

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

HIGOR MAZZA E SILVA

**Estudo da eletrodeposição de cobre e índio em regime de subtensão sobre filmes
semicondutores de selênio**

São Carlos – SP

2022

HIGOR MAZZA E SILVA

**Estudo da eletrodeposição de cobre e índio em regime de subtensão sobre filmes
semicondutores de selênio**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antônio
Spinola Machado

Exemplar revisado

O exemplar original se encontra no acervo
reservado na Biblioteca do IQSC - USP

São Carlos – SP

2022

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:

Data:

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

Mazza e Silva, Higor

Estudo da eletrodeposição de cobre e índio em regime de subtensão sobre filmes semicondutores de selênio / Higor Mazza e Silva. — São Carlos, 2022.
109 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antônio Spinola Machado

1. Filmes finos. 2. Deposição em regime de subtensão. 3. Semicondutores.
4. CIS. I. Título.

Wilneide do C. Marchi Maiorano - CRB: 8/3978



AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus pais Marina e Sandro e minha irmã Lara pelo apoio incondicional durante a realização deste trabalho. Assim como toda minha família que sempre esteve ao meu lado.

Agradeço ao Prof. Dr. Sérgio Antônio Spinola Machado pela ajuda, confiança e paciência durante o período de orientação.

A todos dos membros dos GMEME (Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos): Dr. Marcelo Calegari, João Tiengo, Thiago Martins, Rafeal Deflon, Nathalia, Camila, Thiago Prado, Lívia, Kelly, Letícia, Lucas Martoni e Lucas Catunda, minha profunda gratidão.

Agradeço aos meus amigos: Tharik, Mateus, Salsicha, Mizo, Larissa, estendendo a todos aqueles que convivi no período em São Carlos. Em especial ao amigo e colega Rafael Deflon pelos conselhos e discussões ao longo do projeto.

Agradeço a todo o corpo técnico da CAQI e aos profissionais e docentes do IQSC pelo auxílio e serviços prestados.

Agradeço a todos os amigos e companheiros da Rep. Masmorra pela companhia e ajuda nos meus primeiros anos em São Carlos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro ao longo do projeto.

**“As verdades mais preciosas são aquelas
que se descobrem por último; mas as
verdades mais preciosas vêm a ser os
métodos.”**

(Nietzsche)

RESUMO

SILVA, H. M. **Estudo da eletrodeposição de cobre e índio em regime de subtensão sobre filmes semicondutores de selênio.** 2022. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Os filmes finos semicondutores de CIS e CIGS (seletos de cobre, índio e gálio) são opções promissoras para fabricação de dispositivos fotovoltaicos devido à sua estabilidade química e térmica e baixa quantidade de material necessária. Os métodos usuais de deposição (*sputtering* e coevaporação) apresentam custo ambiental e econômico elevados. A eletrodeposição aparece como alternativa viável por ser conduzida em meio aquoso e temperatura ambiente. Contudo, materiais obtidos pela eletrodeposição podem apresentar baixa pureza e são de difícil controle estequiométrico. A deposição em regime de subtensão (DRS) sobre eletrodos de calcogenetos (Se^0 e Te^0) exibe propriedades únicas, como a dopagem diferenciada do filme de calcogeneto e a formação de selenetos ou teluretos. Considerando as propriedades da DRS em calcogenetos e a importância de novas rotas para eletrodeposição, procedeu-se o estudo da eletrodeposição em regime de subtensão de Cu e In sobre Se com o objetivo de se obter o CIS. Primeiramente, estudou-se a deposição de Se sobre Au, adquirindo informações sobre o mecanismo de formação do filme por meio da espectroscopia de espalhamento Raman (EER) acoplado ao sistema eletroquímico e a morfologia das estruturas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção do substrato para etapas seguintes (Se_{dep}), realizou-se cronoamperometria em $-0,45 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em uma solução $20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 85° C durante 1200 s , resultando em recobrimento uniforme de bastões desordenados de Se. Para DRS de Cu, a EER acoplada ao sistema eletroquímico revelou a formação de seleneto de cobre na superfície do substrato no intervalo de $0,2$ a $0,06 \text{ V}$. Análises de MEV e mapeamento elementar indicaram o seleneto no interior do substrato, decorrente da difusão dos íons de Cu para o interior do filme. A DRS de In apontou a formação da monocamada de In sobre Se_{dep} ; em $-0,4 \text{ V}$ confirmou-se a fragmentação do substrato por meio de medidas de MEV. A codeposição foi conduzida na solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3$ e $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em meio ácido com pulsos alternados em valores de $0,1 \text{ V}$ e $-0,4 \text{ V}$ sobre Se_{dep} . Variou-se a duração do pulso em $-0,4 \text{ V}$ entre $0,1$ e 1 s , constatando-se CIS em todas condições, com maiores tempos favorecendo a incorporação de In, por meio de um mecanismo de codeposição que envolveu a redução de Cu_3Se_2 . Determinou-se por DRX a estrutura tetragonal para o CIS eletrodepositado.

Palavras-chave: Filmes finos. Deposição em regime de subtensão. Semicondutores. CIS.

ABSTRACT

SILVA, H. M. **Study of underpotential deposition of copper and indium on selenium semiconductor films.** 2022. Dissertation (Master in Physical-Chemistry). Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2022.

Thin-film solar cells based on CIS and CIGS (copper, indium and gallium diselenide) are important options for solar cells fabrication due to their chemical and thermal stability and the small amount of material required for manufacturing. The usual deposition methods (sputtering and co-evaporation) have high economic and environmental cost. Electrodeposition appears as a viable alternative because takes place in an aqueous media and room temperature. However, materials obtained by electrodeposition have low purity and are difficult to attain the desired stoichiometry. UPD at chalcogenides electrodes exhibits a certain set of properties, as doping and selenide's formation, which can suit the thin-film fabrication. Given UPD properties on chalcogenides electrodes and the need for electrodeposition's alternative routes, UPD's studies of Cu and In were conducted on Se electrodes. First, the deposition of Se on Au was studied; *in situ* Raman Spectroscopy was used for structural and kinetics analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM) used to investigate morphological changes. To obtain the substrate applied in the following steps (Se_{dep}), chronoamperometry was performed at -0.45 V vs Ag/AgCl in a 20 mmol L⁻¹ H₂SeO₃ solution in 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 85°C during 1200 s, resulting in a uniform coating of Se disorderly batons. The range between 0.2 and 0.06 V was analyzed for Cu's UDP on Se_{dep} in a 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ solution. Cyclic voltammetry showed a deviant behavior in relation to the mechanism Cu monolayer's formation. *In situ* Raman Spectroscopy analysis revealed copper selenide on the substrate surface. SEM and elemental mapping indicated the copper selenide within the substrate as well, resulting from the diffusion of Cu ions into the film to form Cu₃Se₂. The In's UPD showed monolayer formation of In on Se_{dep} ; at -0.4 V was the substrate fragmentation confirmed with SEM. The co-deposition was conducted in In(NO₃)₃ 10 mmol L⁻¹ and 2 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ in H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ with alternating pulses between 0.1 V and -0.4 V on Se_{dep} . The pulse length at -0.4 V was analyzed between 0.1 and 1 s, with CIS obtained in all conditions, longer times favored In's incorporation. The behavior observed by Raman Spectroscopy indicated that the co-deposition of CIS and the reduction of Cu₃Se₂ occurred simultaneously at -0,4 V. X-ray diffraction of the electrodeposited CIS revealed the tetragonal chalcopyrite lattice structure.

Key-words: Thin-films. Underpotential deposition. Semiconductors.CIS

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Gráfico da geração de energia elétrica decorrente da radiação solar em TWh por ano (1965 – 2021) para o mundo e os países selecionados (China, EUA, Índia, Austrália Brasil). 19
- Figura 2 – Gráfico das eficiências certificadas das células solares segundo o material absorvente e as classes. Magenta e azul - 1° Geração; Verde – 2° Geração; Alaranjado - 3° Geração. 20
- Figura 3 - (a) Estrutura cristalográfica das calcopiritas destacando o centro de coordenação tetragonal, exemplificado com um CIGS, Cu em azul, In ou Ga dourado e Se em amarelo. (b) Estrutura genérica das camadas semicondutoras de uma célula solar baseada em CIGS como material absorvente. 21
- Figura 4 - Perfil voltamétrico esquemático para a DRS e DM para a redução de um íon no eletrólito (laranja) sobre um eletrodo metálico (preto). A linha pontilhada na vertical indica o potencial de equilíbrio para as condições do sistema. A sua esquerda indicada (em verde) a deposição maciça e a sua direita (em vermelho) a deposição em regime de sutensão. 27
- Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o selênio em solução aquosa no intervalo de 2 a -2V vs ERH. As fases mais estáveis de cada condição estão delimitadas pelas linhas sólidas; enquanto área compreendida entre as linhas pontilhadas corresponde à região de estabilidade da água. ... 28
- Figura 6 - Célula eletroquímica (a) encamisada empregada na deposição do Se e dos metais (b) utilizada nas medidas espectroeletroquímicas (c) cubeta de quartzo para as medidas fotoeletroquímicas. 33
- Figura 7 - (a) Voltamogramas cíclicos de Au em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) Carga (Q) obtida pela área da corrente de pico catódico para os diferentes E_{inv} 35
- Figura 8 – Estrutura de resina utilizada como suporte para o eletrodo durante o mapeamento por EDS. No retângulo central em vermelho está contido a secção transversal do eletrodo de Au recoberto com o filme de Se_h . A seta destacada em preto direita indica a fita de carbono utilizado para contato elétrico. 38
- Figura 9 – Representação esquemática dos pulsos de potencial empregados na eletrodeposição. Em azul linha com a dimensão referente ao tempo de 1 ciclo. 40
- Figura 10 - Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de Au para (- - -) solução H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ entre 1,75 e 0,2 V e (—) $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A velocidade de varredura empregada foi de 100 mV s^{-1} com E_{inicial} de 1,75 V e E_{inv} de -0,5V. Os picos de corrente referentes à processos de transferencia de carga envolvendo Se foram indicados com Ox (oxidação) e Red (redução). 41

- Figura 11 – a) Estudo voltamétrico da variação da velocidade de varredura para eletrodo de Au em solução de 2 mmol L⁻¹ H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Utilizando E_{inicial} de 1,55 V e E_{inv} de -0,5 V com as velocidades de varredura indicadas na legenda nas cores correspondentes aos voltamogramas. b) Relação entre i_p de Red 1 e 2 em relação a v e $v^{1/2}$, com o perfil linear ou curvelíneo indicado. 43
- Figura 12 - Redissolução anódica por voltametria de varredura linear dos depósitos de Se obtidos por CA com E_{dep} de (a) 0,4 V, (b) 0,22 V, (c) -0,05 V e (d) -0,45 V vs Ag/ AgCl na solução de 3 mmol L⁻¹ H₂SeO₃. Os tempos (em segundos) de polarização estão indicados na legenda com suas cores correspondentes ao perfil voltamétrico de dissolução. 44
- Figura 13 – Voltamogramas cíclicos para eletrodo de Au em uma solução (■) 2 mmol L⁻¹ e (●) 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. O E_{inicial} de 1,6 V e o E_{inv} igual a -0,5 V com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. 46
- Figura 14 - Espectros de espalhamento Raman *in situ* para a deposição de Se sobre Au a temperatura ambiente. A deposição foi conduzida por CA em uma solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e E_{dep} igual a -0,45 V. Os espectros adquiridos em intervalos de 40 s entre 180 e 550 cm⁻¹. Excitação com laser 785 nm, 1% da potência máxima, utilizando um microscópio ótico de 20x com distância focal de 4 mm. 48
- Figura 15 – a-) Espectros de espalhamento Raman *in situ* para a deposição de Se sobre Au a 70°C. A deposição foi conduzida por CA em uma solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e E_{dep} igual a -0,45 V. Os espectros adquiridos em intervalos de 40 s entre 180 e 550 cm⁻¹. Excitação com laser 785 nm, 1% da potência máxima, utilizando um microscópio ótico de 20x com distância focal de 4 mm. b-) Imagens de MEV do material produzido pela ED a 70°C em uma solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, nos tempos de 0, 200 e 400 s. 49
- Figura 16 - (a) Relação entre as Intensidades dos pico em 232 cm⁻¹ (■) e 248 cm⁻¹ (■) e o tempo de polarização/ s referente espectros de espalhamento da Figura 11. (b) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear para o depósito de Se obtido a 70°C por cronoamperometria com E_{dep} de -0,45 V. O tempos empregados na deposição estão indicados na legenda com a cor correspondente ao voltamograma de dissolução. 50
- Figura 17 – Difractogramas de raios X para os filmes eletrodepositados por cronoamperometria durante 800 s com E_{dep} de -0,45 V para diferentes temperaturas. A solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada nas temperaturas de (■) 70° C, (●) 80°C e (■) 85°C. Entre parênteses estão os índices de Miller dos principais planos cristalográficos do Au (dourado) e Se_h (preto). 53

- Figura 18 – a-) Espectros de espalhamento Raman para o Se depositado por cronoamperometria durante 1200 s com E_{dep} de -0,45 V a 70°C. Foram adquiridos espectros em três pontos distintos para uma mesma amostra, apontados por A, B e C. Para excitação o laser de 785 nm com 1% da potência máxima foi usado com auxílio de um microscópio ótico de 100x de ampliação. b-) Imagens de MEV adquiridos com 5000 e 20000 x de ampliação para uma amostra obtida nas mesmas condições de eletrodeposição do item (a)..... 55
- Figura 19 - a-) Espectros de espalhamento Raman para o Se depositado por cronoamperometria durante 1200 s com E_{dep} de -0,45 V a 80°C. Foram adquiridos espectros em três pontos distintos para uma mesma amostra, apontados por A, B e C. Para excitação o laser de 785 nm com 1% da potência máxima foi usado com auxílio de um microscópio ótico de 100x de ampliação. b-) Imagens de MEV adquiridos com 5000 e 20000 x de ampliação para uma amostra obtida nas mesmas condições de eletrodeposição do item (a)..... 56
- Figura 20 - a-) Espectros de espalhamento Raman para o Se depositado por cronoamperometria durante 1200 s com E_{dep} de -0,45 V a 85°C. Foram adquiridos espectros em três pontos distintos para uma mesma amostra, apontados por A, B e C. Para excitação, o laser de 785 nm com 1% da potência máxima foi usado com auxílio de um microscópio ótico de 100x de ampliação. b-) Imagens de MEV adquiridos com 5000 e 20000 x de ampliação para uma amostra obtida nas mesmas condições de eletrodeposição do item (a)..... 57
- Figura 21 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 1000x para os materiais obtidos por cronoamperometria em uma solução H_2SeO_3 20 mmol L^{-1} nas temperaturas de 80° C e 85° C por 1200 s para E_{dep} igual a -0,45 V..... 58
- Figura 22 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 20000x para os filmes de Se depositados por cronoamperometria com E_{dep} de -0,45 V durante 1200s de polarização (a) temp. ambiente (b) 70° C (c) 80° C e (d) 85°C em uma solução 20 mmol H_2SeO_3 em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} 59
- Figura 23 - Voltametria cíclica do Se_{dep} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} nos seguintes intervalos de potencial ($E_{inicial}$ a E_{inv}): (■) 0,5 a 0 V, (■) 0,6 a -0,1V e (■) 0,7 a -0,2 V. A velocidade de varredura para todas o voltamogramas foi mantida em 10 mV s^{-1} 60
- Figura 24 – Método voltamétrico utilizado na limpeza superficial do substrato Se_{dep} . Voltamogramas entre 0,5 e -0,25 V em uma solução H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ao longo de 50 ciclos , indicados pela seta em preto em ordem crescente, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} 61
- Figura 25 – a-) Fotocorrente registrada por ao longo do tempo em relação ao potencial de polarização para um substrato Se_{dep} de 1 cm^{-2} de área geométrica exposta a radiação em uma solução 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4 . Em 50s a fonte de radiação de 100 Watts foi ativada sendo a fotocorrente medida entre 50 e 100 s. b-) i_f^2 em relação ao E para diferentes perfis de fotocorrente registradas no item (a), destaque em azul para região de resposta linear..... 62

- Figura 26 - Voltamogramas cíclicos para eletrodo de Au em solução 5 mol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com início em 1,65 e E_{inv} igual a -0,3 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. O sinais de corrente estão incados por Ox (oxidações) e Red (reduções). 64
- Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para Se_{dep} em (■) H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (■) 5 mol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ entre com E_{inicial} de 0,55V e E_{inv} de -0,12 V . A velocidade de varredura usada foi de 10 mV s⁻¹ e os sinais de corrente indicados por Ox (oxidações) e Red (reduções), assim como E_{eq} calculado com 0,06 V para as condições do experimento. 65
- Figura 28 – a-) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear do deposito obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,2 V em uma solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Os tempos de polarização estão indicado na legenda (intervalo de 5 - 800s) com as cores dos correspondentes perfis de dissolução b-) Cronoamperograma para eletrodo Se_{dep} com E_{dep} igual 0,2 V em solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ durante 800 s. 66
- Figura 29 - a-) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear do deposito obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,15 V em uma solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Os tempos de polarização estão indicado na legenda (intervalo de 5 - 800s) com as cores dos correspondentes perfis de dissolução b-) Cronoamperograma para eletrodo Se_{dep} com E_{dep} igual 0,15 V em solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ durante 800 s. 67
- Figura 30 - a-) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear do deposito obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,1 V em uma solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Os tempos de polarização estão indicado na legenda (intervalo de 5 - 800s) com as cores dos correspondentes perfis de dissolução b-) Cronoamperograma para eletrodo Se_{dep} com E_{dep} igual 0,1 V em solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ durante 800 s. 68
- Figura 31 – Espectros de espalhamento Raman *in situ* da DRS de Cu sobre Se_{dep} por cronoamperometria. A solução 5 mmol Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi mantida em todas as aquisições e o E_{dep} igual a: a-) 0,2 V; b-) 0,15 V; c-) 0,1 V. O tempo de polarização em que foram adquiridos os espectros estão apontados nas legendas com cor correspondente à curva. d-) Intensidade do pico de 232 cm⁻¹ em relação ao tempo de polarização para DRS de Cu realizada em 0,2 V (■), 0,15 V (■) e 0,1 V (■). 69
- Figura 32 – a-) Difratoogramas de raios X com incidência em ângulo rasante para eletrodo Se_{dep} (■) e para os filme produzido por meio da DRS de Cu por cronoamperometria em (■) 0,2 V, (■) 0,15 V e (■) 0,1 V em uma solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ durante 4000 s de poalrização. b-) Comparação entre o difratograma experimental para 0,1 V do item (a) e os padrões das fases CuSe (hexagonal - #) e Cu_{2-x}Se. (Cúbico - *). 71

- Figura 33 – Imagens obtidas por MEV para o filme depositado em 0,1 V por cronoamperometria durante 4000 s na solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄; a-) 20000x de ampliação e b-) 5000x de ampliação. c-) EDS da área referente a microscopia do item (a) – sendo suprimidos sinais referentes ao Au..... 72
- Figura 34 – Cronoamperograma para o eletrodo Se_{dep} em uma solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ durante 18000 s com E_{dep} igual a 0,1 V. Foram destacadas duas regiões: primeira pelo sobreamento em azul entre 0 – 2600 s e segunda em amarelo no intervalo de 2600 – 18000s 74
- Figura 35 – a-) Espectros de espalhamento Raman dos filmes finos obtidos pela DRS de Cu por cronoamperometria com E_{dep} de 0,1 V em uma solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ durante: 2000 (■), 8000 (■) e 16000 (■) s. b-) Espectros de espalhamento Raman obtidos para DRS de Cu em 0,1 V para uma solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ para dois pontos distintos em mesma amostra, com inserção destacando segmentação do pico de 232 cm⁻¹. O laser de 633 nm foi utilizado com potência de 10% com tempo de aquisição de 15 s para 4 acumulações de espectros..... 75
- Figura 36 – Imagens obtidas por MEV da secção transversal do Se_{dep} após a DRS de Cu conduzida por cronoamperometria com E_{dep} igual 0,1 V ao longo de 18000 s. Na primeira imagem indicada por MEV temos da secção transversal obtida com ampliação de 10000x. Na segunda (central), o mapeamento (para mesma secção do MEV) do elemento Se em verde e na terceira divisão o mapeamento obtido por EDS do elemento Cu em vermelho..... 76
- Figura 37 - a-) (■) Difratoograma de raio X para o filme obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,1 V durante 18000s em uma solução Cu(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹. Padrões de difração das fases (■) Cu₃Se₂, (■) Au e (■) Se_h. b-) (■) DRX com incidência em ângulo rasante para a mesma amostra do item (a) e os padrões das fases (■) Cu₃Se₂ e (■) Cu_{2-x}Se. (# - pico de difração de Cu_(2-x)Se) 77
- Figura 38 – Voltamogramas cíclicos com variação do E_{inv} entre 0 e -0,4 V vs Ag/ AgCl para Se_{dep} em uma solução 10 mmol L⁻¹ de In(NO₃)₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. O potencial inicial de 0,5 V e a velocidade de varredura 10 mV s⁻¹ foram os mantidos para todos os ciclos e os valores de E_{inv} para cada voltamograma cíclico assinalado na legenda 79
- Figura 39 – Redissolução anódica por voltametria de varredura linear para os depósitos obtidos sobre Au por cronoamperometria em uma solução 10 mmol L⁻¹ In(NO₃)₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com polarização de: a-) -0,2 V; b-) -0,25 V; c-) -0,3 V e d-) -0,4 V. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹; tempos indicados na legenda com cor corresponde ao voltamograma linear de. 80

- Figura 40 - Difractogramas de raios X para o depósito obtido por meio da DRS de In sobre Se_{dep} com E_{dep} igual a (■) -0,3 V e (■) -0,4 V em uma solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} durante 2000s de polarização. Padrões de difração das fases (■) In_2Se_3 , (■) $InSe$ e (■) Se_h . Picos que surgiram na deposição em -0,4 V. b-) Perfil cronoamperométrico da DRS de In sobre Se_{dep} na solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} para E_{dep} de (■) -0,3 V e (■) - 0,4 V. 81
- Figura 41 – Imagens obtidas por MEV para DRS de In sobre Se_{dep} por CA à -0,3 V e -0,4 V em solução 10 mmol L^{-1} $In(NO_3)_3$ 82
- Figura 42 – Mapeamento elemental de EDS do depósito obtido pela DRS de In por cronoamperometria com E_{dep} de -0,4 V durante 2000 s em uma solução 10 mol de $In(NO_3)_2$. Na primeira imagem indicada como MEV está a superfície do eletrodo após a polarização, na segunda imagem representado em verde o mapeamento do elemento Se e na terceira imagem em vermelho o mapeamento de In. 83
- Figura 43 - a-) Espectros de espalhamento Raman adquiridos para o depósito produzido pela DRS de In sobre Se_{dep} por cronoamperometria com E_{dep} de -0,3 V em uma solução 10 mmol L^{-1} $In(NO_3)_3$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} durante 2000 s, variando o comprimento de onda do laser de excitação 785, 633 e 473 nm. b-) Espectros de espalhamento Raman adquiridos para o depósito proveniente da DRS de In sobre Se_{dep} por cronoamperometria com E_{dep} de -0,4 V em uma solução 10 mmol L^{-1} $In(NO_3)_3$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} durante 2000 s, variando o comprimento de onda de excitação de 785, 633 e 473 nm. 84
- Figura 44 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo $CuSe_{dep}$ em uma solução $In(NO_3)_3$ 10 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} para E_{inv} nos valores de (■) 0 V, (■) -0,1 V, (■) -0,2 V. A velocidade de varredura foi de 50 $mV s^{-1}$ e o potencial inicial do ciclo 0,2 V mantidos para todas os ciclos, sendo a direção de varredura indicada pela seta. 85
- Figura 45 – a-) Perfil cronoamperométrico da DRS de In sobre subtrato $CuSe_{dep}$ conduzido em uma solução 10 mmol L^{-1} de $In(NO_3)_3$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} para os E_{dep} de -0,2, -0,3 e -0,4 V. b-) Espectros de espalhamento Raman adquiridos para o filme produzido pela DRS de In sobre $CuSe_{dep}$ por cronoamperometria para os E_{dep} de -0,2, -0,3 e -0,4 V. 87
- Figura 46 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo Se_{dep} em 10 mmol L^{-1} $In(NO_3)_3$ + 2 mmol L^{-1} $Cu(NO_3)_2$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com $E_{inicial}$ de 0,5 V e os E_{inv} correspondentes à (■) - 0,2 V, (■) -0,3 V, (■) -0,4 V. 89
- Figura 47 – a-) Espectros de espalhamento Raman da codeposição por pulso de potencial sobre Se_{dep} em uma solução 10 mmol L^{-1} $In(NO_3)_3$ + 2 mmol L^{-1} $Cu(NO_3)_2$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . A duração do pulso inicial foi de 5 s em 0,1 V seguido por 0,1 s em -0,4 V por 800 ciclos. Nos sombreados estão destacadas as bandas características do materias CIS, Se_h e Cu-Se. b-) Imagem de MEV com 20000x de ampliação e o mapeamento elemental por EDS de Se (em verde imagem central), In (em vermelho na imagem da direita) e Cu (em azul na segunda fileira). 90

- Figura 48 - a-) Espectros de espalhamento Raman do filme sistetizado sobre Se_{dep} pela codeposição por pulso de potencial em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A duração do pulso inicial foi de 5 s em 0,1 V seguido por 0,5 s em -0,4 V por 800 ciclos. Nos sombreados estão destacadas as bandas características do materias CIS, Se_n e Cu-Se. b-) Imagem de MEV com 20000x de apiação e o mapeamento elementar por EDS de Se (em verde imagem central), In (em vermelho na imagem da direita) e Cu (em azul na segunda fileira). 92
- Figura 49 - a-) Espectros de espalhamento Raman do filme sistetizado sobre Se_{dep} pela codeposição por pulso de potencial em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A duração do pulso inicial foi de 5 s em 0,1 V seguido por 1 s em -0,4 V por 800 ciclos. Nos sombreados estão destacadas as bandas características do materias In_3Se_2 , CIS, Se_n e Cu-Se. b-) Imagem de MEV com 20000x de apiação e o mapeamento elementar por EDS de Se (em verde imagem central), In (em vermelho na imagem da direita) e Cu (em azul na segunda fileira)..... 94
- Figura 50 – a) Espectros de espalhamento Raman do filme sistetizado sobre Se_{dep} pela codeposição por pulso de potencial para a solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Pulso de 5 s em 0,1 V seguido por 1 s em -0,4 V variando o número de ciclos entre 400-1500. O número de ciclos esta indicado na legenda com a cor do respectivo espectro. A linha pontilhada na vertical indica o valor de 174 cm^{-1} – pico da banda para 800 ciclos. Para aquisição dos espectros, o laser de 633 nm foi usado com potência de 10% em conjunto à lente de 100x na distancia focal de 0,1 mm 95
- Figura 51 - a-) (►) Difratoograma de raios X para o filme depositado pela codeposição por pulso de potencial: 0,1 V durante 5 s e -0,4 V por 0,5 s para 1200 ciclos para $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (■) Padrão de difração para CIS estrutura tetragonal (calcopirita), assim como os índices de Müller para os planos de difração. b-) Espectro de espalhamento Raman do filme sistetizado pela codeposição por pulso de potencial sobre Se_{dep} para as mesma condições de dposição da amostra do item (a). Lente de 100x de aumento foi empregada nas excitações com laser de 633 nm potência de 10%. 96

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---------------|---|
| A_{ea} | Área eletroativa |
| CA | Cronoamperometria |
| CdTe | Telureto de cádmio |
| Cu-Se | Fases selenetos de cobre genérica |
| CFV | Célula fotovoltaica |
| CIGS | Disseleneto de cobre índio e gálio |
| CIS | Disseleneto de cobre e índio |
| DM | Deposição maciça |
| DRS | Deposição em regime de subtensão |
| DRX | Difração de raios X |
| E | Potencial |
| E° | Potencial padrão de redução |
| ED | Eletrodeposição |
| EDS | Espectroscopia de energia dispersiva |
| E_{dep} | Potencial de deposição |
| E_{eq} | Potencial de equilíbrio de Nernst (calculado) |
| EER | Espectroscopia de espalhamento Raman |
| $E_{inicial}$ | Potencial de inicial métodos voltamétricos |
| E_{inv} | Potencial de inversão métodos voltamétricos |
| ERH | Eletrodo reversível de hidrogênio |
| F | Constante de Faraday |
| FTO | Óxido de estanho dopado com flúor |
| i | Corrente |
| ITO | Óxido de estanho dopado com índio |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| n | Número de elétrons |
| Q | Carga |
| R | Constante do gases ideiais |
| Se_a | Selênio amorfo |
| Se_{dep} | Filme de selênio para deposição dos metais |
| Se_h | Selênio cristalino hexagonal (trigonal) |
| Si_a | Silício amorfo |

| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Si _c | Silício cristalino |
| T | Temperatura |
| US\$ | Dólares Americanos |
| VC | Voltametria cíclica |
| vs | <i>versus</i> |
| VVL | Voltametria de varredura linear |
| $\Delta Q_{\text{teórica}}$ | Variação de carga teórica |
| u | Velocidade de varredura |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | Energia Solar: Dispositivos Fotovoltaicos | 18 |
| 1.2 | Deposição de filmes finos de semicondutor: CIS e CIGS..... | 20 |
| 1.3 | Técnicas para deposição CIGS..... | 22 |
| 1.3.1 | Coevaporação | 22 |
| 1.3.2 | Deposição sequencial | 23 |
| 1.3.3 | Sistemas sem vácuo..... | 23 |
| 1.4 | Eletrodeposição de CIGS | 24 |
| 1.5 | Eletrodeposição: Deposição em Regime de Subtensão e Deposição Maciça | 26 |
| 1.5.1 | Eletrodeposição de Selênio | 27 |
| 1.5.2 | Eletrodeposição de Cobre e Índio | 29 |
| 2 | OBJETIVOS | 31 |
| 3 | METODOLOGIA | 32 |
| 3.1 | Materiais e instrumentação..... | 32 |
| 3.1.1 | Reagentes e Soluções | 32 |
| 3.1.2 | Eletrodos..... | 32 |
| 3.1.3 | Células Eletroquímicas..... | 33 |
| 3.1.4 | Instrumentação Geral | 33 |
| 3.2 | Procedimento Experimental | 34 |
| 3.2.1 | Pré-tratamento superficial dos eletrodos de Au | 34 |
| 3.2.2 | Espectroscopia de espalhamento Raman <i>in situ</i> : Espectroeletroquímica..... | 36 |
| 3.2.3 | Deposição do Substrato de Selênio | 36 |
| 3.2.4 | Eletrodeposição de Cobre sobre Selênio | 37 |
| 3.2.5 | Eletrodeposição de Índio sobre Selênio | 38 |
| 3.2.6 | Codeposição de Cobre e Índio..... | 39 |
| 3.2.6.1 | Deposição Sequencial..... | 39 |
| 3.2.6.2 | Codeposição de Cobre e Índio por Pulso Potencial | 39 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 4.1 | Comportamento Eletroquímico do Precursor de Selênio | 41 |
| 4.2 | Estudo do Mecanismo de Deposição de Selênio sobre Ouro | 47 |
| 4.3 | Determinação dos Parâmetros de Eletrodeposição de Selênio..... | 52 |
| 4.3.1 | Caracterização Cristalográfica | 52 |
| 4.3.2 | Caracterização Morfológica | 54 |
| 4.4 | Estabilidade do Filmes de Selênio..... | 59 |
| 4.5 | Caracterização Fotoeletroquímica | 61 |
| 4.6 | Eletrodeposição em Subtensão de Cobre | 63 |
| 4.6.1 | Eletrodeposição de Cobre sobre Selênio | 64 |
| 4.6.1.1 | Mecanismo de Incorporação de Cobre | 72 |
| 4.7 | Eletrodeposição em Subtensão de Índio..... | 78 |
| 4.8 | Codeposição de Cobre e Índio..... | 84 |
| 4.8.1 | Deposição Sequencial..... | 85 |
| 4.8.2 | Codeposição por Pulso de Potencial | 88 |
| 5 | CONCLUSÕES | 98 |
| 6 | PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 100 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 101 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Energia Solar: Dispositivos Fotovoltaicos

A crescente preocupação com o aumento da temperatura do planeta, causado pelos poluentes responsáveis pelo efeito estufa, tem feito com que instituições governamentais e reguladoras estabeleçam metas, como o acordo de Paris, para manter a temperatura média do planeta Terra no máximo 2 °C acima do registrado no período pré-industrial. Modelos indicam que a manutenção desta temperatura será possível apenas com a redução quase completa da emissão de carbono decorrente da queima de combustíveis fósseis até 2050, o que demandará a mudança da matriz energética mundial na direção de fontes renováveis e a adoção da eletricidade como seu carreador final.¹

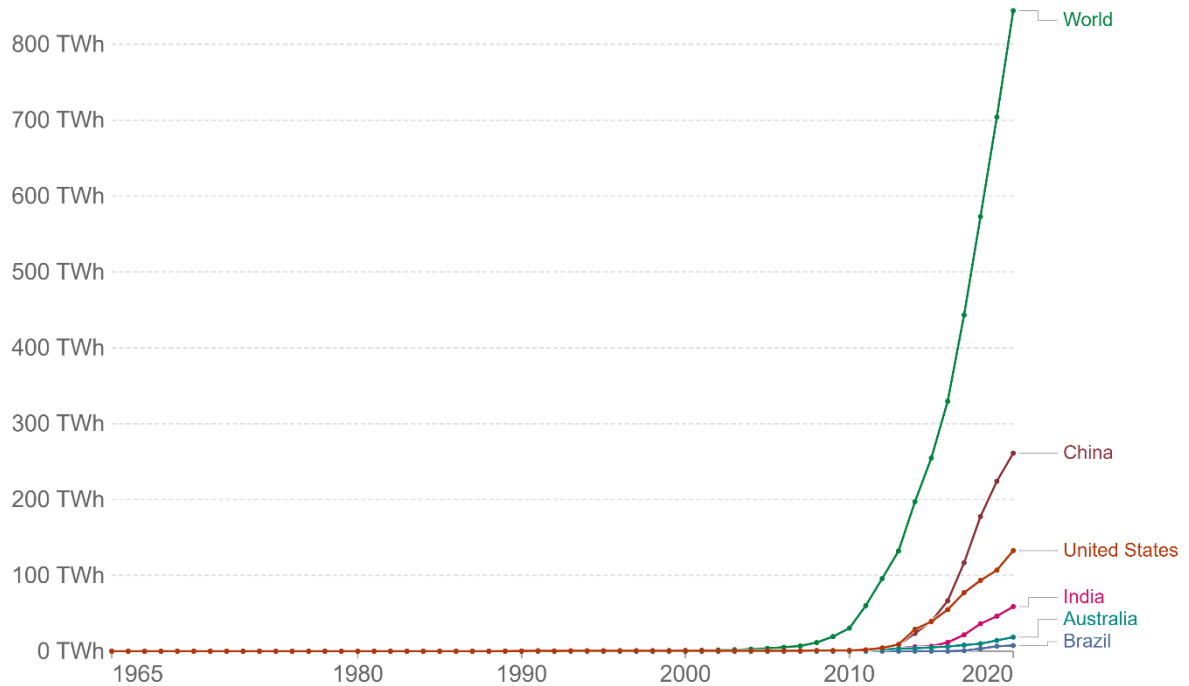
Esse cenário esbarra em um dilema entre a criação de uma matriz energética estável e robusta o suficiente para atender as demandas da sociedade com custo acessível que atenda os critérios estabelecidos para mitigação dos efeitos da produção de energia ao meio ambiente. O desenvolvimento tecnológico aparece com um papel fundamental, viabilizando o aumento da eficiência de extração, transporte e armazenamento energético.² Várias alternativas devem ser examinadas com o objetivo de atender o volume de energia necessário e garantir sustentabilidade do modelo a ser adotado.

Dentre as opções disponíveis, a energia solar apresenta um grande potencial de exploração. Primeiro, pela quantidade de energia que incide sobre o planeta anualmente na forma de radiação solar, $13000 \times 10^{15} \text{ W h ano}^{-1}$ de acordo com Departamento de Energia Norte-Americano, valor que supera a demanda global de energia.³ Segundo, pela versatilidade, podendo ser empregada em sistemas para aquecimento e resfriamento residenciais, produção de combustíveis (clivagem da água), remoção de poluentes de água residual e conversão direta em energia elétrica por meio dos dispositivos fotovoltaicos.^{4, 5, 6}

Células solares ou células fotovoltaicas (CFV) são estudadas e exploradas como uma alternativa renovável para geração de energia desde os anos 1950, principalmente os dispositivos baseados em silício cristalino (Si_c). A relação entre o custo de produção e eficiência dos dispositivos conduziu à subestimação do real potencial como uma alternativa para a geração de energia elétrica até a ascensão de novas tecnologias de deposição do Si_c e dos dispositivos multijunção que juntos constituem a 1ª geração de dispositivos fotovoltaicos.⁷ Produtos de

menor custo foram obtidos, permitindo a entrada da tecnologia para a produção residencial de eletricidade após os anos 2000.

