

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO
DE FILMES FINOS DE COMPOSTOS DA FORMA
BiSe(X), COM X = Cu, Fe OU Co**

PAULO DE CARVALHO DIAS MENDES*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Prof. Dr. Lucia Helena Mascaro

*** bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M538s Mendes, Paulo de Carvalho Dias
Síntese eletroquímica e caracterização de filmes finos de compostos da forma BiSe(X), com X = Cu, Fe ou Co / Paulo de Carvalho Dias Mendes. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
100 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Eletrodeposição. 2. Isolante topológico. 3. Voltametria. 4. Seleneto de bismuto. 5. Síntese eletroquímica. I. Título.

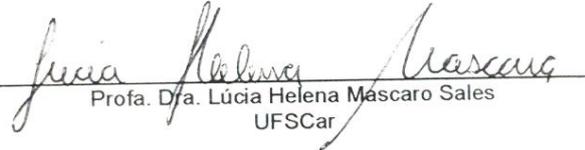


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

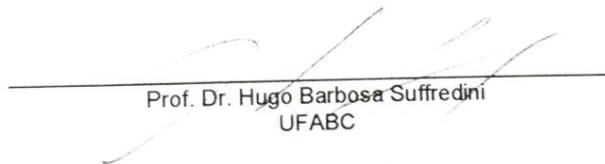
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Paulo de Carvalho Dias Mendes, realizada em 26/10/2015:



Prof. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar



Prof. Dr. Hugo Barbosa Suffredini
UFABC



Prof. Dra. Ivani Aparecida Carlos
UFSCar

Agradecimentos

- A todos os responsáveis pelo bom funcionamento do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ – UFSCar); o pessoal da administração e secretaria, os docentes envolvidos nas disciplinas e projetos de pesquisa e todas as pessoas que trabalham pelo PPGQ;
- Aos companheiros de trabalho do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos). Aos presentes durante esse trabalho e também aos ex-integrantes que auxiliaram no crescimento do grupo de eletroquímica;
- Especialmente à professora Lucia Helena Mascaro, orientadora desse trabalho. Também aos outros docentes responsáveis pelo grupo de eletroquímica: Ernesto Chaves Pereira e Elton Fabiano Sitta;
- Aos laboratórios e grupos de pesquisa da Universidade Federal de São Carlos diretamente envolvidos nesse trabalho: Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (Departamento de Física) e Laboratório de Caracterização Estrutural (Departamento de Engenharia de Materiais);
- Aos trabalhadores responsáveis pela preservação e bom funcionamento do ambiente de trabalho. Aos funcionários da limpeza, aos responsáveis pelas oficinas mecânicas, aos técnicos de computadores e rede, eletricitas, seguranças e aos responsáveis por eventuais obras. Em geral, a todos os encarregados de serviços básicos e essenciais na universidade;
- Aos responsáveis por várias funções administrativas dentro do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica como, por

exemplo, gerenciamento de resíduos, abastecimento de gás, manutenção e preservação de equipamentos, compras, entre outros serviços fundamentais;

- Às agências de financiamento à pesquisa: CAPES, CNPq, FAPESP;
- A todos os envolvidos direta ou indiretamente no desenvolvimento desse trabalho.

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 - Composição dos banhos utilizados para a síntese de filmes de seleneto de bismuto dopado com Cu, Fe ou Co.....	20
TABELA 2.2 - Composição dos resíduos produzidos durante o trabalho experimental.....	30
TABELA 3.1 - Composição por EDX dos filmes obtidos sobre Pt policristalina aplicando o potencial de - 0,9 V durante 1 h. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 M contendo Bi (III) e Se (IV) 1 mM (1:1).....	53
TABELA 3.2 - Composição por EDX dos filmes depositados a - 0,4 V durante 1 h. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 M contendo Bi (III) e Se (IV) 1 mM (1:1).....	60
TABELA 3.3 - Composição por EDX de filmes obtidos por eletrodeposição a - 0,9 V utilizando um banho contendo glicerol, citrato de sódio 0,25 M e 1:1:10 Bi:Se:Fe.....	84
TABELA 3.4 - Composição por EDX de filmes obtidos por eletrodeposição a - 0,9 V por 1 hora utilizando um banho contendo glicerol, citrato de sódio 0,25 M e diferentes proporções entre os íons de Bi, Se e Fe.....	85

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Representação dos diferentes estados isolantes.....	4
FIGURA 1.2 - Representação de isolantes topológicos utilizando teoria de bandas para sólidos.....	10
FIGURA 2.1 - Micrografias do substrato de Mo após o tratamento.....	25
FIGURA 3.1 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M obtida a 20 mV/s a partir do sentido catódico.....	33
FIGURA 3.2 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM e H_2SO_4 0,5 M a 20 mV/s a partir do sentido catódico.....	34
FIGURA 3.3 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de SeO_2 1 mM e H_2SO_4 0,5 M a 20 mV/s a partir do sentido catódico.....	36
FIGURA 3.4 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de CuSO_4 1 mM e H_2SO_4 0,5 M a 20 mV/s a partir do sentido catódico.....	38
FIGURA 3.5 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM e b) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM.....	40
FIGURA 3.6 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM, SeO_2 1 mM e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1), $v = 20$ mV/s.....	43

- FIGURA 3.7 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e CuSO_4 1 mM, SeO_2 1 mM e $\text{CuSO}_4 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1), $v = 20$ mV/s.....44
- FIGURA 3.8 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e CuSO_4 1 mM, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{CuSO}_4$ 1 mM (1:1), $v = 20$ mV/s.....46
- FIGURA 3.9 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{CuSO}_4$ 1 mM (1:1), $\text{CuSO}_4 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 e SeO_2 1 mM (1:1:1), $v = 20$ mV/s.....47
- FIGURA 3.10 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1) + dopante.....49
- FIGURA 3.11 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1) + dopante.....50
- FIGURA 3.12 - Micrografias de MEV dos filmes de BiSe sobre Pt policristalina obtidos a - 0,9 V durante 1 h, obtidos nas condições especificadas na Tabela 3.1.....55
- FIGURA 3.13 - Ampliação de algumas das micrografias da Figura 3.12.....56
- FIGURA 3.14 - Diagrama representativo dos principais fatores que influenciaram no controle das propriedades dos filmes a partir de um sistema ternário de Bi, Se e X (X = Cu, Fe ou Co).....58

- FIGURA 3.15 - Micrografias dos filmes de Bi_xSe_y sobre Mo obtidos a - 0,4 V durante 1 h a partir de solução contendo 1 mM de Bi (III) e Se (IV) e diferentes concentrações de Cu (II).....64
- FIGURA 3.16 - Espectros Raman de filmes de Bi_xSe_y dopados com Cu sobre Mo obtidos a - 0,4 V durante 1 h a partir de solução contendo Bi (III) e Se (IV), ambos 1 mM, e diferentes concentrações de Cu.....65
- FIGURA 3.17 - Difractogramas de raios X de filmes de Bi_xSe_y sobre Mo obtidos a - 0,4 V durante 1 h a partir de solução contendo Bi (III) e Se (IV), ambos 1 mM em H_2SO_4 0,5 M em comparação com padrões e com o filme obtido com a mesma solução contendo 0,15 mM de Cu (II).....67
- FIGURA 3.18 - Caracterização das propriedades magnéticas da amostra de Bi_xSe_y sobre substrato de Mo.....71
- FIGURA 3.19 - Magnetização, M, pelo campo aplicado, H, em diferentes temperaturas testadas no intervalo 1,8 K a 300 K.....74
- FIGURA 3.20 - Magnetização, M, pela temperatura, T, para diferentes campos aplicados para resfriamento em campo zero (ZFC) ou com aplicação do campo (FC).....76
- FIGURA 3.21 - Voltamogramas cíclicos para Pt policristalina em meio de uma mistura de glicerol e água (1:1 em volume), citrato de sódio 0,25 M e banhos contendo Bi (III) 1 mM, Se (IV) 1 mM e Fe (III) 10 mM, conforme indicado em cada gráfico.....81
- FIGURA 3.22 - Micrografias das amostras obtidas a partir dos banhos contendo

glicerol, citrato de sódio 0,25 M e as proporções para Bi:Se:Fe indicadas nas
imagens.....87

Resumo

SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE COMPOSTOS DA FORMA BiSe(X) , COM $X = \text{Cu}$, Fe ou Co .

O presente trabalho fundamenta-se na literatura relacionada com o composto Bi_2Se_3 . Esse composto está presente na literatura atual de isolantes topológicos e também é conhecido por suas propriedades termoelétricas. Nesse trabalho foi realizada a síntese eletroquímica de um material contendo Bi, Se e X ($X = \text{Cu}$, Fe or Co) buscando obter composições de Bi e Se adequadas à estequiometria do Bi_2Se_3 . O terceiro elemento, X, foi utilizado nos banhos de eletrodeposição considerando estudos da literatura para o Bi_2Se_3 que tratam de sua dopagem ou interação com outros elementos. As condições de síntese foram determinadas com base em estudos utilizando voltametria cíclica. O principal material estudado foi o composto ternário de Bi, Se e Cu. Os filmes obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva de raios X, difração de raios X e espectroscopia Raman. Foi verificado que banhos contendo ácido sulfúrico foram adequados para obter filmes de Bi, Se e Cu, mas um banho contendo glicerol e citrato de sódio foi necessário para incluir Fe no material. Algumas propriedades magnéticas dos filmes obtidos também foram estudadas e o comportamento paramagnético foi observado para as amostras.

Palavras chave: eletrodeposição, isolante topológico, voltametria, seleneto de bismuto, síntese eletroquímica, cobre.

Abstract

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF COMPOUNDS IN THE FORM BiSe(X) , WITH $\text{X} = \text{Cu}$, Fe OR Co . The present work is based on the literature related to the Bi_2Se_3 compound, which is present in current researches as a topological insulator and is also well known for thermoelectricity applications. In this work the electrochemical synthesis of a material containing Bi, Se and X ($\text{X} = \text{Cu}$, Fe or Co) was carried out searching for a composition of Bi and Se in accordance with the stoichiometry of Bi_2Se_3 . The third element, X, was used in the electrodeposition baths considering the Bi_2Se_3 literature, which presents doping and interaction with other elements for this compound. The synthesis conditions were determined based on studies using cyclic voltammetry. The main material studied was the ternary compound containing Bi, Se and Cu. The films obtained were characterized using scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, x-ray diffraction and Raman spectroscopy. It was found out that baths containing sulfuric acid were adequate for obtaining films of Bi, Se and Cu but a bath containing glycerol and sodium citrate was necessary for including Fe on the material. Some magnetic properties of the films obtained were also studied and paramagnetic behaviour was observed for the samples.

Keywords: electrodeposition, topological insulator, voltammetry, bismuth selenide, electrochemical synthesis, copper.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 - Contexto e conceitos fundamentais.....	1
1.2 - Revisão sobre materiais com propriedades de isolantes topológicos e sua obtenção.....	11
1.3 - Objetivos.....	18
Capítulo 2 - Parte experimental.....	19
2.1 - Reagentes e soluções.....	19
2.2 - Metodologia de preparação dos banhos de deposição.....	21
2.3 - Células e eletrodos.....	22
2.4 - Equipamentos.....	22
2.5 - Metodologia experimental para eletrodeposição, obtenção e caracterização dos filmes.....	23
2.5.1 - Preparação dos eletrodos.....	23
2.5.2 - Técnicas experimentais.....	26
2.6 - Tratamento dos resíduos.....	29
Capítulo 3 - Resultados e discussões.....	31
3.1 - Considerações iniciais.....	31
3.2 - Estudo eletroquímico em meio ácido para os sistemas puros e as misturas.....	32
3.2.1 - Estudo eletroquímico do efeito da concentração dos dopantes (Fe, Co e Cu) na deposição do Bi_xSe_y	48
3.2.2 - Caracterização morfológica e composição dos filmes de Bi_xSe_y dopados.....	52
3.2.3 - Novos estudos de obtenção de filmes de Bi_xSe_y dopados.....	59
3.3 - Caracterização dos filmes Bi_xSe_y dopados com Cu depositados sobre Mo.....	63
3.3.1 - Caracterização morfológica e estrutural.....	63

3.3.2 - Medidas magnéticas do filme de Bi_xSe_y dopado com Cu.....	68
3.4 - Estudo eletroquímico dos banhos contendo glicerol para deposição de Bi_xSe_y dopado com Fe.....	79
3.4.1 - Caracterização dos filmes de Bi e Se dopados com Fe.....	83
3.5. Considerações finais e propostas para trabalhos futuros.....	88
Capítulo 4 - Conclusões.....	92
Referências bibliográficas.....	94

Capítulo 1 - Introdução

Nesse capítulo serão apresentados os aspectos gerais do trabalho com atenção à literatura. A seção 1.1 apresenta o contexto do projeto, os isolantes topológicos e os principais conceitos fundamentais e teorias relacionadas com esses materiais, uma vez que esta é a propriedade de interesse para os eletrodepósitos estudados. A seção 1.2 apresenta a revisão da literatura sobre materiais estudados como isolantes topológicos, principalmente o Bi_2Se_3 , envolvendo diversas técnicas de síntese e caracterização, com maior ênfase na síntese eletroquímica e em caracterizações de propriedades básicas como estrutura e morfologia. Os problemas abordados nesse trabalho são apresentados na seção 1.3, estabelecendo-se os objetivos do trabalho.

1.1 - Contexto e conceitos fundamentais

De modo geral, o desenvolvimento da ciência de materiais se associa ao desenvolvimento de toda a tecnologia. O conhecimento e domínio dos materiais limita ou possibilita outros tipos de desenvolvimento; muitos exemplos históricos fortalecem essa idéia. Como exemplo, as limitações dos primeiros telescópios são ligadas ao aperfeiçoamento e à adaptação de lentes, como no caso do desenvolvimento a partir de lentes acromáticas¹. O simples uso de ferramentas pelos primeiros hominídeos, indubitavelmente essencial para o desenvolvimento humano, é outro exemplo da compreensão de muitos materiais (minérios obtidos naturalmente; depois cobre, ferro e ligas metálicas) influenciando o desenvolvimento tecnológico geral².

