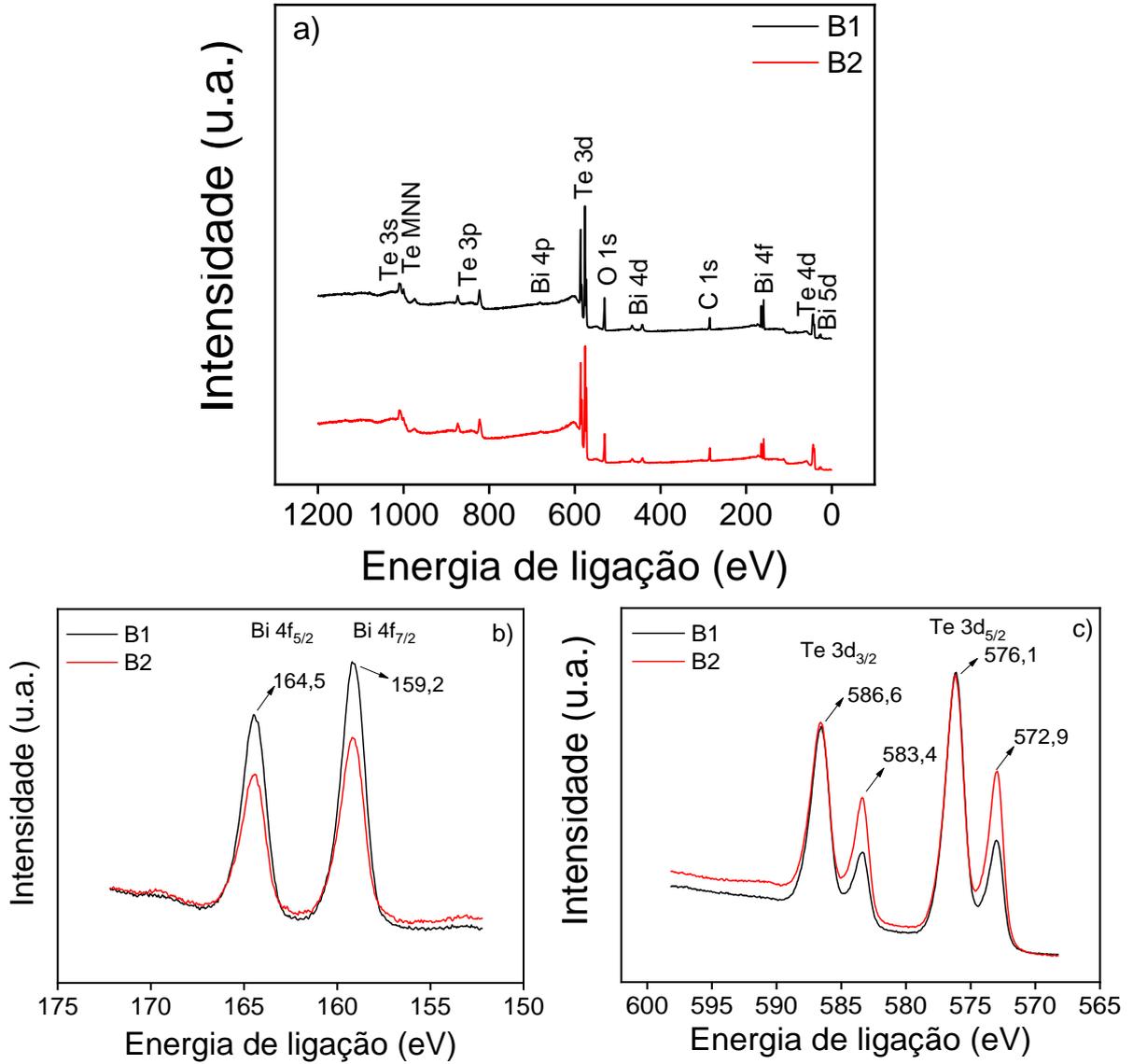


Tabela 8 - Composição atômica dos elementos presentes no f-Te após a DRS de Bi nas amostras **B1** ($t_d = 320$ s e $E_d = -0,03$ V) e **B2** ($t_d = 1800$ s e $E_d = -0,03$ V).

Amostra	Composição atômica (%)	
	Te 3d _{5/2}	Bi 4f
B1	81,51	18,49
B2	87,65	12,35

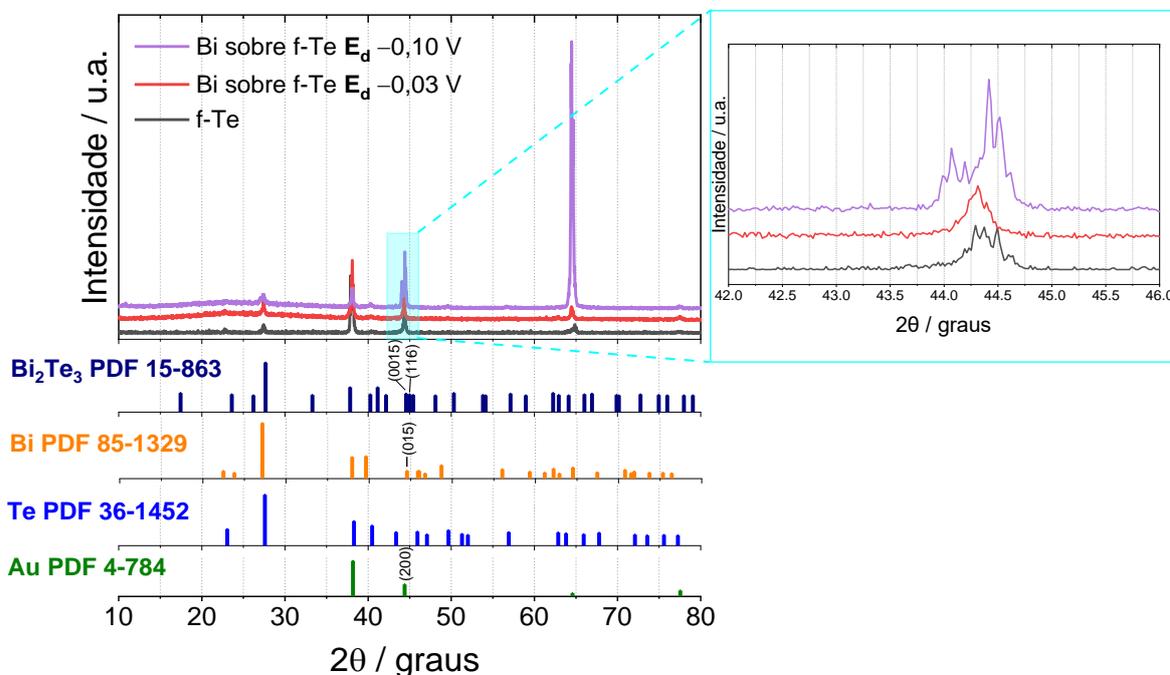
De acordo com o discutido para a deposição do Bi em regime de subtensão sobre f-Te, parece que o mecanismo de deposição pode passar pela formação de óxidos de bismuto, além da DRS desse metal. Isso explicaria a observação de Δf

negativas para todos os t_d ao final da voltafrequenciometria de redissolução da DRS de Bi mostrados na Figura 38 e na Tabela 7. No entanto, ainda não está claro o momento em que esses óxidos de bismuto são formados, se durante a DRS do metal ou a dissolução. Embora os resultados de XPS indiquem a sua formação durante a DRS do metal, eles podem ter sido formados pela exposição da amostra à atmosfera ambiente. Por outro lado, os voltafrequenciogramas de redissolução não são capazes de diferenciar a formação desses óxidos durante a DRS ou redissolução de Bi. Estudos mais detalhados e em atmosfera controlada são necessários para responder satisfatoriamente essa questão.