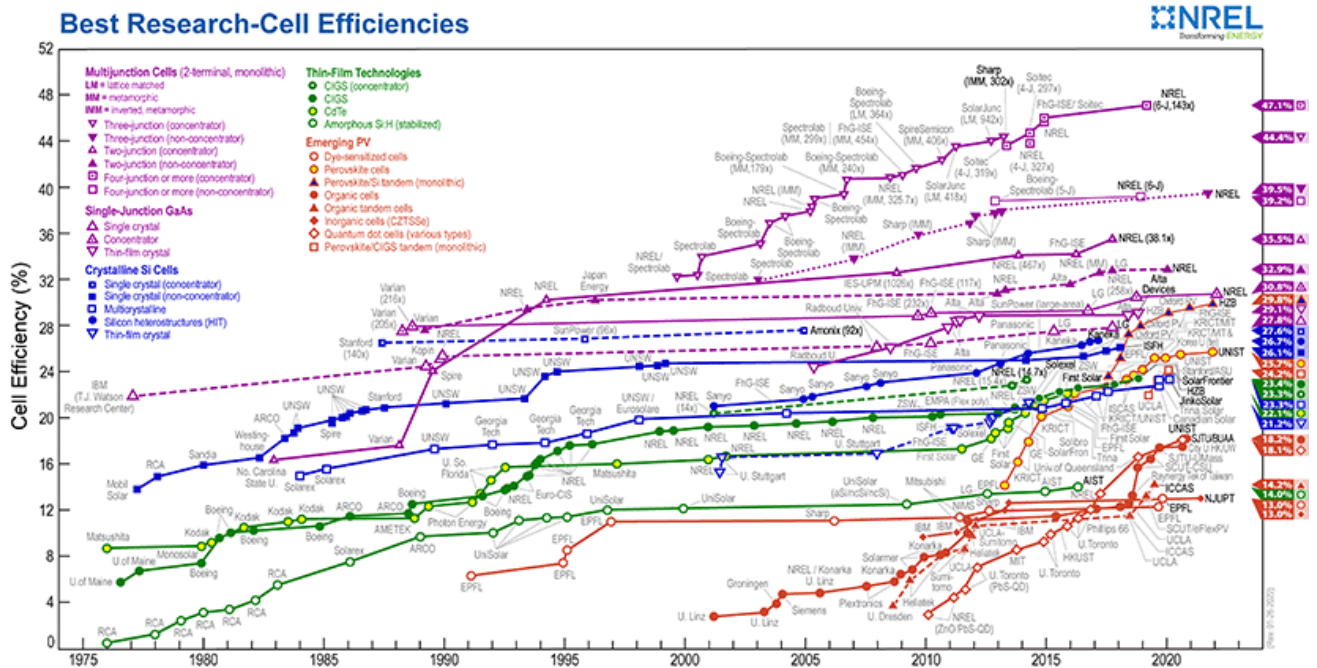
Figura 1 – Gráfico da geração de energia elétrica decorrente da radiação solar em TWh por ano (1965 – 2021) para o mundo e os países selecionados (China, EUA, Índia, Austrália Brasil).



Fonte: Adaptado *Our World in Data – Oxford University*, 2021.⁸

Apesar de ser responsável por 27% da energia elétrica proveniente de fontes renováveis, a radiação solar representa apenas 3,2% do total produzido.⁹ Tal fato ainda está relacionado aos custos dos sistemas de 1º geração, devido à dificuldade para obtenção de Si_c de alta pureza. Na busca por alternativas, originaram-se as 2ª e 3ª gerações. A 3ª geração apresenta grande potencial (encabeçado pelas perovskitas), contudo tem desafios quanto sua estabilidade química (umidade) e térmica que afetam sua durabilidade.¹⁰ A 2ª geração advém do desenvolvimento das técnicas de deposição de filmes finos e apresenta alta estabilidade química e térmica, além de elevados valores de eficiência (superiores a 23%), como mostrado em verde na Figura 2.¹¹ Sendo uma alternativa promissora às CFV de Si_c.

Figura 2 – Gráfico das eficiências certificadas das células solares segundo o material absorvente e as classes. Magenta e azul - 1º Geração; Verde – 2º Geração; Alaranjado - 3º Geração.



Fonte: *National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2022.*¹¹

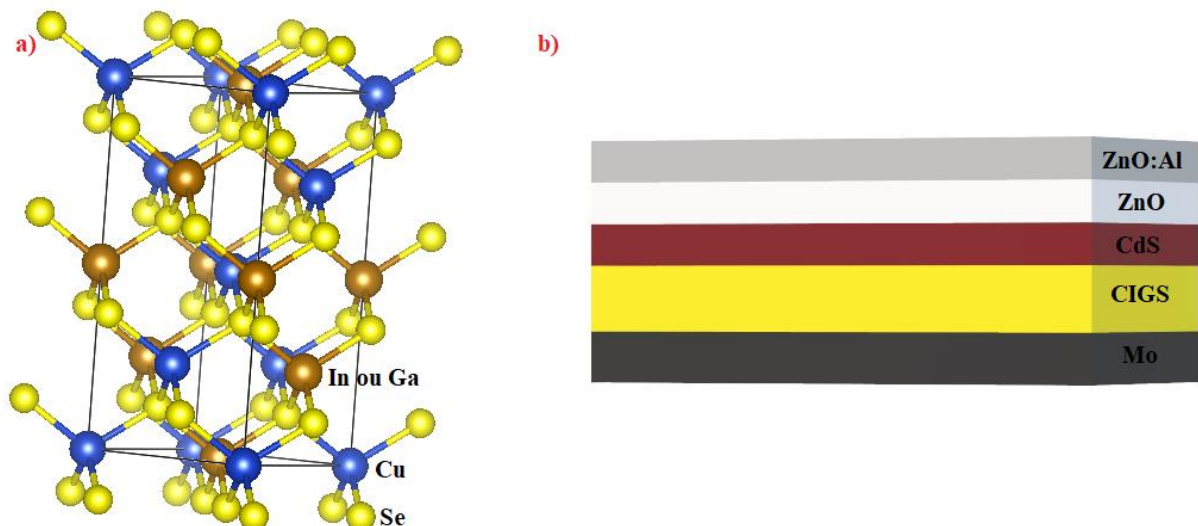
Entranto, em 2017 aproximadamente 8% das CFV produzidas foram da 2ª geração, valor abaixo do esperado levando em conta o desempenho que tais dispositivos alcançam com filmes de poucos micrômetros de espessura.¹² A baixa competitividade está diretamente relacionada com a dificuldade na implementação das tecnologias de deposição de filmes finos em escala industrial. Afetando a relação custo/ eficiência, que é menor para os modelos de Si.¹³ Portanto, para que as CFV de filmes finos ocupem o mercado, o desenvolvimento de novas tecnologias de deposição é necessário.

1.2 Deposição de filmes finos de semicondutor: CIS e CIGS

Calcogenetos metálicos são utilizados na construção de CFV da 2ª geração atuando como material responsável pela absorção da luz para a separação dos portadores de carga. Os exemplos são diversos, mas destaque especial é dado para o CdTe (telureto de cádmio), CIS e CIGS (selenetos de cobre, índio e gálio, gálio apenas no CIGS), o último responsável pelos dispositivos fotovoltaicos de maior eficiência na classe de filmes finos.

Os CIS são compostos ternários, selenetos de cobre e índio, com a estrutura cristalográfica do mineral calcopirita (CIGS seguem a mesma estrutura com a substituição do índio pelo gálio), Figura 3a, e se comportam como um semicondutor do tipo p, com alto coeficiente de absorção (10^4 cm^{-1}) e apresentam região de máxima absorção entre 1,15 e 2,5 eV (englobando o espectro visível e parte do infravermelho próximo), onde ocorre a maior intensidade de irradiância do espectro solar.¹⁴ A constituição básica de uma CFV produzida com CIGS está apresentada na Figura 3b, o composto é depositado diretamente em um contato metálico (normalmente molibdênio) e é recoberta por um semicondutor tipo n (sulfeto de cádmio), transparente na região de atuação do CIGS, que atua como coletor dos portadores de carga gerados. A última é recoberta por uma camada de ZnO que evita a difusão de alumínio (Al^{3+}) entre o ZnO:Al (óxido de zinco dopado com alumínio) e as outras camadas. Por fim o ZnO:Al, semicondutor tipo n, é intermediário entre os semicondutores e o contato metálico para estabelecimento do circuito.

Figura 3 - (a) Estrutura cristalográfica das calcopiritas destacando o centro de coordenação tetragonal, exemplificado com um CIGS, Cu em azul, In ou Ga dourado e Se em amarelo. (b) Estrutura genérica das camadas semicondutoras de uma célula solar baseada em CIGS como material absorvente.



Fonte: Autoria própria (a) com base *American Mineralogist Crystal Structure Database* (b) Adaptado de TAESOO, L., 2017, p 1288.¹⁵

As propriedades eletrônicas e óticas do material são diretamente responsáveis pelo seu desempenho e dependem da sua estrutura, estequiometria, tamanho de grão, rugosidade e densidade dos filmes.¹⁶

Espera-se, portanto, correlação entre as técnicas de deposição (assim como o controle de seus parâmetros) e as propriedades do filme. Os procedimentos mais empregados na deposição do CIGS são divididos em três categorias: coevaporação e deposição sequencial, os quais são conduzidos em câmaras de alto vácuo, e sistemas alternativos, sem vácuo.

1.3 Técnicas para deposição CIGS

1.3.1 Coevaporação

A técnica de coevaporação consiste na evaporação elementos em sistema de vácuo, sendo o fluxo de cada um definido por espectroscopia de absorção atômica ou fluorimetria de raios-X. O fator determinante no número de etapas empregadas é a estequiometria desejada para o produto final. As técnicas mais comuns são a evaporação termal e feixe de elétrons ambas são classificadas dentro do grupo de deposição de vapor físico. Nos processos de uma etapa a taxa de evaporação de cobre é menor durante todo o processo e o filme obtido é deficiente no mesmo. A utilização de duas etapas ocorre de forma que, primeiramente, há a deposição rica em cobre, artificialmente aumentando seu fluxo, seguida por uma deposição pobre em cobre. Já quando três são utilizadas, Ga e In são coevaporados em um primeiro estágio seguido por uma etapa de evaporação única de cobre e, por fim, novamente uma coevaporação do par Ga e In.¹⁷ Na maioria dos procedimentos, o fluxo de selênio é mantido constante. As CFV de CIGS de maior eficiência reportadas utilizaram coevaporação para sua fabricação e versões comerciais de módulos com CIS com eficiências acima de 13% já foram reportadas (*SolarFrontier*)^{11 18}. Contudo apresenta grande demanda energética devido à manutenção da câmara de baixa pressão e as altas temperaturas, além da dificuldade de execução em substratos com maior área.

1.3.2 Deposição sequencial

A segunda categoria é a de deposição sequencial, em que os três metais são depositados por *sputtering* sobre o substrato e são colocados em uma atmosfera rica no gás hidreto de selênio (H_2Se) a 500°C para que ocorra o processo de selenização. Para tais procedimentos, eficiências maiores que 22% foram reportadas¹⁹. A implementação em escala industrial esbarra em problemas ambientais relacionados ao H_2Se e ao elevado gasto energético em razão do complexo aparato industrial necessário para sua produção.

1.3.3 Sistemas sem vácuo

Sistemas que não utilizam vácuo são alternativas tecnicamente mais simples (demandam estrutura e mão de obra com menor grau de especialização) e com custo reduzido. Em seguida estão sumarizados

- a) *Spin coating* e técnicas de impressão com tinta (serigrafia) do filme estão entre as mais comuns; são baratas e práticas, mas necessitam de um processo de recozimento final. Como resultado, são obtidos filmes de baixa densidade e elevada concentração de impurezas, afetando diretamente as propriedades do semicondutor. A maior eficiência de conversão de células compostas por este tipo de material é de 17,3 % utilizando uma mistura à base de hidrazina como redutor, que apresenta alta reatividade e toxicidade.²⁰ Os fatores citados, aliados à dificuldade de obtenção de um filme de espessura uniforme para substratos com maior área superficial dificultam a implementação dessas técnicas em larga escala.
- b) Deposição dos precursores em solução (banho químico) ou redução química dos precursores metálicos em solução ocorre devido à adição de um agente redutor em solução ou a adição de um eletrodo de sacrifício em curto circuito com o substrato. A adição desse componente reativo adicional (redutor), a etapa de

recozimento e dificuldade de obtenção de filmes mais espessos que 1 μm são as desvantagens desse processo.²¹

- c) Na eletrodeposição (ED), o processo deposição filme ocorre com auxílio de uma fonte externa de elétrons; o substrato atua como eletrodo de trabalho e algum material inerte como eletrodo auxiliar. A técnica permite deposição em meio aquoso e baixa temperatura, podendo ser feita em uma ou mais etapas. Eficiências de conversão de 15% foram alcançadas em dispositivos utilizando CIGS eletrodepositada.²²

1.4 Eletrodeposição de CIGS

As técnicas de eletrodeposição (ED) são uma das alternativas mais promissoras para a deposição de filmes finos de CIGS, pois, em um primeiro momento, atendem os critérios econômicos e ambientais para implementação em larga escala. A possibilidade de uma deposição em meio aquoso em baixas temperaturas, sem etapas de recozimento adicionais, justificam o potencial da técnica. Todavia, CVF obtidas a partir do material eletrodepositado apresentam eficiência abaixo daquelas alcançadas por coevaporação e deposição sequencial.

As dificuldades na obtenção de um filme com as propriedades óticas e elétricas ideais pode ser explicados pela própria natureza da técnica. O sistema eletroquímico deve conter pelo menos um precursor de cada um dos elementos que compõe o material. Se comparados os potenciais padrão de redução, E° ; Ga^{3+}/Ga de -0,549 V, In^{3+}/In de -0,34 V, Cu^{2+}/Cu de 0,153 V e Se^{4+}/Se de 0,74 V *vs* ERH (eletrodo reversível de hidrogênio)²³, haverá deposição preferencial de alguns elementos em decorrência da grande diferença no comportamento eletroquímico. Sem levar em conta fatores como pH do eletrólito, solubilidade do sal no meio, formação de óxidos e hidróxidos, evolução de hidrogênio e interações com o substrato e os demais parâmetros cinéticos, que afetam diretamente o mecanismo de deposição.

A otimização do processo de eletrodeposição em uma etapa para esse sistema quaternário introduz diversos desafios sendo o central a estequiometria do CIGS. Diversas estratégias já foram empregadas, entre elas, a utilização de agentes complexantes²⁴ para diminuir a diferença de potencial de deposição, eletrólitos orgânicos²⁵ e líquidos iônicos²⁶. Apesar dos esforços, ainda houve a formação de fases cristalinas indesejadas, baixa reprodutibilidade e inserção de impurezas, de forma que uma etapa de recozimento é novamente

necessária para que ocorra a formação da calcopirita em uma etapa por metodologias potenciostáticas.²⁷

Metodologias empregando mais etapas também já foram utilizadas, maior eficiência reportada para CIGS e CIS eletrodepositadas, em que foram depositados os precursores sobre o substrato metálico seguido por uma correção da estequiometria empregando deposição de vapor e selenização do filme (assim como na deposição sequencial).²² Em outro estudo, CIGS foram produzidas a partir da eletrodeposição dos precursores individualmente e de maneira sequencial (Cu, In, Cu, Ga, e Cu), para posterior selenização.²⁸

Outra alternativa é a deposição por meio de pulsos de potencial, possibilitando a incorporação dos elementos no intervalo de potencial favorável, evitando a formação de fases secundárias. Pulsos reversos (potenciais onde há dissolução anódica do filme) possibilitam dissolução dos compostos formados resultando em filmes mais uniformes e redução de fases indesejadas. Este tipo de procedimento foi empregado com sucesso para ED de CIS em meio ácido utilizando 3 valores de potencial, em que foi mostrado como o tempo de permanência nos potenciais mais negativos afeta diretamente a razão estequiométrica In/ Cu.³⁰ Mostrou-se também que a variação da duração dos pulsos afeta a estrutura morfológica dos filmes obtidos.³¹ Como nos métodos de corrente e potencial constante agentes complexantes como trietanolamina e glicina também foram utilizados nas ED por pulso afim de alterar a estequiometria e morfologia dos filmes.^{32 33}

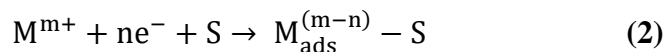
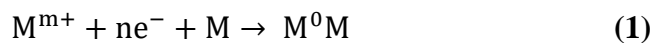
Para ED por pulso de potencial de CIGS, se obteve filmes de melhores propriedades em métodos de duas etapas (ED em duas soluções de precursores distintas), em que a primeira etapa se direcionou à deposição de Cu, Ga e Se, e a segunda a In e Se, tal abordagem foi justificada pela influência do tempo do pulso aplicado na quantidade de In incorporada, além da influência da fases Cu-Se na incorporação do In.^{34 35}

Notoriamente, as técnicas de ED exibem grande potencial para deposição de filmes finos, pois atendem tanto aos requisitos econômicos (baixo custo e facilidade de adaptação para larga escala), quanto os ambientais (meio aquoso e baixas temperaturas). Entretanto, para que a expectativa de um método que dispense o uso de múltiplas etapas ou recursos adicionais se concretize, é necessária a otimização dos parâmetros e condições experimentais, visando meios para incorporação dos metais e o controle da estequiometria do filme. Desse modo, é essencial que o comportamento eletroquímico dos precursores e os mecanismos de deposição e incorporação dos elementos sejam melhores compreendidos.

1.5 Eletrodeposição: Deposição em Regime de Subtensão e Deposição Maciça

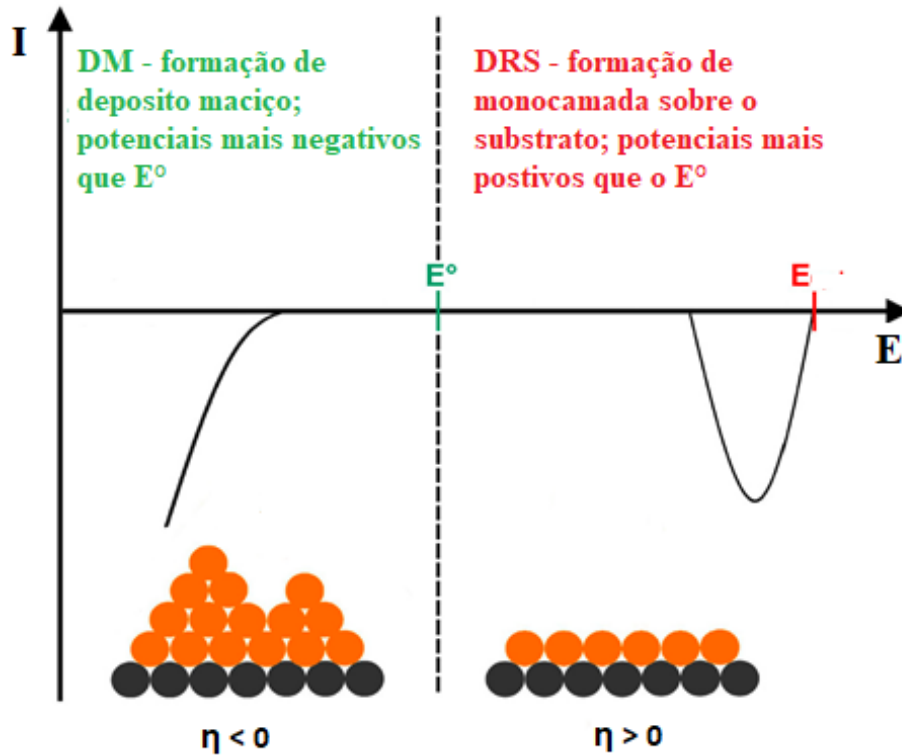
A eletrodeposição é um método que faz uso de uma reação de transferência de carga para a formação de um revestimento sobre um substrato. Normalmente um íon (M^{m+}) é reduzido em um eletrodo metálico para a formação de M^0 metálico, definida aqui como deposição maciça (DM), apresentada na Equação 1. Termodinamicamente a deposição de M^0 ocorre em potenciais mais negativos que o de equilíbrio de Nernst (E°) para a redução da espécie nas condições empregadas. A extensão em que o potencial é negativo está relacionado a cinética de formação do filme e é descrita em termos do sobrepotencial, η , diferença entre o potencial que observa-se o processo faradaico (E) e E° .

Paralelamente, se observa o fenômeno em que a redução de M^{m+} acontece em potenciais mais positivos que E° , tais processos são chamados de deposição em regime de subtensão (DRS). O potencial de deposição numa DRS depende da interação do ad-atomo depositado e a estrutura superficial do substrato. Ocorre apenas até o recobrimento da superfície por uma monocamada.³⁶ Um perfil voltamétrico genérico para um sistema que ocorram a DM e DRS de um metal sobre um substrato esquematizado na Figura 4. Formada a primeira monocamada de M_{ads} sobre o substrato S, semi-reação da Equação 2, a DRS é interrompida pois o centro para a adsorção não está mais disponível, entrando então em um regime ditado pelas condições termodinâmicas para a DM do metal.



As características da DRS de metais sobre eletrodos metálicos mono e policristalinos como Ag, Au, Pt e materiais como grafite, carbono vítreo e ITO foram amplamente estudadas.³⁸ A DRS sobre eletrodos não metálicos tem sido explorada, com destaque para calcogenetos Se e Te, devido à importância que calcogenetos metálicos têm na área de semicondutores, com aplicações em conversão e armazenamento de energia, eletrocatalise e composição materiais 2D.^{39 40 41} Contudo, as propriedades da DRS neste tipo de substrato apresentam características distintas daquelas vistas em substratos metálicos, como a difusão dos ad-átomos para interior do substrato e formação de *superlattices* (examinado para a inserção de Bi entre camadas de Bi_2Te_3)⁴² e difusão de Cu, Bi e Pb em filmes de Se⁴³.

Figura 4 - Perfil voltamétrico esquemático para a DRS e DM para a redução de um íon no eletrólito (laranja) sobre um eletrodo metálico (preto). A linha pontilhada na vertical indica o potencial de equilíbrio para as condições do sistema. A sua esquerda indicada (em verde) a deposição maciça e a sua direita (em vermelho) a deposição em regime de sutensão.



Fonte: Autoria própria, adaptado de Mayet, N., 2017, p. 257. ³⁷

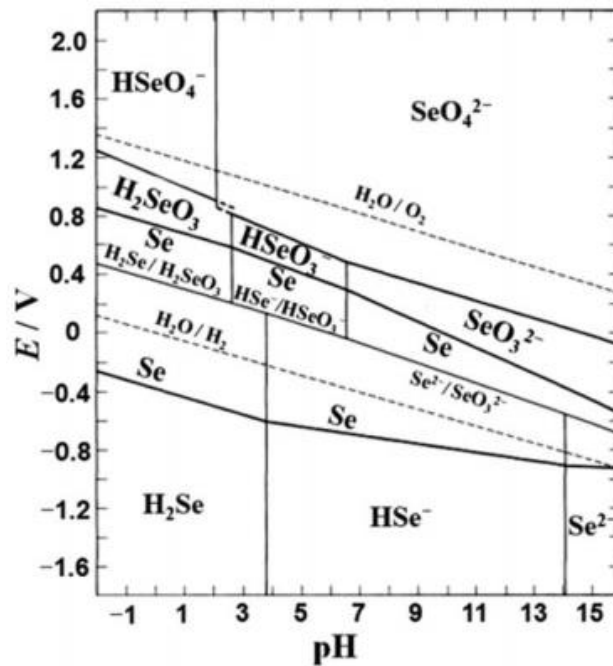
A DRS em calcogenetos metálicos, apesar de não completamente compreendida, apresenta grande potencial para a dopagem e obtenção de semicondutores, portanto é essencial o estudo de suas características. A avaliação da DRS de Cu e In sobre eletrodos de Se é necessária devido à importância do desenvolvimento de novas alternativas para deposição de CIS e CIGS.

1.5.1 Eletrodeposição de Selênio

O selênio (Se) é um elemento do grupo dos calcogenetos assim como oxigênio e o enxofre. Ele possui diferentes estados de oxidação estáveis, Se(-II), Se(0), Se(IV) e Se(VI), que está dieramente relacinado ao seu comportamento eletroquímico variado. Na Figura 3 está

representado o diagrama de Pourbaix para o Se, ilustrando as espécies mais estáveis em ambiente redutores ou oxidantes em função do pH do meio. No estado sólido apresenta uma rica química alotrópica, sendo encontrado Se^0 amorfo (Se_a , cadeias desordenadas ou anéis de 8 membros) e Se^0 cristalino (estrutura hexagonal constituída por cadeias Se_n helicoidais; termodinamicamente mais estável). O selênio hexagonal (Se_h) é um sólido cinza escuro que apresenta propriedades de semicondutor do tipo p e uma condutividade elétrica na ordem de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, sendo o *band gap* localizado da região do vermelho e infravermelho próximo (1,6-1,75 eV).⁴⁴

Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o selênio em solução aquosa no intervalo de 2 a -2V vs ERH. As fases mais estáveis de cada condição estão delimitadas pelas linhas sólidas; enquanto área compreendida entre as linhas pontilhadas corresponde à região de estabilidade da água.



Fonte: Viswanatha, S. e Woo, C., 2013, 3, p 10058.⁴⁴

A eletrodeposição é feita via redução das suas espécies iônicas (SeO_3^{2-} e SeO_4^{2-}) para Se^0 , ou da oxidação de espécies Se(-II), normalmente gasoso na temperatura ambiente (H_2Se), que é menos usual. Majoritariamente realizada em meio ácido, para evitar complicações relacionadas à formação de óxidos e pode ser feita em configurações de dois ou três eletrodos. Reportada sobre substratos como ouro (Au), platina (Pt), molibdênio, óxido de titânio, óxido de estanho (ITO e FTO) entre outros.^{44 45 46} A morfologia e a estrutura cristalina do filme dependem de parâmetros como eletrólito, temperatura, concentração do precursor e incidência de radiação, sendo o Se_h formado preferencialmente em temperaturas mais elevadas.⁴⁷

1.5.2 Eletrodeposição de Cobre e Índio

Apesar da deposição mais simples e a temperatura ambiente, os filmes Se_a não apresentam propriedades compatíveis com a função de substrato em um procedimento de eletrodeposição. É preferível o Se_h que além da condutividade elevada apresenta ainda comportamento de semicondutor. Para a ED de metais sobre esses filmes três características são proeminentes; (i) Deposição em regime de subtensão (DRS), (ii) Formação de selenetos com a possível difusão dos metais através do filme e (iii) propriedades eletrônicas de materiais semicondutores, que pode ocorrer paralelamente (ou com consequência) aos itens (i) e (iii), alterando a cinética eletrodica.

Normalmente os estudos envolvendo ED de Cu e Se são conduzidos com a codeposição, os precursores Cu^{2+} e H_2SeO_3 ($NaSeO_3$ e SeO_2 são frequentemente utilizados; preferencialmente em meio ácido) são reduzidos. Em temperatura ambiente as fases $CuSe$ (hexagonal) e Cu_3Se_2 (tetragonal) foram predominantes, enquanto para temperaturas mais elevadas, Cu_2Se e $Cu_{2-x}Se$ (cúbicos) foram favorecidas, assim como para filmes que foram recozidos a temperaturas maiores que $150^\circ C$.^{48 49 50}

Diferentes fases e morfologias de selenetos de cobre foram obtidas por ED com pulsos potencioestáticos em eletrodos de Ti (titânio) para soluções ácidas (pH 1,4 ajustado com ácido nítrico) de nitrato de cobre e SeO_2 .⁵¹ Altas concentrações do precursor de Cu^{2+} conduziram à formação de Cu^0 como subproduto do processo, já para mesmas concentrações dos precursores um filme cristalino de $CuSe$ (hexagonal) foi obtido. A ED de cobre em filmes de selênio foi estudada com enfoque em sua DRS, se verificou a possibilidade de rápida difusão dos íons de Cu para o interior do filme por meio de medidas com a microbalança eletroquímica de quartz, assim como a detecção da fase $CuSe$ por meio de difração de raios X (DRX).⁴³ O efeito de difusão deve ser explorado por novas técnicas e condições experimentais afim assegurar de possibilidade de aplicação.

Embora faça parte direta de componentes como CIS e CIGS, além de outros materiais não há muito sobre a ED de fases de selenetos de índio individualmente. A DRS de In em filmes finos de Te foi estudada em solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $In(NO_3)_3$ em HNO_3 , determinou-se um deslocamento de quase 0,3 V para a DRS do In com relação ao potencial de Nernst para as condições experimentais aplicadas.⁵² Empregando voltametria cíclica, foram propostos dois mecanismos para DRS envolvidos na codeposição de CIGS, sendo uma rota a redução de In^{3+} e Ga^{3+} sobre Cu_2Se_3 e a outra a incorporação dos mesmos usando a reação do H_2Se com os íons

no eletrólito para a precipitação dos respectivos compostos.⁵³ Em outro trabalho, foi proposto uma rota de síntese de nanopartículas dos semicondutores In_2Se_3 e CdSe por meio de um sistema fotoeletroquímico, utilizando uma lâmpada de halogênio de 50 W incidindo sobre filme de Se depositado sobre Au.⁵⁴ Propôs-se um mecanismo que envolve a redução do Se^0 , auxiliada pela radiação, para $\text{H}_2\text{Se}_{(\text{aq})}$, sendo este (dissolvido na solução), responsável reação com os íons In^{3+} para a formação da solução coloidal de In_2Se_3 .

Existe uma emergência para estudo de novas abordagens de deposição de CIS e CIGS devido ao grande potencial desses semicondutores na aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Métodos alternativos às deposições convencionais devem ser explorados visando obtenção de dispositivos mais baratos por meio de rotas ambientalmente viáveis. Dentre os métodos disponíveis, a ED se destaca por ser conduzida a temperatura ambiente, em solventes aquosos e sem necessidade de aplicação de sistemas de vácuo, atendendo demandas ambientais e econômicas. Entretanto, a ED resulta em filmes com baixo controle estequiométrico, afetando o desempenho dos dispositivos. Uma alternativa advém das propriedades distintas que podem ser exploradas por um sistema eletroquímico, como a DRS, principalmente seu comportamento em eletrodos de calcogêneos semicondutores (Se e Te). A ED possibilita ainda técnicas como a de pulsos de potencial que permite a deposição preferencial de um elemento para um determinado valor de potencial, enquanto há a dissolução de um subproduto indesejado em um pulso inverso.

Desta maneira, propõe-se o estudo da DRS de Cu e In sobre um substrato de Se_h por meio de técnicas eletroquímicas, microscópias e espectroscopia de espalhamento Raman. Utilizando as técnicas de pulso potencial, aliadas as informações obtidas pelo estudo da DRS, para a obtenção estrutura calcopirita do composto ternário CIS.

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo o estudo da eletrodeposição em regime de subtensão de Cu e In sobre eletrodos de Se_h semiconductor, assim como a eletrodeposição de CIS, observando as informações sobre os mecanismos de incorporação dos metais separadamente e em condições de codeposição.

Estruturalmente pode ser subdividido três partes:

Primeira parte:

- Estudo do mecanismo de eletrodeposição de Se_h sobre substrato de Au e caracterização do filme obtido por técnicas eletroquímicas, espectroscopia de espalhamento Raman (EER) *in situ* e microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Determinação dos parâmetros de ED de Se_h semiconductor sobre Au por MEV e DRX para atuação com substrato no estudos da DRS de Cu e In

Segunda parte:

- Estudo da DRS de Cu In sobre Se_h por meio de técnica eletroquímicas e espectroscópicas *in situ*;
- Caracterização cristalográfica e morfológica dos depósitos obtidos por cronoamperometria no intervalo de potencial da DRS por MEV e DRX;

Terceira parte:

- Codeposição e deposição sequencial Cu e In sobre filmes de Se_h utilizando os intervalos de potencial obtidos por meio do estudo da DRS dos elementos individualmente;
- Utilização de métodos de pulso de potencial para o preparo de CIS a partir de Se_{dep} para a caracterização por MEV, DRX, EER e mapeamento elementar;

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e instrumentação

3.1.1 Reagentes e Soluções

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95% foi adquirido da Sigma-Aldrich®, enquanto o ác. nítrico (HNO_3) e o ác. perclórico (HClO_4) da Synth®. Os precursores dos metais nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de índio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) têm procedência da Sigma-Aldrich®, assim como o ác. selenoso (H_2SeO_3) 98 %. Obteve-se nitrato de prata, 98%, ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$) da empresa MercK® e o ac. clorídrico (HCl) da Neon®. A resina epóxi (bisfenol A epicloridrina) de baixa viscosidade e o endurecedor foram da empresa Redelease®. Todas as soluções aquosas do trabalho foram preparadas utilizando água purificada por um sistema Millipore MiliQ® *Academic* – Qgarden 1, com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

3.1.2 Eletrodos

Os eletrodos de trabalho foram de folhas de Au cortadas em unidades de aproximadamente 1 cm^2 de área, empregadas nas análises eletroquímicas e na deposição dos filmes. O contra eletrodo foi uma folha de Pt de 2 cm^2 para todas as medidas feita na cela eletroquímica. O eletrodo de referência foi Ag/ AgCl/ KCl 3 mol L^{-1} , feito nas dependência do laboratório; a fabricação consistiu da deposição anódica de um filme de AgCl em um fio de prata imerso em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, aplicando-se corrente externa com o auxílio de uma fonte, sendo uma folha de platina servindo de contra eletrodo, após a formação do filme de AgCl o eletrodo foi imerso em uma camisa de vidro contendo solução KCl 3 mol L^{-1} .

3.1.3 Células Eletroquímicas

Três tipos de celas eletroquímicas foram empregados nas análises: para as medidas eletroquímicas convencionais (a) uma cela de 40 mL de vidro borossilicato encamisada, também utilizada nos processos que demandaram controle de temperatura (realizado por meio de um banho termostático), (b) as medidas eletroquímicas de espectroscopia de espalhamento Raman foram conduzidas em um sistema de 3 eletrodos estruturado sobre uma placa de Petri, (c) para a fotoeletroquímica, uma cubeta de janela de quartzo foi empregada em um configuração de três eletrodos, sendo o CE e o REF os mesmos da célula convencional. A Figura 6 contém os três sistemas descritos.

Figura 6 - Célula eletroquímica (a) encamisada empregada na deposição do Se e dos metais (b) utilizada nas medidas espectroeletroquímicas (c) cubeta de quartzo para as medidas fotoeletroquímicas.



Fonte: Autoria própria.

3.1.4 Instrumentação Geral

Uma balança analítica Metler Toledo® AB135-S foi utilizada nas pesagens dos reagentes. O banho termostático utilizado foi um Termostato Hubler® com um microprocessador para o controle da temperatura de mesma marca. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com auxílio de potenciostato/galvanostato Metrohm® AUTOLAB PGSTAT302, por meio da interface NOVA 2.4 com o módulo FRA responsável pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas com o equipamento LEO 440, tal qual as imagens de mapeamento elementar que contaram com o auxílio de um detector de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS). Um microscópio *confocal* Raman LabRAM HR Evolution da HORIBA Scientific® foi empregue nas análises de espectroscopia de espalhamento Raman (EER) tendo a disposição *Lasers* de 785, 633 e 473 nm para a análise, tal qual as lentes de 20, 40 e 100x de aumento.

Utilizou-se um difratômetro de raios X D8 Advance da Bruker® para difratometria de raios X (DRX) com a possibilidade incidência em ângulo rasante nos filmes depositados, 2Θ variando de 15 a 85°. A fonte de radiação é proveniente da excitação $K\alpha$ Cu com o comprimento de onda de 1,54 Å.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Pré-tratamento superficial dos eletrodos de Au

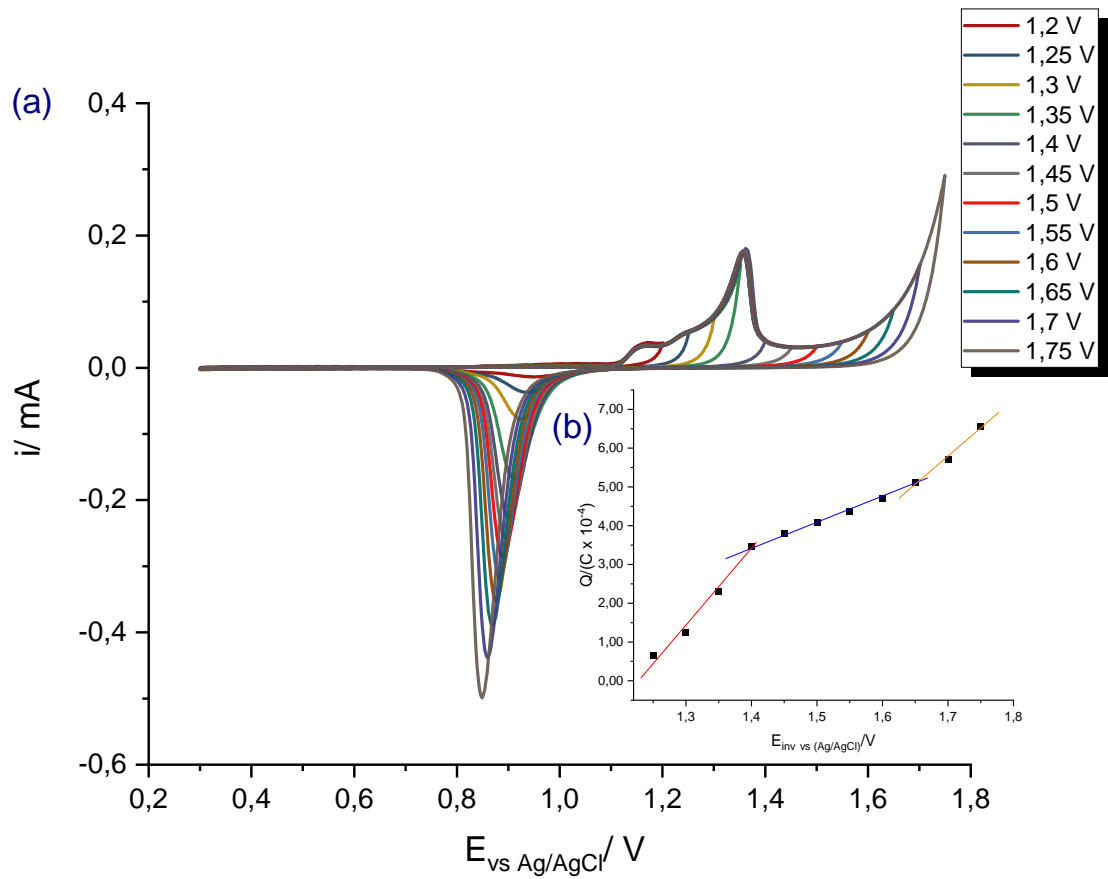
A limpeza dos eletrodos de Au foi feita em duas etapas: uma química e uma eletroquímica. A limpeza química foi realizada pela imersão dos eletrodos em uma solução de $H_2O_2:H_2SO_4:H_2O$ na proporção de 1:3:7 v/v durante 5 minutos (lavados com água, posteriormente). A limpeza eletroquímica consistiu da voltametria cíclica do Au em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} nas seguintes condições: 1 V s^{-1} por 100 ciclos, 0,5 V s^{-1} por 50 ciclos, 0,25 V s^{-1} por 25 ciclos e 0,1 V s^{-1} por 10 ciclos. O intervalo de potencial foi de 0 até 1,7 V vs Ag/AgCl.