Pela importância da ciência de materiais para o desenvolvimento tecnológico, a busca por novos materiais é constante. Entre os diversos materiais de interesse tecnológico atual, destacam-se os isolantes topológicos, que apresentam comportamento dielétrico em seu interior e caráter metálico na

superfície³. Os estudos com isolantes topológicos são recentes e representam para a ciência uma nova fronteira para o desenvolvimento científico. Apesar disso, Bloch⁴ citado por Hasan e Kane⁵, sugere que os isolantes topológicos podem ser entendidos utilizando conhecimento relacionado com a teoria de bandas para sólidos que existe há mais de 80 anos.

A classificação específica de alguns materiais como isolantes topológicos se deu a partir de diversos estudos teóricos que levaram à conclusão de que interações spin-órbita podem levar a fases eletrônicas específicas para um isolante topológico^{6,7,8,9,10}. As propriedades eletrônicas desses materiais não se alteram com perturbações suaves, tais propriedades podem se modificar apenas diante de condições especiais como em uma mudança de fase quântica⁵. A mudança de fase quântica pode ser resumida como uma modificação do material (ou seja, uma mudança de fase) na temperatura zero, motivada pela variação de um parâmetro diferente da temperatura¹¹. Diante desses fatos foi necessário estabelecer uma nova classe de materiais, os isolantes topológicos. Ao longo do tempo, os estudos teóricos concordaram com previsões e evidências experimentais em materiais reais^{12,13,14,15}.

O desenvolvimento encontrado na literatura nos últimos anos para os isolantes topológicos é vasto e representa uma ampliação até mesmo dos conceitos básicos de física oriundos, principalmente, da teoria de bandas para sólidos. Entre os diversos pesquisadores envolvidos no desenvolvimento da teoria de bandas, cita-se Dresselhaus e Bassani. Mildred Dresselhaus, atualmente professora no MIT, é uma das principais contribuintes para a teoria de bandas em sólidos. É conhecida como “rainha do carbono” por sua dedicação a materiais relacionados ao carbono¹⁶. Franco Bassani foi um pesquisador italiano, professor de física do estado sólido na Universidade de Pisa. Uma de suas obras, em coautoria com Parravicini, é considerada referência mundial em estrutura de bandas; detalhando, por exemplo, a relação entre a estrutura de bandas e as propriedades ópticas de cristais¹⁷. Antes de apresentar alguns

resultados da literatura a respeito de isolantes topológicos, que atualizam a teoria de bandas em sólidos já bem estabelecida cientificamente, convém discutir o que são isolantes topológicos e suas implicações na físico-química.

A característica mais conhecida dos isolantes topológicos é a possibilidade de condução de corrente ao longo de sua superfície, mas não em seu interior (*bulk*). Devido a natureza quântica dos isolantes topológicos, a corrente que esse material pode conduzir possui propriedades distintas daquelas encontradas em condutores comuns. Para compreender melhor essas características, é interessante observar como é possível obter um material desse tipo e como é possível relacionar o isolante topológico com os demais sistemas estudados em estado sólido (isolante, condutor, semicondutor e supercondutor). Para orientar essa discussão, a Figura 1.1, a seguir, mostra diferentes condições para estados isolantes.

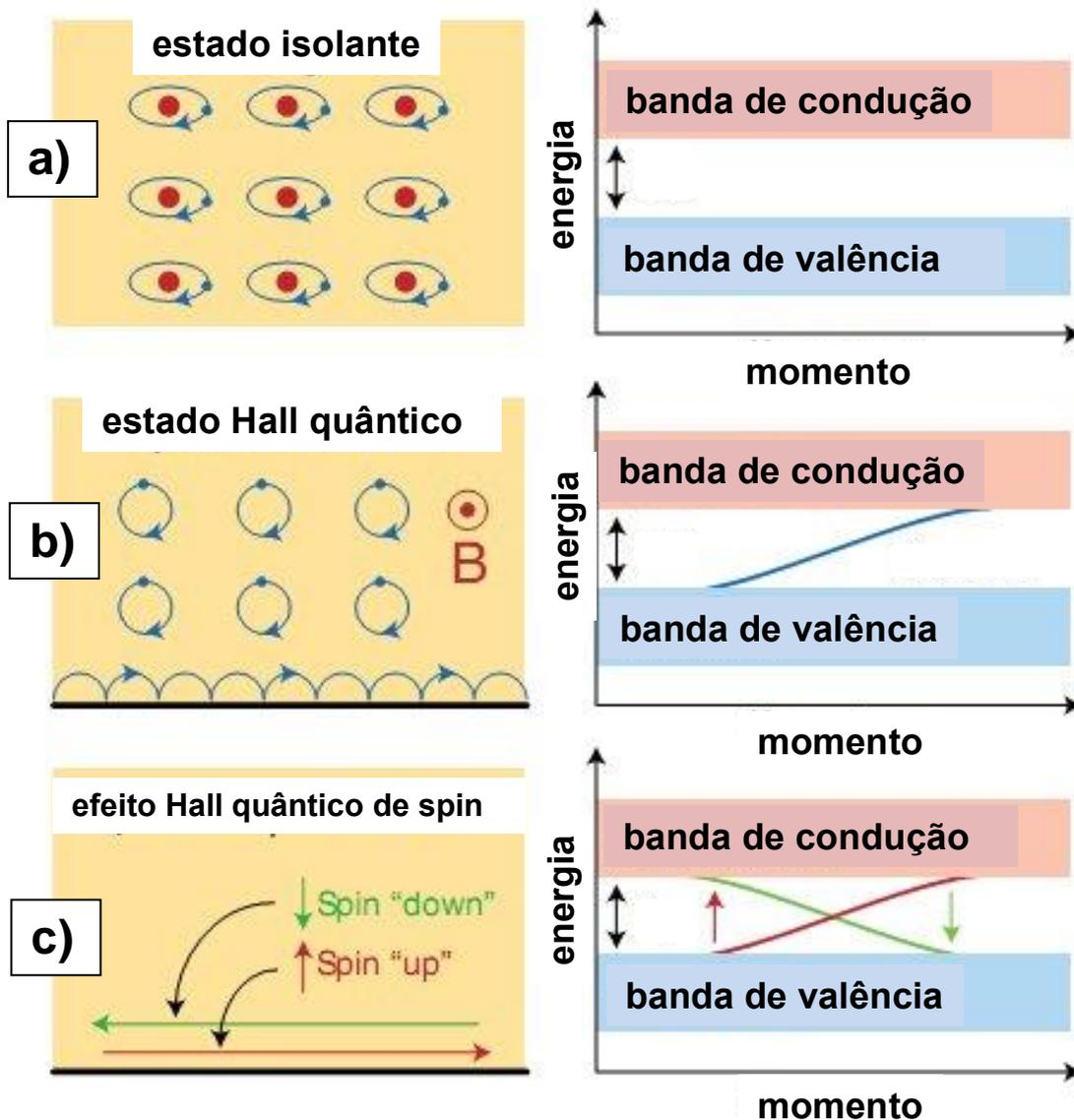


FIGURA 1.1 - Representação dos diferentes estados isolantes. Em a) elétrons confinados em um isolante (esquerda) devido a um gap de energia (direita) separando a banda de valência ocupada da banda vazia de condução. Em b) estado Hall quântico bidimensional em um campo magnético, B , possui um gap de energia no interior mas permite condução de corrente elétrica unidimensionalmente na superfície. Em c) o efeito Hall quântico de spin com um gap de energia no interior permite condução em estados controlados pelo spin na superfície. Fonte: Adaptado de Kane e Mele¹⁸.

A Figura 1.1 é uma tradução e adaptação da literatura apresentada por Kane e Mele¹⁸ sobre os isolantes topológicos e sobre sua relação com os demais tipos de material. Uma interpretação simplificada e concisa dos relatos de Kane e Mele¹⁸ foi dada por Orzel em seu projeto, *Uncertain Principles*^I baseando-se na mesma ilustração. As noções apresentadas a seguir sobre a Figura 1.1 baseiam-se nessa discussão que foi motivada por Orzel¹⁹ e que apresenta conceitos importantes para a compreensão dos isolantes topológicos.

A coluna da esquerda na Figura 1.1 apresenta ilustrações representativas para diferentes estados isolantes, a coluna da direita mostra os diagramas de energia para esses diferentes estados. Na situação mostrada na Figura 1.1 a) todos os elétrons estão ligados, ou “presos”, a condições específicas dentro do material, desse modo não há elétrons livres para produzir corrente elétrica. As órbitas elípticas representadas no estado isolante ilustram essa idéia. Nesse estado isolante os elétrons estão confinados como ocorre, analogamente, no modelo de átomo de Bohr em que o elétron ocupa órbitas bem definidas. O diagrama de energia para o esse estado isolante, apresentado na coluna da direita, mostra que existe uma diferença de energia, entre as bandas de valência e condução, que mantém os elétrons confinados no estado isolante. Essa é uma representação do estado dielétrico (ou isolante) descrito tradicionalmente pela teoria de bandas em sólidos. Para descrever um isolante topológico é necessário um modelo em que os elétrons no centro do material estão confinados, mas aqueles nas bordas estão livres para produzir corrente elétrica.

Orzel¹⁹ citou o trabalho de Kane e Mele¹⁸ indicando que, teoricamente, uma das maneiras de se obter o efeito desejado para um isolante topológico é por meio da aplicação de um campo magnético em uma amostra. Pela aplicação do campo magnético é possível definir e estudar o Efeito Hall

^I ORZEL, C. What is a topological insulator? Disponível em <<http://scienceblogs.com/principles/2010/07/20/whats-a-topological-insulator>> Acesso em 06/15

Quântico (EHQ). Esse efeito é fundamental para a compreensão das primeiras idéias associadas aos isolantes topológicos; observando o que ocorre em um sistema clássico é possível compreender o EHQ.

Classicamente, quando um material pelo qual passa uma corrente elétrica sofre o efeito de um campo magnético externo, ocorre o Efeito Hall. Tal efeito ocorre, pois com a aplicação do campo magnético o elétron experimenta uma força que é perpendicular tanto ao seu movimento quanto à direção do campo magnético externo²⁰. Isso faz com que o elétron se mova em uma trajetória circular, sendo que o raio desse círculo é influenciado pelo campo magnético aplicado.

Orzel¹⁹ comentou sobre o Efeito Hall em um sistema real como, por exemplo, um semicondutor. Em um material real, esse efeito desvia os elétrons do caminho retilíneo ao longo do material, empurrando alguns desses elétrons para a superfície, ou borda, do material. Isso causa um acúmulo de elétrons gerando uma diferença de potencial ao longo do material que depende do campo magnético aplicado. O Efeito Hall possui suas próprias aplicações como, por exemplo, em sensores: a intensidade de um campo magnético pode ser determinada medindo a diferença de potencial gerada por Efeito Hall em um material de propriedades conhecidas. Além do uso como sensores, outra aplicação prática é na caracterização de semicondutores²¹.

Uma comparação entre o Efeito Hall, considerando um sistema clássico e um sistema quântico, foi apresentada por Orzel em sua discussão¹⁹. Segundo Orzel, o Efeito Hall utiliza uma interpretação clássica dos elétrons como sendo partículas movendo-se pelo material com trajetórias bem definidas; mas aponta que esse modelo não é preciso, sendo possível fazer considerações da mecânica quântica para o modelo. Diante disso, pode-se considerar que os elétrons também podem ser descritos como ondas que, assim como os elétrons do átomo de Bohr, apenas podem existir em algumas condições ou órbitas. A interpretação quântica para o Efeito Hall considera que o movimento dos

elétrons, quando influenciados pelo campo magnético externo, também fica submetido às limitações que decorrem das propriedades de onda dos elétrons¹⁹.

Quando se estuda uma amostra de qualidade alta e controlada em baixa temperatura, e com campos magnéticos intensos, o Efeito Hall Quântico é observado. Para um dado campo aplicado o efeito ocorre; mas com o aumento da intensidade do campo magnético externo, os elétrons apenas podem sofrer influência em determinados valores de campo. O resultado é uma quantização da condutância do material que apresenta patamares com o aumento do campo magnético, modificando-se apenas quando certos valores de campo são atingidos²².

Quando um sistema real é submetido ao Efeito Hall Quântico, o interior do material comporta-se de maneira similar a um dielétrico, cada elétron move-se em trajetórias circulares (devido ao campo magnético externo) e não há geração de corrente nessa região. Nessa situação, o comportamento dos elétrons nas bordas é representado de maneira simplificada na Figura 1.1 b), pela ilustração referente ao estado Hall quântico. Na superfície ou borda, o caminho circular que os elétrons fariam normalmente é interrompido e o elétron tende a retornar para o interior do material. Quando o elétron retorna, fica novamente submetido a uma trajetória circular em um processo iterativo. Tal fenômeno está ilustrado pela série de semicírculos da Figura 1.1; essa representação sugere movimento de elétrons na borda, ou seja, sugere que uma corrente flui pelo material apenas na superfície. Considerando a mesma ilustração da Figura 1.1 b) e um material bidimensional de comprimento infinito, o lado em que os semicírculos estão desenhados possui corrente para a direita (como na ilustração) e o lado de cima deve possuir corrente para a esquerda, de modo que os semicírculos devem ser imaginados no sentido contrário.

Com o tipo de sistema discutido para o Efeito Hall Quântico e proposto por Kane e Mele¹⁸, a corrente elétrica flui pela superfície, mas não flui no interior do material, assim como ocorre nos isolantes topológicos. A partir

desse sistema, dois problemas ainda persistem para definir efetivamente os isolantes topológicos. O primeiro problema é que o sistema discutido até o momento só pode existir na presença de um campo magnético externo, os isolantes topológicos existem sem tal condição. O segundo problema é ligado com o primeiro e está relacionado com a simetria de reversão temporal. Sistemas físicos determinísticos devem ser simétricos com a reversão do tempo. No material idealizado até então existe o campo magnético externo que garante a simetria de reversão temporal. O fator a ser considerado que garante a existência dos isolantes topológicos mesmo na ausência de um campo magnético externo (ou seja, a existência de simetria com a reversão temporal) é o spin do elétron.