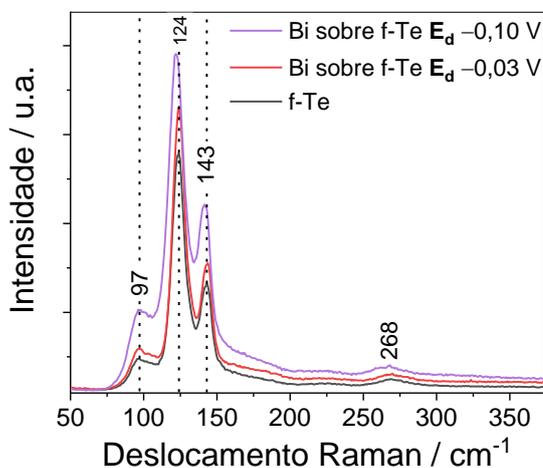
Após a realização das análises de XPS, os filmes modificados com Bi pela sua DRS ou DM foram caracterizados utilizando DRX (Figura 41a) e espectroscopia micro-Raman (Figura 41b) visando verificar se há surgimento de novas fases e alterações na estrutura cristalina do f-Te. A análise dos difratogramas de DRX do f-Te modificados com Bi por DRS mostra que esse se mantém cristalino e apresenta apenas picos referentes a Te (ficha JCPDS 36-1452) e Au (JCPDS 4-784), não sendo identificadas outras fases provenientes do precursor dopante a partir da comparação com as fichas de Bi (ficha JCPDS 85-1329) e Bi_2Te_3 (ficha JCPDS 15-863), assim como para o depósito de Cd por DRS sobre f-Te. Conforme discutido anteriormente, isso não significa que Bi não esteja depositado sobre o f-Te, mas associa-se as características dos depósitos realizados por DRS, que não possibilitam a difração. Contrário a isso, para a DM de Bi sobre f-Te em $E_d = -0,10$ V observa-se dois picos em $\approx 44,08^\circ$ e $44,41^\circ$, que devido à proximidade dos picos não se pode atribuir ao pico (015) do Bi metálico (conforme ficha Bi JCPDS 85-1329) ou aos picos (0015) e (116) do Bi_2Te_3 (ficha JCPDS 15-863). Com relação as espectroscopias de micro-Raman dos f-Te modificados por DRS (linha vermelha) ou DM (linha roxa), não foram encontradas diferenças entre eles e o f-Te não modificado, como pode ser observado na Figura 41b. Ambos apresentaram os mesmos modos de vibração que para o f-Te puro (linha preta), sem deslocamentos, como o modo A_1 (124 cm^{-1}), os modos E degenerados E(1) (97 cm^{-1}) e E(2) (143 cm^{-1}) e o modo harmônico de segunda ordem de E (268 cm^{-1}).^{110,113,114}

Figura 41 - (a) Difratogramas de raios-X e (b) espectros micro-Raman obtidos para o f-Te sobre Au puro nas condições otimizadas (linha preta) e modificado com Bi a 20 °C por meio de sua DRS $E_d = -0,03$ V (linha vermelha) ou pela DM com $E_d = -0,10$ V (linha roxa), t_d 1800 s, em meio de HNO_3 $0,10$ mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

(a)



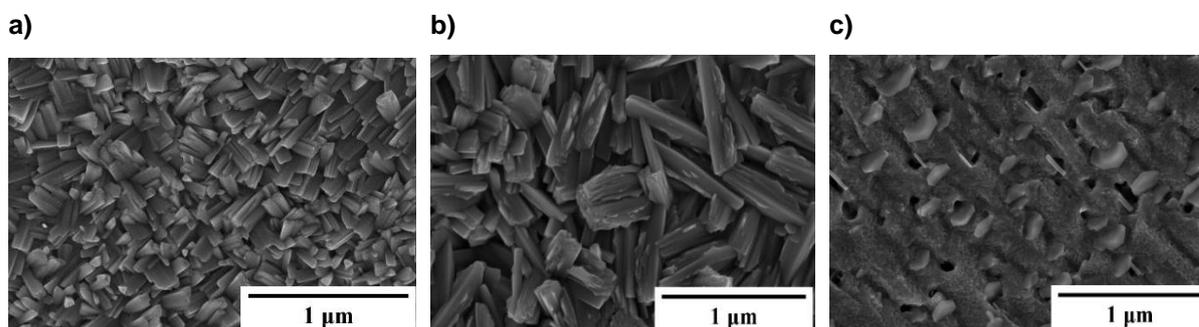
(b)



Além desses estudos, também foi avaliado por MEV se houve mudanças na morfologia do f-Te após a DRS e a DM de Bi nos E_d estudados ($-0,03$ V e $-0,10$ V). Como pode ser visualizado na Figura 42, o filme modificado por DRS no $E_d = -0,03$ V apresenta estruturas de nanobastões, assim como para o f-Te puro. No entanto, as estruturas obtidas com a modificação aparentam ser maiores, mudança a qual não se sabe estar atrelada à presença de Bi no meio ou a outro fator. Por se tratar de uma DRS e, portanto, limitando a deposição à uma monocamada, não se esperava essa

modificação na morfologia para $E_d = -0,03$ V. Já a morfologia do f-Te modificado pela DM do metal em $E_d = -0,10$ V se alterou completamente, em que não se observam mais a presença de nanobastões, mas sim um filme compacto com nanoporos distribuídos ao longo da superfície. Essa mudança está associada a maior taxa de Bi depositado em condições nernstianas, que deve preencher os espaços entre os nanobastões de Te. Além disso, é possível que esse depósito esteja associado aos picos $\approx 44,08^\circ$ e $44,41^\circ$ no difratograma obtido para o f-Te modificado por DM.