O valor da área eletroativa A_{ea} dos eletrodos de Au foram determinados pelo método já estabelecido.⁵⁵ Realizou-se VC do mesmo em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} variando o potencial de inversão (E_{inv}) do ciclo com 0,1 V s^{-1} . Com a carga decorrente da redução (Q_r) do óxido de ouro (AuO) formado na varredura na direção anódica é possível determinar a carga necessária para a redução de uma monocamada de AuO e, conseqüentemente, calcular um valor aproximado para A_{ea} . A Figura 7a contém os voltamogramas para os diferentes E_{inv} e a Figura 7b o gráfico de Q em relação ao E_{inv} . A relação entre Q e E_{inv} apresenta 3 regiões lineares, a intersecção entre a segunda e terceira região nos dá o ponto corresponde a redução da monocamada, com o valor da carga no ponto foi calculado o valor A_{ea} .

Com a carga referente ao ponto de intersecção (Q_i) e o valor teórico para a redução de uma monocamada de AuO ($\Delta Q_{\text{teórico}} = 401,4 \mu\text{C cm}^{-2}$), a Equação 3 dá área eletroativa do Au.

$$A_{ea} = \frac{Q_i}{\Delta Q_{\text{teórico}}} \quad (3)$$

Figura 7 - (a) Voltamogramas cíclicos de Au em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) Carga (Q) obtida pela área da corrente de pico catódico para os diferentes E_{inv} .



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman *in situ*: Espectroeletróquímica

Para as medidas espectroeletróquímicas, a célula indicada na Figura 4b foi montada, com o eletrodo de Au colocado perpendicularmente ao feixe de radiação do equipamento. A lente empregada nas análises atua com uma distância focal de 4 mm, de forma que o eletrodo de Au se encontra imerso em pelo menos 2 mm de solução, sendo possível o foco com a lente fora da mesma. A medida em 70°C foi feita em uma placa de Petri com solução previamente aquecida na temperatura de trabalho, que foi inserida em uma placa maior com água a 75°C. Foi possível acompanhar a temperatura de trabalho com um termômetro que se manteve a 70°C por ao menos 500 s. Outro fator é a presença de vapor que pode condensar sobre a lente, o que pode ser evitado a 70°C em um sistema aberto. A partir 70°C a formação do líquido sobre a lente, proveniente da condensação de vapor, impossibilitou a realização da medida.

O valor de 1% de potência foi escolhido para a análise espectroeletróquímica afim de minimizar a possibilidade de degradação dos filmes formados (acompanhado pelo microscópio do equipamento).

3.2.3 Deposição do Substrato de Selênio

Inicialmente, analisou-se o comportamento eletroquímico do precursor de selênio por meio de técnicas como VC, cronoamperometria (CA) e voltametria de varredura linear (VVL), além das caracterizações conduzidas a partir do sistema espectroeletróquímico. Quanto ao processo de eletrodeposição, verificou-se o efeito de parâmetros como temperatura e tempo de deposição. Todas as deposições tiveram uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ como concentração do precursor, sendo realizadas em um arranjo de 3 eletrodos na cela encamisada da Figura 6a.

Os filmes de Se_h eletrodepositados sobre o Au passaram por uma etapa de limpeza exaustiva com água e secos por pelo menos 12 h antes da realização de novos procedimentos. O filme utilizado para análises e ED dos metais, Se_{dep}, teve como condições de deposição 85°C, -0,45V vs Ag/ AgCl, 20 mmol L⁻¹ H₂SeO₃ por 1200s para os eletrodos convencionais de Au. Os Se_{dep} foram posteriormente caracterizados por DRX, MEV e EER.

3.2.4 Eletrodeposição de Cobre sobre Selênio

Inicialmente foi estudado o comportamento eletroquímico de Cu^{2+} sobre Au para critério de comparação. No experimento, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ foi empregado na concentração de 1 mmol L^{-1} em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de potencial de $1,7 \text{ V}$ até $-0,2 \text{ V}$ vs Ag/ AgCl, com $v \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$. Não houveram caracterizações posteriores, pois trata-se de um sistema explorado, servindo essa etapa apenas para diferenciação do comportamento da deposição de Cu sobre Au e os Se_{dep} garantindo que o comportamento notado é referente ao segundo.

Empregou-se novamente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para todos os procedimentos envolvendo o Se_{dep} . As medidas eletroquímicas utilizadas foram obtidas essencialmente por VC, CA e VVL. Para a deposição do filme por CA, o intervalo de potencial foi de $0,2 - 0,1 \text{ V}$ (estipulado para DRS do Cu), sendo 5 mmol L^{-1} de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a concentração do precursor no eletrólito. Os tempos de deposição estiveram no intervalo de $1000-21000 \text{ s}$.

O sistema espectroeletroquímico foi empregado também no estudo da DRS de Cu sobre Se_{dep} . Para tal, um laser de excitação de 633 nm foi utilizado e a lente de $20x$ de aumento como já descrita. A potência de laser foi de 10% com espectros obtidos a cada 400 s com tempo de aquisição de 15 s .

Os filmes foram caracterizado por DRX com 2θ no intervalo de $15 - 85^\circ$. Examinou-se a morfologia dos filmes com MEV, também sendo realizado o mapeamento por EDS do corte transversal do substrato. Para o mapeamento uma resina epóxi transparente de baixa viscosidade na qual se fixou o eletrodo foi aplicada. Após a secagem da resina (24h), lixou-se eletrodo juntamente a resina na direção perpendicular ao deposito. A realização da medida fez uso de fita de carbono para formação do contato elétrico, além da metalização com Au (50 nm) da superfície polida. A granulação das lixas empregadas se deu na sequência: $320, 600, 1200$ e 1800 . O resultado de um Se_{dep} já polido está apresentado na Figura 8. No centro do retângulo em vermelho está o filme de Cu-Se depositado sobre o substrato de Au, enquanto a seta em preto indica a fita de carbono utilizada para contato elétrico entre a secção transversal do filme e o *holder* do sistema de MEV.

Figura 8 – Estrutura de resina utilizada como suporte para o eletrodo durante o mapeamento por EDS. No retângulo central em vermelho está contido a secção transversal do eletrodo de Au recoberto com o filme de Se_h . A seta destacada em preto direita indica a fita de carbono utilizada para contato elétrico.



Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Eletrodeposição de Índio sobre Selênio

O comportamento de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3$ em $0,1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ foi avaliado por VC em Au e Se_{dep} para diversos valores de E_{inv} . Ainda para Se_{dep} , se usou VVL no estudo da dissolução anódica do depósito de In por CA para potencias no intervalo de $-0,25$ até $-0,55\text{V}$ com diversos tempos de deposição.

Os filmes obtidos por CA foram caracterizados por EER, DRX, MEV (mapeamento elementar por EDS também aproveitado para In).

3.2.6 Codeposição de Cobre e Índio

3.2.6.1 Deposição Sequencial

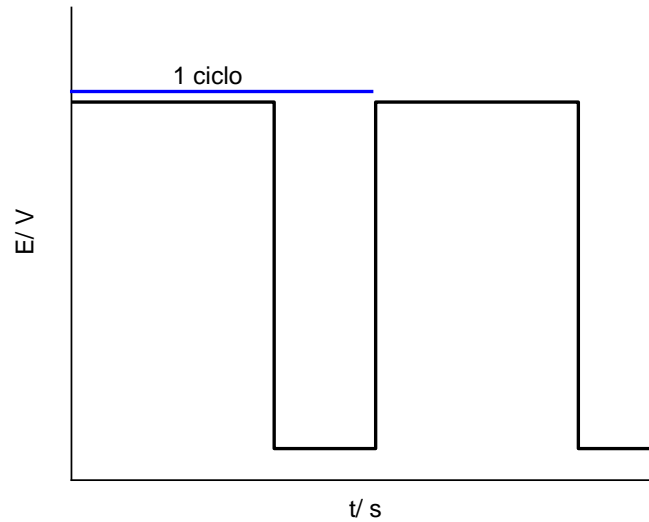
Quanto aos métodos de codeposição, duas abordagens foram utilizadas, a primeira uma metodologia sequencial, em que Cu foi depositado em DRS sobre Se_{dep} por CA empregando uma solução de $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} por 18000s. Posteriormente, o filme foi submetido a VC em uma solução $0,01\text{ mol L}^{-1} In(NO_3)_3$ em $0,1\text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$.

Após a verificação do comportamento voltamétrico, In foi depositado por CA no intervalo que se espera apenas sua DRS na solução de $0,01\text{ mol L}^{-1} In(NO_3)_3$. Os filmes foram posteriormente caracterizados por MEV, DRX e Raman para dos diversos potenciais e tempos de deposição.

3.2.6.2 Codeposição de Cobre e Índio por Pulso Potencial

Para a codeposição por pulso de potencial sobre Se_{dep} , uma solução de $0,01\text{ mol L}^{-1} In(NO_3)_3$ e 2 mmol L^{-1} de $Cu(NO_3)_2$ em $0,1\text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ foi preparada. A estrutura do experimento tanto nos valores de potencial, quanto em relação ao tempo dos pulsos foram variados de forma a estudar o incorporação do In. A Figura 9 contém uma representação esquemática do potencial em relação ao tempo para o procedimento experimental envolvido na deposição, sendo um ciclo completo o período de tempo compreendido entre aplicação do potencial inicial e o retorno ao mesmo. Os valores de potencial aplicados foram $0,1\text{ V}$ para o primeiro pulso e $-0,4\text{ V}$ para o segundo, os tempos variaram $0,1$ até 1 s em $-0,4\text{ V}$ e mantido constante em 5 s ao longo de todas as medidas na polarização de $0,1\text{ V}$.

Figura 9 – Representação esquemática dos pulsos de potencial empregados na eletrodeposição. Em azul linha com a dimensão referente ao tempo de 1 ciclo.



Fonte: Autoria própria.

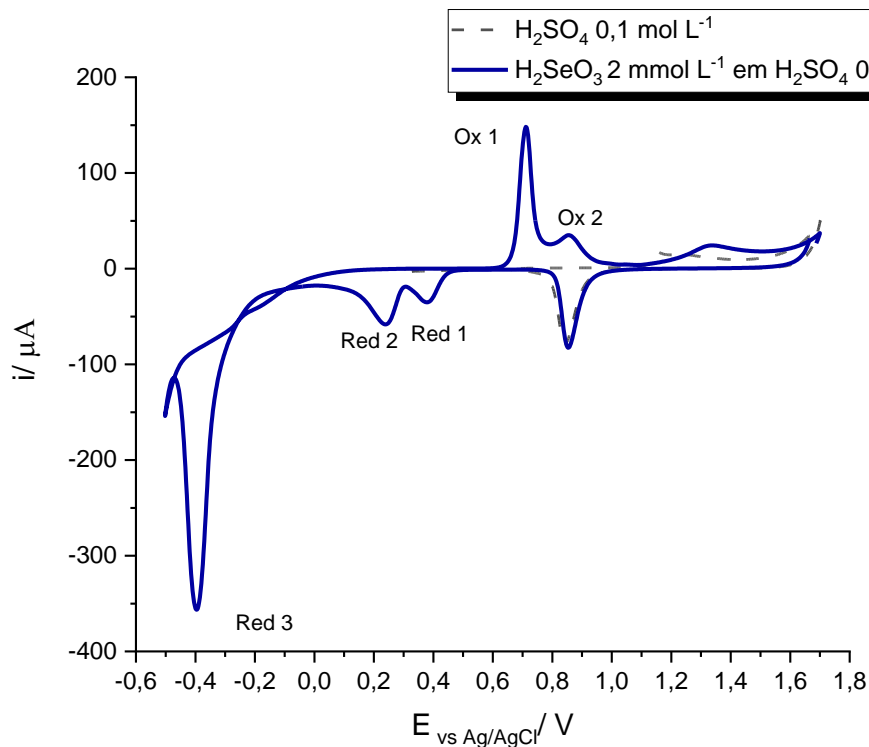
Os materiais eletrodepositados nas diferentes condições de pulso foram caracterizados por DRX com incidência em ângulo rasante, MEV (mapeamento EDS) e EER. Para a caracterização por EER nessas amostras, 10% da potência dos lasers de 473 e 633 nm foram empregados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento Eletroquímico do Precursor de Selênio

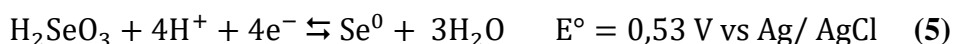
O precursor de Se utilizado foi o H_2SeO_3 e todas as medidas foram realizadas em uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} \approx 1$). O pK_{a1} para o H_2SeO_3 é de 2,76, assim podemos afirmar que na solução teremos a forma não dissociada como espécie majoritária. Sendo essa espécie adotada para o tratamento e discussão envolvendo o precursor. Na Equação 4, encontra-se sua redução nas condições padrão envolvendo 4 elétrons, sendo o E° (potencial padrão de redução) $0,53 \text{ V vs Ag/AgCl}$.²³

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de Au para (---) solução H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ entre 1,75 e 0,2 V e (—) $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A velocidade de varredura empregada foi de 100 mV s^{-1} com E_{inicial} de 1,75 V e E_{inv} de -0,5V. Os picos de corrente referentes à processos de transferencia de carga envolvendo Se foram indicados com Ox (oxidação) e Red (redução).



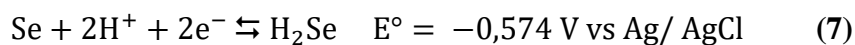
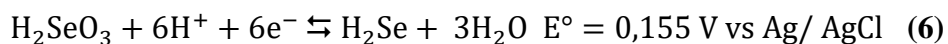
Fonte: Autoria própria.

Na primeira etapa, conduziu-se um estudo voltamétrico do comportamento eletroquímico do H_2SeO_3 em meio ácido para Au (policristalino) como eletrodo de trabalho, apresentado na Figura 10, com destaque aos processos de redução (Red) e oxidação (Ox) relacionados ao selênio.



Observou-se um pico de corrente negativo em 0,85 V referente à redução da camada de AuO, característico em meio ácido.⁴⁷ O próximo pico de corrente encontrado, Red 1, já foi atribuído à DRS de Se sobre Au, o que pode ser confirmado calculando-se o E_{eq} para as condições do experimento, utilizando os valores de E° da Equação 5. Nestas condições, o valor de 0,490 V vs Ag/ AgCl é encontrado. O primeiro sinal de corrente para espécies de selênio teve início em -0,492 V com o pico indicado por Red 1. Assim, em conformidade à estudos anteriores, o processo atribuído ao Red 1 está relacionado à formação de submocamadas de Se_{ads} sobre Au policristalino, apesar de apresentar resposta no valor limite para sua DRS.⁵⁶

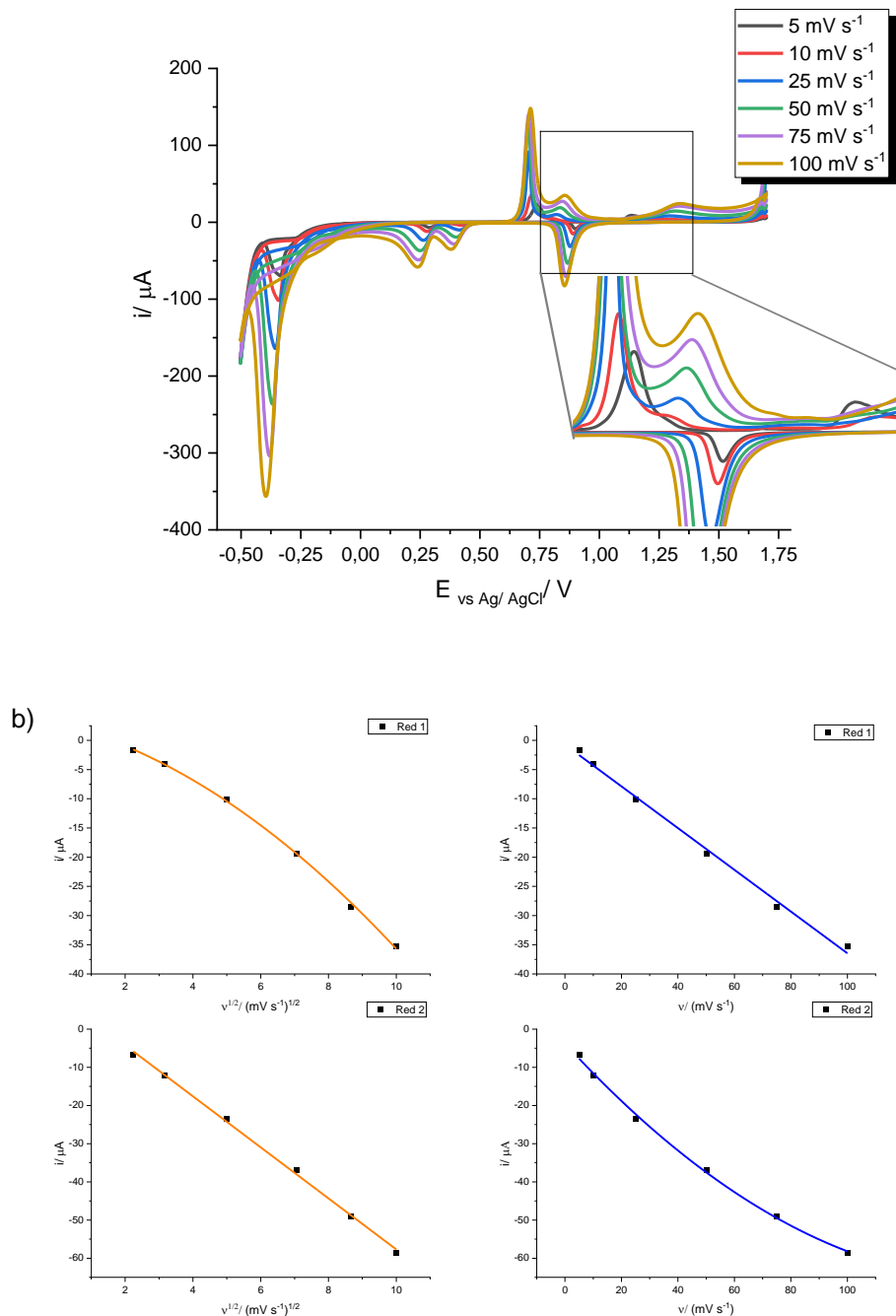
O Red 2 é referente à deposição maciça (DM) e tem início em 0,29V e pico em 0,22 V, descrito pela Equação 5, para a formação de Se^0 . A reação associada ao pico demarcado Red 3 é a redução direta de selênio, envolvendo 6 elétrons, para a formação do H_2Se , descrita na Equação 6, além da possível redução de Se^0 descrita na Equação 7.



Os sinais de corrente Ox 1 e Ox 2 são designados aos processos de oxidação do depósito que se formaram em Red 2 e Red 1, respectivamente. O estudo da velocidade de varredura deste sistema, apresentado na Figura 11, contém características singulares para valores de u menores que 10 mV s^{-1} . Para o pico Red 1, a linearidade do valor de corrente de pico (i_p) foi encontrada em relação ao u , indicando um possível controle da velocidade da reação pela transferência de elétrons, condizente com a redução de espécies previamente adsorvidas para a redução para um processo de redução *quasi-reversível*. Enquanto o Red 2, a linearidade encontrada para i_p em

relação a $\nu^{1/2}$, ou seja processo difusional das espécies H_2SeO_3 é a etapa determinante da cinética de formação de Se^0 neste intervalo de potencial.

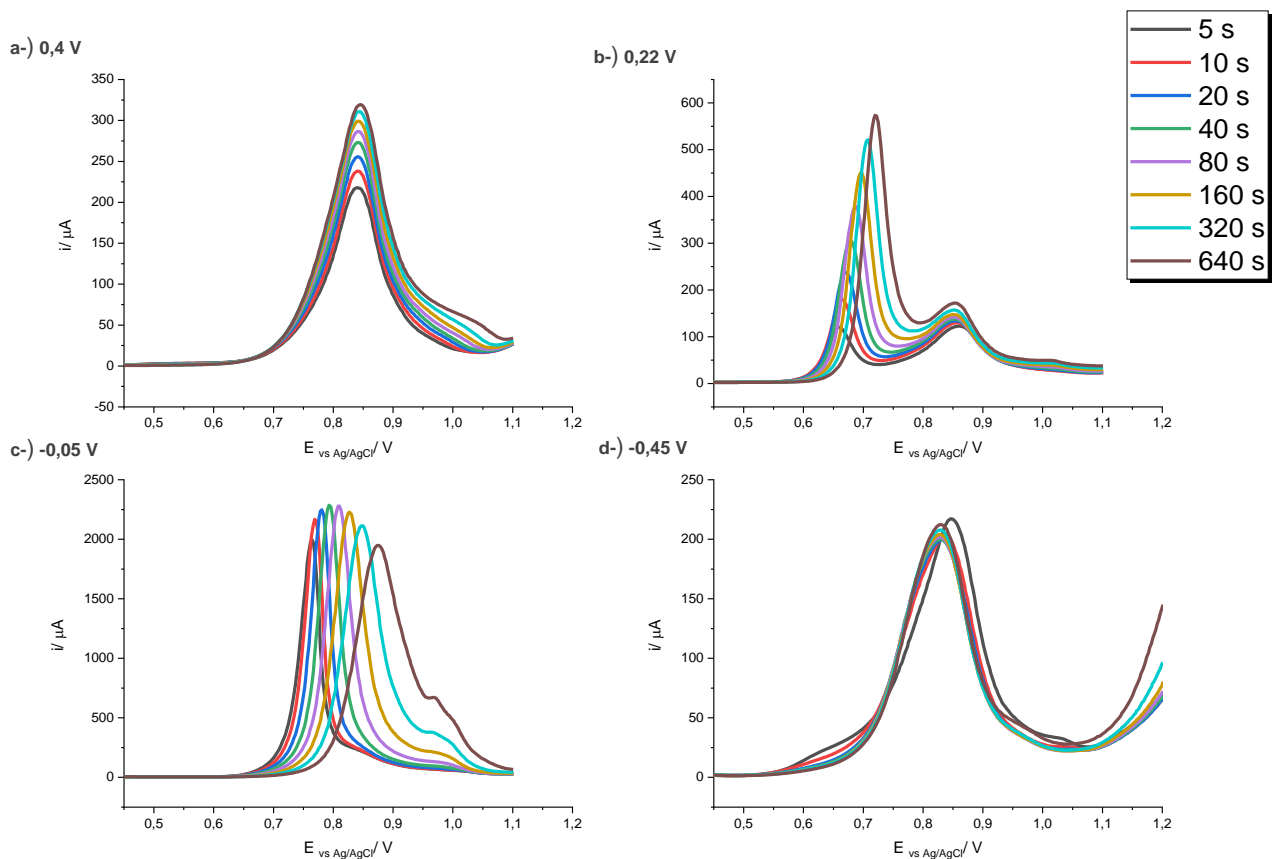
Figura 11 – a) Estudo voltamétrico da variação da velocidade de varredura para eletrodo de Au em solução de $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizando E_{inicial} de $1,55 \text{ V}$ e E_{inv} de $-0,5 \text{ V}$ com as velocidade de varredura indicadas na legenda nas cores correspondentes aos voltamogramas. b) Relação entre i_p de Red 1 e 2 em relação a ν e $\nu^{1/2}$, com o perfil linear ou curvelíneo indicado.



Fonte: Autoria própria.

Na varredura em direção a potenciais mais negativos, para $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, o perfil do sinal de corrente se altera, sendo que Ox 2 desaparece e houve o surgimento de um pico em 1,1 V; com 5 mV s^{-1} foi identificado novamente. Indicando que os depósitos formados na Red 1 sofrem alteração com a maior permanência em potenciais mais negativos, provavelmente devido ao processo indicado nas Equações 6 e 7. O pico em 1,1 V já foi atribuído à possível formação de compostos Au-Se.⁵⁷ O comportamento mais detalhado da dissolução anódica pode ser estudada por VVL dos depósitos obtidos por CA, permitindo assim verificar a região de potencial responsável pelo perfil observado.

Figura 12 - Redissolução anódica por voltametria de varredura linear dos depósitos de Se obtidos por CA com E_{dep} de (a) 0,4 V, (b) 0,22 V, (c) -0,05 V e (d) -0,45 V vs Ag/ AgCl na solução de $3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$. Os tempos (em segundos) de polarização estão indicados na legenda com suas cores correspondentes ao perfil voltamétrico de dissolução.



Fonte: Autoria própria.

As VVL executadas após a polarização do eletrodo de trabalho em 0,4 e 0,22 V foram análogas a encontrada na voltametria cíclica para o sistema, sendo na Figura 12a notado o pico de dissolução referente a Ox 1 e na Figura 12b àqueles assinalados a Ox 1 e 2, ou seja, as oxidações do Se^0 e da monocamada de Se_{ads} . Para 0,22 V de polarização, a posição da i_p de Ox 1 se deslocou para valores mais positivos e aumentou em intensidade com o tempo.

A VVL após polarização em -0,05 V apresentou apenas o pico Ox 1, contudo a partir de 80 s, além do deslocamento para a maiores potencias a intensidade do pico diminuiu, indicando dissolução do filme de Se^0 já em -0,05 V para maiores tempos de polarização. Por fim, na Figura 12d, apenas Ox2 foi visto, indicando que para as condições do experimento em -0,45 V o processo predominante é o descrito na semi-reação 2, para a formação de H_2Se , até o tempo de polarização 640 s onde um sinal de corrente em 0,8 V (atribuído à oxidação de Se^0) foi detectado.

Outro parâmetro que afeta diretamente a formação dos filmes de Se é a concentração do precursor, na Figura 13 está apresentada a comparação entre o voltamograma cíclico para solução 2 e 20 mmol L^{-1} H_2SeO_3 .

O aumento no valor do i_p de oxidação Ox3 para o experimento de maior concentração não é justificável pela deposição de Se^0 limitada ao pico assinalado como Red 2, Figura 13 em vermelho. Se compararmos a carga circunscrita no pico Red 1 e Red 2, 90 $\mu\text{C cm}^{-2}$, da curva de 20 mmol L^{-1} em vermelho com a carga do pico indicado com Ox 3, 420 $\mu\text{C cm}^{-2}$, vemos que o Se^0 formado depende dos processos adicionais. De fato se calculado o valor da carga de redução para toda a região da direção catódica (0,5 até -0,45 V), a carga obtida é de -370 $\mu\text{C cm}^{-2}$, ainda é menor que a o valor de Ox 3.

Como comparação, para o voltamograma de 2 mmol L^{-1} (em preto na Figura 13) a carga de Red 1 e Red 2 somadas é de 12, 2 $\mu\text{C cm}^{-2}$ e de Ox 1 e Ox 2 de 12,7 $\mu\text{C cm}^{-2}$, os valores foram semelhantes sugerindo que as espécies oxidadas são as formadas em Red 1 e Red 2.

O mecanismo responsável pelo intenso sinal de corrente Ox3 foi o apontado na Equação 8. Nesta etapa, a redução direta por 6 e^- (Equação 6) é responsável pela formação de H_2Se , que reage com H_2SeO_3 na solução de ácida para a formação, por desproporcionamento, de Se^0 sobre Au.⁵⁸

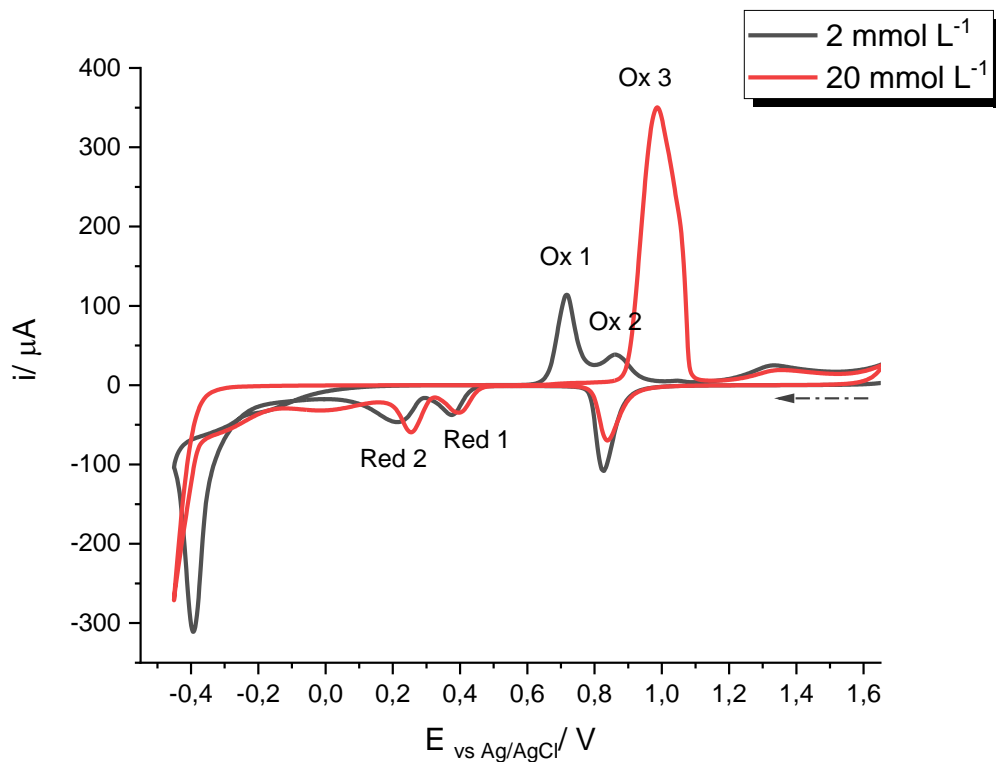


Para atender os objetivos deste trabalho, um filme uniforme de Se_h deve ser eletrodepositado sobre um substrato de Au. Pela processo descrito na Equação 8, a

concentração de 20 mmol L^{-1} de H_2SeO_3 foi usada nas etapas seguintes, pois foi responsável pela formação de estrutura de Se em maior extensão. Em estudos anteriores foi concluído que os principais fatores para as características dos filmes depositados (estrutura e morfologia) é a temperatura e o potencial de deposição.^{46 59} Concluiu-se que potenciais mais negativos (favorecendo a formação de H_2Se) e temperaturas maiores que 70°C a fase predominante foi a cristalina Se_h . Entretanto os mecanismos de eletrodeposição não são compreendidos em sua totalidade, métodos espectroeletroquímicos permitem a coleção de informações sobre o caráter estrutural e composicional do material que podem confrontados com as informações eletroquímicas.

Para elucidar a natureza desse comportamento e as características estruturais dos elementos que dão origem a cada um desses sinais de corrente, pode-se fazer uso de técnicas espectroscópicas acopladas a eletroquímica, como por exemplo a espectroscopia de espalhamento Raman (EER), buscando a compreensão dos mecanismos de eletrodeposição de Se^0 .

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos para eletrodo de Au em uma solução (■) 2 mmol L^{-1} e (●) 20 mmol L^{-1} de H_2SeO_3 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O E_{inicial} de $1,6 \text{ V}$ e o E_{inv} igual a $-0,5 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

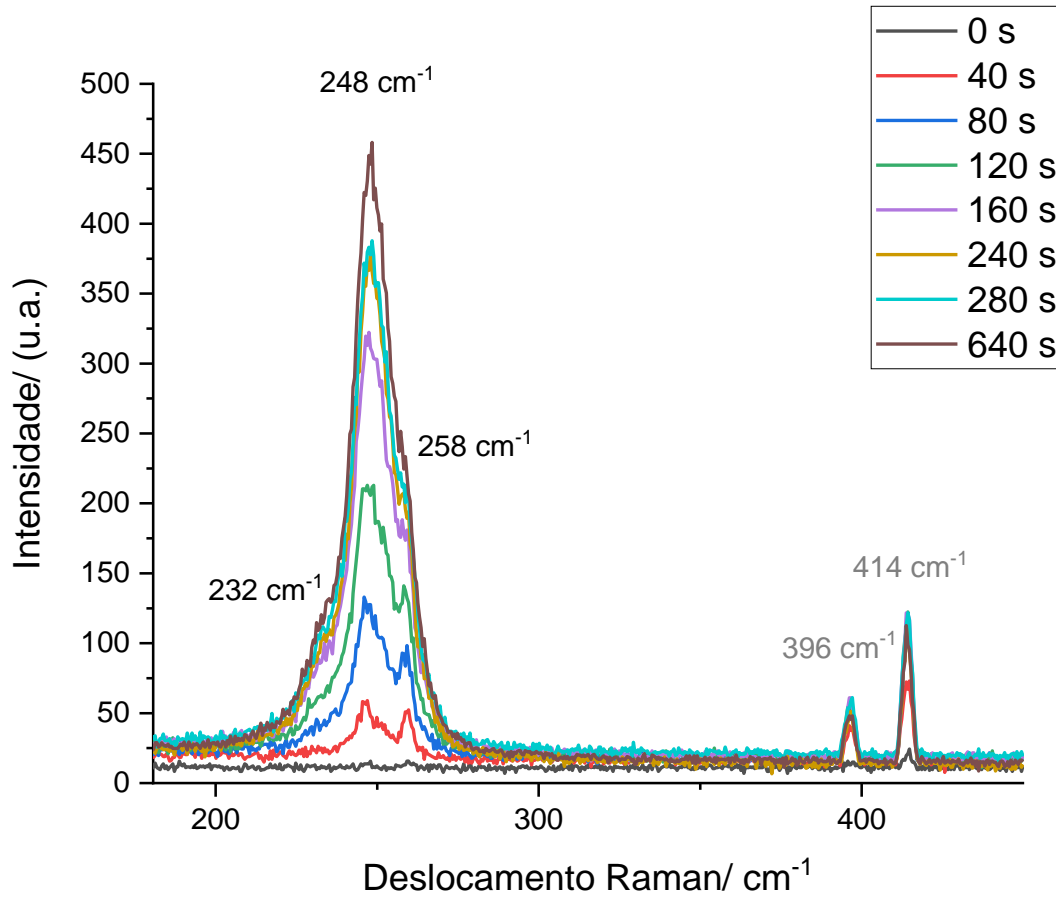
4.2 Estudo do Mecanismo de Deposição de Selênio sobre Ouro

A utilização de técnicas espectroscópicas acopladas aos sistemas eletroquímicos (espectroeletróquímica) possibilita a obtenção de informações estruturais e químicas das espécies que participam do processo de transferência de carga. Tratando-se do Se^0 , o interesse está direcionado nos alótropos resultantes do processo de ED, podendo ser Se_a ou Se_h . Tanto o sólido cristalino Se_h e o filme amorfo Se_a apresentam bandas características na EER sendo o valor máximo para o Se_h em 232 cm^{-1} e para o Se_a em 248 cm^{-1} .⁶⁰ Ambos os picos são associados ao estiramento A1 das ligações Se-Se.

A espectroeletróquímica foi feita por meio do arranjo mostrado na Figura 6b com um eletrodo convencional de Au, empregando solução 20 mmol L^{-1} de H_2SeO_3 em $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$, a aquisição de espectros ocorreu a cada 40 s. As curvas obtidas para o ensaio a temperatura ambiente estão representadas na Figura 14.