É possível relacionar o spin dos elétrons com a direção do movimento dos mesmos, um modelo em que essa relação ocorre é mostrado na Figura 1.1 c) na ilustração referente ao Efeito Hall Quântico de Spin. Nesse caso, elétrons com um dado spin movem-se em uma direção e os elétrons com spin oposto movem-se na direção contrária. Ainda observando a Figura 1.1 c) em questão, nota-se que elétrons com spin up movem-se para a direita e elétrons com spin down movem-se para a esquerda na superfície inferior. O contrário ocorre na outra superfície considerada no topo e isso garante a simetria do sistema com relação ao tempo. Ao inverter o tempo o spin também inverte para todos os elétrons, bem como o movimento dos mesmos que é ligado ao spin, retornando o sistema a uma condição idêntica após a inversão temporal.

A Figura 1.1, apresentada por Kane e Mele em uma importante contribuição para a literatura de isolantes topológicos¹⁸, possibilitou a obtenção de materiais que comportam-se como isolante topológico mesmo na ausência de um campo magnético externo, alguns desses materiais serão apresentados na seção 1.2. A interpretação dos sistemas mostrados na Figura 1.1, motivada por Orzel¹⁹, constitui os fundamentos para a compreensão das propriedades encontradas nos isolantes topológicos. Orzel ainda discutiu sobre possíveis

aplicações de isolantes topológicos e comentou que a possibilidade de obtenção de um material desse tipo é muito importante no desenvolvimento da ciência, pois o comportamento de muitos materiais ainda é pouco compreendido em muitos casos, principalmente quando superfícies estão envolvidas¹⁹.

As aplicações para os isolantes topológicos são um tópico em desenvolvimento. O fato de que um isolante topológico é como um isolante no interior, mas condutor na superfície possibilita uma condução de elétrons com baixa perda de energia. Assim, esses materiais comportam-se como supercondutores, com a propriedade conhecida como supercondutividade topológica. São exploradas aplicações desses materiais em dispositivos de baixo consumo de energia, na spintrônica, em detectores e em computação quântica²³. Aplicações termoelétricas também são vislumbradas, pois diversos materiais estudados como isolantes topológicos apresentam também ótimo desempenho como termoelétricos³. Isso ocorre devido as características encontradas nos isolantes topológicos que fazem com que esses materiais sejam bons termoelétricos²⁴.

As possíveis aplicações práticas dos isolantes topológicos são tópicos importantes de estudo, mas a simples compreensão de tal material, tanto em seus aspectos teóricos quanto práticos, representa uma expansão do conhecimento e um avanço para a físico-química em âmbito multidisciplinar. Um exemplo dessa importância é a previsão de que férmions de Majorana possam existir quando um supercondutor está próximo da superfície de um isolante topológico²⁵. Um Férmion de Majorana é uma partícula que é também sua própria antipartícula e foi proposto teoricamente por Ettore Majorana²⁶, mas não foi observado na natureza.

O estudo teórico de isolantes topológicos é amplo e encontra-se em constante desenvolvimento. Auxiliando na compreensão desses estudos, Mùchler et al. também apresentam um modelo relacionando os isolantes topológicos com semicondutores comuns²⁴. Um dos efeitos mais importantes,

além do EQ de spin já discutido, que ocasiona as propriedades que se destacam nos isolantes topológicos, é o acoplamento spin-órbita. O acoplamento é fundamental para a existência do material e ocorre pela interação do momento angular de spin do elétron com o momento angular relacionado à órbita do elétron. O acoplamento spin-órbita é um dos fatores que possibilita a existência de um sistema como isolante topológico sem a necessidade de aplicação de um campo magnético externo como imaginado ao considerar apenas o Efeito Hall Quântico. A Figura 1.2, a seguir, é a representação gráfica do acoplamento spin-órbita descrito na revisão apresentada por Felser et al.²⁴.

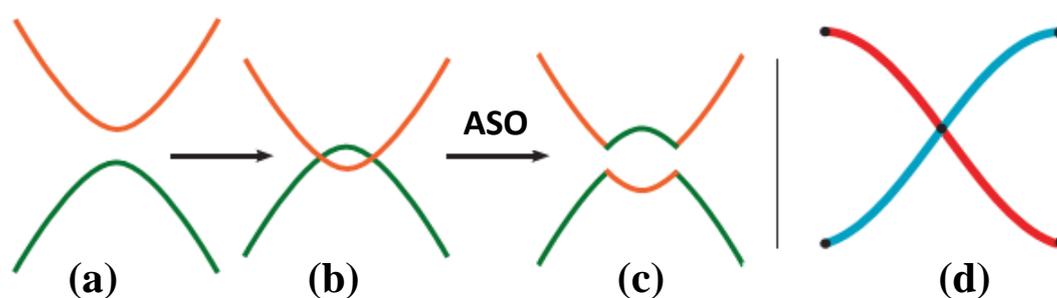


FIGURA 1.2 - Representação de isolantes topológicos utilizando teoria de bandas para sólidos. Em (a), estrutura de bandas de um semiconductor comum. Em (b) as bandas de condução e valência se cruzam e invertem devido a fortes efeitos relativísticos. Em (c), o acoplamento spin-órbita (ASO) abre um *gap* devido ao anticruzamento entre bandas. Em (d), estados superficiais do isolante topológico; cada cor representa uma componente do spin no plano e os pontos pretos indicam pontos invariantes com reversão temporal. Fonte: Adaptado de Mühler et al.²⁴.

A Figura 1.2 apresenta o efeito do acoplamento spin-órbita partindo-se da estrutura de um semiconductor trivial, Figura 1.2 (a). Segundo Mühler et al.²⁴, quando o acoplamento spin-órbita é forte o suficiente, as bandas de condução e de valência se cruzam e invertem, como mostrado na Figura 1.2 (b). Um novo *gap* de energia aparece nos pontos de cruzamento

devido ao acoplamento spin-órbita, chamados de *band anti-crossing* ou anticruzamento entre bandas, esse fenômeno é representado na Figura 1.2 (c). Ainda considerando os relatos de Mùchler et al.²⁴, se esse tipo de inversão de bandas ocorre um número ímpar de vezes, um isolante topológico é formado. A formação do isolante topológico implica em estados superficiais específicos, que são apresentados na Figura 1.2 (d). O perfil observado na Figura 1.2 (d), causado pelo acoplamento spin órbita, se relaciona com a Figura 1.1 c) (direita), discutida anteriormente, que representa o efeito Hall quântico de spin.

Junto ao desenvolvimento dos fundamentos envolvendo isolantes topológicos, surgiram diversos trabalhos experimentais e tentativas de obtenção de materiais que apresentassem características específicas, como a supercondutividade, e que pudessem ser classificados como isolantes topológicos. Com o tempo, alguns materiais e algumas técnicas ganharam maior notoriedade na literatura. A seção 1.2, a seguir, apresenta uma breve revisão sobre alguns trabalhos da literatura sobre este tópico.

1.2 - Revisão sobre materiais com propriedades de isolantes topológicos e sua obtenção

Acompanhando o desenvolvimento das teorias e modelos, apresentados na seção anterior, apareceram os primeiros estudos experimentais. Esses estudos envolveram o Efeito Hall Quântico (EHQ) de spin que ocorre em alguns semicondutores bidimensionais. O EHQ foi principal fator considerado na caracterização dos isolantes topológicos bidimensionais³; constituindo também a base teórica para estes materiais. Este foi um dos principais fatores estudados, junto ao acoplamento spin-órbita, no desenvolvimento das teorias para isolantes topológicos. O EHQ de spin foi investigado primordialmente no grafeno em 2005⁶ por Kane e Mele e também por Bernevig e Zhang em semicondutores²⁷.

Composições incluindo Hg, Te e Cd foram utilizadas em estudos que culminaram nas evidências experimentais do EHQ de spin, o mercúrio figura nesses compostos, pois elementos de alto peso atômico possibilitam acoplamento spin-órbita mais forte²⁸. A partir de estudos com essas composições foi possível consolidar experimentalmente os pressupostos teóricos. Um estudo com HgTe/CdTe auxiliou na determinação da estrutura de um poço quântico que identifica o EHQ de spin, estabelecendo mais evidências para os isolantes topológicos bidimensionais²⁹.

O desenvolvimento da literatura culminou na ampliação do conceito de isolantes topológicos bidimensionais para o caso tridimensional⁸. O primeiro material previsto para o caso tridimensional foi o Sb_xBi_{1-x} ¹³. Em outros estudos, materiais diversos foram propostos como isolantes topológicos como, por exemplo, calcogenetos ternários baseados em tálio³⁰. Outro exemplo é o Bi_2Te_3 , avaliado como mais um caso tridimensional³¹.

Existe uma relação entre materiais termoelétricos e isolantes topológicos. Segundo Mùchler et al. essa relação é conhecida, mas não é totalmente compreendida²⁴. Em geral, todos os isolantes topológicos apresentam boas propriedades termoelétricas, mas o contrário nem sempre ocorre. O PbTe, por exemplo, é um bom material termoelétrico³² mas não é conhecido por ser isolante topológico, pois o anticruzamento entre bandas ocorre em um número par de vezes³³.

Investigações em compostos que ocorrem naturalmente indicaram na Kawazulita, mineral de composição aproximada $Bi_2(Te,Se)_2(Se,S)$, propriedades elétricas que se assemelham bem com os isolantes topológicos sintéticos³⁴. A identificação de um composto natural com tal propriedade é importante e pode inspirar ou nortear as pesquisas de síntese. De fato, muitos materiais estudados envolvem os elementos presentes nesse composto natural. Existe uma grande variedade de trabalhos tratando de isolantes topológicos utilizando apenas materiais baseados no bismuto^{15,35,36,37}.

Características de isolantes topológicos têm sido observadas em alguns calcogenetos como o Bi_2Se_3 , o Bi_2Te_3 e o Sb_2Te_3 ¹⁵ e estes compostos têm sido estudados em estruturas morfológicas diferentes³⁸. Há estudos para o Bi_2Se_3 , por exemplo, na forma de “nanofitas”³⁹, na forma de um filme de formação epitaxial⁴⁰ ou ainda em formações similares a flores⁴¹.

Muitos compostos similares àqueles reportados ao longo do tempo são estudados por meio de diversos tipos de processamento. Por exemplo, o estudo da dopagem de compostos é frequente. Eelbo et al. estudaram dopagens com Co no composto Bi_2Se_3 e reportaram efeitos de reorientação de spin com a dopagem⁴². Das et al. estudaram o mesmo composto, Bi_2Se_3 , e os efeitos da dopagem com Cu na supercondutividade⁴³. O $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ foi estudado também por Schneeloch et al. para explorar sua supercondutividade em condições diferentes de tratamento térmico, sendo reportado que tratamentos a 560 °C são essenciais à supercondutividade, nas condições especificadas pelo estudo⁴⁴.

Alguns estudos voltam-se para as aplicações dos compostos envolvidos na literatura de isolantes topológicos. Como uma aplicação na eletroquímica, Chen et al. estudaram a catálise eletroquímica para redução de O_2 dissolvido, aplicada na detecção de glicose, utilizando eletrodos de carbono vítreo e constataram boa sensibilidade e melhora na catálise quando o eletrodo é recoberto com Bi_2Se_3 ⁴⁵. Outra aplicação é dada por Sun et al., que exploraram o mesmo composto, Bi_2Se_3 , em diferentes formas para o armazenamento de hidrogênio⁴¹.

Como muitos isolantes topológicos já eram conhecidos por suas propriedades termoelétricas, como discutido anteriormente, é possível encontrar informações relevantes para os estudos de isolantes topológicos na literatura dos termoelétricos. É importante destacar a limitação dessa afirmação; estudos com isolantes topológicos muitas vezes fazem uso de materiais de alta pureza e geralmente necessitam de um controle muito maior de diversos parâmetros como a temperatura, por exemplo. Entretanto, alguns materiais já foram

sintetizados e suas propriedades gerais já estão bem estabelecidas na literatura. Por exemplo, tem-se o caso dos arranjos em nanofios de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ reportados por Martín-González et al. em 2003⁴⁶, obtidos em diferentes tamanhos utilizando alumina porosa como molde para o crescimento eletroquímico dos filmes.

Pelas características do Bi_2Se_3 como termoelétrico, Ali et al. estudaram sua obtenção para intercalação de lítio vislumbrando aplicações em baterias de íons lítio⁴⁷. O material foi fabricado, por via química, como nanofolhas tanto automontadas como em forma retangular. Os autores apresentam uma caracterização da composição das amostras por espectroscopia dispersiva de raios X, obtendo as porcentagens atômicas diferentes para cada tipo de síntese utilizada. Foram reportadas as proporções entre bismuto e selênio de 71,20:28,80 para as folhas automontadas e de 87,69:12,31 para as folhas retangulares. Entre os resultados, os autores mostram que o tipo de síntese tem forte efeito nas características do material e no desempenho na intercalação de lítio.

Na medida em que as propriedades e possibilidades de aplicações se ampliam para os isolantes topológicos, as técnicas para obtenção e também para o processamento desses materiais podem tornar-se cada vez mais importantes. Com o aumento da variedade de utilizações, nem sempre uma, ou algumas poucas técnicas, podem atender a todas as necessidades da própria aplicação. Normalmente, técnicas físicas ou químicas são utilizadas na síntese de materiais derivados do Bi_2Se_3 ou similares. Poucos estudos tratam da síntese eletroquímica desses materiais^I.

Todos os materiais já discutidos, de interesse tecnológico, são obtidos por técnicas de síntese de diversas naturezas (química, física ou eletroquímica, como exemplos). Cada técnica sempre apresenta vantagens e desvantagens de importante consideração para o objetivo da síntese. Como

^I Para publicações incluindo os termos Bi_2Se_3 e *topological insulator*. Verificado pela plataforma online – webofknowledge.com. Acesso em 03/15

mostrado até então, muitos estudos envolvem as propriedades físicas dos isolantes topológicos e suas aplicações. Geralmente algumas técnicas são determinadas como convencionais para a obtenção dos materiais e os estudos voltam-se para outros aspectos do material.