Figura 42 - Imagens de MEV para os f-Te (a) sobre Au a 20 °C puro e modificado com Bi em (b) $E_d = -0,03$ V (DRS) e (c) $-0,10$ V (DM) por 1800 s em meio de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



5.2 Comparações entre as deposições de Cd e Bi sobre f-Te

Algumas comparações podem ser realizadas entre as deposições dos metais, Cd e Bi, sobre o f-Te a fim de investigar suas diferenças a partir dos resultados obtidos ao longo desse trabalho. A começar pelos potenciais de DRS, se observa que o Bi apresenta como limite da DRS o potencial de $-0,03$ V, sendo este mais positivo que a DRS observada para Cd em $-0,30$ V considerando que nesse potencial ocorre apenas a adsorção de ad-átomos. Em ambos os casos se acredita que não há difusão significativa dos ad-átomos para o interior do f-Te. Entretanto, para a DRS de Cd com $E_d = -0,50$ V ocorre uma expressiva difusão do metal para o interior do filme com formação de CdTe, como demonstrado pelos dados voltafrequenciométricos e de XPS. A respeito da DM, a do Bi ocorre ≈ 37 mV mais positiva do que o esperado em $\approx -0,05$ V ($E_{\text{Nernst teóric}} = -0,087$ V) logo após o limite da DRS observado experimentalmente. Já nos estudos com o Cd não foi possível observar a DM, pois o potencial extrapola o limite de estabilidade do f-Te, levando a dissolução do f-Te pelo desprendimento

mecânico após a formação de $\text{H}_2\text{Te}_{(g)}$. Tais diferenças de potenciais citadas estão elencadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Potenciais de deposição calculados e observados para Cd e Bi sobre o f-Te.

Espécie	E_{Nernst} (V)	$E_{\text{DM-obs}}$ (V)	$E_{\text{DRS-obs}}$ (V)
Cd	-0,70	Extrapolado o limite de estabilidade do f-Te	-0,30 (sem difusão de ad-átomos) -0,50 (com difusão de ad-átomos)
Bi	-0,087	-0,05	-0,03 (sem difusão de ad-átomos)

Também é possível traçar comparativos acerca da difusão dos metais para o interior do f-Te, conforme a Tabela 10. Como as velocidades de varredura usadas para dissolver os metais estudados são diferentes nos estudos de redissolução de voltafrequenciometria linear, para estimar qual apresenta maior difusão utilizaram-se os estudos de redissolução que empregaram cronoamperofrequenciometria com tempos iguais. Sendo assim, comparando a $\Delta f_{\text{deposição}}$ obtida no $E_d = -0,03$ V atribuído à DRS de Bi ($\Delta f = -119,1$ Hz) com aquela obtida no $E_d = -0,30$ V na DRS de Cd ($\Delta f = -33,7$ Hz) nota-se que a quantidade de ad-átomos de Bi depositada deve ser maior que a de ad-átomos de Cd, mesmo considerando as diferenças entre massas molares desses metais – Cd ($112,41 \text{ g mol}^{-1}$) e Bi ($208,98 \text{ g mol}^{-1}$)^{25,26}. Por causa das limitações na conversão da Δf para a Δm tais como a ausência de informações a respeito do coeficiente de sensibilidade (C_f) do CQ-Au recoberto por Te, da A_{ea} do f-Te e da adsorção simultânea ou não de moléculas do eletrólito ou formação de óxidos só é possível estabelecer considerações qualitativas acerca dos dados cronoamperofrequenciométricos. Contudo, os valores mais negativos de Δf (maior massa depositada) para a DRS de Bi se comparado a DRS de Cd em $-0,30$ V são condizentes com a %at relativa observada com XPS para a DRS desses metais nesses E_d , onde se observou uma quantidade de 0,86 e 12,4% para Cd e Bi, respectivamente, com $t_d = 1800$ s. Nessas condições de deposição, para ambos os metais, acredita-se que há deposição somente da DRS com saturação da superfície do f-Te com ad-átomos, sem a ocorrência de difusão significativa desses ad-átomos para o interior do filme. Com relação a $\Delta f_{\text{deposição}}$ no $E_d = -0,50$ V para a DRS de Cd, observa-se uma $\Delta f = -350,9$ Hz e %at relativa de 55,1%, valores significativamente maiores que aqueles observados para a DRS de Bi em $E_d = -0,03$ V. Nesse E_d ocorre a DRS de Cd e a difusão expressiva dos ad-átomos desse metal para o interior do f-

Te com a formação da fase CdTe. A ocorrência da difusão sólida de Cd em $E_d = -0,50$ V pode estar associada a maior energia aplicada ao sistema para promover a DRS do metal bem como a ocorrência de reações paralelas tais como redução do próprio f-Te com formação de H_2Te , o qual posteriormente reage quimicamente com a DRS de Cd formando CdTe. Esse mecanismo favoreceria a deposição de maior quantidade de ad-átomos de Cd, tal como observado. Portanto, embora o raio atômico do Cd (158 pm) seja menor que o do Bi (207 pm) essa diferença parece não estar relacionada com a ocorrência de difusão do primeiro.^{25,26} A mudança no mecanismo de redução com ocorrência de reações paralelas parece ser uma explicação mais plausível.

Tabela 10 - Variação da frequência durante a aplicação de diferentes E_d de DRS do Bi e Cd sobre f-Te com base em estudos de cronoamperometria de deposição e dissolução por 320 s.

Espécie	E_{DRS} (V)	$\Delta f_{deposição}$ (Hz) para $t_d = 320$ s	$\Delta f_{dissolução}$ (Hz) para $t_d = 320$ s	%at relativa pelo XPS para $t_d = 1800$ s
Cd	-0,30	-33,7	-21,9	0,86
Cd	-0,50	-350,9	-256,7	55,1
Bi	-0,03	-119,1	-18,0	12,4

Outra comparação interessante de ser realizada tange o aspecto da dissolução da DRS dos metais após a sua deposição por 320 s. Observa-se que após a dissolução em experimentos cronoamperofrequenciométricos a $\Delta f_{dissolução}$ aumenta levemente para Cd enquanto para Bi essa mudança é drástica. Para dissolução de Cd a Δf aumenta 11,8 Hz alcançando $\Delta f = -21,9$ Hz ao final de 320 s polarizado em 0,25 V. Entretanto, para a dissolução de Bi a Δf aumenta 101,1 Hz alcançando $\Delta f = -18,0$ Hz, nas mesmas condições de dissolução. Isso mostra que a DRS de Bi prontamente se dissolve, enquanto a DRS de Cd se dissolve parcialmente. Esse fenômeno está relacionado a ocorrência lenta da difusão de Cd para o interior do filme em $E_d = -0,30$ V e sua conversão para a formação de CdTe, o qual não se dissolve completamente no potencial aplicado. Isso fica mais claro ao observar a Δf da dissolução da DRS de Cd depositada em $E_d = -0,50$ V, onde observa-se um aumento de 94 Hz e uma $\Delta f_{dissolução}$ final de $-256,7$ Hz e mostra que tanto a formação de CdTe quanto a difusão de ad-átomos para o interior do f-Te são mais efetivas nesse E_d .