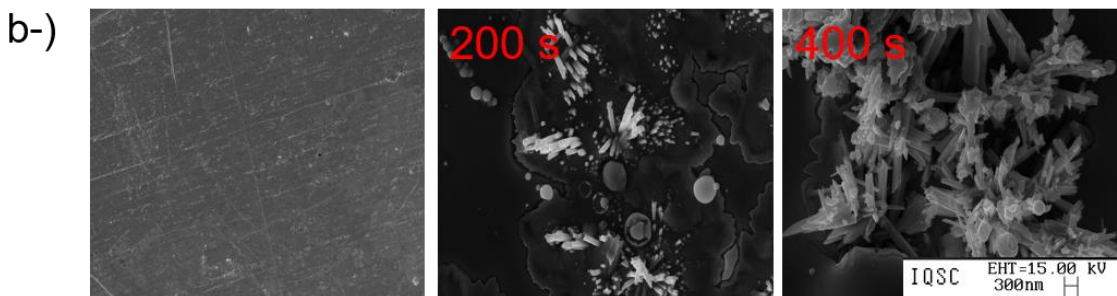
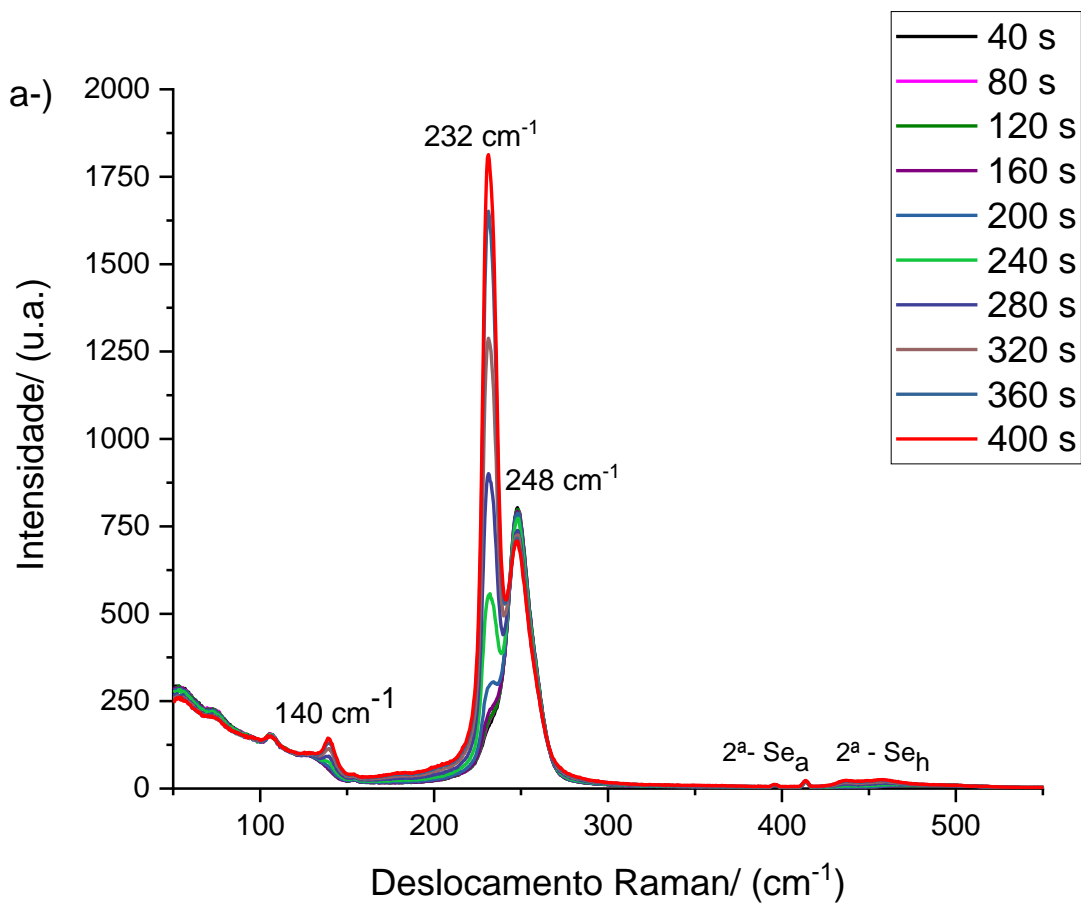
Dois picos são destacados, 248 e 258 cm^{-1} (a separação dos dois é vista apenas nos primeiros tempos de aquisição), o primeiro já foi atribuído ao modo estiramento A1 cadeia amorfa do Se_a , o segundo indica a formação de $\text{Se}_{\text{monoclinico}}$ simultaneamente à Se_a , conforme o tempo de ED aumenta o pico em 248 cm^{-1} sobrepõe o segundo que já foi constatado em outras análises de ERR de Se_a .^{61 62} Ainda que em menor intensidade, notou-se um pequeno sinal em 232 cm^{-1} , indicando que mesmo a temperatura ambiente houve formação de Se_h . Os picos 396 e 414 cm^{-1} são decorrentes espalhamento de segunda ordem.

Figura 14 - Espectros de espalhamento Raman *in situ* para a deposição de Se sobre Au a temperatura ambiente. A deposição foi conduzida por CA em uma solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e E_{dep} igual a -0,45 V. Os espectros adquiridos em intervalos de 40 s entre 180 e 550 cm⁻¹. Excitação com laser 785 nm, 1% da potência máxima, utilizando um microscópio ótico de 20x com distância focal de 4 mm.



Fonte: Autoria própria.

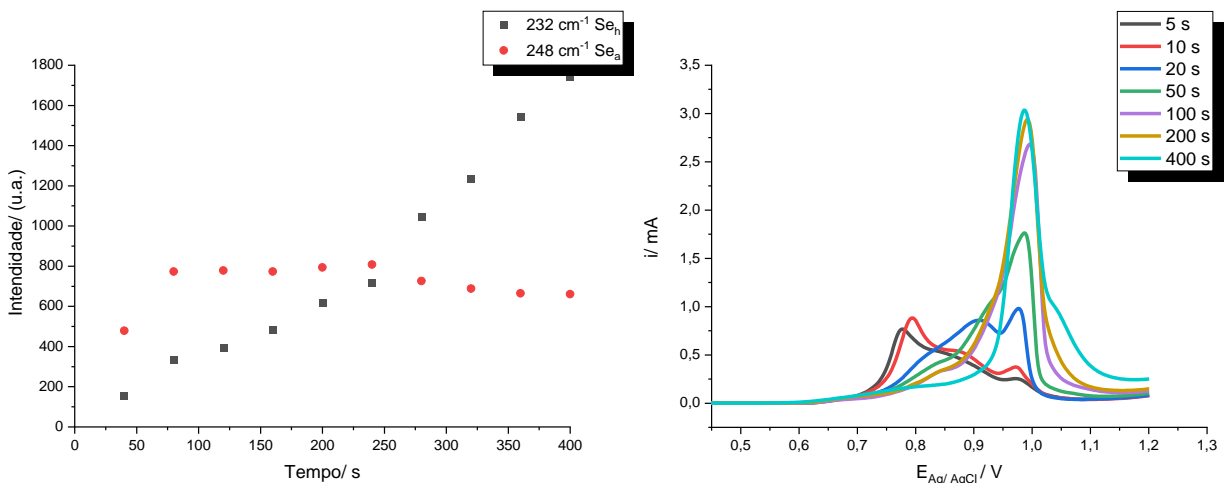
Figura 15 – a-) Espectros de espalhamento Raman *in situ* para a deposição de Se sobre Au a 70°C. A deposição foi conduzida por CA em uma solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e E_{dep} igual a -0,45 V. Os espectros adquiridos em intervalos de 40 s entre 180 e 550 cm⁻¹. Excitação com laser 785 nm, 1% da potência máxima, utilizando um microscópio óptico de 20x com distância focal de 4 mm. b-) Imagens de MEV do material produzido pela ED a 70°C em uma solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, nos tempos de 0, 200 e 400 s.



Fonte: Autoria própria.

A mesma configuração foi aplicada para a ED a 70°C, espectros da Figura 15, para uma solução H_2SeO_3 20 mmol L^{-1} . No primeiro espectro, após 40s de deposição, o pico de 248 cm^{-1} apresenta elevada intensidade comparado àquele em 232 cm^{-1} . Indicando a deposição predominante de Se_a , contudo, conforme o tempo de polarização avançou, o pico de 232 cm^{-1} aumenta regularmente, sem alterações significativas em 248 cm^{-1} , sinalizando que a fase Se_h deposita-se preferencialmente após a formação de Se_a . Nas imagens contidas na Figura 15b, notou-se a formação de um filme amorfo que recobre a superfície (acompanhados de esferas) e pequenas estruturas cristalinas de Se_h , que aumentam sua quantidade de 200 para 400 s.

Figura 16 - (a) Relação entre as Intensidades dos pico em 232 cm^{-1} (■) e 248 cm^{-1} (●) e o tempo de polarização/ s referente espectros de espalhamento da Figura 11. (b) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear para o depósito de Se obtido a 70°C por cronoamperometria com E_{dep} de -0,45 V. O tempos empregados na deposição estão indicados na legenda com a cor correspondente ao voltamograma de dissolução.



Fonte: Autoria própria.

Como notado na Figura 16a, dado a deposição inicial de Se_a a intensidade de não se altera nos tempos posteriores, enquanto o pico de 232 cm^{-1} aumenta mostrando que deposição de Se_h continua a ocorrer. A formação de Se_a parece ocorrer sobre a superfície de Au até seu total recobrimento, entretanto a partir do momento em que ocorre o recobrimento de Se_a , a deposição da fase cristalina é favorecida. A análise da dissolução do depósito obtido a 70°C, Figura 16b mostra nos pontos iniciais o perfil semelhante ao obtido na temperatura ambiente, referente à dissolução do Se_a . Conforme o tempo da CA em -0,45 V avançou, a intensidade do

pico de corrente de oxidação em 0,98 V aumentou, podendo então ser atribuído a dissolução de Se_h em H_2SO_4 .

Baseado nas informações obtidas com o sistema espectroeletróquímico foi possível inferir informações importantes sobre os mecanismos de deposição de Se^0 sobre Au e o efeito da temperatura na estrutura alotrópica de Se formada. Primeiramente à temperatura ambiente, viu-se quase que exclusivamente a formação do Se_a sobre a superfície de Au. O intervalo de potencial em que há o depósito e as diferenças no comportamento voltamétrico entre as soluções 2 e 20 mM do H_2SeO_3 indicam que o mecanismo descrito na Equação 8 está relacionado com o processo de formação do Se^0 em potenciais tão negativos quanto -0,45 V.

Para a deposição em temperaturas mais altas, um primeiro fator cinético é notado, que é a deposição inicial de Se_a sobre o eletrodo de Au, seguido por um aumento regular do sinal em 232 cm^{-1} referente à fase cristalina. Portanto, é possível concluir que a partir de 70 °C a formação do alótropo cristalino Se_h é termodinamicamente favorecida, todavia não há a deposição direta de Se_h sobre Au, sendo necessária anteriormente a formação do filme amorfo como um intermediário para a nucleação, como visto pelas imagens de MEV para os estágios iniciais da ED e em concordância com estudos anteriores para ED de Se^0 .⁴⁴⁻⁵⁹

4.3 Determinação dos Parâmetros de Eletrodeposição de Selênio

4.3.1 Caracterização Cristalográfica

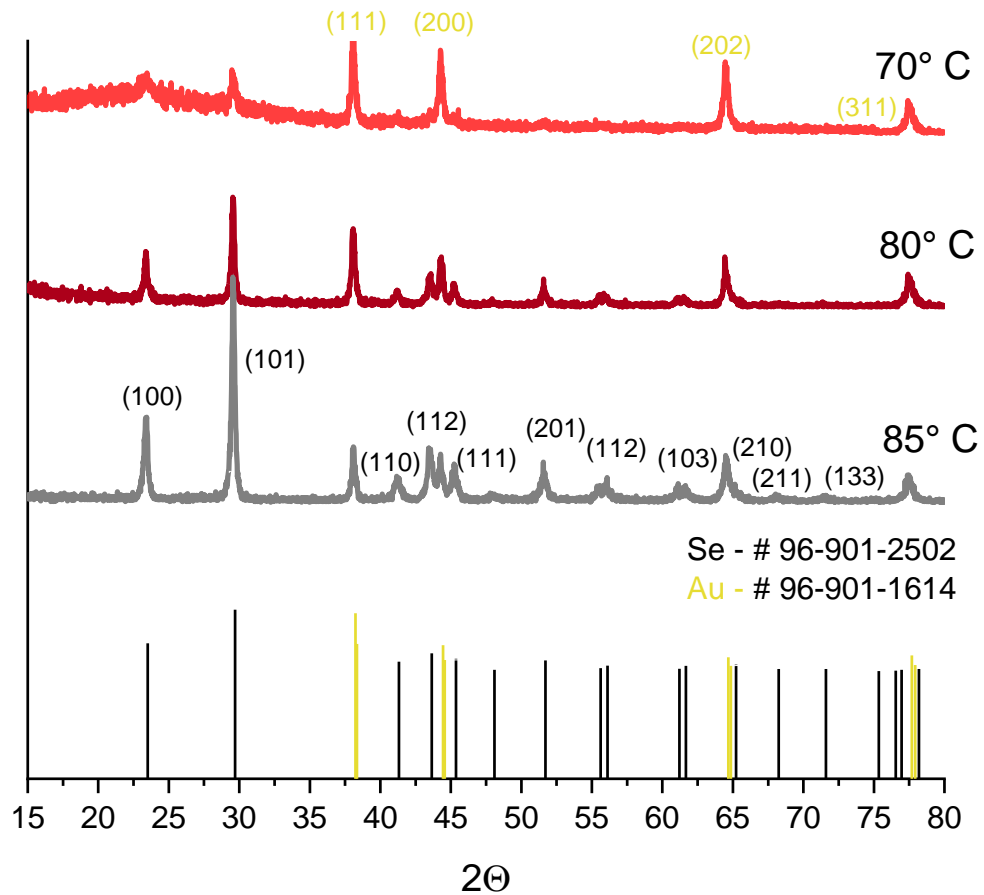
O efeito da temperatura de deposição foi avaliado visando a obtenção da estrutura cristalina Se_h . Com o auxílio da DRX foram adquiridas as informações cristalográficas do sólido. Como se trata aqui de filmes de alguns micrômetros de espessura (filme-fino), empregou-se o DRX com incidência em ângulo rasante (minimizando o sinal do substrato). A Figura 17 apresenta os difratogramas para os filmes eletrodepositados.

Os picos de difração referentes à estrutura hexagonal do Se foram obtidos para os filmes nas três temperaturas indicadas, contudo para os filmes obtidos a $70^\circ C$ há a presença de um halo de difração, indicativo da fase amorfa na região de 2θ entre 20 e 30° , sobrepostos aos picos de difração de maior intensidade relativa para o Se_h dos planos (100) e (101). Os demais sinais no difratograma para o depósito a $70^\circ C$ são atribuídos aos planos de difração do substrato de Au.

Para os filmes depositados na temperatura de $80^\circ C$, o padrão característico da fase hexagonal apareceram destacados e a alteração na linha de base causada pelo halo de difração não é evidente como no caso de $70^\circ C$. O mesmo padrão de difração foi observado para $85^\circ C$ com maior intensidade relativa entre os picos do Se_h e do Au, indicando maior recobrimento superficial pelo filme de Se.

O grupo espacial P3121 foi determinado para o sistema cristalino hexagonal simples (ou trigonal), sendo os parâmetros de rede $a = 4,36$; $c = 4,95$ e as razões entre os parâmetros de rede $a/b = 1$ (característico do sistema hexagonal) e $c/b = 1,13$. O tamanho médio do cristalito calculado de $1,59 \mu m$ para as condições empregadas na ED em $85^\circ C$.

Figura 17 – Difratoogramas de raios X para os filmes eletrodepositados por cronoamperometria durante 800 s com E_{dep} de -0,45 V para diferentes temperaturas. A solução de 20 mmol L⁻¹ de H₂SeO₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada nas temperaturas de (■) 70° C, (■) 80°C e (■) 85°C. Entre parênteses estão os índices de Miller dos principais planos cristalográficos do Au (dourado) e Se_n (preto).



Fonte: Autoria própria com base no COD (*Crystallography Open Database*) na atribuição dos picos de Au e Se.

4.3.2 Caracterização Morfológica

A técnica EER foi empregada em diversas condições de temperatura, em paralelo com as imagens de MEV, afim de otimizar o processo de ED para obtenção de Se_h sobre o eletrodo de Au.

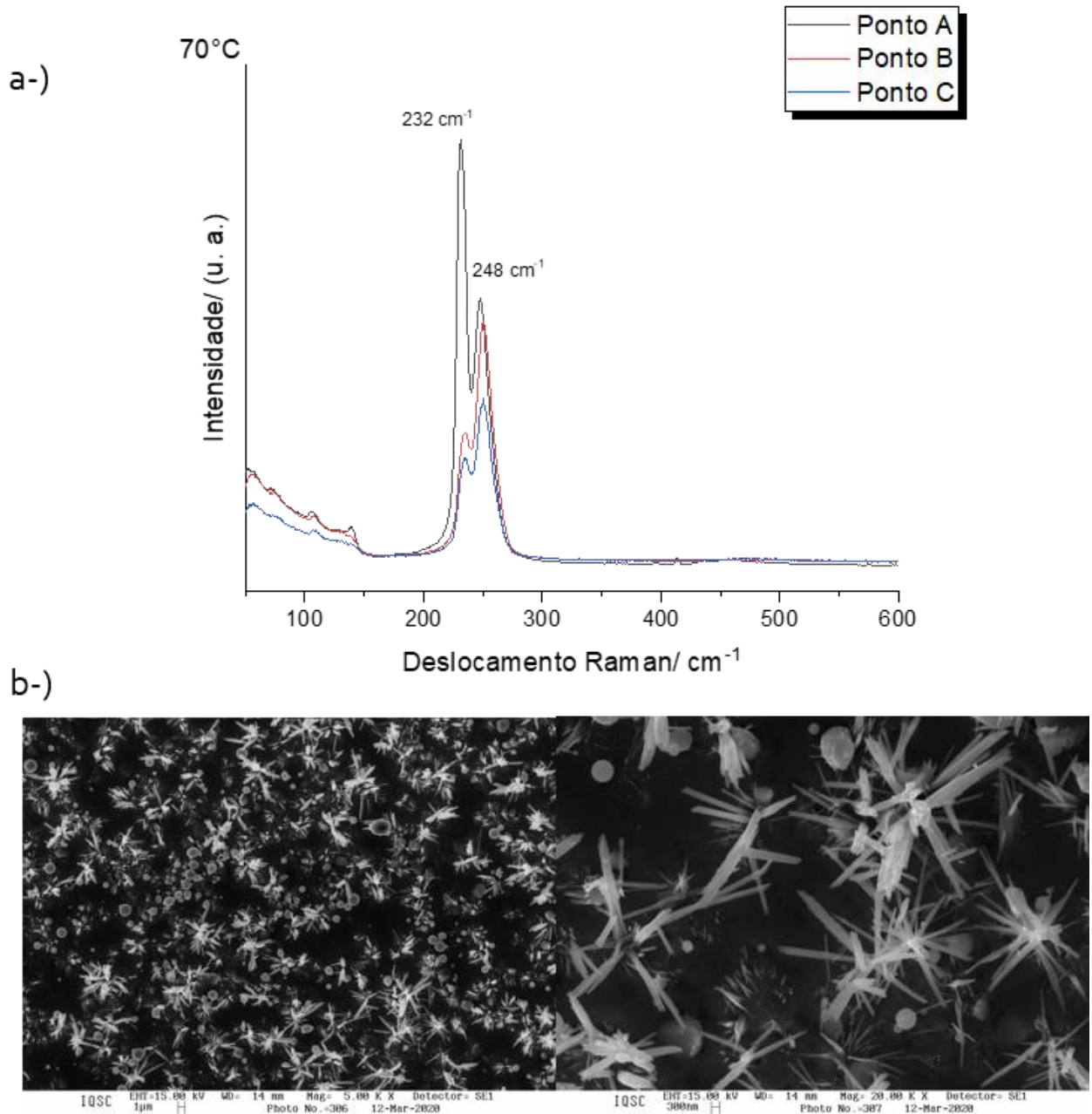
Em trabalhos anteriores, a morfologia de bastão ordenadamente distribuídos foi obtida com o uso de agitação magnética e irradiação (lâmpada de halogênio de 100 W).⁶³ Em outros estudos as condições empregadas não envolviam o processo fotoeletroquímico, sendo a morfologia obtida bastões desordenados sobre o substrato com características dependentes diretamente do potencial de deposição.⁶⁰ O potencial avaliado foi de -0,45 V vs Ag/ AgCl para solução 20 mmol L⁻¹ H₂SeO₃ em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄.

Para a ED a 70° C, após 1200 s de polarização, Figura 18, se notou irregularidades quanto à composição do filme, sendo a fase amorfa e a fase cristalina presentes, caracterizado pela presença de dois picos em 232 e 248 cm⁻¹ para diversos pontos da amostra. Nas imagens de MEV, destaca-se a formação de bastões relacionados com o Se_h , crescendo sobre um Se_a que aparentemente recobre uniformemente o substrato, assim como a presença de esferas que não aparentaram estar suportadas no substrato, possivelmente devido à formação de Se_a em suspensão na solução (turbamento característico nos métodos de eletrodeposição de Se^0), que se dá pela equação 4. Contudo, ao invés de haver o crescimento sobre o filme como substrato, ocorre a formação das partículas na solução, que acabam por se depositar sobre o filme.

A Figura 19a contém os espectros obtidos com o filme ED a 80°C, observou-se maior regularidade do filme depositado, contudo ainda com a presença do pico em 248 cm⁻¹ indicando presença da fase amorfa nessa temperatura. Com as imagens de microscopia mostrando bastões bem definidos com dimensões maiores que 1 μm, entretanto regiões apresentaram recobrimento com estruturas de menor tamanho aglomeradas. A foto com o aumento de 20000x mostrou que tais estruturas não se assemelham às esferas da fase amorfa.

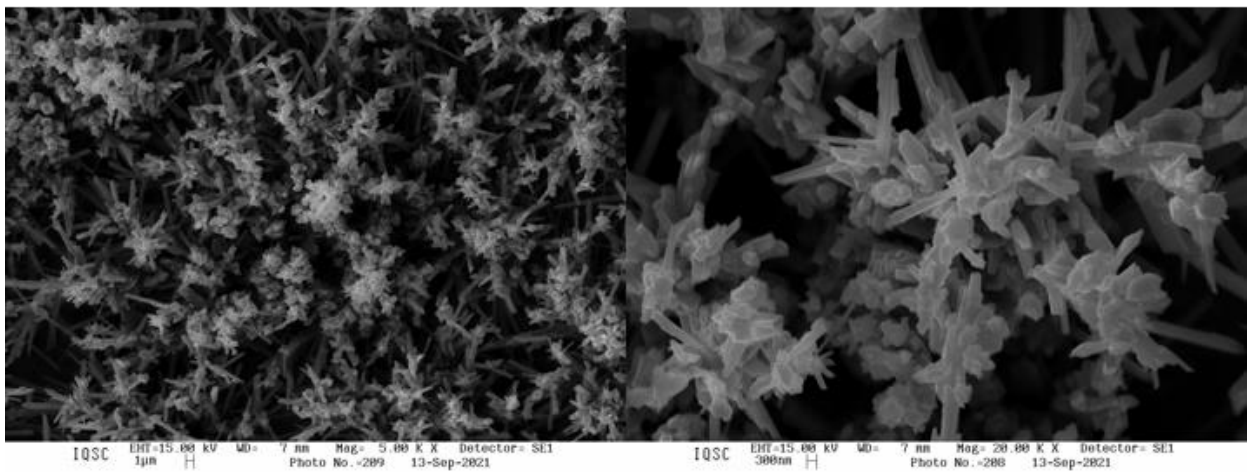
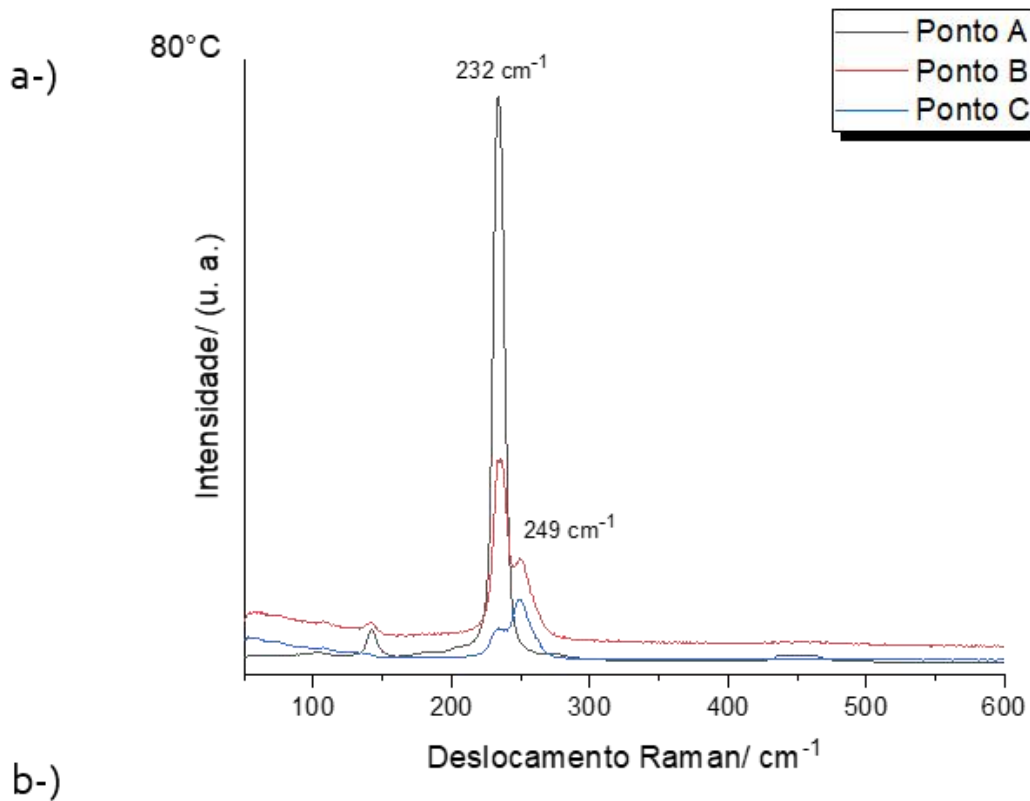
Os espectros para 85°C estão representados na Figura 19a. Ao longo da amostra não foi notado variação de composição para os diferentes pontos. Ainda há a possibilidade de formação da Se_a , contudo a 85°C notou-se o total recobrimento do filme com a Se_h

Figura 18 – a-) Espectros de espalhamento Raman para o Se depositado por cronopotenciometria durante 1200 s com E_{dep} de -0,45 V a 70°C. Foram adquiridos espectros em três pontos distintos para uma mesma amostra, apontados por A, B e C. Para excitação o laser de 785 nm com 1% da potência máxima foi usado com auxílio de um microscópio óptico de 100x de ampliação. b-) Imagens de MEV adquiridos com 5000 e 20000 x de ampliação para uma amostra obtida nas mesmas condições de eletrodeposição do item (a).



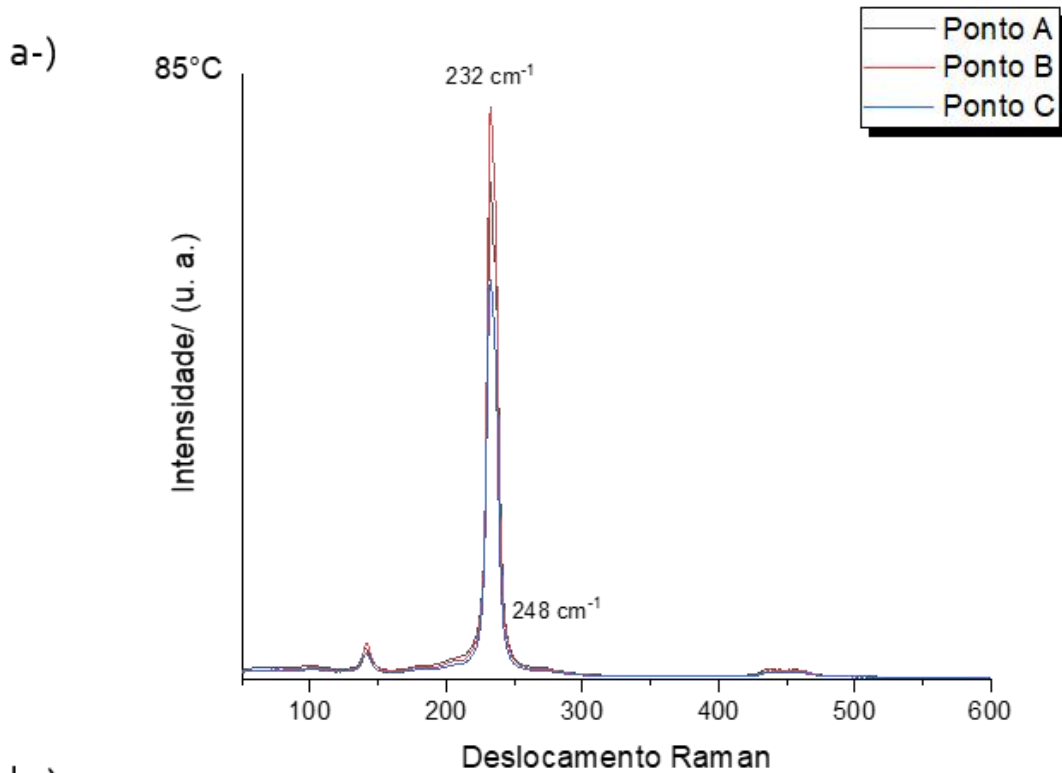
Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - a-) Espectros de espalhamento Raman para o Se depositado por cronoamperometria durante 1200 s com E_{dep} de -0,45 V a 80°C. Foram adquiridos espectros em três pontos distintos para uma mesma amostra, apontados por A, B e C. Para excitação o laser de 785 nm com 1% da potência máxima foi usado com auxílio de um microscópio óptico de 100x de ampliação. b-) Imagens de MEV adquiridos com 5000 e 20000 x de ampliação para uma amostra obtida nas mesmas condições de eletrodeposição do item (a).

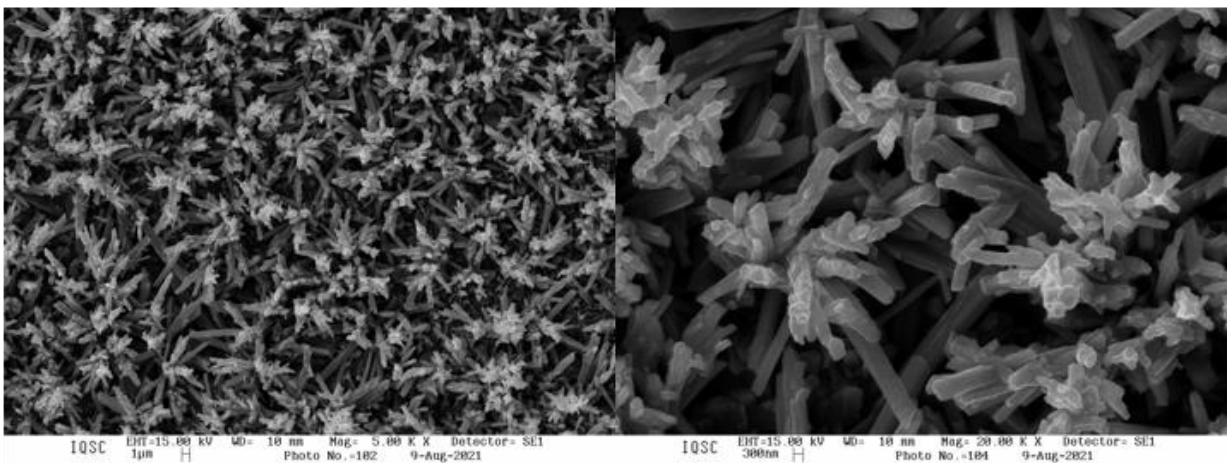


Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - a-) Espectros de espalhamento Raman para o Se depositado por cronoamperometria durante 1200 s com E_{dep} de -0,45 V a 85°C. Foram adquiridos espectros em três pontos distintos para uma mesma amostra, apontados por A, B e C. Para excitação, o laser de 785 nm com 1% da potência máxima foi usado com auxílio de um microscópio óptico de 100x de ampliação. b-) Imagens de MEV adquiridos com 5000 e 20000 x de ampliação para uma amostra obtida nas mesmas condições de eletrodeposição do item (a).



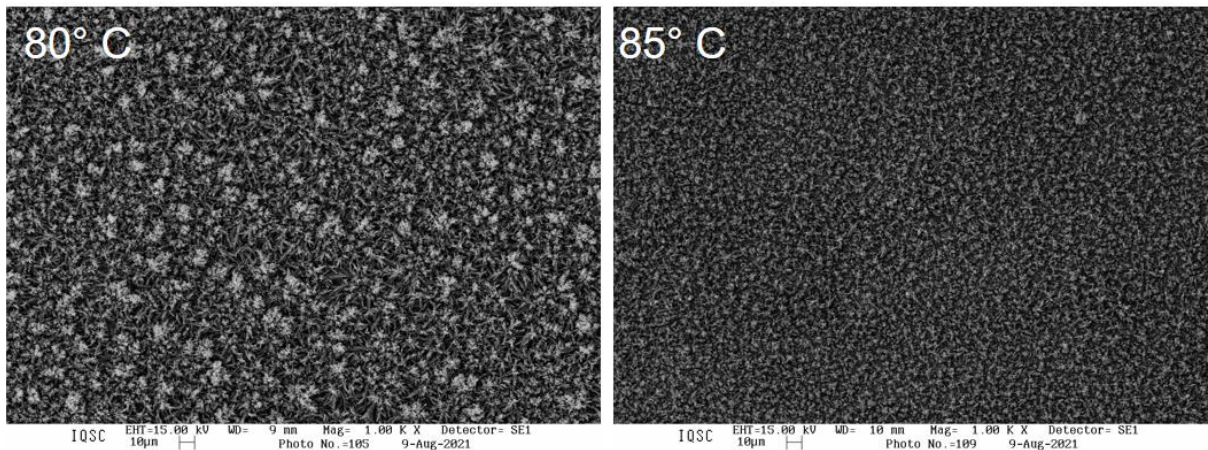
b-)



Fonte: Autoria própria.

Para comparação da distribuição dos depósitos obtidos a 80 e a 85 °C, na Figura 21 estão apresentadas as imagens adquiridas por MEV com ampliação de 1000x. O filme a 80° C apresentou vários pontos em que houve a formação dos aglomerados, já em 85° C o depósito foi mais uniforme, indicando a formação das estruturas de Se_h mais homogênea.

Figura 21 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 1000x para os materiais obtidos por cronoamperometria em uma solução H_2SeO_3 20 mmol L^{-1} nas temperaturas de 80° C e 85° C por 1200 s para E_{dep} igual a -0,45 V.

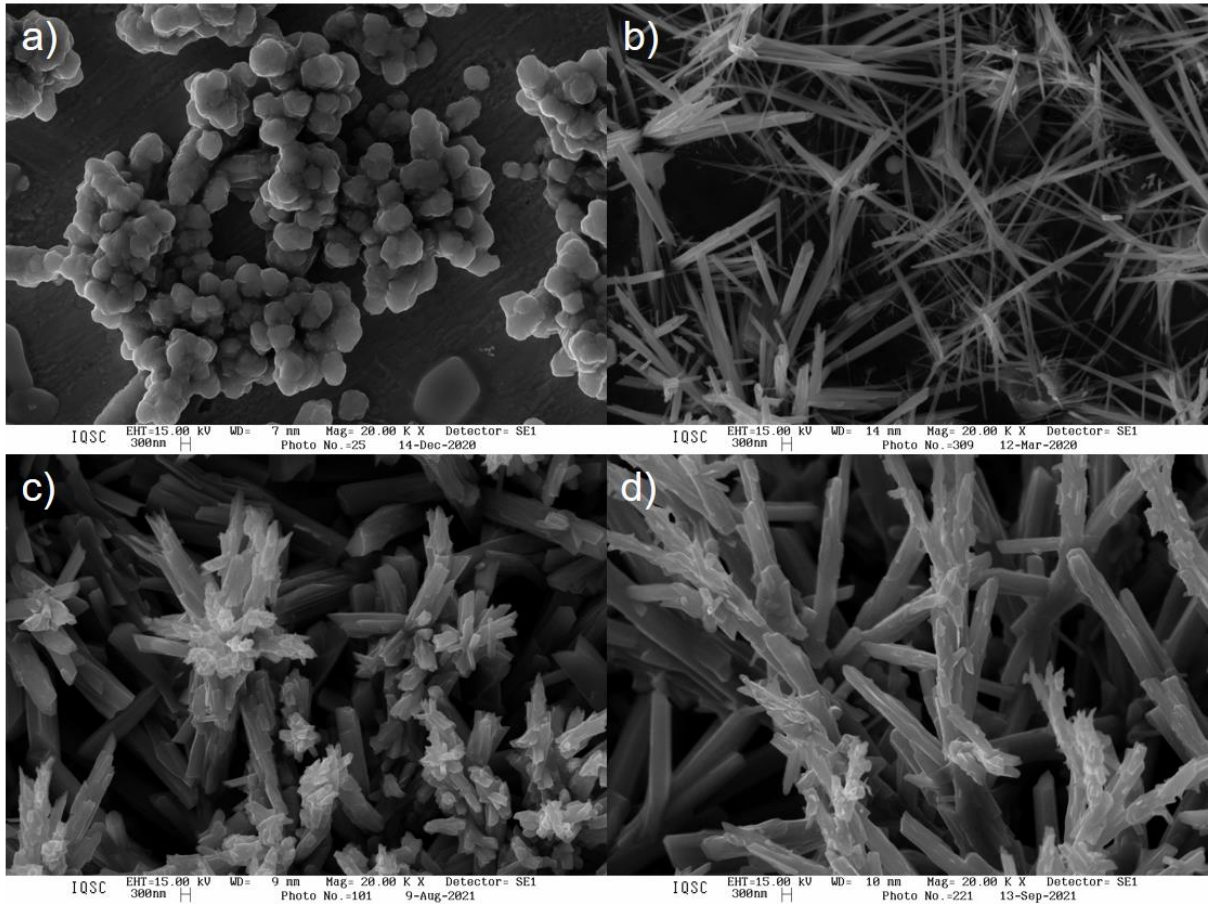


Fonte: Autoria própria

Para a temperatura ambiente, o depósito foi um aglomerado de esferas referentes ao Se_a . Já em relação à morfologia, para filmes obtidos a 70 °C, a composição foi heterogênea com estruturas de agulha de Se_h assim como esferas e filme amorfo recobrando o substrato. Na imagem de 80 °C, menor variação morfológica e o recobrimento superficial mais homogêneo, formada de bastões irregulares e desordenados. Em 85°C o recobrimento foi uniforme e os bastões com estrutura definida e menor aglomeração. A Figura 22 contém as imagens de MEV resumizam o comportamento do filme de Se com temperatura de deposição.

Dado o cenário observado para a temperatura, determinou-se 85°C como a temperatura de deposição e 1200 s como o tempo para o filme de Se que foi utilizado como substrato na ED de Cu e In, chamado de Se_{dep} .