Algumas técnicas possibilitam a formação do material por meio de processos puramente físicos. Por exemplo, pela condensação de um vapor em uma superfície ou por *sputtering* (ejeção do material de uma fonte para deposição em uma superfície alvo)⁴⁸. Muito utilizadas na escala laboratorial, essas técnicas possuem vantagens com relação ao controle da síntese. Geralmente é possível obter materiais com composição, estrutura e morfologia bem controladas. No entanto, essas técnicas normalmente requerem condições especiais como alto vácuo ou temperaturas muito elevadas ou muito baixas. Esses requisitos encarecem a técnica contabilizando uma desvantagem importante, principalmente, em aplicações em maior escala do que a laboratorial.

Algumas técnicas utilizam-se de reações químicas para a síntese. Por exemplo, na deposição química a vapor forma-se um filme sólido sobre uma superfície aquecida; tal filme é obtido a partir de uma reação química com espécies vaporizadas. Há também métodos de síntese *in vitro* em que os materiais podem ser sintetizados, por exemplo, na forma de nanopartículas. Nesses casos também ocorre a limitação pelo custo da técnica, seja pela necessidade de reagentes de alta pureza ou pela necessidade de condições especiais como alto vácuo ou temperaturas extremas (como é o caso da deposição química a vapor, por exemplo).

Considerando as diversas formas de obtenção de materiais, a técnica eletroquímica de eletrodeposição foi escolhida para a síntese. A caracterização e interpretação de sistemas físico-químicos é objetivo de estudo frequente em eletroquímica. A síntese, ajuste de propriedades e caracterização de materiais de interesse tecnológico são iniciativas que acompanham a

evolução dos sistemas físico-químicos (como células fotovoltaicas, células a combustível, sistemas de corrosão) e que possibilitam o desenvolvimento da ciência eletroquímica.

A principal vantagem da eletrodeposição é o seu baixo custo em relação a muitas outras técnicas, fato que possibilita aplicações em escala industrial. Entre outras vantagens tem-se a adaptabilidade da técnica (é possível obter filmes sobre substratos ou estruturas variadas como nanopartículas) e a possibilidade de obtenção de filmes de grande área, alta qualidade e variadas formas geométricas. Algumas características do material podem ser controladas pela via eletroquímica; fatores como a cristalinidade, espessura do filme ou morfologia são algumas das possibilidades. A inclusão de outras etapas na síntese pode ampliar ainda mais o controle sobre as propriedades do material; por exemplo, uma das técnicas mais utilizadas para esse fim é o tratamento térmico das amostras obtidas eletroquimicamente.

A eletrodeposição é uma técnica versátil para a síntese de materiais de interesse tecnológico, mas apresenta também suas desvantagens. Determinar as condições adequadas de síntese pode ser difícil, pois há muitas variáveis importantes para o resultado como, por exemplo, temperatura, atividade das espécies em solução e potencial aplicado. O banho de eletrodeposição é um dos elementos mais importantes para a técnica, deve ter estabilidade química e condutividade iônica adequada. Um dos banhos de eletrodeposição mais conhecidos é o banho de Watts, utilizado na eletrodeposição de Ni⁴⁹. Quanto mais espécies químicas o banho contiver, maior a dificuldade para sua aplicação pois cada espécie inclui suas próprias particularidades ao sistema.

Superadas as dificuldades com o controle da técnica, existe uma outra desvantagem que pode ser importante: os materiais eletrodepositados podem conter mais impurezas e defeitos do que os mesmos materiais obtidos por técnicas diferentes. Em muitos casos mostrados anteriormente, em que candidatos a isolantes topológicos foram estudados, os materiais utilizados eram

de alta pureza e de características muito bem controladas (monocristais, por exemplo). No entanto, segundo Kane e Fu há grande interesse na exploração dos limites para esses materiais e na compreensão de desordem e interações em tais sistemas³³. Além disso, existem relatos que os defeitos e impurezas podem atuar positivamente nos isolantes topológicos. Em 2007, foi mostrado que os estados superficiais de um isolante topológico são condutores (metálicos) mesmo em casos de alta desordem cristalina⁵⁰. Outro estudo também confirma que os isolantes topológicos são robustos na presença de impurezas ou de modificações superficiais³. Esses relatos são indicativos de que a técnica eletroquímica pode ser adequada para obtenção ou para o processamento de isolantes topológicos.

Existem diversas formas de aplicação dessa técnica, dependendo do interesse pode-se eletrodepositar de diferentes maneiras. Duas maneiras mais tradicionais para aplicação da eletrodeposição são a codeposição e a deposição por etapas. Na codeposição, determina-se um potencial no qual espera-se que todos os elementos se depositem, ou que a espécie de interesse se forme. Köse et al. apresentaram um estudo de um composto similar aos estudados nesse projeto, o $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, que foi obtido por codeposição utilizando um banho de HNO_3 ⁵¹. Na deposição por etapas, utiliza-se mais de uma etapa para produção do material. Pode ser preferível eletrodepositar em uma única etapa por simplicidade, mas existem casos em que várias etapas podem ser uma vantagem. Haghdoust e Pitchumani utilizaram duas etapas em potenciais diferentes para obter propriedades específicas utilizando um mesmo elemento, o cobre, aproveitando as diferentes características que o filme possui quando formado em diferentes potenciais⁵².

Em alguns casos é possível prever qual é a maneira mais adequada de depositar. Por exemplo, caso os elementos de interesse se depositem em potenciais muito distintos, pode-se depositá-los em ordens específicas empregando um processo de eletrodeposição por etapas. Palacios-Adrós et al. apresentaram um método para eletrodepositar filmes de CuInSe_2 utilizando três

pulsos de potencial sequencialmente, um para o potencial de deposição de cada elemento (Cu, In e Se), seguidos de uma última etapa para indução da reação em estado sólido entre os três elementos⁵³. A escolha do método para eletrodeposição pode também depender de resultados já obtidos; caso uma rota não forneça os resultados esperados, pode-se tentar outro método.

Diante desse cenário de intensa e diversa investigação de materiais associados ao desenvolvimento dos isolantes topológicos, o presente trabalho trata da síntese de compostos derivados do seleneto de bismuto, Bi_2Se_3 , e da modificação desse material com metais (Cu, Fe e Co) por meio de dopagem utilizando via eletroquímica tanto para a síntese quanto para a dopagem.

1.3 - Objetivos

O foco da atenção desse trabalho foi a determinação de condições para a síntese eletroquímica de filmes finos visando a formação da espécie Bi_2Se_3 , a espécie reportada na literatura como isolante topológico. Assim, o objetivo geral do trabalho foi obter filmes do composto Bi_2Se_3 contendo um metal X, $X = \{\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}\}$, por eletrodeposição simultânea de todos os elementos e estudar suas características sobre diferentes condições de síntese. Após obter filmes com as características desejadas, outro objetivo foi a investigação de propriedades magnéticas das amostras.

Capítulo 2 - Parte experimental

Diante dos objetivos apresentados na seção 1.3, esse capítulo apresenta e discute a parte experimental desenvolvida para alcançar os resultados que serão apresentados no Capítulo 3. Na seção 2.1 serão apresentados os reagentes e as soluções; a seção 2.2 detalha o preparo dos banhos eletroquímicos. A seção 2.3 apresenta as células e eletrodos seguida da seção 2.4, com a lista dos equipamentos utilizados. A seção 2.5 é dividida em dois tópicos que apresentam o preparo dos eletrodos (2.5.1) e o uso das técnicas experimentais (2.5.2). Informações sobre os resíduos gerados e o tratamento dos mesmos são apresentadas na seção 2.6.

2.1 - Reagentes e soluções

Foram utilizados sais de alta pureza como fonte dos elementos de interesse para os banhos: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma–Aldrich); SeO_2 (Alfa Aesar). Outros reagentes de alta pureza utilizados foram glicerol, ácido sulfúrico e citrato de sódio. Toda vidraria foi mantida imersa em solução 0,1 M de HNO_3 quando não utilizada sendo sempre lavada com água antes da utilização. Para o preparo de soluções foi utilizada água de alta pureza, de um sistema MilliQ.

Para o estudo eletroquímico e preparo das amostras para caracterização foram usados, basicamente, dois tipos de banho de deposição. O primeiro eletrólito utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M com pH 1,5. Este eletrólito foi escolhido devido a baixa solubilidade do nitrato de bismuto (III) e do dióxido de selênio em água. Para este banho foi feito todo o estudo do processo de deposição dos filmes de Bi_2Se_3 puros e dopados com Cu, Fe e Co. Neste pH foi observado que não era possível codeposição de uma quantidade significativa de Fe ou Co juntamente com os filmes de seleneto de

bismuto, isto devido a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) que ocorria conjuntamente com o processo de deposição. Deste modo foi proposto outro banho de deposição, em um pH mais básico em que se utilizou glicerol e citrato de sódio. O citrato de sódio contribui para que o banho tenha boa condutividade iônica e o glicerol auxilia na estabilização das espécies, mantendo-as em solução.

Na Tabela 2.1, a seguir, são apresentadas as composições de todos os banhos utilizados.

TABELA 2.1 - Composição dos banhos utilizados para a síntese de filmes de seleneto de bismuto dopado com Cu, Fe ou Co.

Banho	[Bi(III)] : [Se(IV)] /mM	eletrólito	[Cu(II)]/mM	[Co(II)]/mM	[Fe(II)]/mM
1	1:1 **	H ₂ SO ₄ 0,5 M	1; 0,02; 0,03; 0,08; 0,15; 0,20	-	-
			-	1; 0,02; 0,20	-
			-	-	1; 0,02; 0,20
			-	-	-
2*		Citrato de sódio 0,25 M	-	-	10; 5; 2,5
			-	-	-

* Para os banhos do grupo 2 os estoques dos íons de interesse foram preparados dissolvendo-se o sal de cada íon em uma mistura 1:1 (V:V) de água e glicerol. Cada um desses estoques foi adicionado à solução de citrato de sódio.

** Como o valor 1 mM é constante para a concentração de Bi (III) e de Se (IV), os diferentes banhos utilizados são identificados nesse trabalho pela concentração do terceiro íon do elemento dopante (Cu, Fe ou Co).

2.2 - Metodologia de preparação dos banhos de deposição

Um dos grandes problemas que se tem quando se prepara soluções para eletrodeposição com múltiplos componentes é a forma de preparação desta solução, como ordem da solubilização de cada sal, temperatura, ajuste pH, entre outros fatores. Foi verificado durante o trabalho que a ordem das etapas para o preparo do banho é importante, assim como as concentrações das espécies, para que o mesmo seja estável.

Os banhos em que se utilizou ácido sulfúrico (como eletrólito de suporte) foram obtidos primeiramente pela preparação de uma solução 0,1 M de Se (IV) em H_2SO_4 0,5 M. Um volume de 1 mL dessa solução de Se (IV) foi adicionado a uma solução de Bi (III) 1 mM, também preparada com H_2SO_4 0,5 M, para compor 100 mL de solução. Desse modo, foi obtido um banho binário com a concentração de 1 mM para cada íon, Bi (III) e Se (IV). Quando o estudo se referia ao sistema ternário Bi:Se:X, (onde X= Cu, Fe ou Co) foi preparada uma solução estoque 0,1 M do íon X em meio de H_2SO_4 0,5 M e alíquotas dessas soluções eram adicionadas ao banho binário nas proporções necessárias para obter as concentrações desejadas.

No caso dos banhos com glicerol os elementos de interesse foram adicionados em alíquotas ao eletrólito de suporte que foi uma solução de citrato de sódio 0,25 M. A concentração de citrato de sódio foi controlada de modo que, após todas as adições, sua concentração era sempre 0,25 M. Para obter os estoques dos elementos de interesse, foram preparadas separadamente soluções contendo cada um dos sais de bismuto, selênio e ferro dissolvendo-se as massas adequadas desses sais em uma mistura de glicerol e água preparada na proporção 1:1 (V:V). As soluções de Bi (III) e de Se (IV) foram preparadas na concentração 0,02 M e a solução de Fe (III) na concentração de 0,2 M. Um volume de 1 mL de cada uma das soluções estoque foi adicionado a 17 mL de citrato de sódio para compor uma solução final com concentrações na proporção

1:1:10 para Bi:Se:Fe. Outras proporções de Fe também foram avaliadas, como descrito na Tabela 2.1, variando o volume da solução estoque de Fe (III).

2.3 - Células e eletrodos

Para todos os experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica simples de vidro pyrex® com tampa em teflon com quatro aberturas; três entradas para três eletrodos e uma entrada para bobulhador de gás. A célula era termostalizada mantendo a temperatura de 25 °C durante os experimentos. Todos os experimentos eletroquímicos (eletrodeposições e voltametrias) foram realizados em soluções desoxigenadas. Para isso, N₂ foi borbuhlado na solução durante por 15 minutos e sendo o fluxo de N₂ mantido no interior da célula, mas fora da solução, durante todo o decorrer do experimento.

Os eletrodos de trabalho foram placas de platina (3 mm x 3 mm) de alta pureza para a técnica de voltametria. Molibdênio (1 cm x 1 cm e 3 mm x 3 mm) de alta pureza foi utilizado para a eletrodeposição. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl com KCl saturada e todos os valores de potencial mostrados nesse trabalho são referentes a esse eletrodo. O eletrodo auxiliar foi uma placa de Pt com área geométrica muito maior do que a área do eletrodo de trabalho para garantir que o eletrodo auxiliar não limite a corrente elétrica.

2.4 - Equipamentos

Diversos equipamentos foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG) modelo Zeiss-Supra 35 VP foi utilizado para a caracterização morfológica dos filmes e para investigações da composição dos filmes foi utilizada a técnica espectroscópica de energia dispersiva de raios-X (EDX) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (FEG). A composição

estrutural e química pode ser observada por microscopia Raman e difração de raios-X. Foi utilizado o espectrofotômetro Micro Raman BX41, da marca Olympus com laser verde, e o difratômetro XRD-6000 da Shimadzu. Para as investigações das propriedades magnéticas das amostras foi utilizado um magnetômetro SQUID VSM da Quantum Design. Um microscópio óptico invertido (Opton-mod. TNM-07TPL) foi utilizado para obter imagens das superfícies dos eletrodos preparados. Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT302N da AUTOLAB, com o módulo de registro analógico (Scangen), acoplado a um microcomputador utilizando o software GPES.