Ademais a respeito da análise da cristalinidade do f-Te após a sua modificação com a DRS dos metais, tanto para Cd, quanto para Bi não foram observadas novas fases associadas a compostos formados com esses metais nos difratogramas e nos espectros de micro-Raman dos filmes obtidos. Isso porque estas técnicas de análise apresentam um campo de penetração na ordem de micrometros de profundidade, não sendo eficazes para a caracterização de DRS, a qual se limita a modificação da superfície e que mesmo com difusão de ad-átomos deve modificar uma espessura de apenas nanômetros a partir da superfície exposta do substrato. Por outro lado, a morfologia do f-Te foi alterada após a deposição dos ad-átomos. Entretanto, não há evidências se a alteração dessa propriedade ocorreu devido à presença dos metais, a reações concomitantes a deposição destes ou a outros fatores, não sendo possível então tecer comparações.

6 CONCLUSÕES

Filmes de Te preparados utilizando a cronoamperometria apresentaram diferentes características com a variação do potencial de deposição, o que foi evidenciado pelas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, além da difração de raios-X e da espectroscopia micro-Raman. Enquanto em $-0,20$ V eram obtidos f-Te que apresentavam estruturas morfológicas tipo bastões, em $-0,40$ V a morfologia era dendrítica. Dentre as condições estudadas, o f-Te que apresentou a melhor aderência, homogeneidade, recobrimento e cristalinidade foi obtido em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + TeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de deposição de $-0,20$ V sobre o substrato de Au, a 20 °C, por 1800 s. A espessura média determinada para esse filme foi de 198 ± 16 nm. No estudo de reprodutibilidade, o f-Te apresentou densidade de carga de $0,135 \pm 0,014 \text{ C cm}^{-2}$, a qual foi usada para padronização. Com as condições otimizadas, utilizou-se esse filme para realizar os estudos com os dopantes Cd e Bi, dentro da faixa de estabilidade definida do f-Te ($-0,50$ V a $0,28$ V), prevenindo assim a dissolução do filme por redução com formação de $\text{H}_2\text{Te}_{(g)}$ ou por oxidação com dissolução devido à formação de $\text{HTeO}_2^+(\text{aq})$.

Comparando o emprego desses dopantes sobre o filme de Te otimizado, a partir dos resultados microgravimétricos e de porcentagem atômica via XPS obtidos para ambos os metais, se observou que a quantidade de Bi depositada no $E_d = -0,03$ V atribuído a sua DRS ($\Delta f_{\text{deposição}} = -119,1$ Hz e $12,4\%$) foi maior que aquela obtida para o Cd depositado no $E_d = -0,30$ V ($\Delta f_{\text{deposição}} = -33,7$ Hz e $0,86\%$), no entanto menor que a quantidade depositada desse mesmo metal no $E_d = -0,50$ V ($\Delta f_{\text{deposição}} = -350,9$ Hz e $55,1\%$). Aos filmes obtidos nas condições que empregaram menor sobrepotencial (Bi em $E_d = -0,03$ V e Cd em $E_d = -0,30$ V), acredita-se que houve somente DRS com saturação da superfície do f-Te com ad-átomos, sem a ocorrência de difusão significativa desses ad-átomos para o interior do filme. Já para o Cd depositado em $-0,50$ V além da DRS de Cd, houve a difusão expressiva dos ad-átomos e a formação da fase CdTe, confirmada pela análise da energia de ligação dos picos nos espectros de XPS de ambos E_d , bem como pelos deslocamentos observados na região de Te 3d. A análise dos espectros da DRS de Bi também proveram informações a respeito da formação de óxidos de Bi, confirmada pelos picos na região de Bi 4f, sendo $159,2$ e $164,5$ eV atribuídos, respectivamente, as

componentes Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$ dessa espécie; não sendo observada, no entanto, a formação de Bi_2Te_3 . O comportamento distinto na deposição desses metais não pareceu estar associado a diferença de raio atômico e massa molar dos dopantes, mas a mudança no mecanismo de redução com ocorrência de reações paralelas pareceu ser uma explicação mais plausível. Ao realizar a dissolução da DRS desses dopantes, observou-se que a DRS de Bi se dissolve prontamente (Δf aumenta 101,1 Hz alcançando $\Delta f = -18,0$ Hz ao fim de 320 s), enquanto a DRS de Cd se dissolve parcialmente (Δf aumenta 11,8 Hz alcançando $\Delta f = -21,9$ Hz ao fim de 320 s). Isso foi associado a lenta a difusão de Cd para o interior do filme em $E_d = -0,30$ V e sua conversão para a formação de CdTe, o qual não se dissolve completamente no potencial aplicado. Da mesma forma ocorreu para o $E_d = -0,50$ V (Δf aumenta 94 Hz alcançando $\Delta f = -256,7$ Hz ao fim de 320 s), no qual tanto a formação de CdTe quanto a difusão de ad-átomos para o interior do f-Te foram mais efetivas. Para ambos os filmes obtidos nas condições de DRS dos dopantes não foram observadas modificações na cristalinidade, nem formação de novas fases, o que foi associado a limitações das técnicas empregadas. Alterações na morfologia do f-Te após a DRS dos metais foram observadas, o que, no entanto, não se sabe estar associado à presença dos metais, a reações concomitantes a deposição destes ou a outros fatores.

A partir desses resultados, observa-se que a DRS se limita a alteração superficial de filmes semicondutores, uma vez que ad-átomos devem modificar espessuras de apenas nanômetros a partir da superfície exposta do substrato. Além disso, ela também se mostrou dependente do E_d , da natureza química do dopante e das características do semicondutor usado como substrato, como por exemplo, a DRS de Cd que levou a obtenção de filmes com características muito distintas apenas pela alteração do E_d , no limite de DRS do metal. De qualquer maneira, a DRS ainda se mostra uma técnica simples de modificação de superfícies, sendo necessário nos próximos estudos uma maior compreensão do uso dessa técnica para a alteração de outras propriedades tais como condutividade superficial, concentração de carreadores de carga, *band gap* e alterações de atividade catalítica para reações de interesse (fotossíntese, eletrossíntese ou conversão solar) as quais são essenciais no estudo de filmes semicondutores.