Figura 22 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 20000x para os filmes de Se depositados por cronoamperometria com E_{dep} de -0,45 V durante 1200s de polarização (a) temp. ambiente (b) 70° C (c) 80° C e (d) 85°C em uma solução 20 mmol H_2SeO_3 em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} .

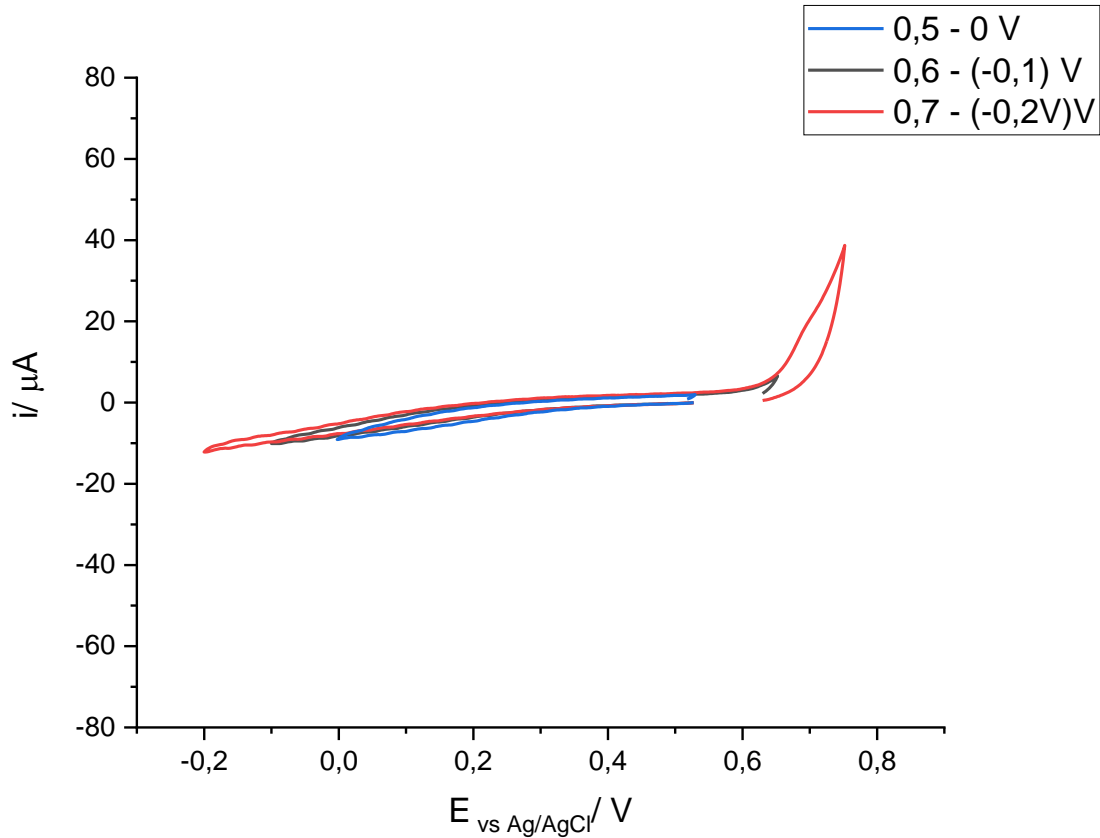


Fonte: Autoria própria.

4.4 Estabilidade do Filmes de Selênio

O intervalo de potencial em que o Se_{dep} é estável em H_2SO_4 foi determinado por VC. Ampliaram-se os intervalos de E_{inv} na VC até o aparecimento de um sinal de corrente, que pode estar relacionado a um processo de transferência de carga que influencie na composição superficial do substrato. A Figura 23 exibe os voltamogramas obtidos. A varredura na direção catódica indica processo com corrente catódica a partir de -0,25 V. Quanto à varredura na direção anódica, a partir de 0,63 V há um processo de oxidação do filme.

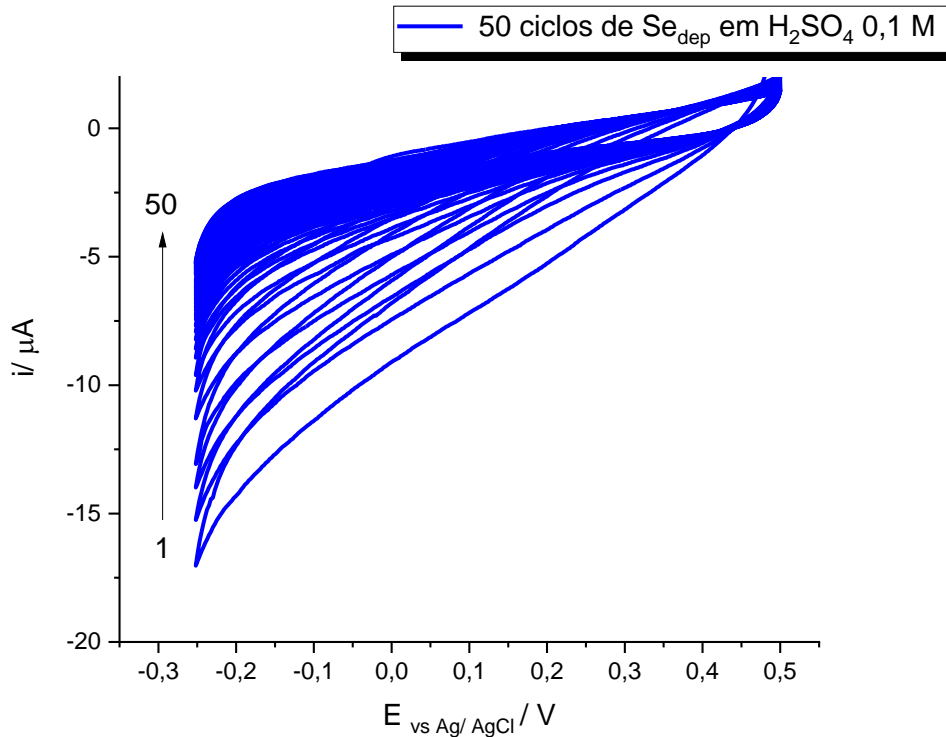
Figura 23 - Voltametria cíclica do Se_{dep} em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos seguintes intervalos de potencial (E_{inicial} a E_{inv}): (■) 0,5 a 0 V, (■) 0,6 a -0,1V e (■) 0,7 a -0,2 V. A velocidade de varredura para todas o voltamogramas foi mantida em 10 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Além do intervalo de potencial para realização da VC, antes dos estudos de ED dos metais, foi realizado procedimento de ativação superficial. O Se_{dep} passou por 50 ciclos de VC em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, Figura 24, exibindo progressiva diminuição da corrente capacitiva na varredura para potencias mais negativos com a evolução do procedimento. Tal comportamento pode ser atribuído ao O_2 adsorvido na superfície ou ainda à formação de SeO_2 devido ao período de exposição à atmosfera para secagem do Se_{dep} . De forma que tal método foi adotado para todas as análises posteriores empregando o Se_{dep} .

Figura 24 – Método voltamétrico utilizado na limpeza superficial do substrato Se_{dep} . Voltamogramas entre 0,5 e -0,25 V em uma solução H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ao longo de 50 ciclos, indicados pela seta em preto em ordem crescente, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



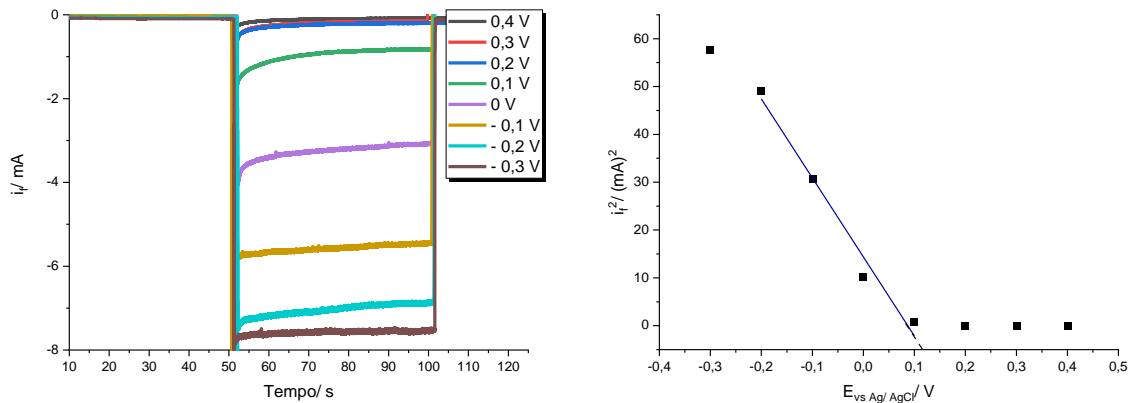
Fonte: Autoria própria.

4.5 Caracterização Fotoeletroquímica

A fotocorrente (i_f) do substrato foi avaliada como parte da caracterização das propriedades semicondutoras do Se_{dep} , para tal uma lâmpada de halogênio de 100 W foi empregada com o Se_{dep} de 1 cm^2 de área geométrica exposto a radiação em uma solução 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4 a 12 cm da superfície da lâmpada.

A Figura 25a contém as medidas cronoamperométricas da i_f para os diferentes valores de polarização do Se_{dep} . Os valores de i_f foram negativos e aumentaram com a polarização para valores mais negativos, comportamento característicos de fotocorrente para semicondutores do tipo p. Na Figura 25b estão apresentados os valores de i_f^2 para diferentes valores de polarização calculados a partir o i_f de 90s da Figura 25a.

Figura 25 – a-) Fotocorrente registrada por ao longo do tempo em relação ao potencial de polarização para um substrato Se_{dep} de 1 cm^2 de área geométrica exposta a radiação em uma solução $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$. Em 50s a fonte de radiação de 100 Watts foi ativada sendo a fotocorrente medidad entre 50 e 100 s. b-) i_f^2 em relação ao E para diferentes perfis de fotocorrente registadas no item (a), destaque em azul para região de resposta linear.



Fonte: Autoria própria.

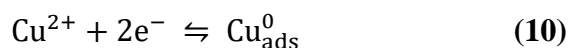
O método de *Gatner-Butler* estabelece a relação entre o i_f^2 e o potencial de banda plana (E_{bp}) por meio da Equação 9, sendo C uma constante que depende do comprimento de onda e da intensidade da radiação incidente,

$$i_f^2 = C \cdot (E - E_{bp}) \quad (9)$$

Quando o i_f^2 é 0, o E (potencial de polarização) é igual a E_{bp} , portanto identificando o intercepto da abscissa (traçado através da região de resposta linear de i_f^2 vs E), obteve-se uma estimativa do valor do E_{bp} . Para os dados da Figura 25b, o valor obtido de E_{bp} para Se_{dep} em H_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ foi de aproximadamente 0,1 V vs Ag/ AgCl. Trabalhos anteriores mostraram que os métodos de caracterização do E_{bp} apresentaram dispersão nos valores obtidos para eletrodos de Se.⁶⁴ O método de Mott-Schottky no mesmo eletrólito para um eletrodo Se_h foi conduzido em estudos anteriores afim de estabelecer o intervalo de potencial do E_{bp} , contudo foram obtidos valores inconclusivos, dependendo da frequência de oscilação empregada, não sendo uma técnica interessante para a caracterização do Se_h em H_2SO_4 .⁴³ Concluído então a caracterização do substrato Se_{dep} , iniciou-se as etapas de DRS dos metais.

4.6 Eletrodeposição em Subtensão de Cobre

A DRS de Cu pode ser descrita pela semi-reação da Equação 10. Com E° de 0,130 V vs Ag/ AgCl.



Para a redução de Cu^{2+} descrita na Equação 10, utilizando a equação de Nernst foi possível calcular o potencial equilíbrio (E_{eq}) como mostrado na Equação 11.

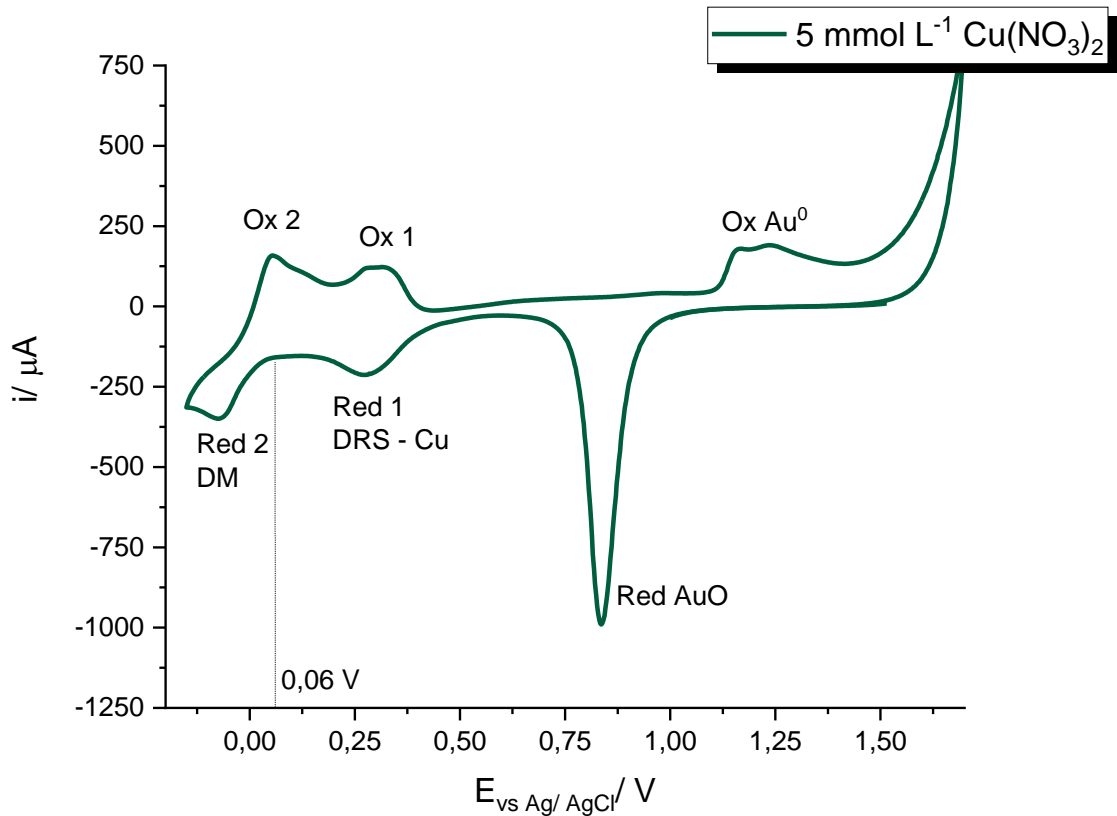
$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{2,303 RT}{nF} \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (11)$$

Com a concentração de 5 mmol L⁻¹ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ utilizada nas análises, tendo o valor de E° e sendo F, constante de Faraday, igual à 96485 C mol⁻¹, a temperatura 298 K e R (constante universal dos gases perfeitos) de 8,31 J (mol K)⁻¹. Considerando o processo envolvendo 2 elétrons, o valor de E_{eq} calculado foi de 0,06 V, portanto, espera-se que em potenciais mais positivos 0,06 V sejam observados reações referentes à DRS de Cu, enquanto valores negativos são associados à DM do mesmo.

Apenas para efeito de comparação, foi realizada uma voltametria cíclica sobre eletrodos de Au numa solução contendo íons Cu^{2+} , garantindo que os sinais de corrente obtidos para Se_{dep} não apresentem contribuição do substrato inicial de Au. A Figura 26 contém o voltamograma cíclico de solução 5 mmol L⁻¹ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ sobre o eletrodo de Au. Além dos sinais da redução do AuO e oxidação do Au, a partir de 0,45 V houve início de um processo com corrente catódica atribuído a DRS – Red 1 (ocorre em potenciais maiores que 0,06 V) de Cu sobre Au, sendo o pico de corrente em 0,27 V. O processo de oxidação corresponde a Red 1 está indicado como Ox 1 e representa a oxidação da monocamada de Cu.

O pico Red 2 corresponde à DM de Cu, pois ocorre sobrepotencias negativos para concentração do íon Cu^{2+} no eletrólito, seu máximo de corrente ocorre em -0,07 V. A oxidação do Cu^0 formado em Red 2 se dá no pico de corrente Ox 2, com máximo em 0,053V.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos para eletrodo de Au em solução $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu(NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com início em $1,65$ e E_{inv} igual a $-0,3 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . O sinais de corrente estão incados por Ox (oxidações) e Red (reduções).

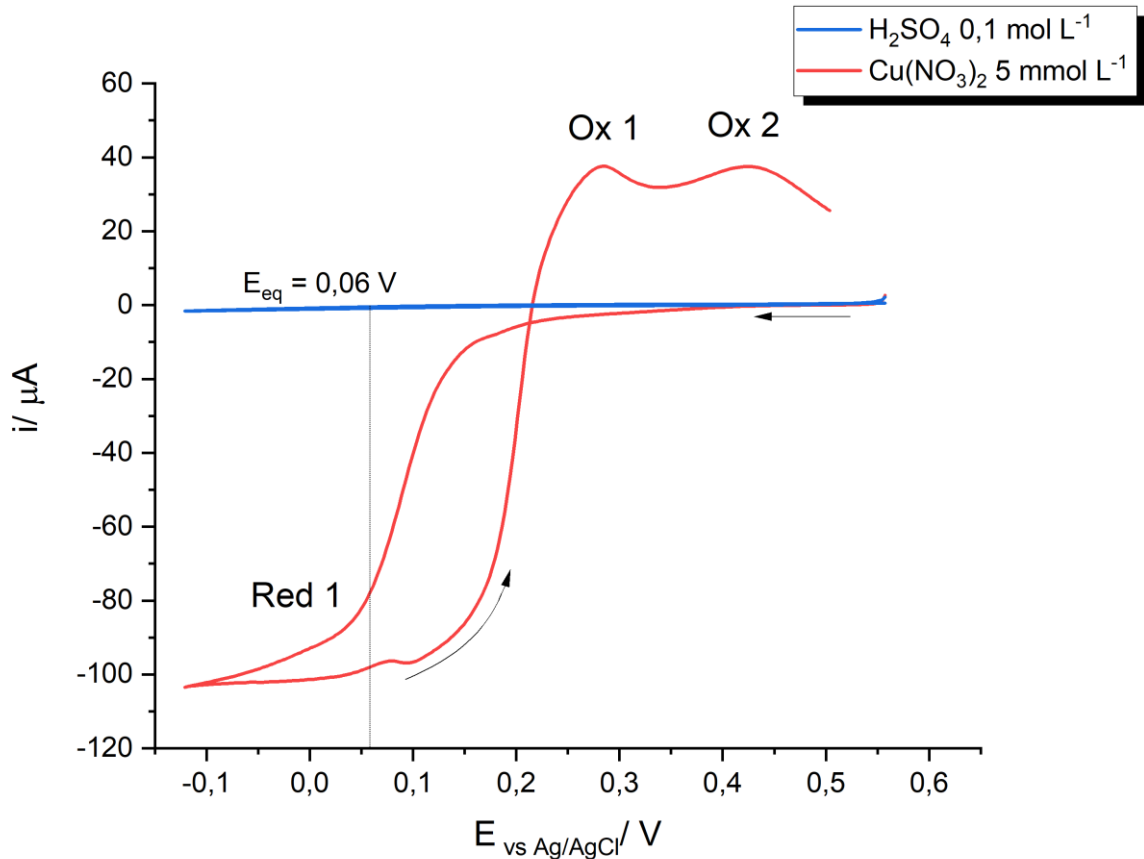


Fonte: Autoria própria.

4.6.1 Eletrodeposição de Cobre sobre Selênio

A primeira etapa do estudo da deposição de Cu sobre o Se_{dep} foi feita a partir da voltametria cíclica de uma solução contendo $\text{Cu(NO}_3)_2$ em meio ácido, dentro do intervalo de potencial de estabilidade do filme. As curvas para H_2SO_4 e $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu(NO}_3)_2$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ estão inclusas na Figura 27.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para Se_{dep} em (■) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (■) $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ entre com E_{inicial} de $0,55 \text{ V}$ e E_{inv} de $-0,12 \text{ V}$. A velocidade de varredura usada foi de 10 mV s^{-1} e os sinais de corrente indicados por Ox (oxidações) e Red (reduções), assim como E_{eq} calculado com $0,06 \text{ V}$ para as condições do experimento.



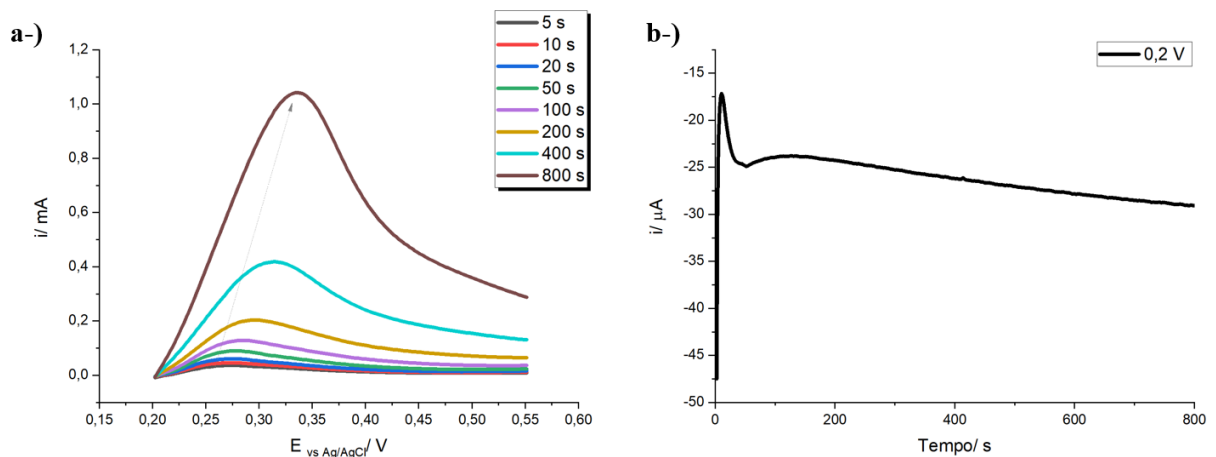
Fonte: Autoria própria.

Na avaliação do comportamento voltamétrico do Se_{dep} na solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, notou-se um sinal de corrente catódica ao redor de $0,2 \text{ V}$ que aumenta lentamente até $0,14 \text{ V}$, a partir do qual houve uma resposta exponencial de corrente que dura até aproximadamente $0,04 \text{ V}$. O perfil se estabilizou na região indicada como Red 1 que diferentemente do observado para o Au, não foi possível a distinção entre a DRS e a DM. Outro aspecto observado foi que ao inverter-se a direção da varredura o valor de corrente foi mais negativo (o intervalo de $-0,12$ até $0,1 \text{ V}$). A corrente muda para valores anódicos na varredura inversa após $0,22 \text{ V}$ sendo assinalados dois picos de oxidação Ox 1 e 2. O potencial de i_p de Ox 1 foi $0,28 \text{ V}$ e Ox 2 $0,43 \text{ V}$. A atribuição dos picos do voltamograma de Cu^{2+} sobre Se_{dep} da Figura 27 não é imediata como para o Au como eletrodo de trabalho.

Afim de elucidar o comportamento de corrente na inversão de varredura e atribuição dos picos de oxidação, assim com o mecanismo de DRS de Cu sobre o Se_{dep} , pode-se utilizar o perfil de dissolução anódica dos depósitos por CA. Confrontando as informações eletroquímicas da oxidação dos depósitos com análises espectroeletroquímicas é possível obter informações sobre características estruturais dos compostos formados.

O intervalo de 0,2 até 0,06 V foi determinado como região de DRS de Cu, na Figura 28a está representado o perfil de dissolução anódica da ED de Cu sobre Se_{dep} a 0,2 V para solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mol L⁻¹. Primeiramente, se observou que a i_p para oxidação aumenta com o tempo de deposição e desloca-se para valores mais positivos de potencial, iniciando em 0,27 V para 5 s e indo até 0,33 V em 800 s. Observando o perfil cronoamperométrico para 800 s de deposição, Figura 28b, o valor da corrente aumenta com o tempo de deposição destoando do comportamento usual de corrente de um processo controlado por difusão do íon em uma CA.

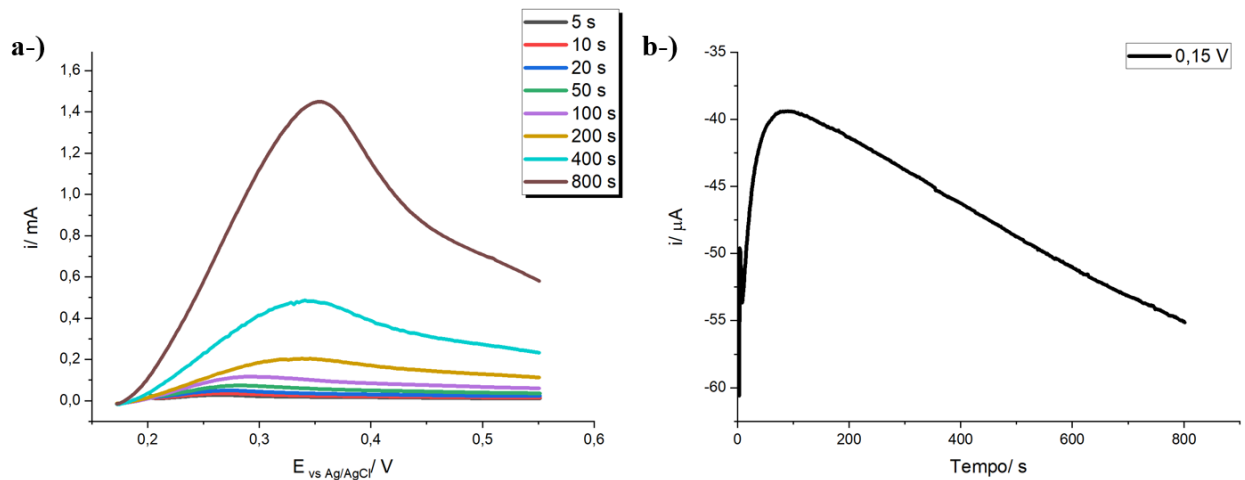
Figura 28 – a-) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear do deposito obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,2 V em uma solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹. Os tempos de polarização estão indicado na legenda (intervalo de 5 - 800s) com as cores dos correspondentes perfis de dissolução b-) Cronoamperograma para eletrodo Se_{dep} com E_{dep} igual 0,2 V em solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ durante 800 s.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 29b contém a curva cronoamperométrica para ED a 0,15 V e a Figura 29a redissolução dos depósitos formados para os progressivos tempos de polarização.

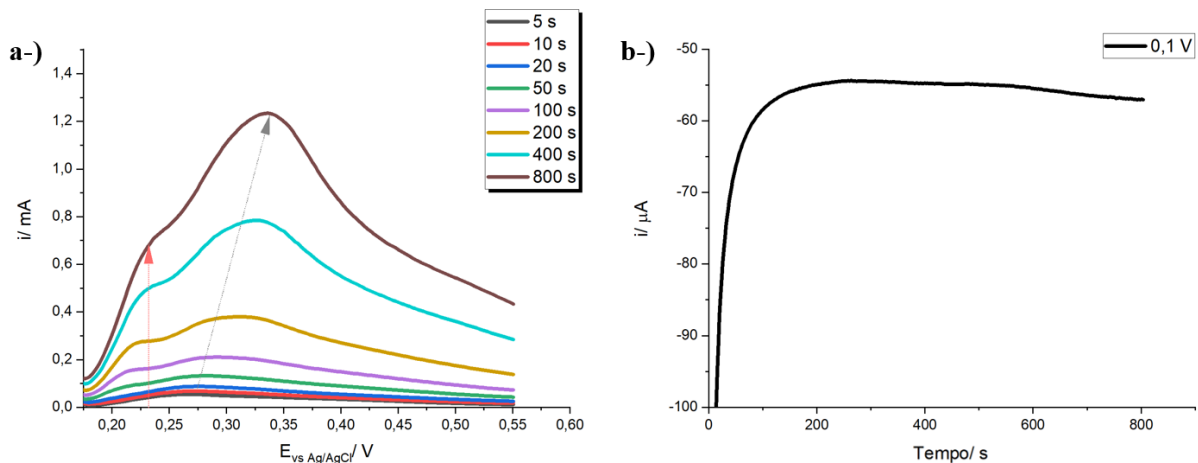
Figura 29 - a-) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear do depósito obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,15 V em uma solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹. Os tempos de polarização estão indicado na legenda (intervalo de 5 - 800s) com as cores dos correspondentes perfis de dissolução b-) Cronoamperograma para eletrodo Se_{dep} com E_{dep} igual 0,15 V em solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ durante 800 s.



Fonte: Autoria própria.

Observou-se os deslocamentos da i_p com o tempo de polarização e o perfil cronoamperométrico se repetiu, havendo um aumento do módulo do valor da corrente para maiores tempos de polarização, sendo o valor maior que para a CA com 0,2 V. E na Figura 30a, a oxidação por VVL dos filmes depositados a 0,1 V e a Figura 30b a CA a 0,1 V está apontada.

Figura 30 - a-) Redissolução anódica por voltametria de varredura linear do depósito obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,1 V em uma solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Os tempos de polarização estão indicado na legenda (intervalo de 5 - 800s) com as cores dos correspondentes perfis de dissolução b-) Cronoamperograma para eletrodo Se_{dep} com E_{dep} igual 0,1 V em solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} durante 800 s.

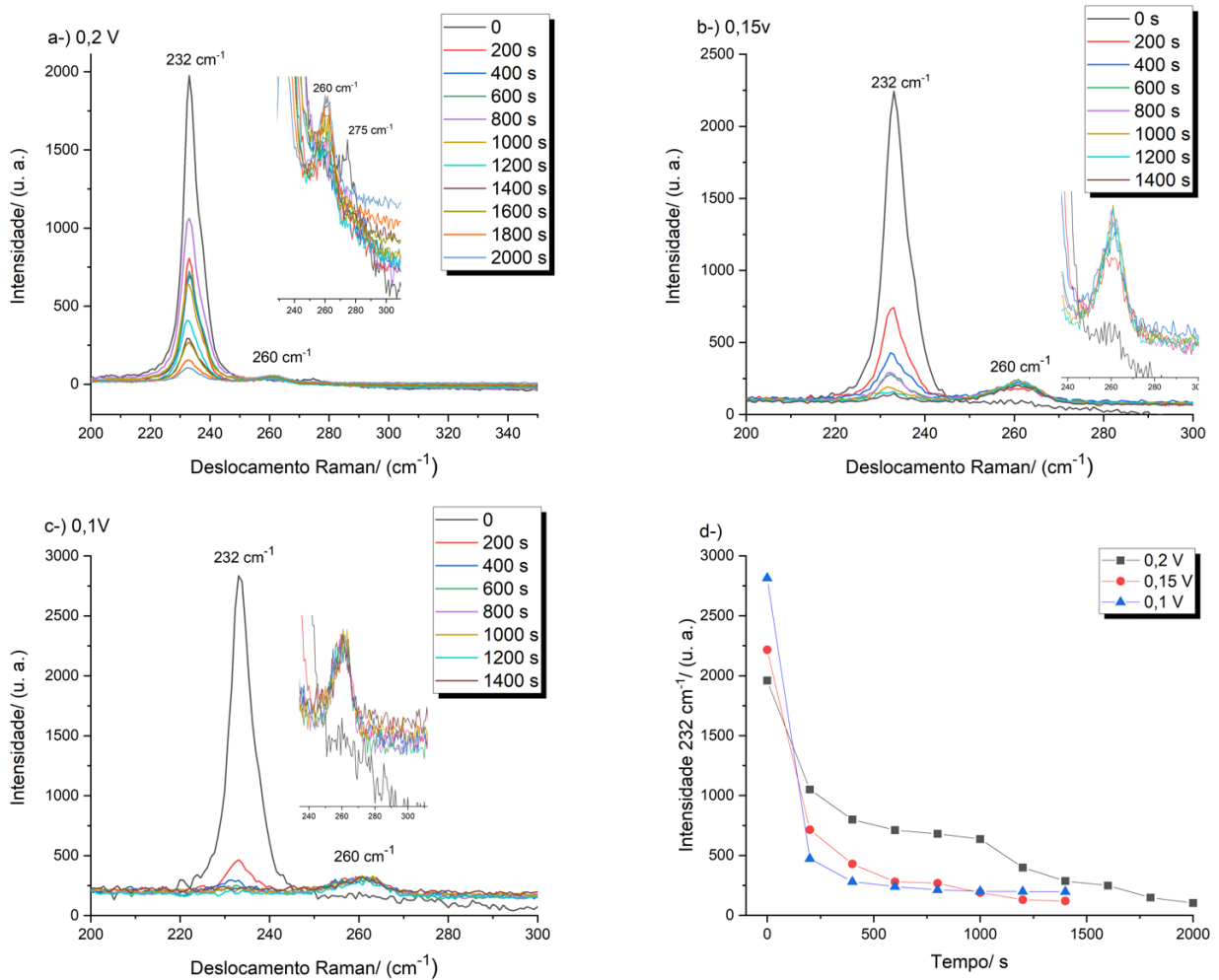


Fonte: Autoria própria.

Para a polarização em 0,1 V, o perfil de redissolução anódica apresentou dois picos de corrente distintos, o primeiro em 0,23 V e o segundo se comportou como os observados Figuras 28 e 29 (i_p deslocando-se para valores mais positivos em relação ao tempo de deposição entre 0,25 e 0,35 V). A presença de dois picos de dissolução pode indicar a formação de estruturas/fases distintas ou a adsorção dos ad-átomos em diferentes planos cristalográficos do substrato expostos a solução.

Alguns fatores podem estar relacionados com o aumento da corrente observada, entre eles o aumento da área eletroativa (devido a nucleação e rearranjo do metal das estruturas 2D em 3D).⁶⁵ Outro que pode ser indicado é a formação de uma nova fase, alterando a cinética de deposição. O sistema espectroeletroquímico foi utilizado com o objetivo de elucidar parte da cinética do processo de DRS de Cu sobre Se.

Figura 31 – Espectros de espalhamento Raman *in situ* da DRS de Cu sobre Se_{dep} por cronopotenciometria. A solução 5 mmol $Cu(NO_3)_2$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} foi mantida em todas as aquisições e o E_{dep} igual a: a-) 0,2 V; b-) 0,15 V; c-) 0,1 V. O tempo de polarização em que foram adquiridos os espectros estão apontados nas legendas com cor correspondente à curva. d-) Intensidade do pico de 232 cm^{-1} em relação ao tempo de polarização para DRS de Cu realizada em 0,2 V (■), 0,15 V (●) e 0,1 V (▲).



Fonte: Autoria própria.

O primeiro aspecto a ser destacado para a DRS de Cu sobre o Se_{dep} foi a diminuição do pico referente ao Se_h em 232 cm^{-1} e o surgimento de um sinal em 260 cm^{-1} . O segundo pode ser atribuído à formação de compostos de selenetos de cobre (Cu-Se – representação genérica).⁶⁶ Para valores de polarização mais negativos, o pico em 232 cm^{-1} diminuiu e o de 260 cm^{-1} atinge um platô mais rapidamente.

A obtenção do platô pode estar relacionado à sensibilidade da técnica que é prejudicada pela presença da solução, obrigando a utilização de uma lente que atua a uma distância de foco maior. Além disto, também existe a baixa resposta do seleneto de cobre em relativamente ao

Se_h.

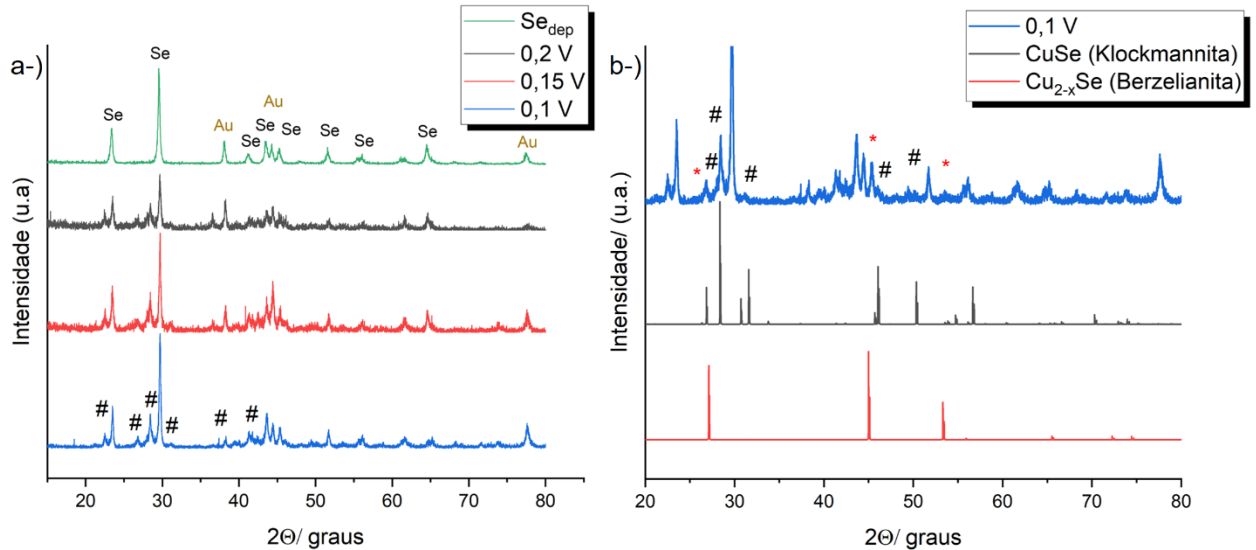
Com polarização em 0,1 V, Figura 31c, para 600 s o sinal de 232 cm⁻¹ foi completamente suprimido, sendo que para 0,2 e 0,15 V a supressão foi mais lenta, podendo ver na Figura 31a e b, diminuição com menor taxa do pico de 232 cm⁻¹. Sugerindo que a velocidade do processo depende diretamente do potencial aplicado. Destaca-se também a maior velocidade de diminuição dos picos de 232 cm⁻¹ para os pontos iniciais em todos os potenciais de polarização.