2.5 - Metodologia experimental para eletrodeposição, obtenção e caracterização dos filmes

Essa seção apresenta os procedimentos de preparação dos eletrodos, a metodologia para o estudo eletroquímico dos banhos de deposição e obtenção dos filmes e os procedimentos para caracterização física e química.

2.5.1 - Preparação dos eletrodos

As superfícies utilizadas como eletrodos de trabalho foram cuidadosamente preparadas buscando uma boa aderência dos eletrodepósitos. Cada uma das placas de Pt ou Mo foram preparadas de uma maneira diferente. Essa preparação foi sempre feita imediatamente antes da utilização do eletrodo.

Os eletrodos de Pt foram utilizados como substratos para a deposição dos filmes de seleneto de bismuto e também na caracterização eletroquímica dos banhos de deposição por voltametria cíclica. As placas de Pt passaram por polimento com lixas 1200 e 2000, nessa ordem, seguido de queima em chama de maçarico, limpeza em solução sulfonítrica com aquecimento e

limpeza com acetona em ultrassom para retirada de gordura acumulada nas placas. Em seguida era efetuada uma limpeza eletroquímica em H_2SO_4 0,5 M por voltametria cíclica até verificação do perfil característico da Pt nesse meio. Essa verificação do perfil eletroquímico garante que o eletrodo esteja livre de interferentes ao perfil que se deseja estudar.

O Mo recebeu diferentes tratamentos dependendo de sua utilização. Este metal apresenta uma camada de óxido que pode influenciar no processo de eletrodeposição. Com respeito a isso, é possível encontrar várias possibilidades de tratamento na literatura utilizados para diferentes finalidades, geralmente utilizando ácidos ou hidróxidos em uma ou mais etapas^{54,55}. Foram consideradas algumas dessas opções e os resultados foram testados ao microscópio óptico para verificar se algum desses tratamentos afetava visivelmente a superfície. Assim, a placa de molibdênio foi imersa em diferentes soluções: i) H_2SO_4 0,1 M por 3 minutos em ultrassom seguido de NH_4OH 0,1 M com agitação mecânica por 3 minutos, ii) repetiu-se o tratamento anterior com o ácido na concentração 0,5 M e iii) em solução de NH_4OH 0,1 M com agitação mecânica por 3 minutos, sem a presença de ácido sulfúrico.

As imagens das superfícies de Mo após cada um dos tratamentos foram verificadas em um microscópio óptico e podem ser observadas na Figura 2.1, a seguir.

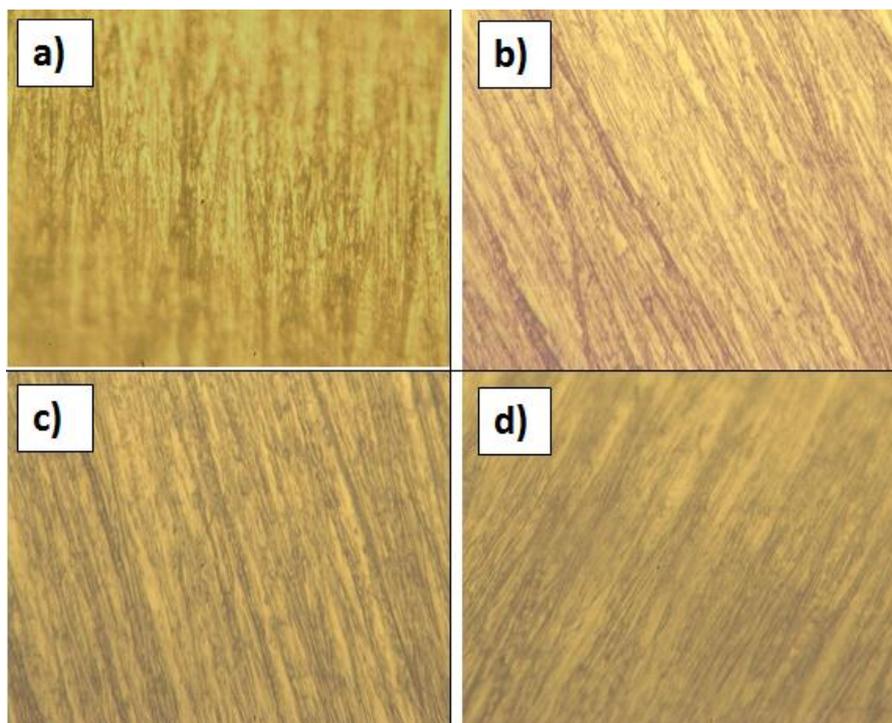


FIGURA 2.1 - Micrografias do substrato de Mo após o tratamento com a) H_2SO_4 0,1 M por 3 min em ultrassom seguido de imersão em NH_4OH 0,1 M com agitação mecânica por 3 min, b) o mesmo procedimento de (a) utilizando ácido na concentração 0,5 M, c) NH_4OH 0,1 M com agitação mecânica por 3 min, e d) amostra não tratada. Aumentos de 400 x.

Com esse teste verificou-se que nenhum dos pré-tratamentos alterou significativamente a superfície do Mo, como mostrado pela Figura 2.1, e optou-se por utilizar sempre o mesmo tratamento com NH_4OH 0,1 M, pois requer menor consumo de reagentes e apresenta maior simplicidade e rapidez entre os diferentes tratamentos testados. Assim, para o Mo realizou-se o polimento com lixas 600, 1200 e 2000, nessa ordem, limpeza com acetona em ultrassom seguida de imersão em NH_4OH 0,1 M por 3 minutos e, por fim, uma nova lavagem com acetona para retirada de excesso de NH_4OH da etapa anterior.

Para os experimentos eletroquímicos, todos os eletrodos foram isolados em um dos lados com esmalte (resina epoxi) para expor apenas uma face do metal à solução, aquela voltada para o eletrodo auxiliar. As distâncias

entre os eletrodos na célula foram mantidas aproximadamente constantes mantendo fixas as posições de cada eletrodo em todos os experimentos.

O magnetômetro apenas comporta amostras de dimensões pequenas, preferencialmente 3 x 3 mm no caso de amostras quadradas. Desta forma, para essas medidas uma placa de Mo de 3 x 3 mm, foi limpa como anteriormente descrito e em seguida fixada com cola à base de prata sobre outra placa maior, também de Mo, de 1 x 1 cm. Após a eletrodeposição utilizando essa montagem de placas de Mo, a placa menor era removida utilizando sempre ferramentas de plástico (como pinças e espátulas) para evitar contaminações com metais e era utilizada nos experimentos com o magnetômetro.

2.5.2 - Técnicas experimentais

A voltametria cíclica foi utilizada para estudo dos banhos propostos para eletrodeposição. Primeiramente foi realizada uma análise do branco do sistema dentro da faixa de potencial em que eletrólito era estável e comparou-se esse resultado com aquele obtido quando as espécies de interesse estavam presentes no banho. Antes dos experimentos, o banho recebia um fluxo de N₂ para desoxigenação por um tempo de 1 minuto por mililitro de solução. Para as análises de voltametria cíclica foram utilizados sempre eletrodos de trabalho de platina e uma velocidade de varredura de 20 mV/s. A faixa de potencial utilizada foi dependente do tipo de banho de deposição utilizado. Em alguns experimentos, a faixa de varredura foi ajustada para obtenção de maiores informações. A voltametria foi principalmente utilizada para a determinação do potencial a ser utilizado para a eletrodeposição das amostras binárias ou ternárias para posterior caracterização.

Para os banhos em meio de H₂SO₄ as voltametrias foram realizadas trabalhando com cada elemento individualmente (Bi, Se, Cu, Fe e Co), com os sistemas binários (BiSe, CuSe e CuBi) e com os sistemas ternários (BiSeCu,

BiSeFe e BiSeCo). Os íons Bi (III) e Se (IV) foram mantidos em concentração constante de 1 mM, enquanto o terceiro elemento foi avaliado em diferentes concentrações, conforme Tabela 2.1.

No caso do banho com glicerol as voltametrias cíclicas foram realizadas apenas para o íons individuais, Bi (III), Se (IV) e Fe (III) e para o sistema ternário BiSeFe.

Para a obtenção dos filmes foi utilizado o método de codeposição potencioestática. Após a escolha do potencial de deposição pelos dados de voltametria cíclica, este potencial era aplicado durante 1 hora para o crescimento do filme de interesse. Antes da eletrodeposição os banhos passavam pelo mesmo procedimento de desoxigenação com fluxo de N_2 utilizado nos estudos com voltametria. Os filmes obtidos pela codeposição foram cuidadosamente removidos da célula eletroquímica, mantidos em dessecador para secagem e, antes de seguir para outros experimentos, foram lavados com água para eliminar a presença de sais residuais do banho de deposição. A etapa de secagem foi realizada por pelo menos 2 h e no máximo 24 h. Os filmes que foram lavados sem passar pela secagem se soltaram da superfície do eletrodo com facilidade.

Algumas técnicas de caracterização foram utilizadas para obter informações sobre os filmes obtidos por cronoamperometria. A espectroscopia Raman foi utilizada no intuito de identificar nas amostras as transições características do Bi_2Se_3 . O deslocamento Raman foi verificado em uma ampla faixa (25 a 900 cm^{-1}) para averiguação e as regiões com resposta de maior intensidade tipicamente estudadas para o Bi_2Se_3 (25 a 400 cm^{-1}) foram evidenciadas nas investigações. Essa técnica foi utilizada para os filmes binários de BiSe e ternários de BiSeCu, com diferentes composições.

A composição dos filmes foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Nesse tipo de análise três diferentes pontos da amostra foram analisados e a média aritmética entre os valores foi

considerada como resultado. Regiões discrepantes ocasionalmente encontradas nas bordas do substrato foram desconsideradas.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a caracterização morfológica. Entre as informações obtidas pela técnica estão a uniformidade da disposição do filme sobre o substrato e os detalhes da morfologia do filme, incluindo a forma de aglomeração das estruturas e as características mais detalhadas das estruturas.

Para a verificação de compostos presentes nas amostras, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Pela aplicação dessa técnica, procurou-se identificar quais espécies foram formadas sobre o substrato no processo de eletrodeposição. Essa técnica foi utilizada para os filmes binários de BiSe e ternários de BiSeCu, com diferentes composições.

Para identificar características de isolantes topológicos nas amostras, foram realizadas algumas investigações nas propriedades magnéticas das mesmas. Para tanto, foi utilizado um magnetômetro SQUID VSM. O magnetômetro faz a medida do momento magnético da amostra, proveniente da aplicação de um campo magnético externo. Os resultados são apresentados com os valores de magnetização, que é obtida pela normalização do momento magnético obtido experimentalmente. A magnetização pode ser obtida com normalização pela massa ou volume, mas devido as dificuldades experimentais para determinar essas grandezas para as amostras obtidas neste trabalho, foi feita a normalização pela área como uma aproximação para o volume da amostra, considerando que a espessura da mesma é desprezível. A magnetização, M , foi analisada contra o campo aplicado, H , gerando perfis $M(H)$ e também contra a temperatura, T , gerando perfis $M(T)$. Diversas investigações foram realizadas com varredura de campo de - 70000 a 70000 Oe e temperaturas de 300 a 1,8 K, com valores próximos aos limites do equipamento tanto para o campo quanto para a temperatura. O objetivo principal dessas análises foi identificar alguma transição indicando supercondutividade. Os experimentos envolvendo o

magnetômetro SQUID foram feitos em colaboração com o grupo de supercondutividade e magnetismo (GSM) da UFSCar.

O magnetômetro SQUID, utilizado em algumas investigações com as amostras, possui alta sensibilidade a contaminantes. Por esse motivo, cuidados especiais foram necessários em todo o manuseio e preparo das amostras. Para evitar contaminações, todo o trabalho foi realizado evitando o uso de ferramentas de metal. Foram utilizadas pinças e espátulas de plástico. Uma tesoura de metal foi limpa com água e acetona para ser utilizada apenas para cortar placas para o preparo do substrato.

2.6 - Tratamento dos resíduos

Durante o trabalho utilizou-se sempre a menor quantidade possível de material, priorizando a economia de reagentes e a minimização do impacto ambiental. O material gerado para descarte foi encaminhado para a Unidade de Gestão de Resíduos (UGR) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) ou recebeu tratamento adequado para reutilização ou descarte no próprio laboratório. Foram gerados resíduos sólidos e líquidos cujos tratamentos são descritos separadamente, a seguir.

As amostras sólidas exauridas foram descartadas respeitando a política do laboratório de envio à UGR. Para experimentos realizados utilizando os substratos de molibdênio ou platina, as placas foram limpas e recuperadas. O resíduo da limpeza dessas placas foi adicionado ao descarte líquido correspondente.

Procurou-se separar os resíduos líquidos sempre que possível, evitando misturas para facilitar no tratamento dos mesmos. O volume desses resíduos não foi controlado com exatidão, mas estima-se que cada tipo de resíduo gerado teve volume inferior a 2 L; o volume total de resíduos líquidos gerado em todo o trabalho não superou 5 L. Para gerar esse volume total de

resíduos, os experimentos que utilizaram banhos ou soluções foram planejados sempre utilizando volumes de 20 ou 15 mL. As soluções ácidas (HNO_3 e H_2SO_4), foram neutralizadas com cal e descartadas. A acetona utilizada para limpeza foi recuperada por destilação e disponibilizada para reutilização. Os líquidos contaminados com sais foram separados e encaminhados para tratamento pela equipe responsável do laboratório. Esses descartes líquidos frequentemente continham precipitados ou resíduos das próprias amostras descartadas. A Tabela 2.2, a seguir, mostra todos os tipos de resíduo produzidos cujo tratamento foi encaminhado para a equipe responsável.

TABELA 2.2 - Composição dos resíduos produzidos durante o trabalho experimental. Os resíduos marcados com asterisco foram produzidos em quantidade significativamente maior em relação aos demais.