REFERÊNCIAS

- 1 MARTÍN-PALMA, R. J.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Epilogue and future prospects. *In*: MARTÍN-PALMA, R. J.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. **Nanotechnology for microelectronics and photonics**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 265–268. ISBN 978-0-323-46176-4.
- 2 MANIVANNAN, R.; VICTORIA, S. N. Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – a review. **Solar Energy**, Oxford, v. 173, p. 1144-1157, 2018.
- 3 SEN, S.; BHATTA, U. M.; KUMAR, V.; MUTHE, K. P.; BHATTACHARYA, S.; GUPTA, S. K.; YAKHMI, J. V. Synthesis of tellurium nanostructures by physical vapor deposition and their growth mechanism. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 1, p. 238-242, 2008.
- 4 MUNSHI, A. H.; KEPHART, J. M.; ABBAS, A.; SHIMPI, T. M.; BARTH, K. L.; WALLS, J. M.; SAMPATH, W. S. Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 176, p. 9-18, 2018.
- 5 SONG, J. M.; LIN, Y. Z.; ZHAN, Y. J.; TIAN, Y. C.; LIU, G.; YU, S. H. Superlong high-quality tellurium nanotubes: synthesis, characterization, and optical property. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1902-1908, 2008.
- 6 ROMEO, A.; ARTEGIANI, E.; MENOSSI, D. Low substrate temperature CdTe solar cells: a review. **Solar Energy**, Oxford, v. 175, p. 9-15, 2018.
- 7 LI, J.; WANG, B.; LIU, F.; YANG, J.; LI, J.; LIU, J.; JIA, M.; LAI, Y.; LIU, Y. Preparation and characterization of Bi-doped antimony selenide thin films by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 24, p. 8597-8602, 2011.
- 8 RAKOTONARIVO, E. F.; ABOULOULA, C. N.; NARJIS, A.; NKHAILI, L.; BROUILLETTE, F.; OUERIAGLI, A. Optimization of the electrodeposition of the pure and cobalt doped copper oxide for solar cells and other applications. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 609, p. 412783, 2021.
- 9 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**, Amsterdam, v. 532, p. 1092-1097, 2003.
- 10 WU, X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. **Solar Energy**, Oxford, v. 77, n. 6, p. 803-814, 2004.
- 11 LI, S.; TOPRAK, M. S.; SOLIMAN, H. M.; ZHOU, J.; MUHAMMED, M.; PLATZEK, D.; MÜLLER, E. Fabrication of nanostructured thermoelectric bismuth telluride thick films by electrochemical deposition. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 18, n. 16, p. 3627- 3633, 2006.

- 12 HENRÍQUEZ, R.; GREZ, P.; MUNOZ, E.; GÓMEZ, H.; BADÁN, J. A.; MAROTTI, R. E.; DALCHIELE, E. A. Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 518, n. 7, p. 1774-1778, 2010.
- 13 YANG, M.; SU, T.; ZHOU, D.; ZHU, H.; LI, S.; HU, M.; HU, Q.; MA, H.; JIA, X. High-pressure synthesis and thermoelectric performance of tellurium doped with bismuth. **Journal of Materials Science**, New York, v. 52, n. 17, p. 10526-10532, 2017.
- 14 LIN, S.; LI, W.; CHEN, Z.; SHEN, J.; GE, B.; PEI, Y. Tellurium as a high-performance elemental thermoelectric. **Nature Communications**, London, v. 7, n. 1, p. 1-6, 2016.
- 15 LAL, S.; RAZEEB, K. M.; GAUTAM, D. Enhanced thermoelectric properties of electrodeposited Cu-doped Te films. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 3, n. 4, p. 3262-3268, 2020.
- 16 PENG, H.; KIOUSSIS, N.; SNYDER, G. J. Elemental tellurium as a chiral p-type thermoelectric material. **Physical Review B**, College Park, v. 89, n. 19, p. 195206, 2014.
- 17 CHULKIN, P. V.; ANISKEVICH, Y. M.; STRELTSOV, E. A.; RAGOISHA, G. A. Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 19, n. 9, p. 2511-2516, 2015.
- 18 RABCHINSKII, S. M.; BAGAEV, S. I.; STREL'TSOV, E. A. Cadmium atomic layers on tellurium electrodes. **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 42, n. 8, p. 823-829, 2006.
- 19 OSIPOVICH, N. P.; STRELTSOV, E. A.; SUSHA, A. S. Bismuth underpotential deposition on tellurium. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 2, n. 12, p. 822-826, 2000.
- 20 OSIPOVICH, N. P.; POZNYAK, S. K. Underpotential deposition of cadmium adatoms on Te and CdTe. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 3, p. 996-1002, 2006.
- 21 COELHO, D. **Utilização da eletrodeposição em regime de subtensão na dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de selênio**. 2015. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 22 CABRAL, M. F. **Estudos voltamétricos e microgravimétricos da deposição em subtensão de cádmio e chumbo sobre filmes finos de selênio**. 2008. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

- 23 CABRAL, M. F.; COELHO, D.; MACHADO, S. A. S. Analyzing Cd underpotential deposition behavior on Se thin-films: atomic force microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal nanobalance studies. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 91, p. 361-366, 2013.
- 24 OSIPOVICH, N. P.; STRELTSOV, E. A. Lead adatoms on submonolayers of selenium and tellurium deposited on a gold electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 36, n. 1, p. 1-7, 2000.
- 25 MANTINA, M.; CHAMBERLIN, A. C.; VALERO, R.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Consistent van der Waals radii for the whole main group. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 113, n. 19, p. 5806-5812, 2009.
- 26 BONDI, A. Van der Waals volumes and radii. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 68, n. 3, p. 441-451, 1964.
- 27 MARTÍN-PALMA, R. J.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Review of semiconductor physics. *In*: MARTÍN-PALMA, R. J.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. **Nanotechnology for microelectronics and photonics**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 51–80. ISBN 978-0-323-46176-4.
- 28 POPLAVKO, Y. M. Semiconductors. *In*: POPLAVKO, Y. M. **Electronic materials: principles and applied science**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 409-508. ISBN 978-0-12-815780-0.
- 29 GRAHN, H. T. **Introduction to semiconductor physics**. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1999. ISBN 981-02-3302-7.
- 30 BARD, A.; FAULKNER, L. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001. v. 2, p. 580-632. ISBN 0-471-04372-9
- 31 MORRISON, J. Semiconductor lasers. *In*: MORRISON, J. **Modern physics with modern computational methods**. Cambridge: Academic Press, 2021. p. 253-278. ISBN 978-0-12-817790-7.
- 32 MORRISON, J. Charge carriers in semiconductors. *In*: MORRISON, J. **Modern physics with modern computational methods**. Cambridge: Academic Press, 2021. p. 253-278. ISBN 978-0-12-817790-7.
- 33 SHAW, D. Diffusion in semiconductors. *In*: KASAP, S.; CAPPER, P. (ed.). **Springer handbook of electronic and photonic materials**. Cham: Springer, 2017, p. 133-149. ISBN 978-3-319-48933-9.
- 34 FANG, T.-T. Point defects in crystalline materials. *In*: FRANG, T.-T. **Elements of structures and defects of crystalline materials**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 83-127. ISBN 978-0-12-814268-4.
- 35 GALSIN, J. S. Semiconductors. *In*: GALSIN, J. S. **Solid state physics: an introduction to theory**. Cambridge: Academic Press, 2019. p. 299–319. ISBN 978-0-

12-817103-5.

36 MYAMLIN, V. A.; PLESKOV, Y. V. **Electrochemistry of semiconductors**. Berlin: Springer Science+Business Media, 1967. ISBN 978-1-4899-6248-5.