Afim de elucidar as características cristalográficas dos compostos formados por meio da DRS de Cu sobre Se_{dep} foram conduzidos análises de DRX para deposição dos mesmos potenciais de deposição. A Figura 32a contém os difratogramas para DRS de Cu em 0,1, 0,15 e 0,2 V.

Os padrões de difração dos filmes obtidos a partir da DRS de Cu foram semelhantes para toda a região de potencial analisada, apresentando planos referentes ao substrato Se_{dep} e Au (para comparação apresentado em verde na Figura 32a) em adição aos novos picos decorrentes da ED. Tais picos, destacados na curva em azul Figura 32b, estão relacionados a incorporação em regime de subtensão do metal no substrato.

A Figura 32b contém o difratograma para a DRS de Cu em 0,1 V, assim como os padrões de difração das fases de seleneto de cobre que podem compor a superfície do filme analisado. A comparação do perfil de difração obtido em condição de ângulo rasante indica a presença de mais de uma fase presente. Observou-se a presença CuSe (hexagonal) e Cu_{2-x}Se (cúbico) indicado na Figura 32b. A formação de Cu⁰ não foi observada nas condições analisadas.

Figura 32 – a-) Difratomogramas de raios X com incidência em ângulo rasante para eletrodo Se_{dep} (■) e para os filme produzido por meio da DRS de Cu por cronoamperometria em (■) 0,2 V, (■) 0,15 V e (■) 0,1 V em uma solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} durante 4000 s de polarização. b-) Comparação entre o difratograma experimental para 0,1 V do item (a) e os padrões das fases $CuSe$ (hexagonal - #) e $Cu_{2-x}Se$. (Cúbico - *).

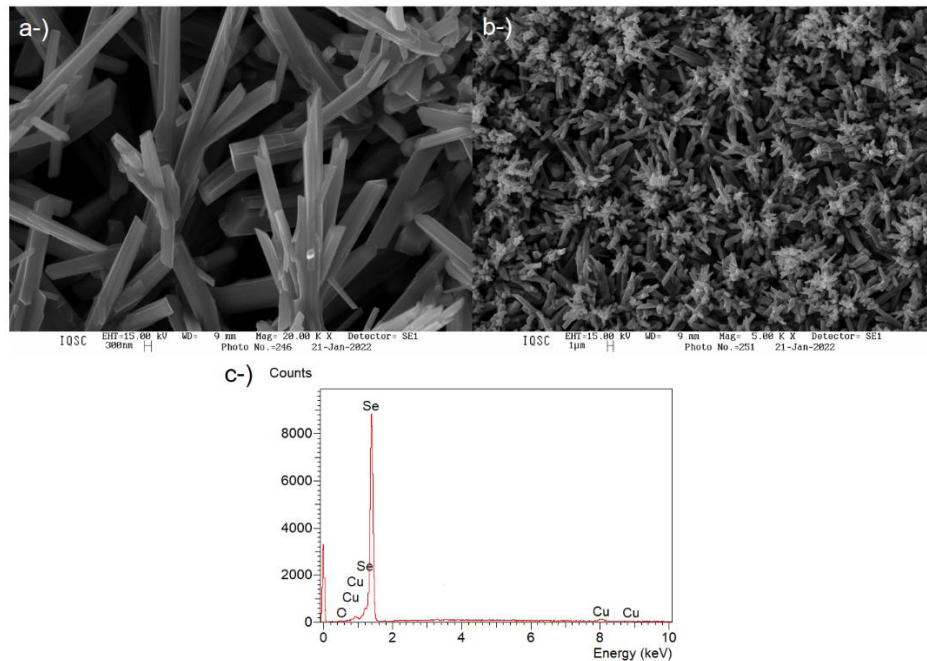


Fonte: Autoria própria com base no COD (*Crystallography Open Database*) na atribuição dos planos de $CuSe$ e $Cu_{2-x}Se$.

Para entender o fenômeno de formação de Cu-Se a partir da DRS de Cu sobre Se_{dep} é interessante que sejam observadas as alterações morfológicas posteriores à ED. As Figura 33a e 33b contêm, respectivamente, as imagens obtidas por MEV para 20000x e 5000x de aumento da DRS de Cu sobre Se_{dep} por CA durante 4000 s.

Visualmente, não foram observadas variações da morfologia do filme nas ampliações analisadas. As estruturas formadas durante a deposição Se_h aparentam ser preservadas apesar da formação superficial dos selenetos de cobre. A composição elementar obtida por EDS indica a presença de Cu e Se, Figura 33c. O mapeamento indicou 94% Se e 6% Cu, mesmo sendo uma medida qualitativa a diferença ampla indica que para 4000 s de deposição o processo ocorre apenas nas primeiras camadas do Se_{dep} .

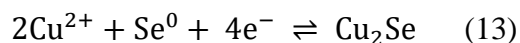
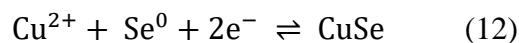
Figura 33 – Imagens obtidas por MEV para o filme depositado em 0,1 V por cronoamperometria durante 4000 s na solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄; a-) 20000x de ampliação e b-) 5000x de ampliação. c-) EDS da área referente a microscopia do item (a) – sendo suprimidos sinais referentes ao Au.



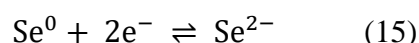
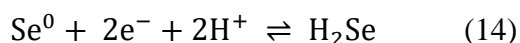
Fonte: Autoria própria.

4.6.1.1 Mecanismo de Incorporação de Cobre

As informações obtidas com os diversos métodos de análise indicam que a DRS de Cu sobre Se_h não pode ser descrita pelo processo indicado na Equação 10. A formação dos CuSe e Cu_{2-x}Se foi observada nas medidas de DRX com ângulo rasante, de forma que podemos escrever,



Pode-se concluir que a incorporação de cobre se dá por meio da formação dos selenetos de cobre e não apenas da redução de Cu²⁺. Contudo para a formação da espécie Cu-Se espera-se que ocorra a redução de Se⁰ para Se⁻². As Equações 14 e 15 apresentam as semi-reações para a redução Se⁰, com o E°, respectivamente -0,58 V e -1,16 V vs Ag/ AgCl.

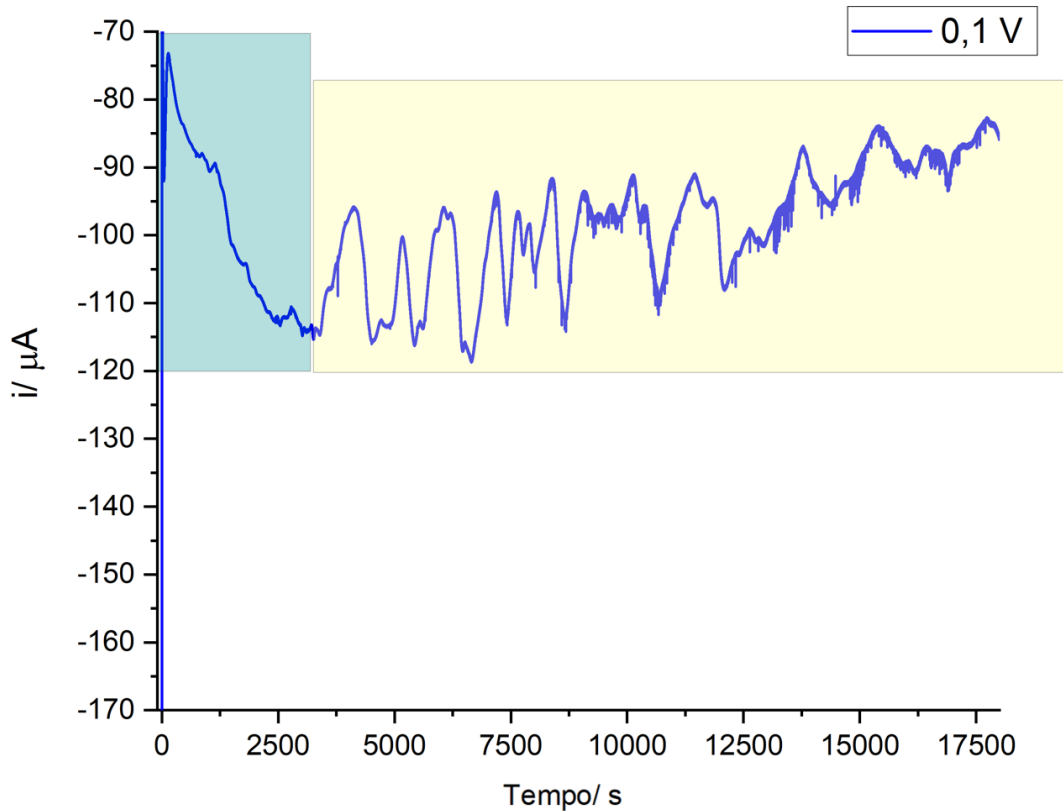


Portanto, com base nos valores de potencial necessários para redução do Se^0 é necessário que a adsorção de Cu^{2+} ocorra para a redução de Se^0 . A DRS de Cu sobre filme de Se_h não ocorre como descrito para sistema clássico em que há a adsorção decorrente pela redução de uma monocamada (ou submonocamada) do íon sobre o substrato metálico. Sendo que para este sistema mais de uma etapa é envolvida na formação do seleneto de cobre. Tal comportamento justifica as medidas espectroeletródicas, em que o pico referente ao Se_h diminui progressivamente dada a adsorção de Cu para a formação de Cu-Se dando origem a uma banda em 260 cm^{-1} .

Contudo, se a formação do seleneto fosse apenas superficial, a corrente observada na CA deveria se aproximar de zero conforme o tempo de polarização, oposto do observado para DRS. Para analisar, a CA foi realizada novamente nas mesmas condições da solução, agora ampliando o tempo de deposição.

A Figura 33 compreende a CA para DRS de Cu sobre Se_{dep} durante 18000 s a 0,1 V. Separou-se em duas regiões distintas, a indicada em azul em que o valor de corrente aumenta progressivamente com o tempo de polarização. A partir de 2600 s a corrente parece se estabilizar (região indicada por amarelo), contudo de 3600 até 11500 s observou-se grande oscilação de corrente. Apenas a partir de 12000 s que a corrente segue tendência de diminuição, sendo notada grande oscilação também na linha de base da medida para maiores durações.

Figura 34 – Cronoamperograma para o eletrodo Se_{dep} em uma solução $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 18000 s com E_{dep} igual a $0,1 \text{ V}$. Foram destacadas duas regiões: primeira pelo sobreamento em azul entre $0 - 2600 \text{ s}$ e segunda em amarelo no intervalo de $2600 - 18000 \text{ s}$.

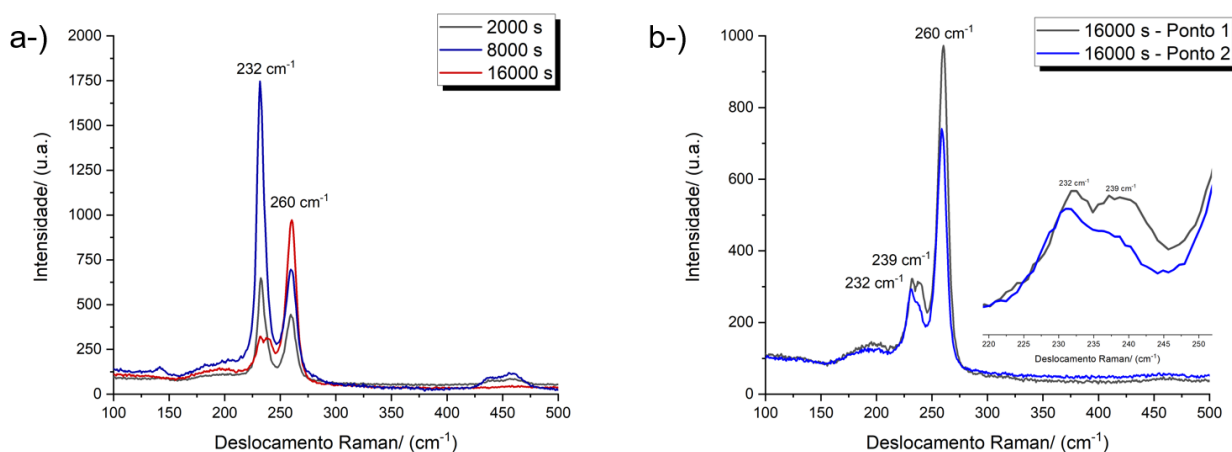


Fonte: Autoria própria.

Para avaliar o comportamento do filme empregou-se aqui novamente a técnica de EER, analisando o filme sem a presença da solução eletrolítica. Assim, foi possível a utilização de uma lente de $100\times$ de aumento (maior sensibilidade na aquisição). Os espectros obtidos para 2000 , 8000 e 16000 s estão representados na Figura 34a.

Foram assinaladas as bandas de 232 e 260 cm^{-1} já atribuídas ao estiramento de Se_h e Cu-Se . Houve aumento do pico de 260 cm^{-1} condizente com o resultado das análises espectroeletróquímicas, assim como diminuição progressiva de 232 cm^{-1} . Infere-se então que a formação dos seletos se dá em uma proporção maior que aquela apontada nas Figuras 31 a b e c. Ocorreu o desmembramento do pico de 232 cm^{-1} conforme o mesmo diminuiu, destacado em dois pontos com 16000 s de deposição distintos na Figura 34b.

Figura 35 – a-) Espectros de espalhamento Raman dos filmes finos obtidos pela DRS de Cu por cronopotenciometria com E_{dep} de 0,1 V em uma solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ durante: 2000 (■), 8000 (■) e 16000 (■) s. b-) Espectros de espalhamento Raman obtidos para DRS de Cu em 0,1 V para uma solução 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ para dois pontos distintos em mesma amostra, com inserção destacando segmentação do pico de 232 cm⁻¹. O laser de 633 nm foi utilizado com potência de 10% com tempo de aquisição de 15 s para 4 acumulações de espectros.

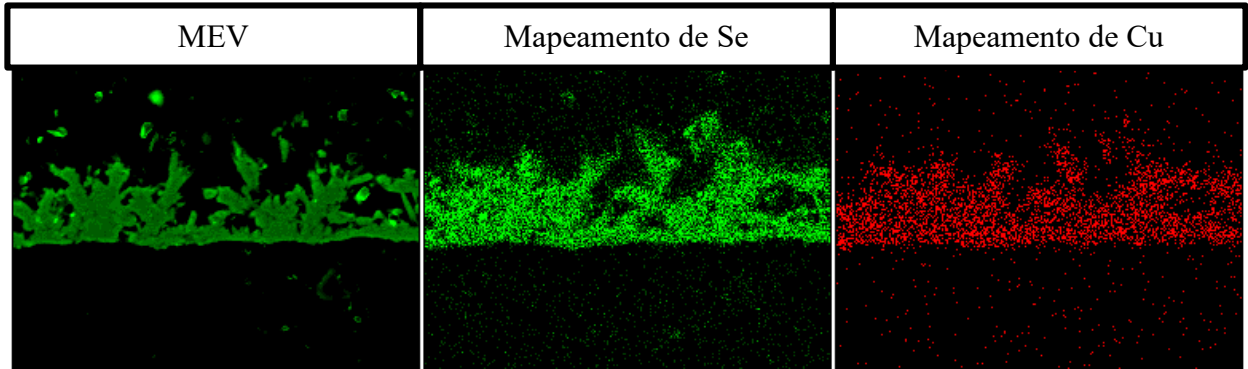


Fonte: Autoria própria.

Tal desmembramento pode estar relacionado à inserção de íons cobre no interior do filme, que além de proporcionar a formação de seleneto é responsável pela distorção local dos parâmetros de rede do Se_h remanescente, causando o aparecimento de duas bandas: uma mantida em 232 cm⁻¹ e outra deslocada em 239 cm⁻¹. Assim como observado nas análises anteriores é visível que a formação de seleneto não é apenas um processo superficial. Como não houveram diferenças na morfologia observada por MEV após a DRS, o processo de incorporação de cobre no filme deve envolver a difusão de íons para seu interior, como já indicado em estudos anteriores utilizando a microbalança eletroquímica de quartzo.⁴³

Para verificar o processo de difusão, realizou-se MEV do corte transversal do depósito. O Se_{dep} após a DRS de Cu em 0,1 V por 18000 s foi fixo em uma resina translúcida e a direção perpendicular a face do eletrodo foi lixada de forma a expor uma seção do filme ao feixe de elétrons do equipamento de microscopia. Imagem de uma área está indicada na Figura 36 assim como o mapeamento elementar realizado por EDS.

Figura 36 – Imagens obtidas por MEV da secção transversal do Se_{dep} após a DRS de Cu conduzida por cronoamperometria com E_{dep} igual 0,1 V ao longo de 18000 s. Na primeira imagem indicada por MEV temos da secção transversal obtida com aplicação de 10000x. Na segunda (central), o mapeamento (para mesma secção do MEV) do elemento Se em verde e na terceira divisão o mapeamento obtido por EDS do elemento Cu em vermelho.



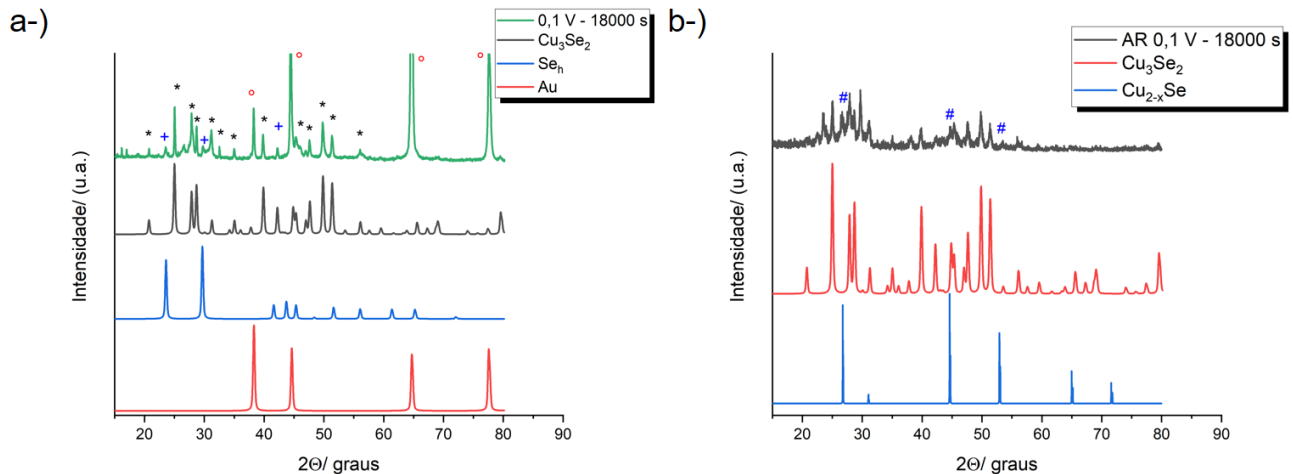
Fonte: Autoria própria.

Observou-se a presença de cobre em toda a extensão do filme, conservando-se as estruturas de Se_h formadas no substrato. O espectro de emissão indica uma proporção de 60% Se e 40 % Cu. A DRX foi empregada novamente com intuito de avaliar se a composição do filme formado no interior é a mesma da superficial. Analisou-se um filme depositado no potencial de 0,1 V por CA durante 18000 s com DRX.

A Figura 37a contém o difratograma do filme, Cu_3Se_2 (na estrutura cristalina do mineral umangita) foi a fase predominante, sendo detectado Se_h e os picos referentes ao substrato de Au (como trata-se de uma análise em que o ângulo de incidência é variável a influência do substrato é maior se comparada ao ângulo rasante). Enquanto para a análise superficial, as fases CuSe e $Cu_{2-x}Se$ foram observadas, com tempos mais elevados o Cu_3Se_2 prevaleceu no interior do filme.

Realizou-se o DRX com incidência em ângulo rasante do mesmo ponto explorado na Figura 37a. Foi observado na análise em ângulo rasante, Figura 37b, a presença da fase $Cu_{(2-x)}Se$ (hexagonal) juntamente a fase predominante (Cu_3Se_2). Então, a formação de $Cu_{2-x}Se$ participa do processo de incorporação superficial de Cu no filme, contudo a fase formada nas condições empregadas no interior do filme é predominantemente Cu_3Se_2 . A CuSe (hexagonal) foi detectado apenas nos períodos iniciais de incorporação de Cu, não apresentando os sinais correspondentes a sua estrutura nos difratogramas da Figura 37

Figura 37 - a-) (►) Difratoograma de raio X para o filme obtido por cronoamperometria com E_{dep} de 0,1 V durante 18000s em uma solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} . Padrões de difração das fases (►) Cu_3Se_2 , (►) Au e (►) Se_h . b-) (►) DRX com incidência em ângulo rasante para a mesma amostra do item (a) e os padrões das fases (►) Cu_3Se_2 e (►) $Cu_{2-x}Se$. (# - pico de difração de $Cu_{(2-x)}Se$)



Fonte: Fonte: Autoria própria com base no COD (*Crystallography Open Database*) na atribuição dos picos.

Por meio das informações obtidas para diferentes tempos de deposição e as características estruturais e morfológicas dos filmes resultantes é possível que estabeleçamos propostas para o mecanismo. Primeiramente, trata-se de DRS de Cu pois ocorre em potências mais positivas que o de equilíbrio de Nernst; entretanto o processo de adsorção não ocorre como o mecanismo esperado para DRS em substratos metálicos. O desvio do comportamento é devido à formação de seleneto de cobre que, como visualizado na DRX da deposição em condições iniciais e para maiores tempos (até 18000 s de polarização), envolve a formação superficial de $Cu_{(2-x)}Se$.

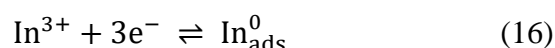
Compostos da classe Cu-Se apresentam propriedades de condutores iônicos e são materiais amplamente utilizados em processos de síntese de materiais envolvendo troca iônica. Tais propriedades emergem da difusão de vacâncias de cobre para superfície da estrutura, que permite a substituição rápida do cátion (mesmo a temperatura ambiente).^{67 68}

Portanto, devido à DRS de Cu sobre Se, temos a formação inicial de $Cu_{(2-x)}Se$ e Cu_3Se_2 que propicia a formação de vacâncias de Cu^+ superficiais, aumentando o número de sítios superficiais para adsorção de Cu, justificando o aumento de corrente observado na CA em relação ao tempo de deposição. Selenetos de cobre apresentam a possibilidade de condução iônica, portanto simultaneamente a formação das novas camadas de Cu-Se, houve difusão dos

íons para o interior do filme, que explica a região destacada em amarelo na Figura 34. A manutenção do valor de corrente se dá devido a difusão de Cu^{2+} e Cu^+ que resulta na formação de Cu_3Se_2 em toda a extensão do filme como visto no mapeamento elementar do corte transversal da Figura 36.

4.7 Eletrodeposição em Subtensão de Índio

A DRS de In pode ser descrita pela semi-reação da Equação 16. Com E° de 0,130 V vs Ag/ AgCl.



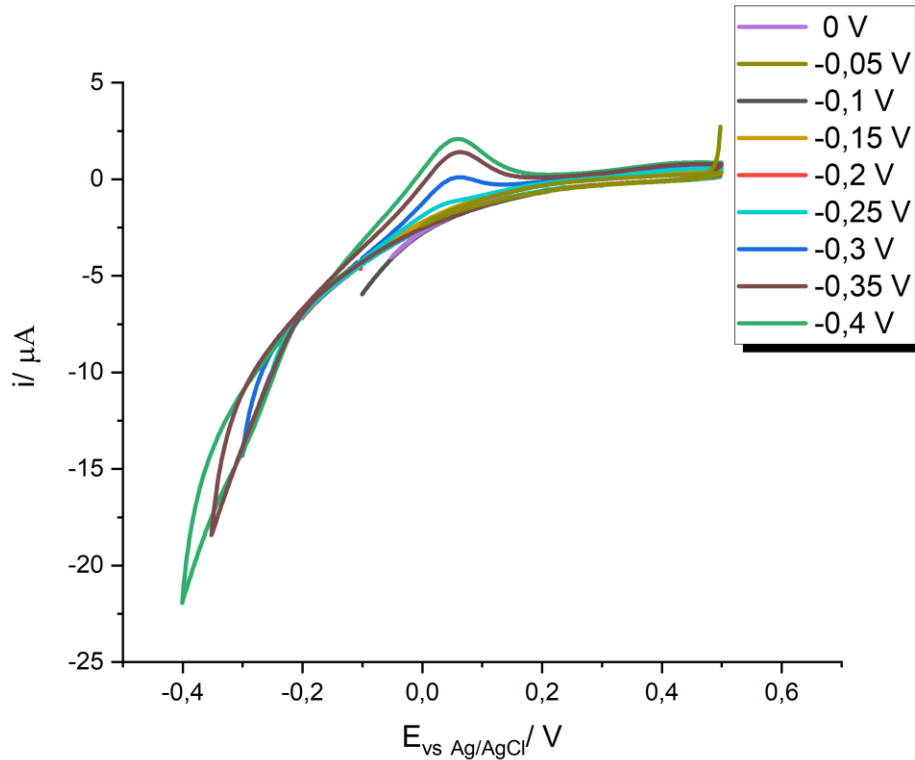
Para a redução de In^{3+} descrita na Equação 16, utilizando a equação de Nernst foi possível calcular o potencial equilíbrio como mostrado na Equação 17.

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{2,303 RT}{nF} \log[\text{In}^{3+}] \quad (17)$$

A concentração empregada foi 10 mmol L^{-1} de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, tendo o valor de E° e sendo F a constante de Faraday igual a 96485 C mol^{-1} , a temperatura 298 K e R (constante universal dos gases perfeitos) de $8,31 \text{ J (mol K)}^{-1}$. Considerando o processo envolvendo 3 elétrons, o valor de E calculado foi de $-0,58 \text{ V}$, portanto, espera-se que em potenciais mais positivos $-0,58 \text{ V}$ sejam observadas reações referentes a DRS de In, enquanto valores mais negativos, a DM.

Calculados o E_{eq} , nota-se que ocorre em valores de potencial maiores que aqueles determinados por VC para o intervalo de estabilidade do Se_{dep} . Para determinar o potencial que se inicia a DRS, VC foi conduzida com diferentes valores de E_{inv} , Figura 38. A partir de E_{inv} de $-0,25 \text{ V}$ na varredura na direção de valores positivos vemos um pico de oxidação em $0,05 \text{ V}$, que apareceu nas curvas de $-0,3$, $-0,35$ e $-0,4 \text{ V}$. Portanto, o processo que dá origem a esse pico ocorre em valores mais negativos que o limite de estabilidade do filme, contudo mais positivos que E_{eq} , tratando-se de um processo em regime de subtensão.

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos com variação do E_{inv} entre 0 e -0,4 V vs Ag/ AgCl para Se_{dep} em uma solução 10 mmol L^{-1} de $In(NO_3)_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O potencial inicial de 0,5 V e a velocidade de varredura 10 mV s^{-1} foram os mantidos para todos os ciclos e os valores de E_{inv} para cada voltamograma cíclico assinalado na legenda .

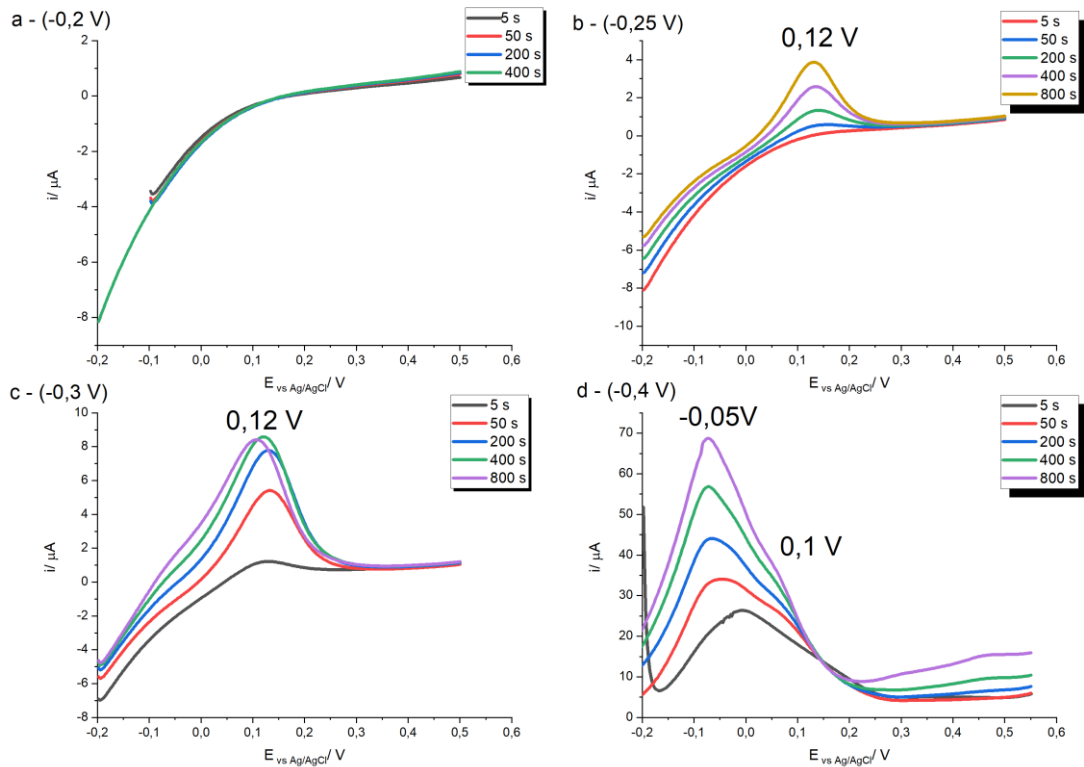


Fonte: Autoria própria.

Para o estudo do depósito, a redissolução anódica foi conduzida por VVL. A Figura 39a, 39b, 39c e 39d contém os voltamogramas lineares para as polarizações em -0,2, -0,25 e -0,3 e -0,4 V. Em -0,2 V não se observou o processo de transferência de carga referente a oxidação do depósito, Figura 39a. Um pico de corrente anódica foi encontrado Figura 39b, com o potencial de i_p igual à 0,12 V. O valor de corrente aumentou conforme o tempo de deposição.

O perfil voltamétrico de dissolução da Figura 39c inicialmente seguiu o comportamento da polarização em -0,25 V, contudo os valores de corrente estabilizam, sendo o último ponto observado pequena diminuição do no pico de 0,05 V. Sendo a diminuição acompanhada por um sinal de corrente anódica em -0,05 V.

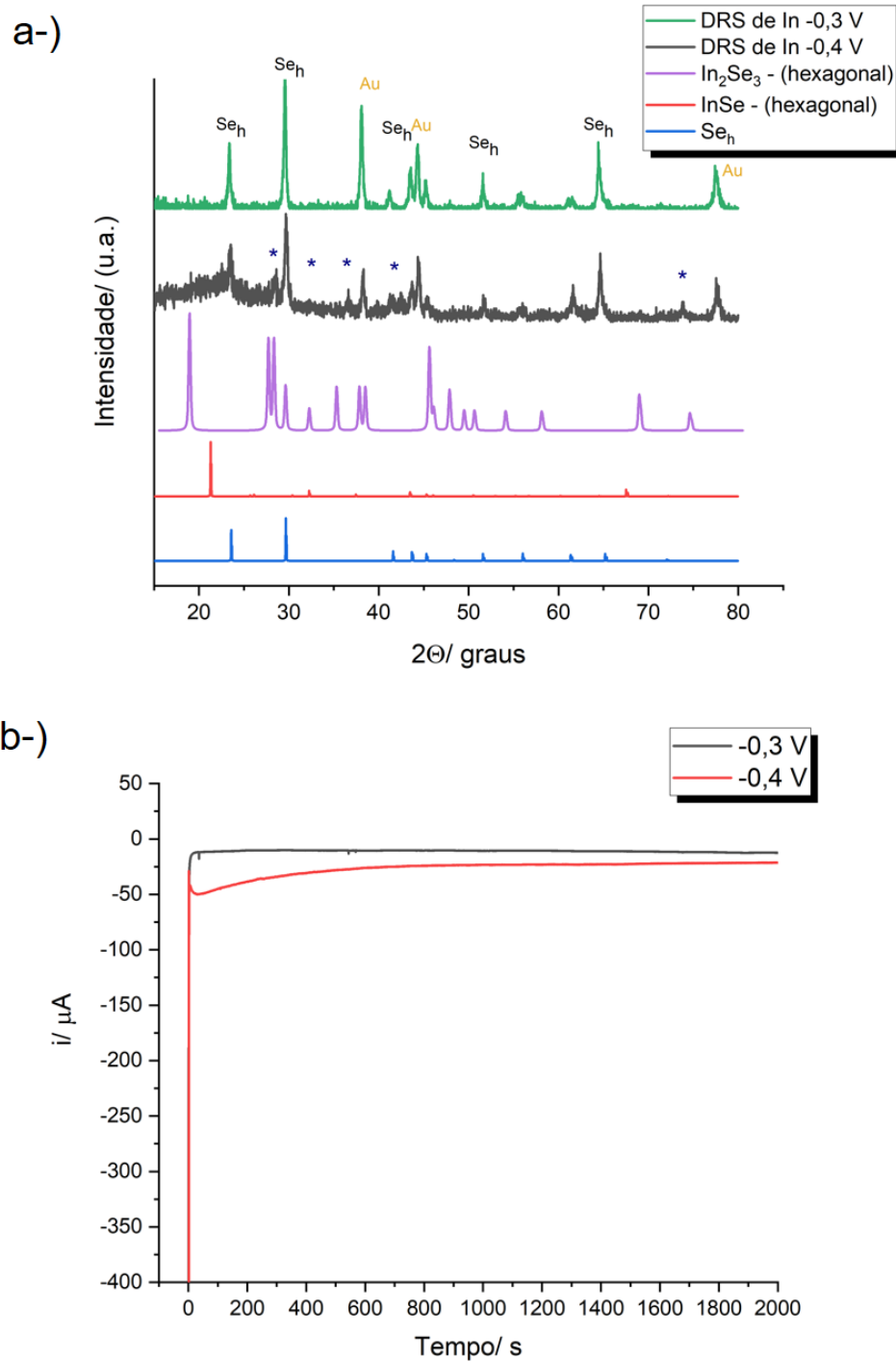
Figura 39 – Redissolução anódica por voltametria de varredura linear para os depósitos obtidos sobre Au por cronoamperometria em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com polarização de: a-) $-0,2 \text{ V}$; b-) $-0,25 \text{ V}$; c-) $-0,3 \text{ V}$ e d-) $-0,4 \text{ V}$. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} ; tempos indicados na legenda com cor corresponde ao voltamograma linear de.



Fonte: Autoria própria.

O pico de 0,12 V relaciona-se à dissolução do depósito descrito na Equação 16 indicado pela estabilização da corrente na Figura 39c. Contudo o sinal de corrente em $-0,05 \text{ V}$ foi observado. Na Figura 39d, o pico em $0,05 \text{ V}$ é o sinal predominante, o que pode indicar que há a formação de outra fase (não relacionada a DRS de In) a partir de $-0,4 \text{ V}$. Foram conduzidas análises de DRX com incidência em ângulo rasante da superfície do filme depositado pela DRS de In sobre Se_{dep} . Os difratogramas estão apresentados na Figura 40a.

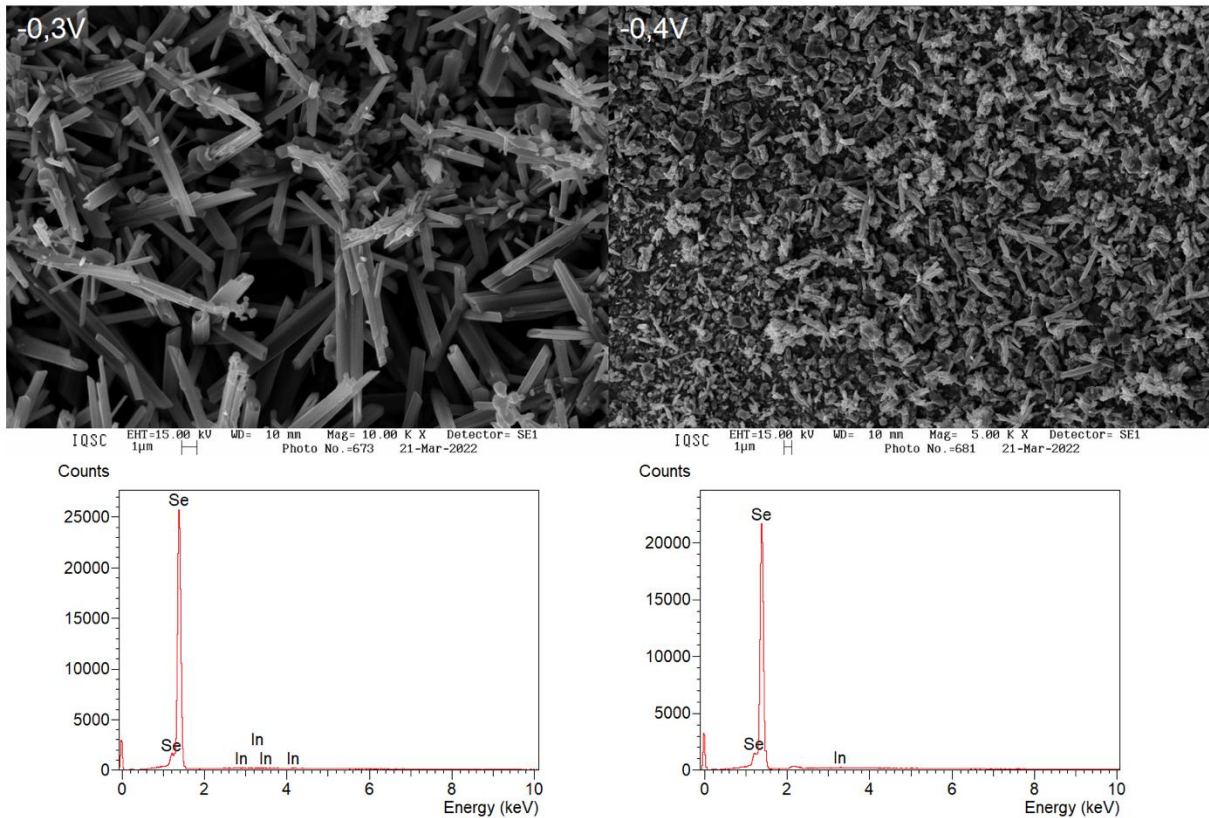
Figura 40 - Difratoogramas de raios X para o depósito obtido por meio da DRS de In sobre Se_{dep} com E_{dep} igual a (■) -0,3 V e (■) -0,4 V em uma solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} durante 2000s de polarização. Padrões de difração das fases (■) In_2Se_3 , (■) InSe e (■) Se_h . Picos que surgiram na deposição em -0,4 V. b-) Perfil cronoamperométrico da DRS de In sobre Se_{dep} na solução $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol L^{-1} para E_{dep} de (■) -0,3 V e (■) -0,4 V.