ID	Tipo	Conteúdo
1*	Líquido	H_2SO_4 , Bi, Se, Cu
2		H_2SO_4 , Bi, Se, Co
3		H_2SO_4 , Bi, Se, Fe
4*		Citrato de sódio, glicerol, Bi, Se, Fe
5		Acetona (lavagem)
6		H_2SO_4 , HNO_3
7	sólido	Bi, Se, Cu

Capítulo 3 - Resultados e Discussões

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos no trabalho pela aplicação dos procedimentos descritos no Capítulo 2. Após as considerações iniciais da seção 3.1, a seção 3.2 apresenta um estudo eletroquímico para os principais banhos de eletrodeposição utilizados e as caracterizações de amostras obtidas com esses banhos. A seção 3.3 apresenta uma caracterização mais detalhada de alguns filmes de Bi e Se dopados com cobre. Alguns filmes dopados com Fe são apresentados na seção 3.4 tanto nos aspectos da síntese quanto da caracterização. Por fim, são apresentadas considerações finais com uma visão geral dos resultados na seção 3.5.

3.1 - Considerações iniciais

Diante da intensa investigação de vários aspectos dos isolantes topológicos em que a comunidade acadêmica se encontra, discutidos no Capítulo 1, o presente trabalho volta-se para o composto Bi_2Se_3 e sua síntese eletroquímica. Os procedimentos gerais adotados no trabalho e o desenvolvimento do mesmo nos aspectos da síntese e da caracterização dos materiais é descrito nessa seção inicial.

Os primeiros esforços buscaram obter filmes contendo Se e Bi em uma proporção adequada para a estequiometria do Bi_2Se_3 . A partir disso, foi realizada inclusão de outros elementos no banho eletroquímico, trabalhando sempre com sistemas ternários (contendo três elementos) e fazendo comparações com o sistema binário contendo Bi e Se. Esse estudo foi dividido em duas abordagens: a síntese e a caracterização. A síntese incluiu a compreensão do sistema eletroquímico, a escolha de condições e a efetivação da síntese com a obtenção das amostras. A caracterização envolveu a extração de

características das amostras obtidas na etapa de síntese que possibilitaram relacioná-las com os compostos de interesse, em comparação com a literatura.

Para uma visão geral do sistema e determinação das condições de síntese, o estudo eletroquímico foi realizado utilizando a técnica de voltametria cíclica. O estudo se iniciou com os banhos contendo cada elemento isolado, seguindo para os sistemas binários e, depois, o sistema ternário. O estudo eletroquímico é uma das partes mais importantes do trabalho, pois através dele foram extraídas informações necessárias para a compreensão do sistema eletroquímico, possibilitando a tomada de decisões sobre a síntese, principalmente sobre a concentração das espécies e o potencial aplicado. O estudo eletroquímico finaliza com a apresentação das propostas de síntese.

Após o estudo eletroquímico e a determinação das condições para a eletrodeposição, os filmes foram produzidos e caracterizados em diferentes aspectos. Foram obtidas amostras em diferentes condições de síntese que foram caracterizadas em suas composições e morfologias. Algumas dessas amostras foram selecionadas e exploradas por outras técnicas como espectroscopia Raman e difração de raios-X, para verificação da presença da espécie de interesse, Bi_2Se_3 . Após tal verificação, essas amostras foram investigadas em um magnetômetro procurando analisar suas características magnéticas.

3.2 - Estudo eletroquímico em meio ácido para os sistemas puros e as misturas

Os primeiros estudos foram realizados em banhos contendo como eletrólito o H_2SO_4 0,5 M. Quando preparados com os íons de interesse, os banhos apresentavam pH de aproximadamente 1,5. Foi utilizada a concentração de 1 mM dos íons nos primeiros estudos e, quando mudanças foram necessárias, essa concentração foi sempre tomada como referência. Essas condições foram

escolhidas com base em experiências anteriores do próprio grupo de pesquisa em sistemas distintos, como para a obtenção de filmes contendo Se, Zn e Te⁵⁶.

Antes de observar os perfis de cada sistema que contém os elementos de interesse, é importante conhecer o perfil do sistema na ausência de qualquer espécie que compõe o filme estudado. Esse sistema, contendo apenas o eletrólito sem os sais dissolvidos, é considerado o branco para comparações. A Figura 3.1, a seguir, mostra a voltametria da platina policristalina em H₂SO₄ 0,5 M, considerada como o branco das análises de voltametria.

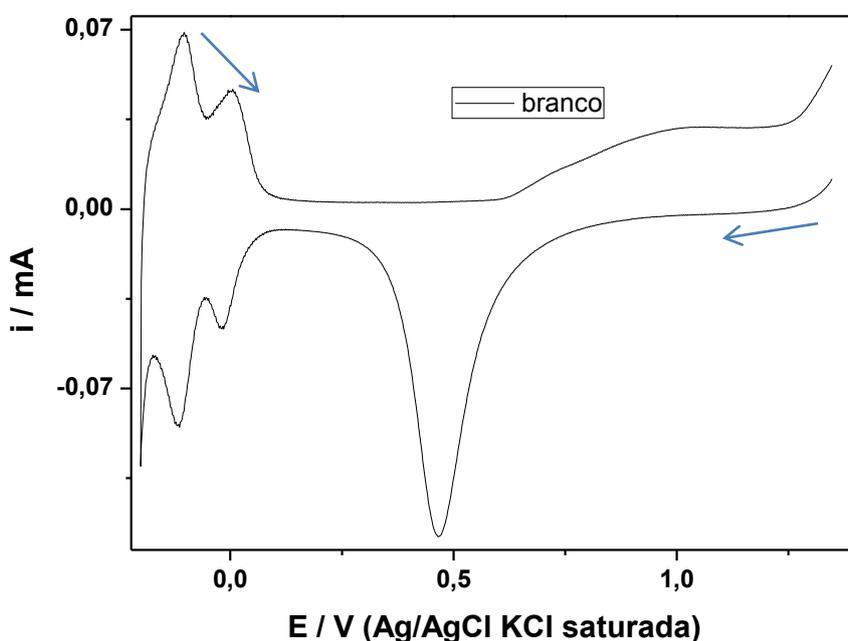


FIGURA 3.1 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H₂SO₄ 0,5 M obtida a 20 mV/s, a partir do sentido catódico.

O perfil mostrado na Figura 3.1 é ilustrativo dos principais processos que ocorrem no eletrodo de trabalho. Os detalhes desse perfil variam dependendo de vários fatores como a velocidade de varredura, concentração de ácido e o tratamento que a platina recebe antes da medida. No sentido catódico, observa-se primeiro o pico de redução do óxido de platina. Em contraste, na varredura anódica observa-se a oxidação da Pt com a formação desse óxido.

Em uma pequena faixa da varredura, aproximadamente entre 0,2 e 0,3 V, a platina comporta-se como idealmente polarizada, com corrente puramente capacitiva; a faixa é mais ampla na varredura anódica até o ponto em que se inicia o processo de oxidação. Também são observados picos menores próximos do potencial de inversão do ciclo. Esses picos são relacionados com a adsorção (sentido catódico) e dessorção (sentido anódico) de hidrogênio. Ocorrem dois pares de picos de dessorção e adsorção, pois esses processos ocorrem com diferentes energias (adsorção forte ou fraca)⁵⁷.

Os sistemas unários, contendo apenas um dos elementos de interesse, foram estudados primeiramente no eletrólito de ácido sulfúrico. A Figura 3.2, a seguir mostra um estudo para o sistema contendo apenas $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM em H_2SO_4 0,5 M.

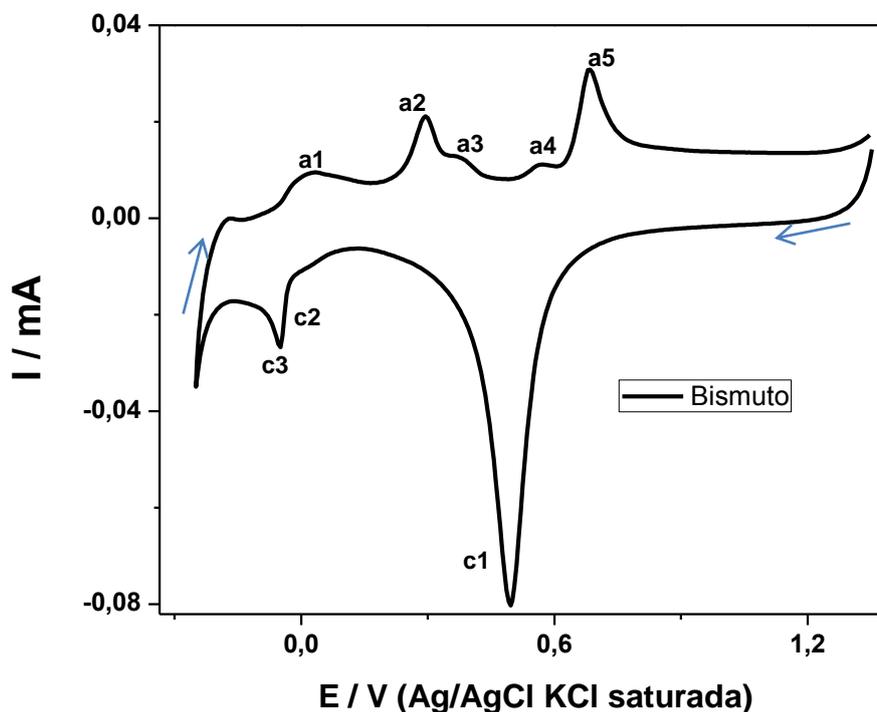


FIGURA 3.2 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM e H_2SO_4 0,5 M a 20 mV/s a partir do sentido catódico.

O voltamograma mostrado na Figura 3.2 apresenta dois picos na varredura catódica, c1 e c3, e um pequeno ombro, c2. Na varredura anódica três picos principais podem ser identificados (a1, a2, a5) e dois menores (a3 e a4). Na parte catódica ocorre a formação do depósito a partir do Bi^{3+} ou de outras espécies como $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Bi}_6(\text{OH})^{6+}$ que podem estar presentes em meio ácido em pequenas quantidades⁵⁸. O primeiro o pico c1, em aproximadamente 0,5 V, refere-se à redução do PtO e o pico catódico c3 representa a deposição massiva do Bi sobre a Pt. O pequeno ombro c2 pode ser atribuído à deposição em subtensão do Bi^{3+} sobre a platina policristalina. Sabe-se também que podem ocorrer processos catódicos e de adsorção relacionados ao Bi junto ao pico c1 em que ocorre a redução do PtO. De fato, pode ocorrer adsorção de espécies de bismuto apenas com o contato da platina com a solução, sem aplicação de qualquer diferença de potencial⁵⁹.

No sentido anódico de varredura aparecem vários picos de corrente relacionados com a dissolução do depósito formado durante a varredura catódica. O aparecimento de vários picos anódicos reflete a diversidade de interações e espécies contendo bismuto possíveis. A dissolução pode ocorrer em várias etapas, com processos redox em solução ou de superfície. De acordo com a literatura⁵⁹, esse perfil ocorre em algumas condições particulares, principalmente em certas concentrações de Bi^{3+} . Segundo os autores⁵⁹, pelo menos quatro picos podem aparecer na varredura anódica. Comparativamente, o picos a1, a2, a3, a4 e a5 apresentam comportamento similar e ao que está reportado na literatura e podem ser associados à dissolução de espécies contendo bismuto formadas e adsorvidas durante a deposição em subtensão. Os mesmos autores citam ainda o aparecimento de um pico, para uma menor velocidade de varredura, 2 mV/s, em potenciais próximos ao verificado na Figura 3.1 para o pico a1. O pico verificado pelos autores a 2 mV/s era bastante acentuado e foi associado com a oxidação do depósito massivo de Bi^{59} .

Nas mesmas condições, foi obtida a voltametria cíclica para o sistema contendo apenas o selênio. A Figura 3.3, a seguir mostra o perfil obtido para o caso de uma solução 1 mM SeO_4 e H_2SO_4 0,5 M.

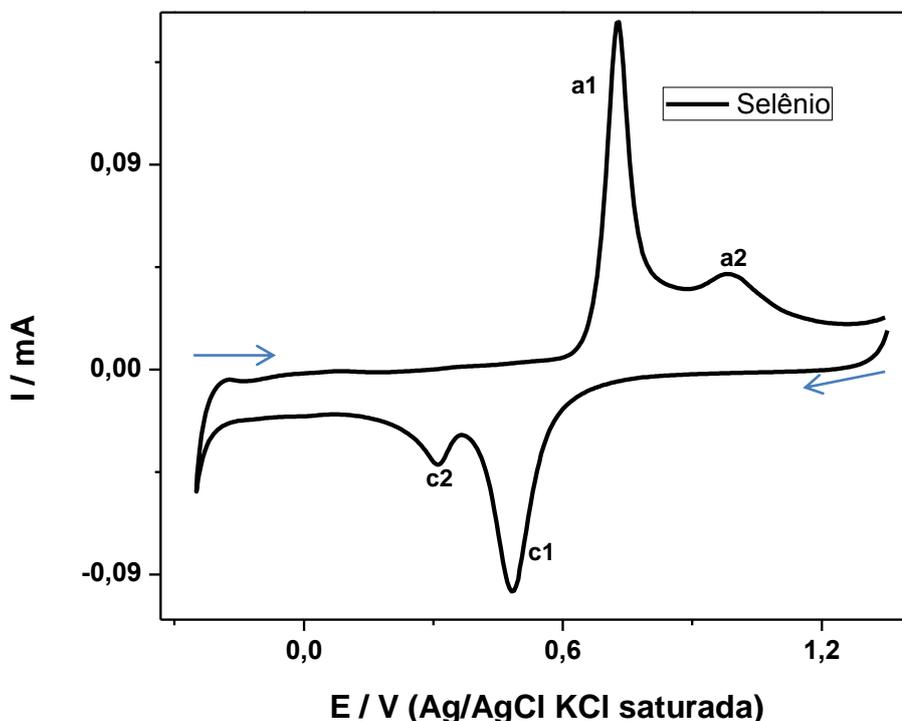
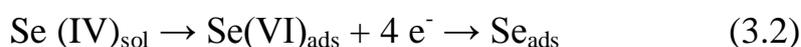


FIGURA 3.3 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de SeO_2 1 mM e H_2SO_4 0,5 M a 20 mV/s a partir do sentido catódico.