37 SZE, S. M. **Physics and technology of semiconductor devices**. New York: John Wiley & Sons, 1985. ISBN 0-471-33372-7.

38 WONG, S. L. Chemical vapor deposition growth of 2D semiconductors. *In*: CHI, D.; JOHNSON GOH, K. E.; WEE, A. T. S. (ed.). **2D semiconductor materials and devices: materials today**. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 81–101. ISBN 978-0-12-816187-6.

39 ORAVA, J.; KOHOUTEK, T.; WAGNER, T. Deposition techniques for chalcogenide thin films. *In*: ADAM, J. L.; ZHANG, X. B. T. (ed.). **Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. p. 265–309. ISBN 978-0-85709-345-5.

40 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**, Amsterdam, v. 11, n. 2, p. 117-161, 2011.

41 PTAK, A. J. Principles of molecular beam epitaxy. *In*: KUECH, T. F. (ed.). **Handbook of crystal growth: thin films and epitaxy**. Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 161-192. ISBN 978-0-444-63304-0.

42 KIM, Y. D.; HONE, J. Materials science: screen printing of 2D semiconductors. **Nature**, London, v. 544, n. 7649, p. 167-168, 2017.

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

44 ABAD, B.; RULL-BRAVO, M.; HODSON, S. L.; XU, X.; MARTIN-GONZALEZ, M. Thermoelectric properties of electrodeposited tellurium films and the sodium lignosulfonate effect. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 169, p. 37-45, 2015.

45 TANG, R.; WANG, Z.; LI, W.; FENG, L.; ZHANG, J.; WU, L.; LI, B.; ZENG, G.; WANG, W. Bi₂Te₃ thin films prepared by co-evaporation for CdTe thin film solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 121, p. 92-98, 2014.

46 KOPPITZ, F. D.; SCHULTZE, J. W. Bond formation in electrosorbates—II electrosorption and double layer properties in non-aqueous solvents. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 21, n. 5, p. 337-343, 1976.

47 SWATHIRAJAN, S.; BRUCKENSTEIN, S. Thermodynamics and kinetics of underpotential deposition of metal monolayers on polycrystalline substrates. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 28, n. 7, p. 865-877, 1983.

48 OVIEDO, O. A.; REINAUDI, L.; GARCÍA, S. G.; LEIVA, E. P. M. Experimental techniques and structure of the underpotential deposition phase. *In*: OVIEDO, O. A.; REINAUDI, L.; GARCÍA, S. G.; LEIVA, E. P. M. **Underpotential deposition: from fundamentals and theory to applications at the nanoscale**. Cham: Springer, 2016. p. 17-89. ISBN 978-3-319-24392-4.

49 ŞIŞMAN, İ.; DEMİR, Ü. Electrochemical growth and characterization of sizequantized CdTe thin films grown by underpotential deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 651, n. 2, p. 222-227, 2011.

50 SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes ânions co-adsorvidos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 465-472, 2001.

51 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; MASCARO, L. H. Estudos da eletrodeposição de metais em regime de subtensão. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 392-400, 2000.

52 TAKASHIMA, T.; SUZUKI, T.; IRIE, H. Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 229, p. 415-421, 2017.

53 GAO, D.; ZHOU, H.; CAI, F.; WANG, J.; WANG, G.; BAO, X. Pd-containing nanostructures for electrochemical CO₂ reduction reaction. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 2, p. 1510-1519, 2018.

54 LI, J.; KUANG, Y.; MENG, Y.; TIAN, X.; HUNG, W. H.; ZHANG, X.; AOWEN, L.; XU, M.; ZHOU, W. KU, C. S.; CHIANG, C. Y.; GUANZHOU, Z.; GUO, J.; SUN, X.; DAI, H. Electroreduction of CO₂ to formate on a copper-based electrocatalyst at high pressures with high energy conversion efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 142, n. 16, p. 7276-7282, 2020.

55 SHI, Y.; HUANG, W. M.; LI, J.; ZHOU, Y.; LI, Z. Q.; YIN, Y. C.; XIA, X. H. Site-specific electrodeposition enables self-terminating growth of atomically dispersed metal catalysts. **Nature Communications**, London, v. 11, n. 1, p. 1-9, 2020.

56 CHEN, M.; HE, Y.; SPENDELOW, J. S.; WU, G. Atomically dispersed metal catalysts for oxygen reduction. **ACS Energy Letters**, Washington, v. 4, n. 7, p. 1619-1633, 2019.

57 GAO, G.; JIAO, Y.; WACLAWIK, E. R.; DU, A. Single atom (Pd/Pt) supported on graphitic carbon nitride as an efficient photocatalyst for visible-light reduction of carbon dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 19, p. 6292-6297, 2016.

58 QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X.; ALLARD, L. F.; JIANG, Z.; CUI, Y.; LIU, J.; LI, J.; ZHANG, T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. **Nature Chemistry**, London, v. 3, n. 8, p. 634-641, 2011.

- 59 LIU, M.; WANG, L.; ZHAO, K.; SHI, S.; SHAO, Q.; ZHANG, L.; SUN, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, J. Atomically dispersed metal catalysts for the oxygen reduction reaction: synthesis, characterization, reaction mechanisms and electrochemical energy applications. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 12, n. 10, p. 2890-2923, 2019.
- 60 GREGORY, B. W.; STICKNEY, J. L. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 300, n. 1-2, p. 543-561, 1991.
- 61 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**, Pennington, v. 138, n. 5, p. 1279, 1991.
- 62 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**, Amsterdam, v. 562, n. 1, p. 117-125, 2004.
- 63 LOGLIO, F.; TELFORD, A. M.; SALVIETTI, E.; INNOCENTI, M.; PEZZATINI, G.; CAMELLI, S.; D'ACAPITO, F.; FELICI, R.; POZZI, A.; FORESTI, M. L. Ternary $Cd_xZn_{1-x}Se$ deposited on Ag (111) by ECALE: electrochemical and EXAFS characterization. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 23, p. 6978-6987, 2008.
- 64 PERDUE, B.; CZERNIAWSKI, J.; ANTHONY, J.; STICKNEY, J. Optimization of Te solution chemistry in the electrochemical atomic layer deposition growth of CdTe. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 161, n. 7, p. D3087, 2014.
- 65 ANISKEVICH, Y. M.; MALASHCHONAK, M. V.; CHULKIN, P. V.; RAGOISHA, G. A.; STRELTSOV, E. A. Cadmium underpotential deposition on CdSe and CdS quantum dot films: size dependent underpotential shift. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 220, p. 493-499, 2016.
- 66 ZHU, W.; YANG, J. Y.; HOU, J.; GAO, X. H.; BAO, S. Q.; FAN, X. A. Optimization of the formation of bismuth telluride thin film by using ECALE. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 585, n. 1, p. 83-88, 2005.
- 67 ZHU, W.; YANG, J. Y.; GAO, X. H.; BAO, S. Q.; FAN, X. A.; ZHANG, T. J.; CUI, K. Effect of potential on bismuth telluride thin film growth by electrochemical atomic layer epitaxy. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 50, n. 20, p. 4041-4047, 2005.
- 68 FLOWERS JUNIOR, B. H.; WADE, T. L.; GARVEY, J. W.; LAY, M.; HAPPEK, U.; STICKNEY, J. L. Atomic layer epitaxy of CdTe using an automated electrochemical thin-layer flow deposition reactor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 524, p. 273-285, 2002.
- 69 ERDOĞAN, İ. Y.; DEMİR, Ü. Orientation-controlled synthesis and characterization of Bi_2Te_3 nanofilms, and nanowires via electrochemical codeposition. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 5, p. 2385-2393, 2011.