Fonte: a-) Fonte: Autoria própria com base no COD (*Crystallography Open Database*) na atribuição dos picos. b-) Autoria própria.

Não houve diferença no difratograma obtido pela DRS de In em $-0,3\text{ V}$ e o do substrato Se_{dep} , visíveis apenas os picos dos planos de difração de Au e Se_h . Já para o filme de $-0,4\text{ V}$ nota-se primeiramente um halo de difração em 25° , além do surgimento novos sinais. Entretanto não foi possível atribuir esses picos à compostos relacionados a selenetos de índio (In-Se). Imagens de MEV foram adquiridas após a polarização em $-0,3$ e $-0,4\text{ V}$ afim de averiguar possíveis mudanças morfológicas.

Figura 41 – Imagens obtidas por MEV para DRS de In sobre Se_{dep} por CA à $-0,3\text{ V}$ e $-0,4\text{ V}$ em solução $10\text{ mmol L}^{-1}\text{ In}(\text{NO}_3)_3$.

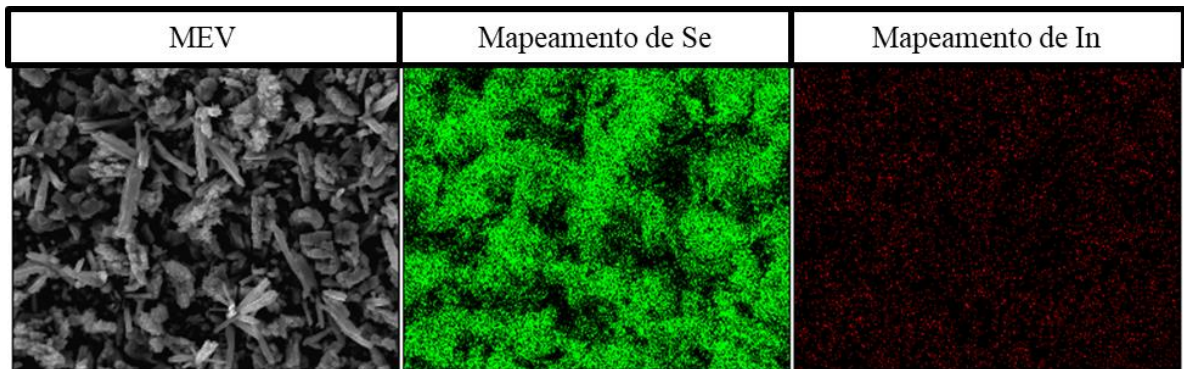


Fonte: Autoria própria.

Para a polarização em $-0,4\text{ V}$ notou-se as estruturas do Se_h formadas durante a ED do Se_{dep} danificadas. A Figura 42 contém o mapeamento elemental de Se e In. Vemos em vermelho a presença difusa de sinais referentes ao In. Indicando que ocorreu a deposição de In sobre Se_{dep} , contudo o substrato também passa por processo de fragmentação, que pode ser causada

tanto pela redução de Se^0 quanto pela formação de H_2 . Diferentemente do que foi observado para o Cu, não houveram sinais da difusão dos íons para o interior do filme.

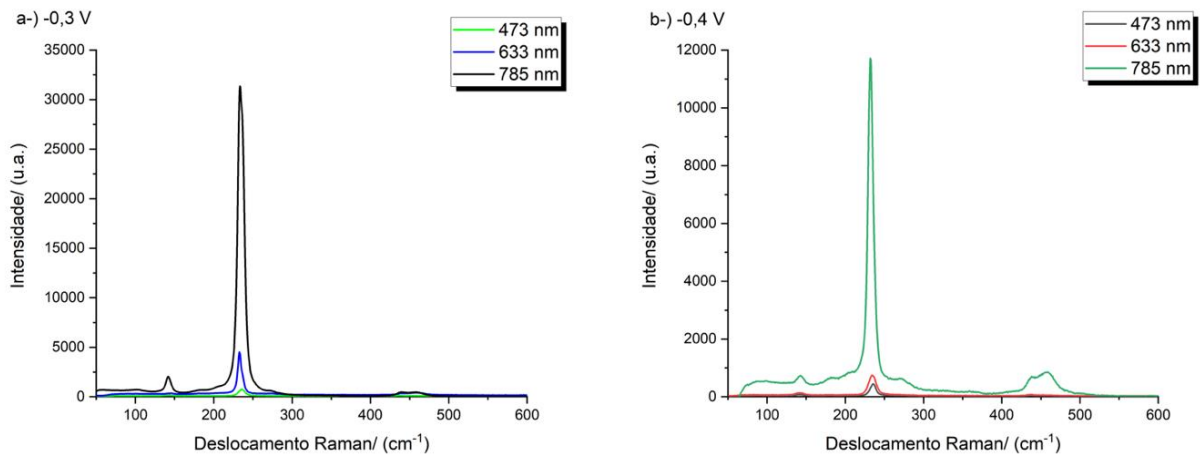
Figura 42 – Mapeamento elemental de EDS do depósito obtido pela DRS de In por cronoamperometria com E_{dep} de -0,4 V durante 2000 s em uma solução 10 mol de $\text{In}(\text{NO}_3)_2$. Na primeira imagem indicada como MEV está a superfície do eletrodo após a polarização, na segunda imagem representado em verde o mapeamento do elemento Se e na terceira imagem em vermelho o mapeamento de In.



Fonte: Autoria própria.

A EER foi utilizada afim de averiguar a composição do filme formado. Os espectros obtidos para o filme depositado com a polarização em -0,3 e -0,4 V estão apresentados na Figura 43. Não houveram mudanças significativas nos espectros com relação ao Se_{dep} , exibindo a banda de 232 cm^{-1} como mais intensa. Foram realizados os espectros do mesmo ponto nos comprimentos de onda de excitação de 633 e 473 nm com o intuito de detectar sinais que possivelmente não respondam em 785 nm. Detectando apenas mudanças na intensidade relativa em os comprimentos de onda distinto para o pico de 232 cm^{-1} .

Figura 43 - a-) Espectros de espalhamento Raman adquiridos para o depósito produzido pela DRS de In sobre Se_{dep} por cronoamperometria com E_{dep} de $-0,3$ V em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 2000 s, variando o comprimento de onda do laser de excitação 785, 633 e 473 nm. b-) Espectros de espalhamento Raman adquiridos para o depósito proveniente da DRS de In sobre Se_{dep} por cronoamperometria com E_{dep} de $-0,4$ V em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 2000 s, variando o comprimento de onda de excitação de 785, 633 e 473 nm.



Fonte: Autoria própria.

Portanto, a DRS de In sobre Se_{dep} se dá conforme a Equação 16 não ocorrendo etapas adicionais como encontrado para DRS de Cu. Entretanto, somente após $-0,4$ V foi possível a detecção de índio no filme (mapeamento), potencial em que houve mudança expressiva da morfologia do filme indicada pela fragmentação das estruturas de Se_n .

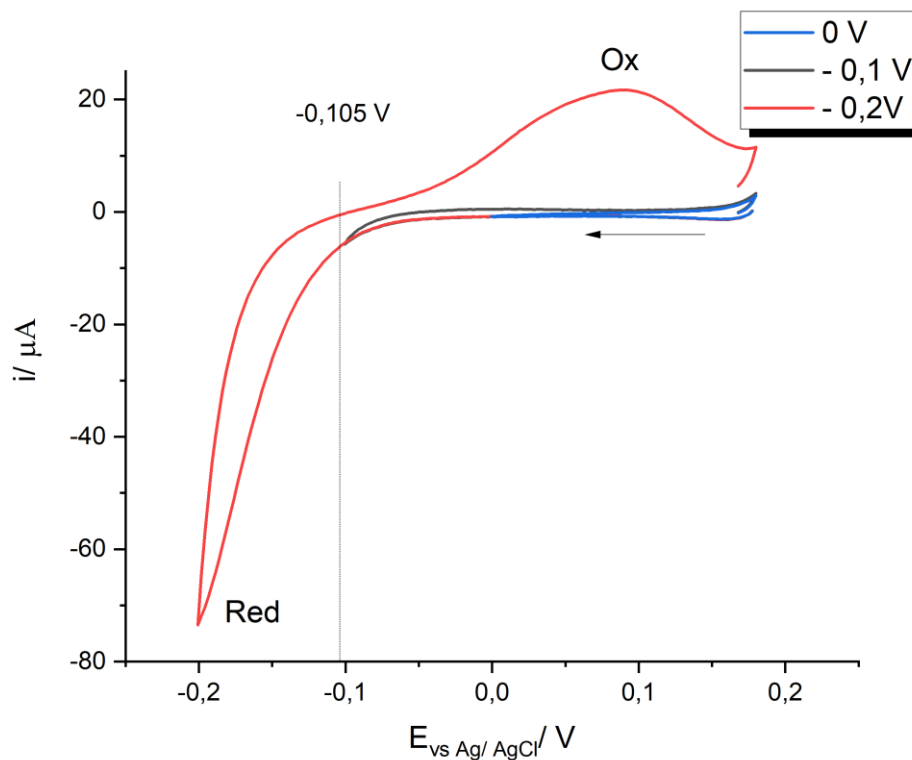
4.8 Codeposição de Cobre e Índio

O estudo da eletrodeposição em regime de subtensão com o objetivo de obter as CIS foi dividido em duas etapas distintas. Na primeira foi empregado método de deposição sequencial de Cu seguido por In sobre Se_{dep} . Na segunda método de codeposição por pulsos de potencial foi empregado. Em ambas condições, os intervalos de potencial de trabalho foram mantidos na região de DRS dos respectivos elementos.

4.8.1 Deposição Sequencial

A deposição sequencial consistiu primeiramente na deposição de Cu em DRS sobre Seseq. A condição escolhida foi de ED por CA durante 16000 s a 0,1 V vs Ag/ AgCl em uma solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Como verificado nas etapas anteriores após 18000s praticamente toda a extensão do filme foi constituída por Cu-Se, afim de garantir as vacâncias de Cu disponíveis foi escolhido tempo de 16000 . Após a obtenção do filme de seleneto de cobre, nomeado a partir deste ponto CuSe_{dep} , a DRS de In sobre foi conduzida em potenciais mais negativos que o observado por VC para o início da DRS de In. Para comparar com o comportamento de In^{3+} sobre CuSe_{dep} com o Se_{dep} , a VC foi realizada no intervalo de 0,2 até -0,2 V apresentado na Figura 44.

Figura 44 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CuSe_{dep} em uma solução $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 10 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} para E_{inv} nos valores de (■) 0 V, (■) -0,1 V, (■) -0,2 V. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} e o potencial inicial do ciclo 0,2 V mantidos para todas os ciclos, sendo a direção de varredura indicada pela seta.

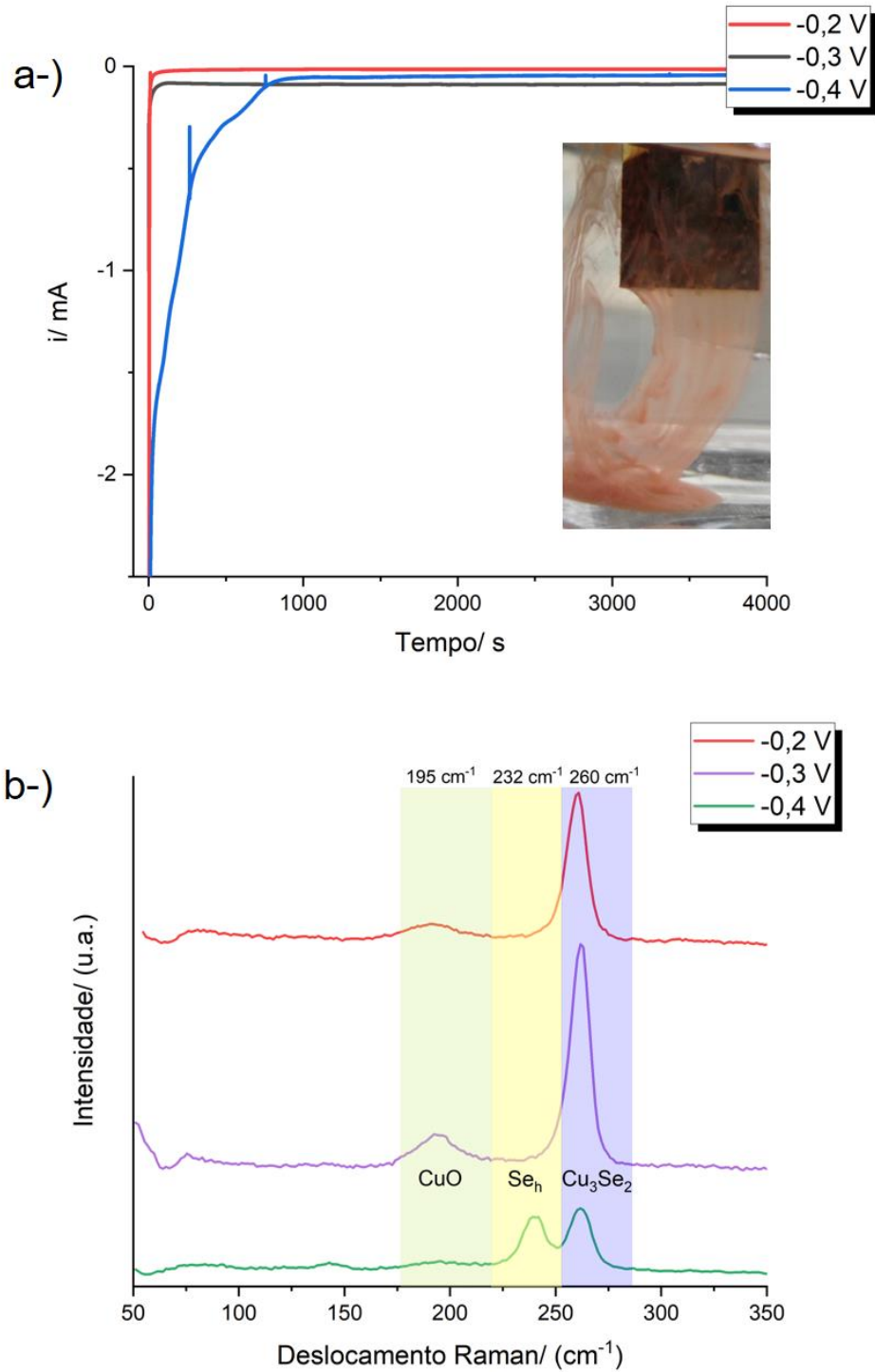


Fonte: Autoria própria.

A primeira diferença em relação ao Se_{dep} foi que sobre o CuSe_{dep} o processo atribuído a DRS de In ocorreu em valores de potenciais aproximadamente 0,1 V mais positivos. Houve sinal de corrente de redução com início em -0,105 V e um pico de oxidação na varredura inversa com máximo de corrente em 0,09 V. O perfil foi semelhante ao observado para a DRS sobre Se_{dep} , contudo, devido às alterações superficiais decorrentes da formação do CuSe_{dep} e como formação da monocamada depende diretamente da interação com substrato era esperado diferença de comportamento apresentado para o CuSe_{dep} .

Seguiu-se com a deposição por CA de In sobre o CuSe_{dep} , as diferenças para potenciais foram determinadas a partir de EER do filme seco. Foram avaliados potenciais entre -0,2 e -0,4 V no tempo de 8000 s. A Figura 45 apresenta os cronoamperogramas acompanhados pelos espectro de espalhamento Raman nas condições indicadas.

Figura 45 – a-) Perfil cronamperométrico da DRS de In sobre subtrato CuSe_{dep} conduzido em uma solução 10 mmol L^{-1} de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os E_{dep} de $-0,2$, $-0,3$ e $-0,4 \text{ V}$. b-) Espectros de espalhamento Raman adquiridos para o filme produzido pela DRS de In sobre CuSe_{dep} por cronamperometria para os E_{dep} de $-0,2$, $-0,3$ e $-0,4 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria.

Para as polarizações em -0,2 e 0,3 V foi observado a presença de dois picos distintos 260 e 195 cm^{-1} , o primeiro já atribuído ao seleneto de cobre, o segundo pode ser atribuído aos óxidos Cu_2O e CuO e só aparece na excitação de 473 nm.⁶⁹ Enquanto para a polarização em -0,4 V foram observados os picos de 232 e 260 cm^{-1} já assinalados ao Se_h e as Cu-Se, acompanhado de um perfil cronoamperométrico distinto dos anteriores. A inserção da Figura 45a mostra o CuSe_{dep} durante a polarização em -0,4 V. A dissolução do filme deve ocorrer devido à redução das fases Cu-Se, o que leva a exposição de Se_h remanescente nas camadas mais internas do substrato, justificando a curva em verde para a polarização em -0,4 V da Figura 45b.

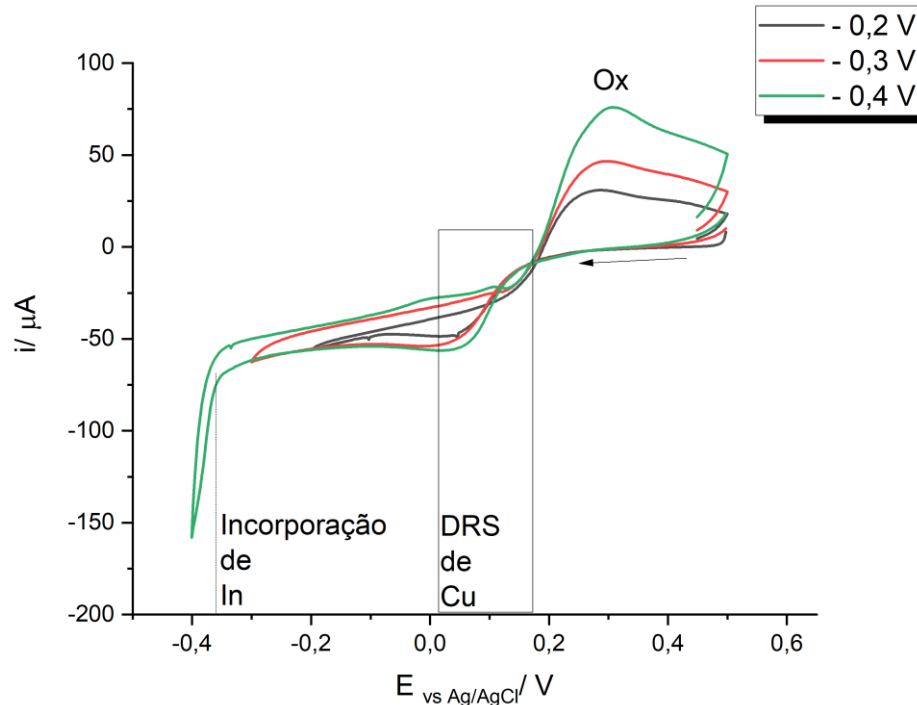
Portanto, por meio da DRS de In sobre CuSe_{dep} não foi possível a obtenção de estruturas CIS, dentro da região que o substrato é estável. Sendo visto a formação de óxido de cobre em -0,3 V, possivelmente devido à processos de redução superficial de CuSe_{dep} que após a exposição à atmosfera é oxidado.

4.8.2 Codeposição por Pulso de Potencial

A segunda abordagem para a codeposição foi a utilização de pulsos de potencial visando a obtenção de CIS como produto final. O pulso permite que sejam utilizados valores de potencial em que ocorra a deposição dos elementos de interesse separadamente, além de possibilitar a dissolução de fases indesejadas. A solução empregada foi de 10 mmol L^{-1} $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ e 2 mmol L^{-1} de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Os potenciais utilizados no método foram -0,4 V e 0,1 V vs Ag/ AgCl. Sendo o potencial de 0,1 V dentro do intervalo para a DRS de Cu e -0,4 V menor que o calculado para o equilíbrio da redução de In pela Equação 17.

Conduziu-se VC do substrato Se_{dep} na solução dos precursores, o voltamograma cíclico está apresentado na Figura 46.

Figura 46 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo Se_{dep} em $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $E_{inicial}$ de $0,5 \text{ V}$ e os E_{inv} correspondentes à (■) $-0,2 \text{ V}$, (■) $-0,3 \text{ V}$, (■) $-0,4 \text{ V}$.

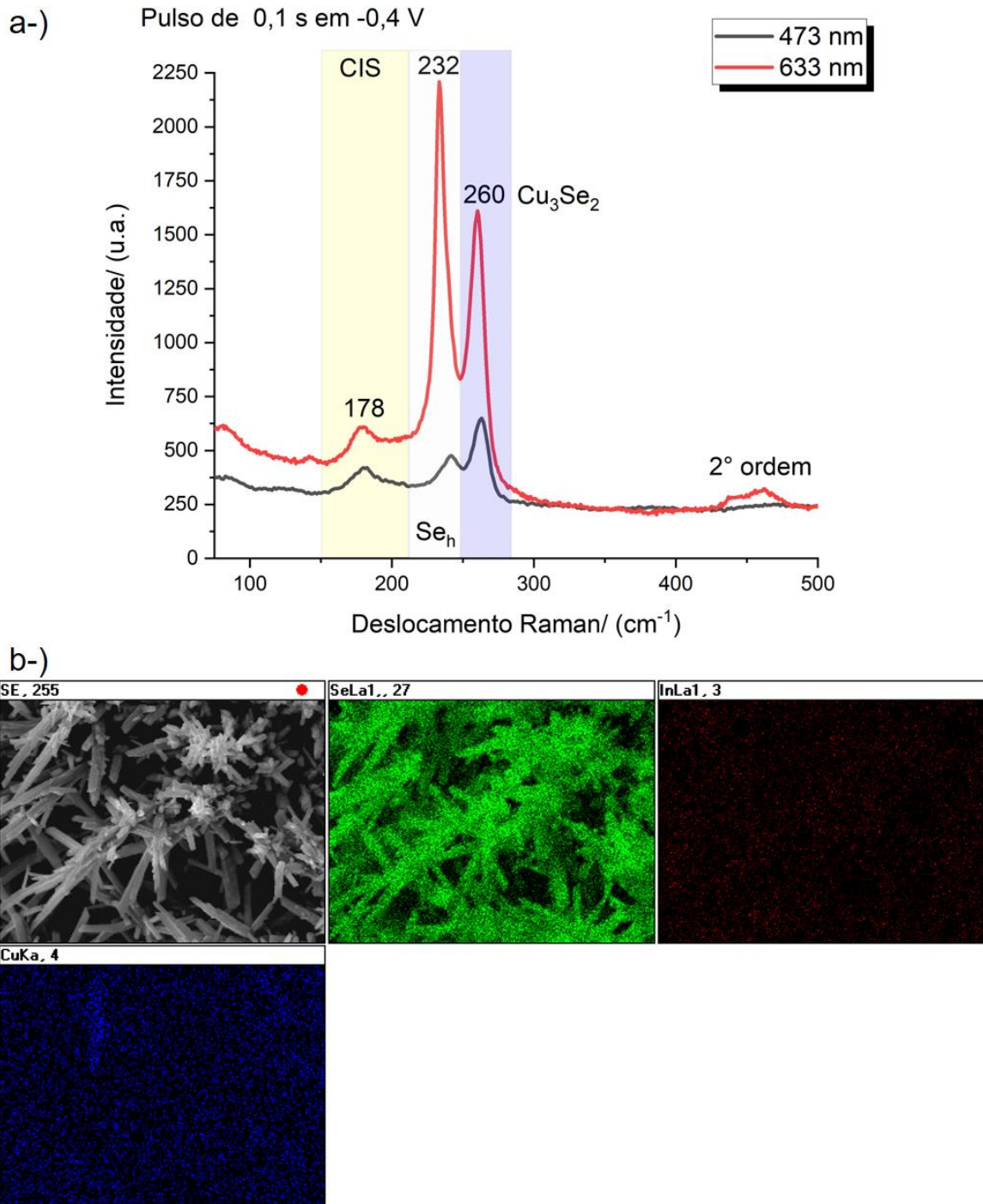


Fonte: Autoria própria.

O voltamograma da Figura 46 apresenta um perfil já observado para a DRS de Cu sobre Se_{dep} , não houveram picos que indicassem a presença de um processo redox relacionado a DRS de In, contudo já foi observado que a DRS ocorre tanto sobre o Se_{dep} quanto sobre os selenetos de cobre formados. A partir de $-0,37 \text{ V}$ vemos um aumento do valor de corrente catódica que pode estar relacionado à dissolução do Cu_3Se_2 formado ou a processos relacionados à incorporação de In no substrato. Para a varredura na direção inversa, notou-se sinal de corrente de oxidação semelhante ao perfil visto pra a DRS do Cu, sendo a intensidade de corrente dependente do E_{inv} .

Foram conduzidos os pulsos de potencial para os valores de $-0,4$ e $0,1 \text{ V}$. O tempo de polarização em $0,1 \text{ V}$ foi mantido em 5 s ao longo de todas as condições e o tempo foi variado de $0,1$ até 1 s . O número de ciclos (ciclo foi exposto na Figura 9) também foi explorado. A composição dos filmes formados foi avaliada por EER e suas morfologias por MEV. O mapeamento elementar por EDS foi realizado afim de verificar a distribuição espacial dos elementos no filme.

Figura 47 – a-) Espectros de espalhamento Raman da codeposição por pulso de potencial sobre Se_{dep} em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A duração do pulso inicial foi de 5 s em 0,1 V seguido por 0,1 s em -0,4 V por 800 ciclos. Nos sombreados estão destacadas as bandas características do materiais CIS, Se_h e Cu_3Se_2 . b-) Imagem de MEV com 20000x de ampliação e o mapeamento elementar por EDS de Se (em verde imagem central), In (em vermelho na imagem da direita) e Cu (em azul na segunda fileira).



Fonte: Autoria própria.

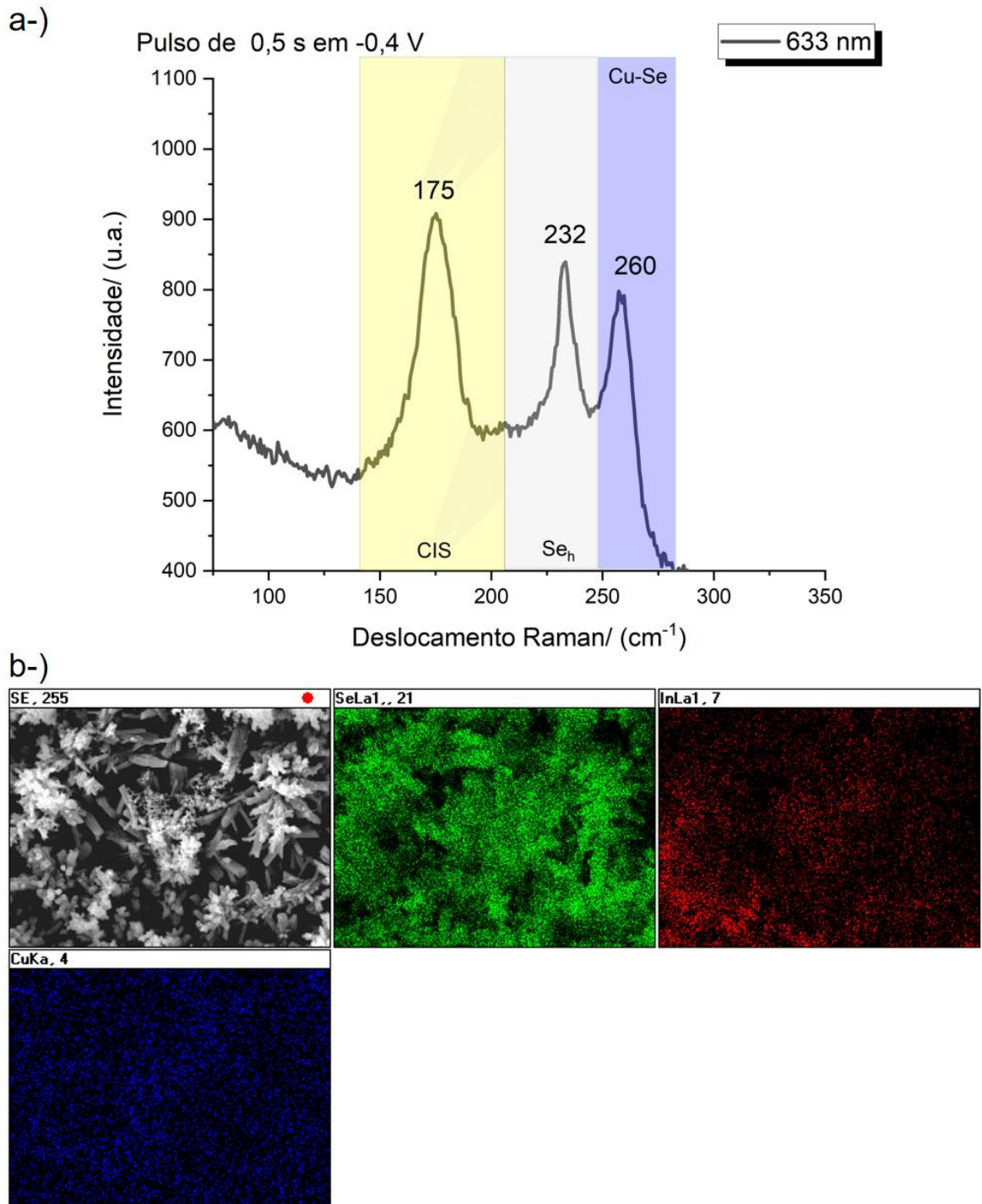
A primeira condição avaliada foi com polarização em -0,4 V durante 0,1 s e 800 s ciclos. O filme foi avaliado por EER afim de confirmar a composição do filme formado. A Figura 47a contém os espectros de espalhamento Raman para filme. Espera-se a formação de Cu_3Se_2 no pulso em 0,1 V. Foram realizadas análises com os *lasers* de 633 e 473 nm, em ambos os comprimentos de onda os picos observados foram os mesmos, em 260, 232 e 178 cm^{-1} . As bandas com pico em 260 e 232 já foram relacionados ao Cu_3Se_2 e Se_h . Houve também a inversão dos valores relativos de 260 e 232 cm^{-1} entre as excitações de 633 e 473 nm e todos os valores tiveram intensidade maior para a excitação de 633 nm para o mesmo ponto utilizando a mesma potência da radiação. O sinal em 178 cm^{-1} pode ser relacionada a formação de fases compostas por CIS.⁷⁰

Portanto, tem-se o primeiro indício da formação de CIS por meio do método de pulso devido ao sinal em 178 cm^{-1} . Para avaliar as características morfológicas do material resultante dos pulsos foram obtidas imagens de MEV, assim com o mapeamento elementar por EDS.

Na Figura 47b está apresentada a microscopia e o mapeamentos de Cu, In e Se. Não notou-se grande variação na morfologia do filme para o pulso de 0,1 s e a distribuição dos elementos uniforme sobre o Se_{dep} . A porcentagem obtida pelo espectros de EDS foi de 90% Se, 7% Cu e 2% In, tratam-se de valores quantitativos, mas podem ser usados em conjunto ao sinal referente a Se_h e Cu_3Se_2 nos espectros de espalhamento Raman para apontar a formação parcial do CIS. Constatou-se a formação de CIS por via de um método de codeposição por pulso, utilizando potenciais em que o substrato não é estável, possível apenas devido à breve duração do pulso.

A duração do pulso foi variada afim de compreender e maximizar o processo de formação de CIS.

Figura 48 - a-) Espectros de espalhamento Raman do filme sistetizado sobre Se_{dep} pela codeposição por pulso de potencial em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A duração do pulso inicial foi de 5 s em $0,1 \text{ V}$ seguido por $0,5 \text{ s}$ em $-0,4 \text{ V}$ por 800 ciclos. Nos sombreados estão destacadas as bandas características do materias CIS, Se_h e Cu-Se. b-) Imagem de MEV com 20000x de apiação e o mapeamento elemental por EDS de Se (em verde imagem central), In (em vermelho na imagem da direita) e Cu (em azul na segunda fileira).



Fonte: Autoria própria.

Ao comparar o espectro para o pulso de 0,5 s em relação ao 0,1 s, foi observado que a intensidade do pico referente ao CIS é maior relativamente aos picos de 232 e 260 cm^{-1} . Houve um deslocamento do pico de 178 cm^{-1} na Figura 47a para 175 cm^{-1} na Figura 48a. O deslocamento pode ser relacionado à composição do filme (proporção das concentrações de Cu/In).⁷⁰ A microscopia eletrônica mostra que ocorreu uma mudança morfológica do filme devido à formação de estruturas esféricas, que o mapeamento indica com maior concentração de In. A distribuição de Cu é aparentemente uniforme ao longo do mapa juntamente com a estrutura de Se. A análise do espectro de EDS forneceu a composição de 72% Se, 19% Cu e 9% In.

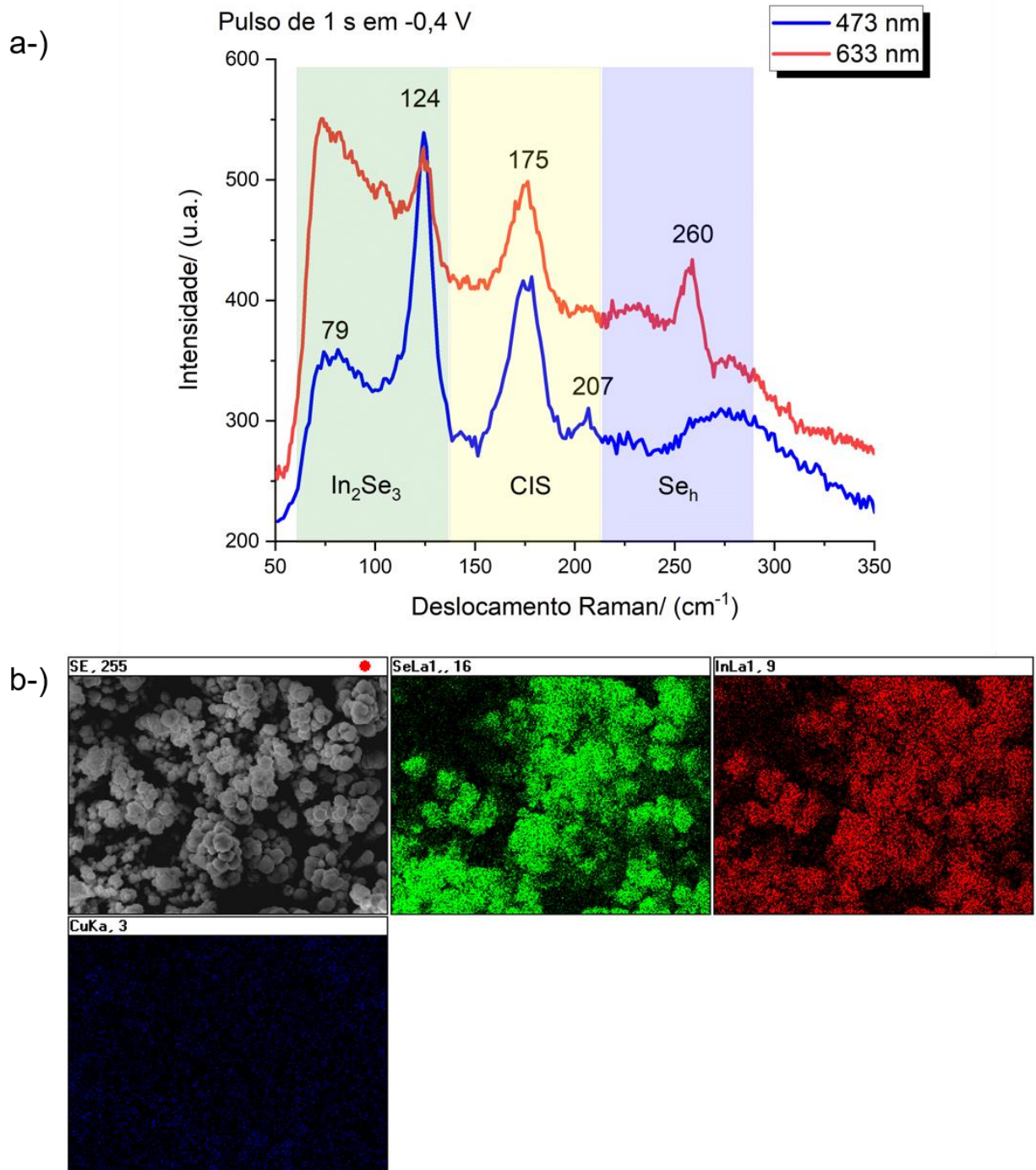
A formação de CIS foi maior para 0,5 s em -0,4 V, demonstrando que a incorporação de In depende do tempo de polarização em -0,4 V. Foi constatada uma mudança morfológica do filme indicando que o substrato Se_h passa por um processo de reestruturação para que o CIS seja produzido, o que condiz com as medidas para a DRS de In e o voltamograma da Figura 46 neste potencial.