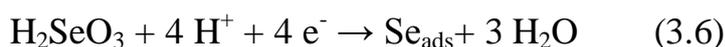
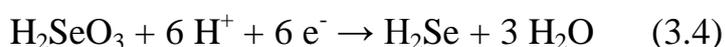
No caso do perfil para o selênio, mostrado na Figura 3.3, são observados dois picos catódicos, c1 e c2, e dois picos anódicos, a1 e a2. Durante a varredura catódica o pico c1 ocorre devido a redução do PtO conjuntamente com a deposição do selênio em regime de subtensão (DRS). Santos e Machado reportaram um detalhamento desse fenômeno em meio de ácido perclórico⁶⁰. O pico c2 em 0,31 V refere-se a deposição massiva do Se. O pico anódico a1, em 0,72 V, ocorre pela dissolução do depósito massivo formado e o pico a2 devido à dissolução do Se depositado em DRS. Apesar da aparência simples do perfil voltamétrico, o selênio em solução pode formar diversas espécies. As reações a

seguir ilustram algumas possibilidades, conforme mecanismos relatados na literatura⁶¹:



De acordo com as equações químicas acima, em 3.1 o Se (IV) em solução recebe quatro elétrons para reduzir diretamente formando o Se reduzido e adsorvido. Em 3.2 o Se (IV) em solução passa a ser adsorvido para depois reduzir, o processo está representado em apenas uma linha, mas envolve mais de uma etapa. Essas equações representam a redução que ocorre nos picos c1, iniciando em subtensão, e continua em c2, massivamente, conforme os picos da Figura 3.3. A partir da situação em que o selênio está reduzido e adsorvido, na forma Se_{ads} , uma próxima redução é possível e, de acordo com 3.3, envolve dois elétrons e resulta na formação de Se^{2-} . Essa equação 3.3 mostra a formação do Se^{2-} que se dá em potenciais mais negativos que o potencial para o pico c2 da Figura 3.3.

Com o detalhamento das espécies presentes em meio ácido, tem-se as reações a seguir, também discutidas na literatura⁶²:



Na reação 3.4 a espécie H_2Se , solúvel, pode ser formada em meio ácido. As reações 3.5 e 3.6 mostram a formação do Se reduzido e adsorvido. Em 3.6 a espécie H_2SeO_3 , presente em meio ácido, reage para formar o Se_{ads} . Em 3.5, o H_2Se reage para formar o Se reduzido e adsorvido. Tais reações indicam que é possível a formação de uma espécie com o Se^{2-} (H_2Se) que é solúvel. A

possibilidade de formação dessa espécie gera um balanço entre a formação do depósito de Se e a dissolução do mesmo através da redução que leva à formação de Se^{2-} . Esse balanço depende principalmente do potencial e do pH, pois a espécie contendo Se^{2-} precisa de meio ácido para se formar e potenciais mais negativos favorecem a redução.

Com os perfis mostrados até o momento, tem-se o estudo dos dois principais elementos componentes da espécie de interesse, o Bi_2Se_3 . A seguir serão apresentados os perfis dos demais elementos que foram utilizados como dopantes (Cu, Fe e Co). A Figura 3.4 mostra o perfil voltamétrico obtido para o banho contendo apenas cobre nas mesmas condições definidas para o estudo eletroquímico, CuSO_4 1 mM em solução de H_2SO_4 0,5 M.

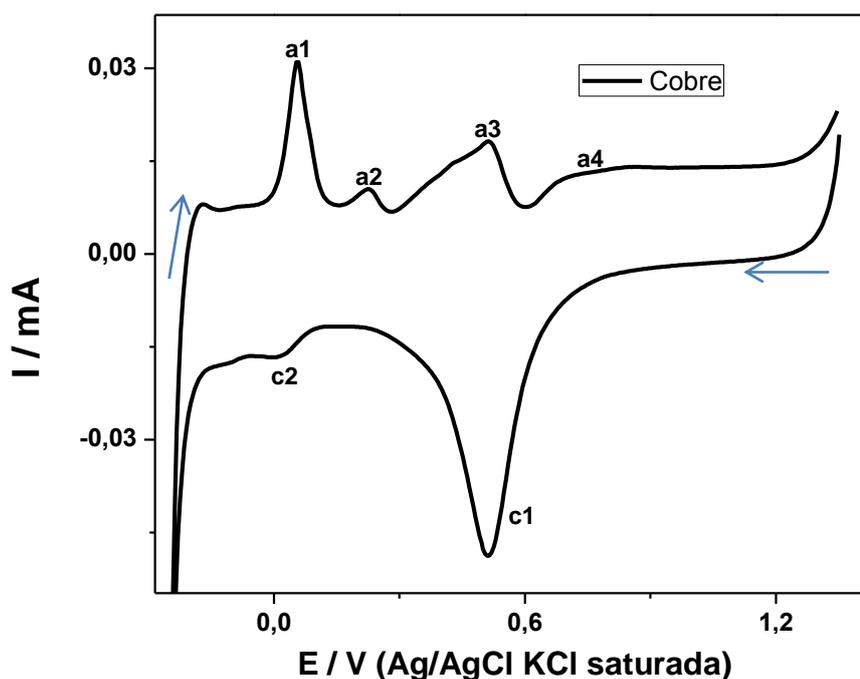


FIGURA 3.4 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de CuSO_4 1 mM e H_2SO_4 0,5 M a 20 mV/s a partir do sentido catódico.

O cobre deposita sobre a platina de duas maneiras diferentes: em subtensão e massivamente. O perfil voltamétrico de uma solução de Cu(II) em meio ácido, como mostrado na Figura 3.4, mostra os picos de formação e

redução do PtO (a4 e c1), em 0,9 e 0,5 V, respectivamente, já comentados anteriormente. Próximo a 0,1 V ocorre a deposição em regime de subtensão do cobre e em potenciais mais negativos a deposição massiva. Na varredura anódica, o primeiro pico a1 ocorre devido a dissolução do Cu depositado massivamente e os picos a2 e a3 são característicos da dissolução do filme formado em regime de subtensão^{63,64}.

Um estudo para os casos de deposição do Fe e do Co puros foi realizado em condições similares às apresentadas para as outras espécies. Os resultados são mostrados em conjunto, na Figura 3.5, a seguir.

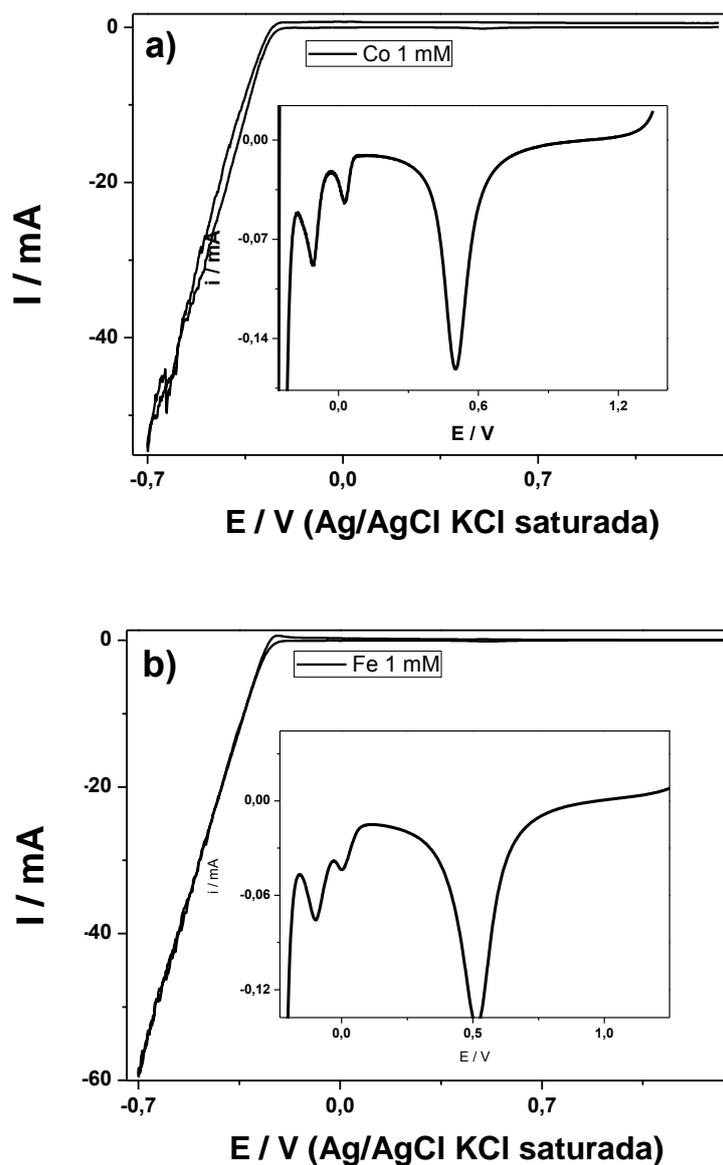


FIGURA 3.5 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H₂SO₄ 0,5 M e a) Co(NO₃)₂ 1 mM e b) Fe(NO₃)₃ 1 mM. A inserção é uma ampliação da varredura catódica.

Como pode ser observado na Figura 3.5 as duas espécies apresentam algumas características em comum. Para estes dois metais não foram observados picos característicos bem definidos de deposição ou dissolução nos voltamogramas. Nos casos do cobalto e ferro os perfis foram obtidos levando o sistema a um potencial de inversão catódico mais negativo, - 0,7 V, pois sabe-se que a deposição destas espécies só ocorre em potenciais menores que - 0,6 V.

Com essa inversão em potenciais mais negativos a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) ocorre de modo bastante significativo. Isso aumenta muito a corrente catódica e não permite a observação dos picos de redução dos metais que têm correntes muito menores e ocorrem na mesma região de potencial que a RDH. Quando se amplia a escala de corrente limitando a faixa de potencial catódico em - 0,2 V se observa os picos característicos de redução do PtO e adsorção do hidrogênio.

A eletrodeposição de alguns metais como o ferro e o cobalto pode ser difícil em meio de H₂SO₄, utilizado neste estudo, mas banhos diferentes podem ser usados para facilitar a deposição desses elementos. Para eletrodepositar cobalto, por exemplo, a literatura dispõe de vários exemplos utilizando banhos para sintetizar filmes para diferentes finalidades. Soluções aquosas de cloreto ou sulfato de cobalto são utilizadas em pH controlado, normalmente 4, para obter filmes de Co puro^{65,66}. Outros estudos também apresentam a eletrodeposição do cobalto em meio amoniacal levemente acidificado^{67,68}.

Apesar de todos os fatores discutidos para os elementos isolados, a determinação das características de um banho para deposição de uma espécie ternária está relacionada também com a interação entre elementos quando estão em conjunto no banho. O comportamento de um elemento durante a eletrodeposição pode ser modificado pela presença de um outro elemento. Por esse motivo, considerando o banho com Bi, Se e X (X = Cu, Co ou Fe), foram também estudados os sistemas binários e depois o sistema ternário. Antes de apresentar os resultados, é importante ressaltar que as observações feitas com base nesses perfis são gerais e não devem ser entendidas como definitivas, para confirmar as hipóteses seria necessário um estudo mais aprofundado e voltado para os mecanismos no eletrodo, que está fora do escopo desse projeto. Apesar dessas limitações as suposições foram fundamentadas em fenômenos físico-químicos e também em comprovações e mecanismos similares da literatura e,

portanto, possibilitaram uma boa compreensão do comportamento do sistema em questão, fator importante na tomada de decisões para a síntese dos filmes.

O sistema ternário de Bi, Se e Cu foi considerado o mais importante para o trabalho por sua notoriedade na literatura de isolantes topológicos, como mostrado no Capítulo 1. Considerando esse interesse no composto com cobre e também a dificuldade de visualização de perfis bem definidos nos casos do cobalto e do ferro (discutida junto à Figura 3.5 mostrada anteriormente), estudos das espécies tomadas dois a dois foram realizados para todas as permutações entre Bi, Se e Cu e os resultados são apresentados e discutidos a seguir. Para tais estudos foram utilizadas condições similares às aquelas discutidas para os sistemas unários: banho com H_2SO_4 0,5 M e concentração de 1 mM para as espécies de interesse. A proporção de 1:1 foi mantida para a concentração entre os íons, obtendo banhos com pH final de aproximadamente 1,5.

Respeitando as condições experimentais consideradas para o estudo eletroquímico, foi obtido o perfil voltamétrico para o sistema contendo Bi e Se. A Figura 3.6, a seguir, mostra o resultado desse estudo; as curvas obtidas nos estudos dos casos do Bi e do Se isolados são incluídas na Figura 3.6 para auxiliar na comparação.