- 70 STRELTSOV, E. A.; OSIPOVICH, N. P.; IVASHKEVICH, L. S.; LYAKHOV, A. S.; SVIRIDOV, V. V. Electrochemical deposition of PbSe films. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 43, n. 8, p. 869-873, 1998.
- 71 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**, Amsterdam, v. 565, n. 2, p. 227-234, 2004.
- 72 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**, Amsterdam, v. 254, n. 17, p. 5612-5617, 2008.
- 73 HOUSE, J. E.; HOUSE, K. A. Sulfur, selenium, and tellurium. *In*: HOUSE, J. E.; HOUSE, K. A. **Descriptive inorganic chemistry**. Cambridge: Academic Press, 2016, p. 245–268. ISBN 978-0-12-804697-5.
- 74 WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 59, n. 7, p. 1217–1232. 1995.
- 75 ROEDERER, I. U.; LAWLER, J. E.; COWAN, J. J.; BEERS, T. C.; FREBEL, A.; IVANS, I. I.; SCHATZ, H.; SOBECK, J. S.; SNEDEN, C. Detection of the second process peak element tellurium in metal-poor stars. **The Astrophysical Journal Letters**, Bristol, v. 747, n. 1, p. L8, 2012.
- 76 KAVLAK, G.; GRAEDEL, T. E. Global anthropogenic tellurium cycles for 1940–2010. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 76, p. 21-26, 2013.
- 77 KOWALIK, R.; KUTYŁA, D.; MECH, K.; TOKARSKI, T.; ZABIŃSKI, P. Electrowinning of tellurium from acidic solutions. **Archives of Metallurgy and Materials**, Krakow, v. 60, p. 591-596, 2015.
- 78 GREGORY, B. W.; NORTON, M. L.; STICKNEY, J. L. Thin-layer electrochemical studies of the underpotential deposition of cadmium and tellurium on polycrystalline Au, Pt and Cu electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 293, n. 1-2, p. 85-101, 1990.
- 79 SANTOS, M. C.; CABRAL, M. F.; MACHADO, S. A. S. Tellurium underpotential deposited ad-atoms on Au electrodes: a new electrodeposition mechanism using an electrochemical quartz crystal nanobalance. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 1-5, 2011.
- 80 KOWALIK, R.; KUTYŁA, D.; MECH, K.; ŻABIŃSKI, P. Analysis of tellurium thin films electrodeposition from acidic citric bath. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 388, p. 817-824, 2016.
- 81 POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. v. 307

82 BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard potentials in aqueous solution**. London: Routledge, 2017. ISBN 9780824772918.

83 AGAPESCU, C.; COJOCARU, A.; COTARTA, A.; VISAN, T. Electrodeposition of bismuth, tellurium, and bismuth telluride thin films from choline chloride–oxalic acid ionic liquid. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 43, n. 3, p. 309-321, 2013.

84 WU, T.; ZHANG, M.; LEE, K. H.; LEE, C. M.; LEE, H. K.; CHOA, Y.; MYUNG, N. V. Electrodeposition of compact tellurium thick films from alkaline baths. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 164, n. 2, p. D82-D87, 2017.

85 VIDU, R.; HARA, S. Diffusion at Au(100)/Cd²⁺ interface during electrodeposition. **Surface Science**, Amsterdam, v. 452, n. 1-3, p. 229-238, 2000.

86 INZELT, G.; HORANYI, G. On the alloy formation in the course of upd of Cd on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 491, n. 1-2, p. 111-116, 2000.

87 LAY, M. D.; STICKNEY, J. L. Electrodeposition of Au–Cd alloy nanostructures on Au (111). **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 5, p. 1352-1355, 2003.

88 LAY, M. D.; VARAZO, K.; SRISOOK, N.; STICKNEY, J. L. Cd underpotential deposition (upd) from a sulfate electrolyte on Au(111): Studies by in situ STM and UHV-EC. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 554, p. 221-231, 2003.

89 SCHLAUP, C.; HORCH, S. EC-STM study of the initial stages of the electrochemical Au (111)–Cd alloy formation. **Surface Science**, Amsterdam, v. 632, p. 126-134, 2015.

90 DEL BARRIO, M. C.; GARCIA, S. G.; SALINAS, D. R. Alloy formation in the system Au(111)/Cd during the UPD process. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 6, n. 8, p. 762-766, 2004.

91 DEL BARRIO, M. C.; SALINAS, D. R.; GARCÍA, S. G. Electrochemical and in-situ stm study of the surface alloy formation in the system Au (100)/Cd. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 130, p. 164-169, 2014.

92 DEL BARRIO, M. C.; GARCÍA, S. G.; MAYER, C. E.; SALINAS, D. R. New insights on the Cd UPD on Au (111). **Surface and Interface Analysis**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 22-26, 2008.

93 INNOCENTI, M.; CATTARIN, S.; CAVALLINI, M.; LOGLIO, F.; FORESTI, M. L. Characterisation of thin films of CdS deposited on Ag(111) by ECALE. A morphological and photoelectrochemical investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 532, n. 1-2, p. 219-225, 2002.

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

95 JEFFREY, C. A.; ZHENG, S. H.; BOHANNAN, E.; HARRINGTON, D. A.; MORIN, S. X-ray characterization of as-deposited, epitaxial films of Bi(0 1 2) on Au(1 1 1). **Surface Science**, Amsterdam, v. 600, n. 1, p. 95-105, 2006.

96 TAMURA, K.; WANG, J. X.; ADŽIĆ, R. R.; OCKO, B. M. Kinetics of monolayer Bi electrodeposition on Au(111): surface X-ray scattering and current transients. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 108, n. 6, p. 1992-1998, 2004.

97 STAFFORD, G. R.; BERTOCCI, U. In situ stress and nanogravimetric measurements during underpotential deposition of bismuth on (111)-textured Au. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 31, p. 15493-15498, 2006.

98 SANDNES, E.; WILLIAMS, M. E.; BERTOCCI, U.; VAUDIN, M. D.; STAFFORD, G. R. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 21, p. 6221-6228, 2007.

99 ZHU, W.; YANG, J. Y.; GAO, X. H.; HOU, J.; BAO, S. Q.; FAN, X. A. The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECAL. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 50, n. 27, p. 5465-5472, 2005.