O tempo do pulso de -0,4 V foi avaliado também para 1s, a Figura 49a contém os espectros Raman e a 49b a imagem de microscopia eletrônica em conjunto do mapeamento por EDS. Os espectros para ambas excitações apresentaram uma diferença clara com relação aos dois anteriores, uma banda com pico em 124 cm^{-1} (sendo a melhor intensidade para este pico obtida com 473 nm) que é correspondente à formação de In_2Se_3 ⁷¹. Simultaneamente o pico referente a CIS esteve presente em 175 cm^{-1} . O pico de 232 cm^{-1} referente ao Se_h , no entanto, não foi obtido, restando apenas o sinal em 260 cm^{-1} do Cu_3Se_2 .

A imagem de 15000x de aumento mostrou que estruturas esféricas bem definidas foram formadas, sendo a composição destas como indicado pelo mapeamento In e Se, pois o mapa indica que o In e Se seguem os mesmos contornos, enquanto o Cu se apresentou distribuído de maneira uniforme. A proporção dos elementos fornecidos pelo espectro de EDS foi 48% Se, 36% In e 16% Cu.

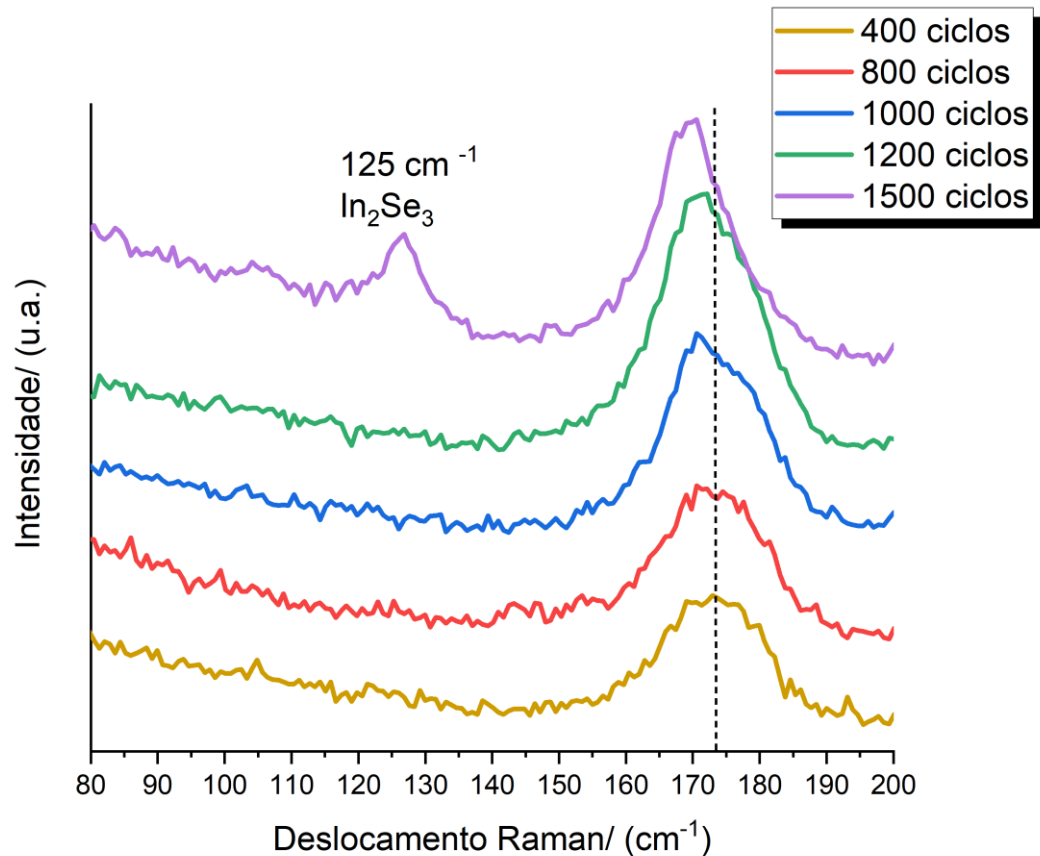
Novamente o aumento do tempo do pulso em -0,4 V conduz maior incorporação de In, sendo observada a formação de In_2Se_3 . Essa diferença na proporção entre os elementos pode indicar que simultaneamente a deposição de In, o Cu_3Se_2 formado na polarização de 0,1 V sofre processo de dissolução em -0,4 V (condiz com o comportamento cronoamperométrico do CuSe_{dep} da Figura 45 para o mesmo potencial). De forma que tempos maiores que 1 s no potencial mais negativo levam a diminuição na concentração de Cu no filme, causando a formação da fase In_2Se_3 paralelamente a CIS.

Figura 49 - a-) Espectros de espalhamento Raman do filme sistetizado sobre Se_{dep} pela codeposição por pulso de potencial em uma solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A duração do pulso inicial foi de 5 s em $0,1 \text{ V}$ seguido por 1 s em $-0,4 \text{ V}$ por 800 ciclos. Nos sombreados estão destacadas as bandas características do materias In_3Se_2 , CIS, Se_h e Cu-Se. b-) Imagem de MEV com 20000x de apiação e o mapeamento elemental por EDS de Se (em verde imagem central), In (em vermelho na imagem da direita) e Cu (em azul na segunda fileira).



Fonte: Autoria própria.

Figura 50 – a) Espectros de espalhamento Raman do filme sistetizado sobre Se_{dep} pela codeposição por pulso de potencial para a solução $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Pulso de 5 s em $0,1 \text{ V}$ seguido por 1 s em $-0,4 \text{ V}$ variando o número de ciclos entre 400-1500. O número de ciclos esta indicado na legenda com a cor do respectivo espectro. A linha pontilhada na vertical indica o valor de 174 cm^{-1} – pico da banda para 800 ciclos. Para aquisição dos espectros, o laser de 633 nm foi usado com potência de 10% em conjunto à lente de 100x na distancia focal de $0,1 \text{ mm}$.

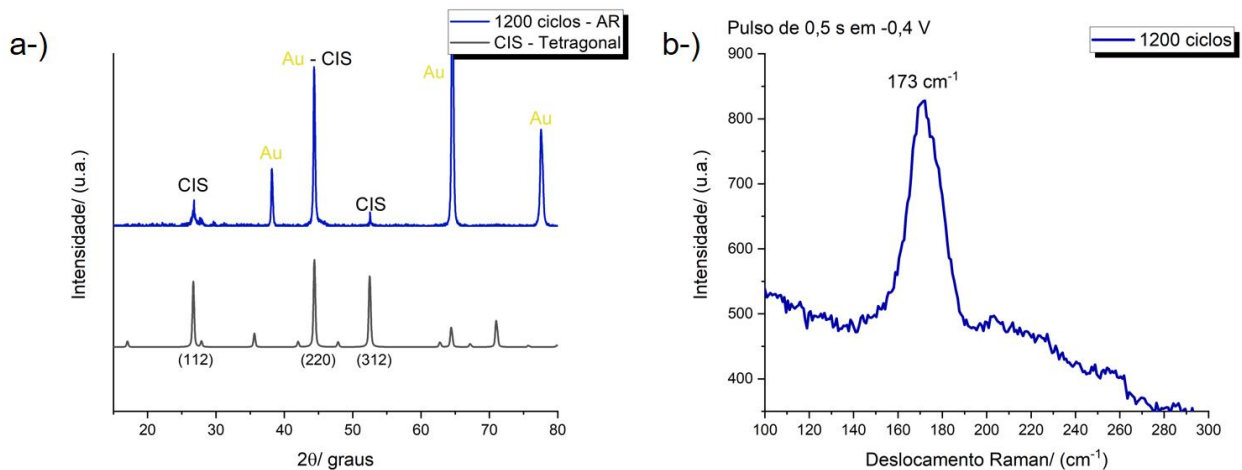


Fonte: Autoria própria.

Com a variação do número de ciclos apresentada na Figura 50, foi constatado um deslocamento na banda referente ao CIS para menores valores de número de onda. A partir de 1500 ciclos, o espectro apresenta o sinal em 125 cm^{-1} que indica a presença de In_2Se_3 na superfície do filme. O deslocamento já foi atribuído à diminuição da concentração de Cu no filme, mostrando que o maior número de ciclos também leva à diminuição do Cu proporcionalmente a In, ao ponto que em 1500 ciclos a estrutura colapsa em duas fases distintas: In_2Se_3 e CIS.⁷¹ Outro aspecto que foi analisado é a possível formação de Cu^0 no pulso aplicado em $-0,4 \text{ V}$, valor aproximadamente $0,5 \text{ V}$ mais negativo que o do equilíbrio para redução de

Cu^{2+} na concentração de 2 mmol L^{-1} . A DRX do filme ED a partir do pulso de 0,5 s para 1000 ciclos está apresentada na Figura 51.

Figura 51 - a-) (►) Difratoograma de raios X para o filme depositado pela codeposição por pulso de potencial: 0,1 V durante 5 s e -0,4 V por 0,5 s para 1200 ciclos para $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (►) Padrão de difração para CIS estrutura tetragonal (calcopirita), assim como os índices de Müller para os planos de difração. b-) Espectro de espalhamento Raman do filme sistetizado pela codeposição por pulso de potencial sobre Se_{dep} para as mesma condições de dposição da amostra do item (a). Lente de 100x de aumento foi empregada nas excitações com laser de 633 nm potência de 10%.



Fonte: a-) Fonte: Autoria própria com base no COD (*Crystallography Open Database*) na atribuição dos picos. b-) Autoria própria.

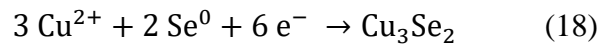
O difratograma em ângulo rasante para a condição em que foi apenas visualizada a fase CIS, suportada pelo espectro Raman da Figura 51b, indicou a fase tetragonal do composto ternário ED a partir dos pulsos, destacada nos planos de difração presentes (112), (220) e (312). Não foram observados picos de difração referentes a fase Cu^0 , portanto o processo de codeposição é favorecido nas condições empregadas e, simultaneamente, o pulso em reverso 0,1 V por 5 s foi suficiente para a oxidação de Cu^0 de volta a solução contento os precursores.

A formação de CIS ocorre em um mecanismo de codeposição de Cu e In. O potencial de incorporação de In no filme é mais positivo que o de equilíbrio de Nernst para a redução do mesmo, mas não se trata de um processo de DRS. Pois depende diretamente da presença de precursor de Cu e do processo de dissolução do Cu-Se^{34 35}, como foi observado para a mudança de morfologia do filme devido à formação do CIS e In_2Se_3 . A variação do tempo do pulso em -

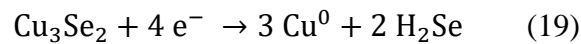
0,4 V, assim como número de ciclos, indicou que a incorporação de In é favorecida com o aumento de ambos os parâmetros.³¹

O processo de formação de CIS pelos pulso de potencial envolve várias reações paralelamente, primeiro a formação de Cu_3Se_2 pela DRS de Cu em 0,1 V s durante 5 s. Segundo, codeposição de CIS concorrente a redução de Cu_3Se_2 para Cu^0 e $\text{H}_2\text{Se}_{(\text{aq})}$. Sendo o H_2Se decorrente da redução de fases Cu-Se, já apontado em estudos anteriores como responsável pela incorporação de In^{3+} na ED de CIS e CIGS.⁷²

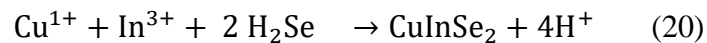
Pode-se separar as reações que ocorrem em cada um dos pulsos, primeiramente no pulso 0,1 V, temos a DRS de Cu sobre o Se_{dep} ocasionando a formação dos selenetos sumarizados na Equação 18, com o envolvimento do mecanismo de difusão para o interior do filme já abordado.



Quando há a aplicação do pulso em -0,4 V, ocorrem paralelamente mais que um processo, primeiramente a redução em meio ácido do Cu_3Se_2 formado a priori, indicado pela Equação 19.



O H_2Se formado participa diretamente da formação do CIS, responsável pela inserção de In no filme, de forma que podemos escrever (considerando a formação de CIS de proporções estequiométricas de 1:1 entre In e Cu).



Contudo, quando o segundo ciclo têm início, durante a polarização em 0,1 V ocorre simultaneamente a DRS de Cu, descrita na Equação 13, a redução de Cu^0 formado na Equação 14. A partir do segundo ciclo é possível também a redução cobre presente na fase CIS, diminuindo a quantidade de Cu sendo responsável pelo deslocamento do pico da Figura 50 e a formação de In_2Se_3 .

5 CONCLUSÕES

As informações logradas a partir do estudo da DRS de Cu e In, individualmente, possibilitaram a utilização de um método envolvendo pulsos de potencial para produção de um CIS na estrutura tetragonal calcopirita. A influência da duração do pulso permite que sejam exploradas novas alternativas para controle estequiométrico da eletrodeposição dentro de um regime de subtensão, se apresentando como uma opção adequada para fabricação desses filmes finos em dispositivos fotovoltaicos de 2^o geração.

A análise dos resultados advindos das técnicas de caracterização eletroquímicas e das informações estruturais fornecidas pelo sistema de EER *in situ* permitiu o estudo dos mecanismos de formação de Se sobre o eletrodo de Au. A influência da temperatura no alótropo formado e as etapas de ED envolvendo a formação inicial de Se_a para em seguida obter as estruturas cristalinas de Se_h foi verificada. Utilizando os resultados das técnicas de caracterização, definiram-se os parâmetros de ED. As condições consistiram na deposição por CA a 85 °C durante 1200 s com polarização constante em -0,45 V. O filme obtido - Se_{dep} - apresentou recobrimento regular do substrato de Au e composição uniforme, sendo utilizado como substrato nas deposições de Cu e In.

A DRS de Cu sobre o Se_{dep} foi estudada na região entre 0,1 e 0,2 V vs Ag/ AgCl com o auxílio de técnicas eletroquímicas, espectroeletroquímicas e o MEV (mapeamento de EDS). Observou-se que o processo de DRS de Cu não se deu pelo mecanismo clássico em que há apenas a formação de uma monocamada decorrente da redução do íon. O comportamento observado na voltametria cíclica e na cronoamperometria indicaram um aumento progressivo de corrente com a DRS. Foram detectadas fases de Cu-Se, que, como visualizado na microscopia do corte transversal do filme, não foi limitada às primeiras camadas do substrato.

A difusão dos íons Cu deve ocorrer para que seja possível a síntese dos selenetos, justificando o atípico comportamento eletroquímico. Tal difusão é proporcionada pela formação inicial de Cu_{2-x}Se decorrente da adsorção de Cu sobre Se_{dep} em DRS, sendo que estes apresentam características de condutor iônico à temperatura ambiente. De forma que as vacâncias de cobre na superfície do filme são responsáveis pelo transporte de Cu para a sua inserção no filme. Majoritariamente, a fase formada foi identificada como Cu₃Se₂ com presença superficial de Cu_{2-x}Se.

A DRS de In ocorreu sobre o Se_{dep} apenas em potenciais mais negativos que -0,25 V vs Ag/AgCl, região limítrofe para estabilidade voltamétrica do filme, não houve alterações

superficiais no filme até -0,4 V. As mudanças foram notadas nas análises de MEV em que foi visto fragmentação das estruturas de Se_h após a polarização de -0,4 V para 2000 s de deposição. Não identificou-se nenhum sinal devido às estruturas de seleneto de índio com as análises de EER e do DRX.

Para a DRS de In sobre CuSe_{dep} , um deslocamento de 0,1 V para valores mais positivos ocorreu comparativamente ao Se_{dep} , verificado na voltametria cíclica. Decorrente da alteração superficial causada formação de Cu_{2-x}Se e Cu_3Se_2 durante a CA de 18000 em -0,1 V. Não houve a geração de CIS pelo método de deposição sequencial de Cu e In no intervalo analisado. Outra alteração constatada foi a redução das fases Cu-Se em potenciais mais negativos que -0,4 V, observado por CA e pelo comportamento na EER.

Por fim, o método de pulso de potencial foi utilizado para estudo da formação de CIS por meio da codeposição de Cu e In em meio ácido. Avaliou-se a influência do tempo no pulso de -0,4 V (0,1 a 1 s) na incorporação de In. Sendo maiores tempos de pulso responsáveis por maior proporção de In em relação ao Cu, indicando que paralelamente à deposição do CIS, houve a redução de espécies de Cu-Se, ocasionando a formação de H_2Se (já apontado como responsável pela anexação de In nos processos de ED de CIS). Para 1s de pulso, In_2Se_3 (caracterizado pela banda em 125 cm^{-1} na EER) foi identificado simultaneamente à CIS.

A variação da quantidade de ciclos para o pulso de 0,5 s resultou em um deslocamento para menores valores de número de onda no pico referente ao CIS, que sugere mudança composicional do material (progressivamente mais rico em In). Com valores maiores que 1500 ciclos notou-se a presença do pico referente à In_2Se_3 . Mais uma vez corroborando com a proposta em que a redução de Cu-Se e a codeposição de CIS ocorrem simultaneamente em -0,4 V. O CIS obtido apresentou-se na estrutura tetragonal característica do mineral calcopirita como indicado pela DRX e para 1200 ciclos a EER forneceu majoritariamente o pico de 173 cm^{-1} para CIS demonstrando homogeneidade na composição superficial para esta condição.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo em vista o potencial dos métodos de eletrodeposição para obtenção de selenetos, com destaque ao CIS no presente trabalho, percebe-se a capacidade de aplicação dessas metodologias para a produção em larga escala de dispositivos fotovoltaicos. Necessário, contudo, a otimização dos parâmetros de eletrodeposição aspirando a produção de materiais com a composição estequiométrica desejada. Além da caracterização das propriedades óticas e eletrônicas do filme, garantindo que as propriedades sejam as apropriadas à aplicação.

Estabelecendo, então, perspectivas para a incorporação do Ga para eletrodeposição de CIGS, com proporção de estequiometria desejada em trabalhos futuros. Sendo uma alternativa promissora para a fabricação de células solares economicamente e ambientalmente compatíveis com as necessidades atuais.

7 REFERÊNCIAS

- 1 KREY, V.; LUDERER, G.; CLARKE, L.; KRIEGLER, E. Getting from here to there - energy technology transformation pathways in the EMF27 scenarios. **Climatic Change**, Berlin: v. 123, n. 3–4, p. 369–382, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10584-013-0947-5>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 2 KROZER, Y.; NENTJES, A. An essay on innovations for sustainable development. **Environmental Sciences**, Londres, v. 3, n. 3, p. 163–174, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15693430600804354>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 3 GOLDEMBERG, J. Energy and the challenge of sustainability. **World Energy Assessment**, [s.l.], 2001. Disponível em: <https://www.undp.org/publications/world-energy-assessment-energy-and-challenge-sustainability>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 4 MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A.. A review on solar energy use in industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam: v. 15, n. 4, p. 1777–1790, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004533>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 5 JAMAR, A.; MAJID, Z.; AZMI, W. ; NORHAFANA, M.; RAZAK, A. A. A review of water heating system for solar energy applications. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, Amsterdam, v. 76, p. 178–187, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S073519331630166X>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 6 BELYAKOV, N . Solar energy. *In*: BELYAKOV, N. (ed.). **Sustainable power generation: current status, future challenges, and perspectives** . Cambridge: Academic Press, 2019, cap. 17, p. 417–438. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128170120000311>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 7 CREUTZIG, F.; AGOSTON, P.; GOLDSCHMIDT, J.; LUDERER, G.; NEMET, G.; PIETZCKER, R. The underestimated potential of solar energy to mitigate climate change. **Nature Energy**, Berlin, v. 2, n. 9, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nenergy2017140>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 8 Our Worlds in Data. **Solar Energy Consumption Chart**. Oxford, 2021. il. color. Disponível em: https://ourworldindata.org/grapher/solar-energy-consumption?tab=chart&country=IND~CHN~AUS~USA~OWID_WRL~BRA. Acesso em: 13 jun. 2022.
- 9 STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY 2021. Renewable Energy. **British Petroleum**, Londres: 70. ed. 2021. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy.htm>. Acesso em: 13 junho 2022.

10 MAZUMDAR, S.; ZHAO, Y.; ZHANG, X. Stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and remedies. **Frontiers in Electronics**, Lausanne: v. 2, 2021. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/felec.2021.71278>. Acesso em: 13 jun. 2022.

11 Best Research-Cell Efficiency Chart. **NREL – National Renewable Energy Laboratory**. Golden, Colorado, 2022. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acesso em: 13 jun. 2022.

12 LEE, T.; EBONG, A. A review of thin film solar cell technologies and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam: v. 70, p. 1286–1297, 2017. Disponível em: <https://econpapers.repec.org/RePEc:eee:rensus:v:70:y:2017:i:c:p:1286-1297>. Acesso em: 13 jun. 2022

13 KIM, B; MIN, B. Strategies toward highly efficient CIGSe thin-film solar cells fabricated by sequential process. **Sustainable Energy and Fuels**, Cambridge: v. 2, p. 1671–1685, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/se/c8se00158h>. Acesso em: 13 jun. 2022

14 WOODS, T.; CHAMBERLIN, P.; HARDER, J.; HOCK, R.; SNOW, M; EPARVIER, F.; FONTENLA, J; MCCLINTOCK, W.; RICHARD, E.. Solar irradiance reference spectra (SIRS) for the 2008 whole heliosphere interval (WHI). **Geophysical Research Letters**, New Jersey, v. 36, p. 1–5, 2009. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2008GL036373>. Acesso em: 13 jun. 2022

15 LEE, T. D.; EBONG, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amesterdam, v. 70, n. sept.. 2015, p. 1286–1297, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211631070X?via%3Dihub>. Acesso em: 13 jun. 2022

16 RAMANUJAM, J; SINGH, U. Copper indium gallium selenide based solar cells - a review. **Energy and Environmental Science**, Londres: v. 10, p. 1306–1319, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/EE/C7EE00826K>. Acesso em: 13 jun. 2022

17 JACKSON, P; WUERZ, R; HARISKOS, D; LOTTER, E; WITTE, W.; POWALLA, M.. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. **Physica Status Solidi (RRL) – research letters**, Weinheim, v. 10, p. 583–586, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssr.201600199>. Acesso em: 13 jun. 2022

18 NIKI, S.; CONTRERAS, M.; REPINS, I.; POWALLA, M.; KUSHIYA, K.; ISHIZUKA, S.; MATSUBARA, K. CIGS absorbers and processes. **Progress in Photovoltaics: research and applications**. Hoboken, v. 18, n. 6, p. 453–466, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.969>. Acesso em: 13 jun. 2022.

19 KAMADA, R.; YAGIOKA, T.; ADACHI, S.; HANDA, A.; TAI, K. F.; KATO, T.; SUGIMOTO, H. New world record Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film solar cell efficiency beyond 22%. **2016 IEEE 43RD PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE (PVSC)**, Portland: p. 1287–1291, 2016. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7749822>. Acesso em: 13 jun. 2022.

20 ZHANG, T; YANG, Y; LIU, D; TSE, S; CAO, W; FENG, Z; CHEN, S; QIAN, L. High efficiency solution-processed thin-film Cu(InGa)(SeS)₂ solar cells. **Energy and Environmental Science**, Cambridge, v. 9, p. 3674–3681, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE02352E>. Acesso em: 13 jun. 2022.

21 MITZI, D. Solution processing of chalcogenide semiconductors via dimensional reduction. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 21, p. 3141–3158, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200802027>. Acesso em: 13 jun. 2022.

22 BHATTACHARYA, R.; BATCHELOR, W.; HILTNER, J.; SITES, J. Thin-film CuIn_(1-x)Ga_(x)Se₂ photovoltaic cells from solution-based precursor layers. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 75, p. 1431–1433, 1999. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.124716>. Acesso em: 13 jun. 2022.

23 LAIDE, D. **CRC handbook of chemistry and physics**. 89. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

24 BHATTACHARYA, R; FERNANDEZ, A.. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 76, p. 331–337, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927024802002854?via%3Dihub>. Acesso em: 13 jun. 2022.

25 LONG, F.; WANG, W.; LI, J; ZOU, Z. One-step electrodeposition of cigs thin films from alcohol solution on flexible substrate. **Key Engineering Materials**, Zurich-Uetikon, v. 368–372, p. 472–475, 2008. Disponível em: <https://www.scientific.net/KEM.368-372.472>. Acesso em: 13 jun. 2022.

26 LIAN, Y; JI, S; ZHAO, L; ZHANG, J; YANG, P; ZHANG, J; AN, M. One-step electrodeposition of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films from a mixture system of ionic liquid and ethanol. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 39, p. 2–5, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/NJ/C5NJ01395J>. Acesso em: 13 jun. 2022.

27 SAJI, V. S.; CHOI, I. H.; LEE, C. W. Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn(1-x)Ga_xSe₂ (CIGS) solar cells. **Solar Energy**, Amsterdam, v. 85, n. 11, p. 2666–2678, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X11002751?via%3Dihub>. Acesso em: 13 jun. 2022.

28 YEH, M; HSU, H; WANG, K; HO, S; CHEN, G; CHEN, H. Toward low-cost large-area CIGS thin film: compositional and structural variations in sequentially electrodeposited CIGS thin films. **Solar Energy**, Amsterdam, v. 125, p. 415–425, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X15006726>. Acesso em: 13 jun.

2022.

29 MANDATI, S.; SARADA, B. V.; DEY, S. R.; JOSHI, S. V. Pulsed electrodeposition of CuInSe_2 thin films with morphology for solar cell applications. **Journal of The Electrochemical Society**, Bristol, v. 160, n. 4, p. 173-177, 2013. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.080304jes>. Acesso em: 13 jun. 2022.

30 PALACIOS PADRÓS, A.; CABALLERO BRIONES, F.; SANZ, F. Enhancement in as-grown CuInSe_2 film microstructure by a three potential pulsed electrodeposition method. **Electrochemistry Communications**, Amsterdam, v. 12, n. 8, p. 1025–1029, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248110002110>. Acesso em: 13 jun. 2022.

31 MANDATI, S.; SARADA, B. V.; DEY, S. R.; JOSHI, S. V. Pulsed electrodeposition of CuInSe_2 thin films with morphology for solar cell applications. **Journal of The Electrochemical Society**, Bristol, v. 160, n. 4, p. D173--D177, 2013. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.080304jes>. Acesso em: 13 jun. 2022.

32 WHANG, T. J.; HSIEH, M. T.; KAO, Y. C.; LEE, S. J. A study of electrodeposition of CuInSe_2 thin films with triethanolamine as the complexing agent. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, n. 8, p. 4600–4605, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208024446>. Acesso em: 13 jun. 2022.

33 UGARTE, R.; SCHREBLER, R.; CÓRDOVA, R.; DALCHIELE, E. A.; GÓMEZ, H. Electrodeposition of CuInSe_2 thin films in a glycine acid medium. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 340, n. 1, p. 117–124, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609098013613>. Acesso em: 13 jun. 2022.

34 BHATTACHARYA, R. N. electrodeposited two-layer Cu-In-Ga-Se/In-Se thin films. **Journal of The Electrochemical Society**, Bristol, 157, n. 7, p. D406, 2010. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3427514/pdf>. Acesso em: 13 jun. 2022.

35 MANDATI, S.; SARADA, B. V.; DEY, S. R.; JOSHI, S. V. Photoelectrochemistry of Cu(In,Ga)Se_2 thin-films fabricated by sequential pulsed electrodeposition. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 273, p. 149–157, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531401444X>. Acesso em: 13 jun. 2022.

36 SUDHA, V.; SANGARANARAYANAN, M. V. Underpotential deposition of metals: structural and thermodynamic considerations. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, n. 10, p. 2699–2707, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp013544b>. Acesso em: 14 jun. 2022.

37 MAYET, N.; SERVAT, K.; KOKOH, K. B.; NAPPORN, T. W. Probing the surface of noble metals electrochemically by underpotential deposition of transition metal surfaces. **Surfaces**, Basel, v. 2, p. 257-276, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-9637/2/2/20>. Acesso em: 13 jun. 2022.

38 HERRERO, E.; BULLER, L. J.; ABRUÑA, H. D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials. **Chemical Reviews**, Washington, v. 101, n. 7, p. 1897–1930, 2001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9600363>. Acesso em: 13 jun. 2022.

39 GAO, M. R.; XU, Y. F.; JIANG, J.; YU, S. H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. **Chemical Society Review**, Cambridge, v. 42, n. 7, p. 2986–3017, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/CS/c2cs35310e>. Acesso em: 13 jun. 2022.

40 ZHAO, J.; WANG, J.; CHEN, Z.; JU, J.; HAN, X.; DENG, Y. Metal chalcogenides: An emerging material for electrocatalysis. **APL Materials**, Melville, v. 9, n. 5, p. 50902, 2021. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0049772>. Acesso em: 13 jun. 2022.

41 KEMPT, R.; KUC, A.; HEINE, T. Two-dimensional noble-metal chalcogenides and phosphochalcogenides. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 59, n. 24, p. 9242–9254, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201914886>. Acesso em: 13 jun. 2022.

42 BAKAVETS, A.; ANISKEVICH, Y.; YAKIMENKO, O.; JO, J. H.; VERNICKAITE, E.; TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; KUO, L. Y.; KAGHAZCHI, P.; RAGOISHA, G.; MYUNG, S. T.; STRELTSOV, E. Pulse electrodeposited bismuth-tellurium superlattices with controllable bismuth content. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 450, p. 227605, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775319315988>. Acesso em: 14 jun. 2022.

43 COELHO, D. **Utilização da eletrodeposição em regime de subtensão na dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de selênio**. Orientador: Sérgio Antonio Spinola Machado. 2014. 150f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-17042015-093852/pt-br.php>. Acesso em: 28 jun. 2022.

44 SAJI, V.; LEE, C. Selenium electrochemistry. **RSC Advances**, Cambridge, v. 3, n. 26, p. 10058–10077, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ra/c3ra40678d>. Acesso em: 14 jun. 2022.

45 CABRAL, M.; COELHO, D.; MACHADO, S. Analyzing Cd underpotential deposition behavior on Se thin-films: atomic force microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal nanobalance studies. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 91, p. 361–366, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612020440>. Acesso em: 14 jun. 2022.

46 LAI, Y; LIU, F; LI, J; ZHANG, Z; LIU, Y. Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 639, p. 187–192, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1572665709004524?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jun. 2022.

47 COELHO, D; LUIZ, G; MACHADO, S. A photoelectrochemical methodology to obtain nanorods of crystalline hexagonal trigonal selenium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 820, p. 89–96, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665718303102>. Acesso em: 14 jun. 2022.

48 HUSSAIN, R. A.; HUSSAIN, I. Copper selenide thin films from growth to applications. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 100, p. 106101, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255819312427>. Acesso em: 14 jun. 2022.

49 CARBONNELLE, P.; LAMBERTS, L. A voltammetric study of the electrodeposition chemistry of the Cu + Se system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 340, n. 1, p. 53–71, 1992. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002207289280289G>. Acesso em: 14 junho 2022.

50 LIPKOW, D.; STREHLOW, H. H. Structural investigations of thin films of copper–selenide electrodeposited at elevated temperatures. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 43, n. 14, p. 2131–2140, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468697101487>. Acesso em: 14 jun. 2022.

51 MOYSIADOU, A.; KOUTSIKOU, R.; BOUROUSHIAN, M. Pulse electrodeposition of copper selenides from acidic aqueous baths. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 139, p. 112–115, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X14018242>. Acesso em: 14 jun. 2022.

52 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**, Amsterdam, v. 19, n. 9, p. 2511–2516, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-015-2831-x>. Acesso em: 14 jun. 2022.

53 LAI, Y; LIU, F; ZHANG, Z; LIU, J; LI, Y; KUANG, S; LI, J; LIU, Y. Cyclic voltammetry study of electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 54, p. 3004–3010, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001346860801390X>. Acesso em: 14 jun. 2022.

54 RABCHYNSKI, S.; IVANOU, D.; STRELTSOV, E. Photoelectrochemical formation of indium and cadmium selenide nanoparticles through Se electrode precursor.

Electrochemistry Communications, Amsterdam, v. 6, p. 1051–1056, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248104002085?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jun. 2022.

55 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**, Amsterdam, v. 31, n. 8, p. 1051–1061, 1986. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468686800202>. Acesso em: 14 junho 2022.

56 CABRAL, M; PEDROSA, V.; MACHADO, S. Deposition of selenium thin layers on gold surfaces from sulphuric acid media: Studies using electrochemical quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry and AFM. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 55, p. 1184–1192, 2010. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001346860901281X>. Acesso em: 14 jun. 2022.

57 ANDREWS, R. W.; JOHNSON, D. C. Voltammetric deposition and stripping of selenium(IV) at a rotating gold-disk electrode in 0.1M perchloric acid. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 2, p. 294–299, 1975. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac60352a005>. Acesso em: 14 jun. 2022.

58 BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T.; LOIZOS, Z.; SPYRELLIS, N. On a thermodynamic description of Se(IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution. **Electrochemistry Communications**, Amsterdãam, v. 2, n. 4, p. 281–285, 2000. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248100000175>. Acesso em: 14 jun. 2022.

59 SEYEDMAHMOUDBARAGHANI, S.; YU, S.; LIM, J.; MYUNG, N. V. Template-free electrochemical deposition of t-se nano- and sub-micro structures with controlled morphology and dimensions. **Frontiers in Chemistry**, Lausanne, v. 8, 2020. Disponível em:

<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00785>. Acesso em: 14 jun. 2022.

60 LUCOVSKY, G.; MOORADIAN, A.; TAYLOR, W.; WRIGHT, G. B.; KEEZER, R. C. Identification of the fundamental vibrational modes of trigonal, α - monoclinic and amorphous selenium. **Solid State Communications**, Amsterdam, v. 5, n. 2, p. 113–117, 1967. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109867900063>.

Acesso em: 14 jun. 2022.

61 GOLDAN, A. H.; LI, C.; PENNYCOOK, S. J.; SCHNEIDER, J.; BLOM, A.; ZHAO, W. Molecular structure of vapor-deposited amorphous selenium. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 120, n. 13, p. 135101, 2016. Disponível em:

<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4962315>. Acesso em: 14 junho 2022.

62 VAN OVERSCHELDE, O.; GUIBBIERS, G. Photo-fragmentation of selenium powder by excimer laser ablation in liquids. **Optics & Laser Technology**, Amsterdam, v. 73, p. 156–161, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399215001140>. Acesso em: 14 jun. 2022.

63 COELHO, D.; LUIZ, G. M.; MACHADO, S. A. S. A photoelectrochemical methodology to obtain nanorods of crystalline hexagonal trigonal selenium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 820, p. 89–96, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665718303102>. Acesso em: 14 jun. 2022.

64 HANKIN, A.; BEDOYA LORA, F. E.; ALEXANDER, J. C.; REGOUTZ, A.; KELSALL, G. H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ta/c9ta09569a>. Acesso em: 14 jun. 2022.

65 MARGHERITIS, D.; SALVAREZZA, R. C.; GIORDANO, M. C.; ARVIA, A. J. Competition between the rearrangement of electrodeposited overlayers of copper on platinum and the hydrogen electrode reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 229, n. 1, p. 327–337, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072887851501>. Acesso em: 14 jun. 2022.

66 PALVE, B. M.; JADKAR, S. R.; PATHAN, H. M. A simple chemical route to synthesize the umangite phase of copper selenide (Cu_3Se_2) thin film at room temperature. **Journal of Semiconductors**, Beijing, v. 38, n. 6, p. 63003, jun. 2017. Disponível em: <http://www.jos.ac.cn/en/article/doi/10.1088/1674-4926/38/6/063003>. Acesso em: 14 jun. 2022.

67 LESNYAK, V.; BRESCIA, R.; MESSINA, G. C.; MANNA, L. Cu vacancies boost cation exchange reactions in copper selenide nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 137, n. 29, p. 9315–9323, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b03868>. Acesso em: 14 jun. 2022.

68 RIVEST, J. B.; JAIN, P. K. Cation exchange on the nanoscale: an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 42, n. 1, p. 89–96, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c2cs35241a>. Acesso em: 14 jun. 2022.

69 YAMANAKA, S.; KONAGAI, M.; TAKAHASHI, K. Characterization of copper indium diselenide thin films by raman scattering spectroscopy for solar cell applications. **Japanese Journal of Applied Physics**, Bristol, v. 28, n. 8, p. L1337–L1340, 1989. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.28.L1337/meta>. Acesso em: 14 jun. 2022.

70 CHOI, I. Raman spectroscopy of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ for in-situ monitoring of the composition ratio. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 519, n. 13, p. 4390–4393, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060901100575X>. Acesso em: 14 junho 2022.

71 PANDA, R.; SINGH, U. P.; NAIK, R.; MISHRA, N. C. Growth of indium selenide thin films by thermal annealing of In/Se bilayer. **AIP Conference Proceedings**, Melville, v. 2115, n. 1, p. 30272, 2019. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5113111>. Acesso em: 14 jun. 2022.

72 CALIXTO, M. E.; DOBSON, K. D.; MCCANDLESS, B. E.; BIRKMIRE, R. W. Growth mechanisms of electrodeposited CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ determined by cyclic voltammetry. **MRS Online Proceedings Library**, Berlin, v. 865, n. 1, p. 1417, 2005. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/PROC-865-F14.17>. Acesso em: 14 jun. 2022.