100 KOLB, D. M.; PRZASNYSKI, M.; GERISCHER, H. Underpotential deposition of metals and work function differences. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 54, n. 1, p. 25-38, 1974.

101 NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012.

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

103 TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 327, n. 1-2, p. 353-376, 1992.

104 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; HAMELIN, A.; STOICOVICIU, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 228, n. 1-2, p. 429-453, 1987.

105 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. Electrochemical deposition of the first Cd monolayer on polycrystalline Pt and Au electrodes: an Upd study. **Journal of the**

Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 9, n. 3, p. 211-218, 1998.

106 TRASATTI, S.; PARSONS, R. Interphases in systems of conducting phases: Recommendations 1985 Supersedes provisional version published 1983. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 205, n. 1-2, p. 359-376, 1986.

107 LI, F. H.; WANG, W. Studies on the electrochemical reduction processes of HTeO_2^+ by CV and EIS. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 40, n. 11, p. 2005-2012, 2010.

108 SORENSON, T. A.; WAYNE SUGGS, D.; NANDHAKUMAR, I.; STICKNEY, J. L. Phase transitions in the electrodeposition of tellurium atomic layers on Au(100). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 467, n. 1-2, p. 270-281, 1999.

109 DEAKIN, M. R.; MELROY, O. Underpotential metal deposition on gold, monitored in situ with a quartz microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 239, n. 1-2, p. 321-331, 1988.

110 TORRIE, B. H. Raman spectrum of tellurium. **Solid State Communications**, Oxford, v. 8, n. 22, p. 1899-1901, 1970.

111 EPSTEIN, A. S.; FRITZSCHE, H.; LARK-HOROVITZ, K. Electrical properties of tellurium at the melting point and in the liquid state. **Physical Review**, College Park, v. 107, n. 2, p. 412, 1957.

112 SALMÓN-GAMBOA, J. U.; BARAJAS-AGUILAR, A. H.; RUIZ-ORTEGA, L. I.; GARAY-TAPIA, A. M.; JIMÉNEZ-SANDOVAL, S. J. Vibrational and electrical properties of Cu_{2-x}Te films: experimental data and first principle calculations. **Scientific Reports**, London, v. 8, n. 1, p. 1-12, 2018.

113 BRODSKY, M. H.; GAMBINO, R. J.; SMITH, J. E.; YACOBY, Y. The Raman spectrum of amorphous tellurium. **Physica Status Solidi (B)**, Weinheim, v. 52, n. 2, p. 609-614, 1972.

114 SILVA, R. R.; MEJIA, H. A.; RIBEIRO, S. J.; SHRESTHA, L. K.; ARIGA, K.; OLIVEIRA JR, O. N.; CAMARGO, V. R.; MAIA, L. J. Q.; ARAÚJO, C. B. Facile synthesis of tellurium nanowires and study of their third-order nonlinear optical properties. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 58-67, 2017.

115 KANG, W. S.; LI, W. J.; CHOU, W. C.; TSENG, M. F.; LIN, C. S. Microstructure and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 electrodeposits plated in nitric and hydrochloric acid baths. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 623, p. 90-97, 2017.

116 SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltammetric and microgravimetric studies of the anions influence in the underpotential deposition of cadmium on polycrystalline gold electrodes. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4,

p. 465-472, 2001.

117 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**, Oxford, v. 51, n. 11, p. 2327-2332, 2006.

118 SCHULTZE, J. W.; DICKERTMANN, D. Potentiodynamic desorption spectra of metallic monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb adsorbed at (111), (100), and (110) planes of gold electrodes. **Surface Science**, Amsterdam, v. 54, n. 2, p. 489-505, 1976.

119 SOLOMUN, T.; KAUTEK, W. Electrodeposition of bismuth and silver phases in nanometer-sized zero-dimensional STM-formed cavities on gold (111). **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, n. 5, p. 679-687, 2001.

120 NIECE, B. K.; GEWIRTH, A. A. Potential-step chronocoulometric investigation of the surface coverages of coadsorbed Bi and hydroxide on Au (111) electrodes. **Langmuir**, Washington, v. 12, n. 20, p. 4909-4913, 1996.

121 THIEL, K. O.; HINTZE, M.; VOLLMER, A.; DONNER, C. Bismuth UPD on the modified Au (111) electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 638, n. 1, p. 143-150, 2010.

122 CABRAL, M. F.; COELHO, D.; MACHADO, S. A. S. Analyzing Cd underpotential deposition behavior on Se thin-films: atomic force microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal nanobalance studies. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 91, p. 361-366, 2013.

123 OSIAL, M.; WIDERA, J.; JACKOWSKA, K. Influence of electrodeposition conditions on the properties of CdTe films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 17, n. 9, p. 2477-2486, 2013.

124 LUO, H.; MA, L. G.; XIE, W. M.; WEI, Z. L.; GAO, K. G.; ZHANG, F. M.; WU, X. S. Synthesis of CdTe thin films on flexible metal foil by electrodeposition. **Applied Physics A**, Heidelberg, v. 122, n. 4, p. 444, 2016.

125 KAPOOR, S.; AHMAD, H.; JULIEN, C. M.; ISLAM, S. S. Synthesis of highly reproducible CdTe nanotubes on anodized alumina template and confinement study by photoluminescence and Raman spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 809, p. 151765, 2019.

126 REESE, M. O.; PERKINS, C. L.; BURST, J. M.; FARRELL, S.; BARNES, T. M.; JOHNSTON, S. W.; KUCIAUSKAS, D.; GESSERT T. A.; METZGER, W. K. Intrinsic surface passivation of CdTe. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 118, n. 15, p. 155305, 2015.

127 DANAHER, W. J.; LYONS, L. E.; MARYCHURCH, M.; MORRIS, G. C. Chemical etching of crystal and thin film cadmium telluride. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 27, n. 3, p. 338-354, 1986.

128 GE, M.; LI, Y.; LIU, L.; ZHOU, Z.; CHEN, W. Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite microspheres: hydrothermal synthesis and photocatalytic performances. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 13, p. 5220-5225, 2011.

129 SHEVCHIK, N. J.; CARDONA, M.; TEJEDA, J. X-ray and far-uv photoemission from amorphous and crystalline films of Se and Te. **Physical Review B**, College Park, v. 8, n. 6, p. 2833, 1973.

130 FU, J.; SONG, S.; ZHANG, X.; CAO, F.; ZHOU, L.; LI, X.; ZHANG, H. Bi₂Te₃ nanoplates and nanoflowers: synthesized by hydrothermal process and their enhanced thermoelectric properties. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 14, n. 6, p. 2159-2165, 2012.

131 SHALLENBERGER, J. R.; SMYTH, C. M.; ADDOU, R.; WALLACE, R. M. 2D bismuth telluride analyzed by XPS. **Surface Science Spectra**, Melville, v. 26, n. 2, p. 024011, 2019.