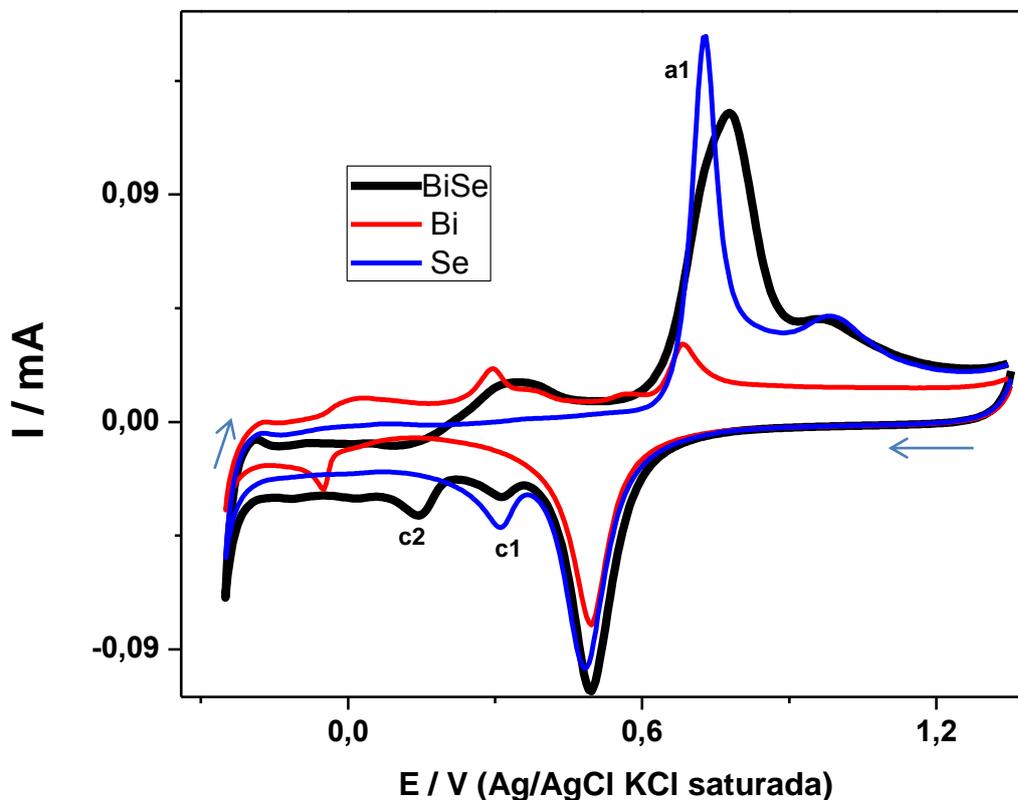


FIGURA 3.6 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM, SeO_2 1 mM e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1), $v = 20$ mV/s.

Como pode-se observar na Figura 3.6 há pequenas mudanças, tanto na intensidade como nos potenciais de pico para o voltamograma da mistura em relação aos perfis dos elementos isolados (sendo as mudanças mais características identificadas na figura), o que geralmente é característico de sistemas em que ocorre interação entre duas espécies para formar uma nova espécie binária por redução. O pico c1, característico da deposição do Se, tem sua intensidade diminuída na presença do Bi, indicando que uma menor quantidade de Se foi depositada neste caso. Este fato pode ser confirmado pela diminuição no pico a1 de dissolução do Se puro. O pico de dissolução do Se depositado em regime de subtensão não se altera entre as duas curvas.

Observando ainda a Figura 3.6, comparando agora a curva do Bi puro com a curva correspondente à mistura, observa-se que os picos característicos do Bi não são mais distinguíveis, o que pode indicar que não houve formação desta fase pura para o sistema binário. Um pico c2 (em aproximadamente 0,14 V) não observado nas curvas das espécies puras e o deslocamento do pico a1, podem estar relacionados a formação de uma espécie binária de Bi e Se. O estudo para o sistema binário contendo Se e Cu apresentou um resultado similar ao resultado obtido para o sistema contendo Bi e Se. A Figura 3.7, a seguir, mostra os perfis eletroquímicos para os casos do Se e do Cu em comparação com o caso do sistema binário contendo os mesmos elementos.

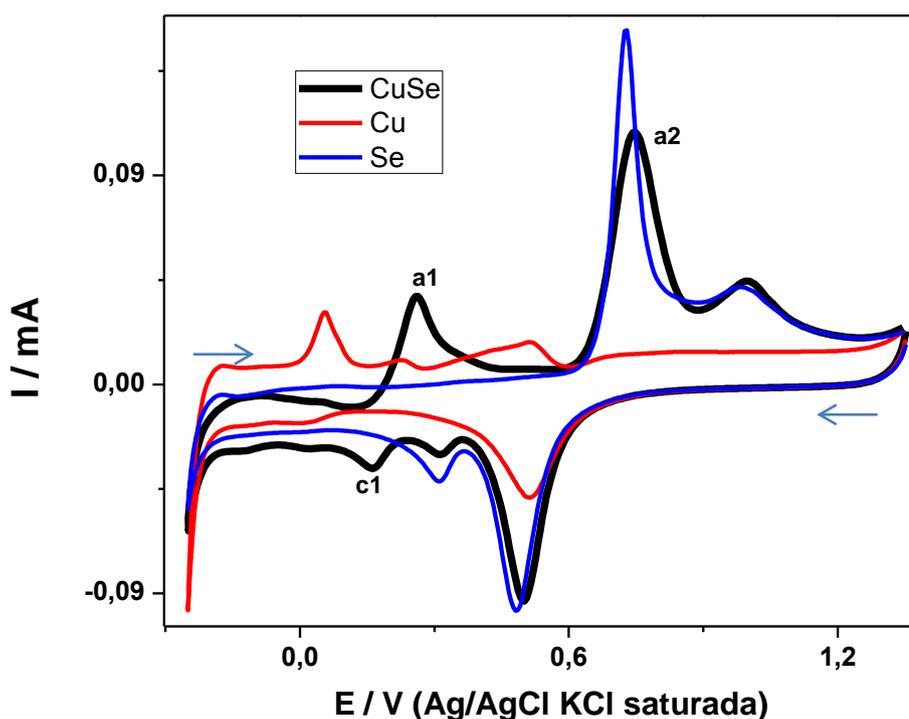


FIGURA 3.7 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e CuSO_4 1 mM, SeO_2 1 mM e $\text{CuSO}_4 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1), $v = 20$ mV/s.

Observando a Figura 3.7 com uma interpretação análoga ao que foi discutido para o sistema de Bi e Se, os picos c1, a1 e a2 podem ser relacionados

com a formação de uma espécie binária de Cu e Se. O pico c1 está localizado em uma região de potencial intermediária aos processos catódicos conhecidos para o Cu e Se isolados. O pico a1 suporta a idéia da formação de uma espécie diferente daquelas formadas nos sistemas unários, pois esse pico de dissolução (em aproximadamente 0,26 V) aparece apenas quando os dois elementos estão presentes em solução. De maneira similar, o pico a2 apresenta-se de uma forma observada apenas no sistema binário.

Os casos apresentados até o momento indicam que as espécies interagem e possibilitam a formação de espécies mais complexas do que aquelas formadas nos casos dos elementos isolados. Até o momento, foram discutidas as interações observadas experimentalmente entre o Bi e o Se e entre o Se e o Cu. A seguir, a Figura 3.8 mostra os resultados experimentais para o estudo eletroquímico das interações entre o Bi e o Cu em comparação com os casos desses metais isolados.

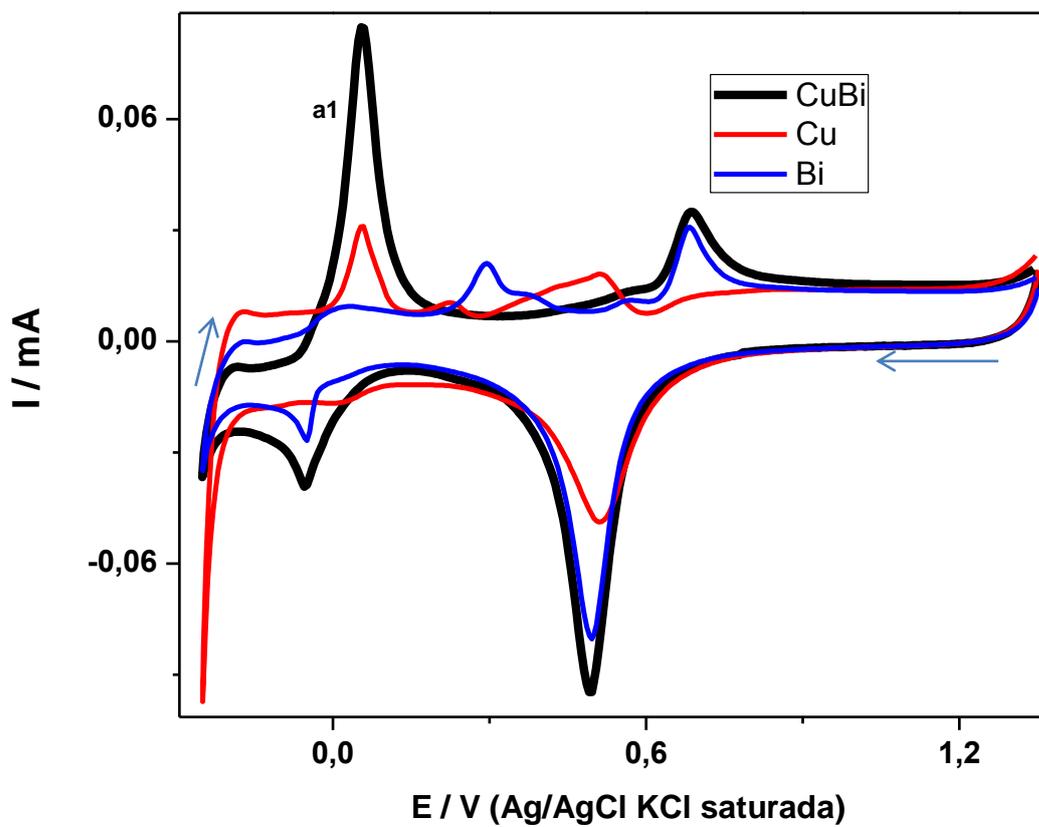


FIGURA 3.8 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e CuSO_4 1 mM, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{CuSO}_4$ 1 mM (1:1), $v = 20$ mV/s.

Na Figura 3.8, a diferença mais significativa entre os perfis está relacionada aos picos de dissolução do Cu depositado em subtensão e do Bi, que não são mais observados no sistema binário. Também se observa que ocorre um aumento significativo no pico de dissolução do Cu massivo, a1, e que não que houve o aparecimento de picos diferentes dos presentes para os metais puros. Este resultado pode indicar que neste caso houve a deposição preferencial do Cu e o sistema binário pode não ter se formado.

O sistema ternário de Bi, Se e Cu também foi estudado e é apresentado na Figura 3.9, juntamente com os resultados de cada sistema binário já discutidos.

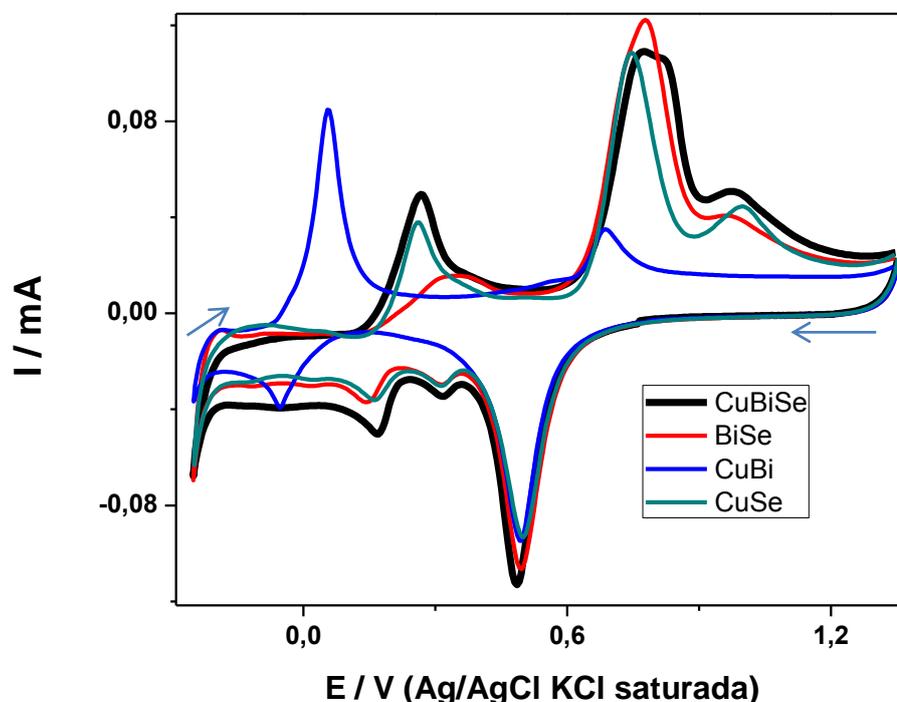


FIGURA 3.9 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{CuSO}_4$ 1 mM (1:1), $\text{CuSO}_4 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{CuSO}_4$ e SeO_2 1 mM (1:1:1), $v = 20$ mV/s.

Na Figura 3.9, para a curva em preto referente ao sistema ternário, observa-se que os picos são muito similares aos presentes no sistema CuSe e que também possuem alguma semelhança com o sistema BiSe; mas o sistema ternário não apresenta os picos referentes ao sistema CuBi. Um comportamento eletroquímico similar já foi verificado por Li et al. em outro estudo eletroquímico para determinação de condições de síntese do mesmo composto utilizando um banho diferente⁶⁹.

De acordo com a literatura, supercondutividade foi verificada para o Bi_2Se_3 contendo pequenas quantidades de Cu⁷⁰. Também é explorado, na literatura, o efeito de pequenas quantidades de Fe⁷¹ e Co⁷² no Bi_2Se_3 .

Observando essas informações, decidiu-se fazer um estudo eletroquímico complementar com a intenção de verificar a influência da adição de pequenas quantidades desses elementos ao sistema binário de Bi e Se. Desse modo, verificou-se a atuação das espécies (Cu, Co ou Fe) como dopantes e verificou-se o que ocorria no perfil eletroquímico do sistema binário de Bi e Se com adições de pequenas quantidades destes elementos.

3.2.1 - Estudo eletroquímico do efeito da concentração dos dopantes (Fe, Co e Cu) na deposição do Bi_xSe_y .

Nessa etapa do estudo foi preparado um banho em H_2SO_4 0,5 M contendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e SeO_2 1 mM (1:1) e a esse banho foram adicionados alíquotas controladas de um estoque, preparado utilizando o mesmo eletrólito, contendo o íon metálico dopante em estudo. Após a adição de cada alíquota foi obtido o perfil de voltametria cíclica. Nessa seção, cada perfil voltamétrico é identificado apenas pela concentração de dopante presente na etapa, considerando que a concentração de Bi (III) e de Se (IV) foi sempre mantida constante, do mesmo modo que foi apresentado no Capítulo 2, Tabela 2.1.

Para cada dopante foi realizado um experimento diferente. Primeiramente esse experimento foi realizado na faixa de potenciais usual de trabalho para o H_2SO_4 , os resultados desses experimentos são apresentados em conjunto na Figura 3.10, a seguir.

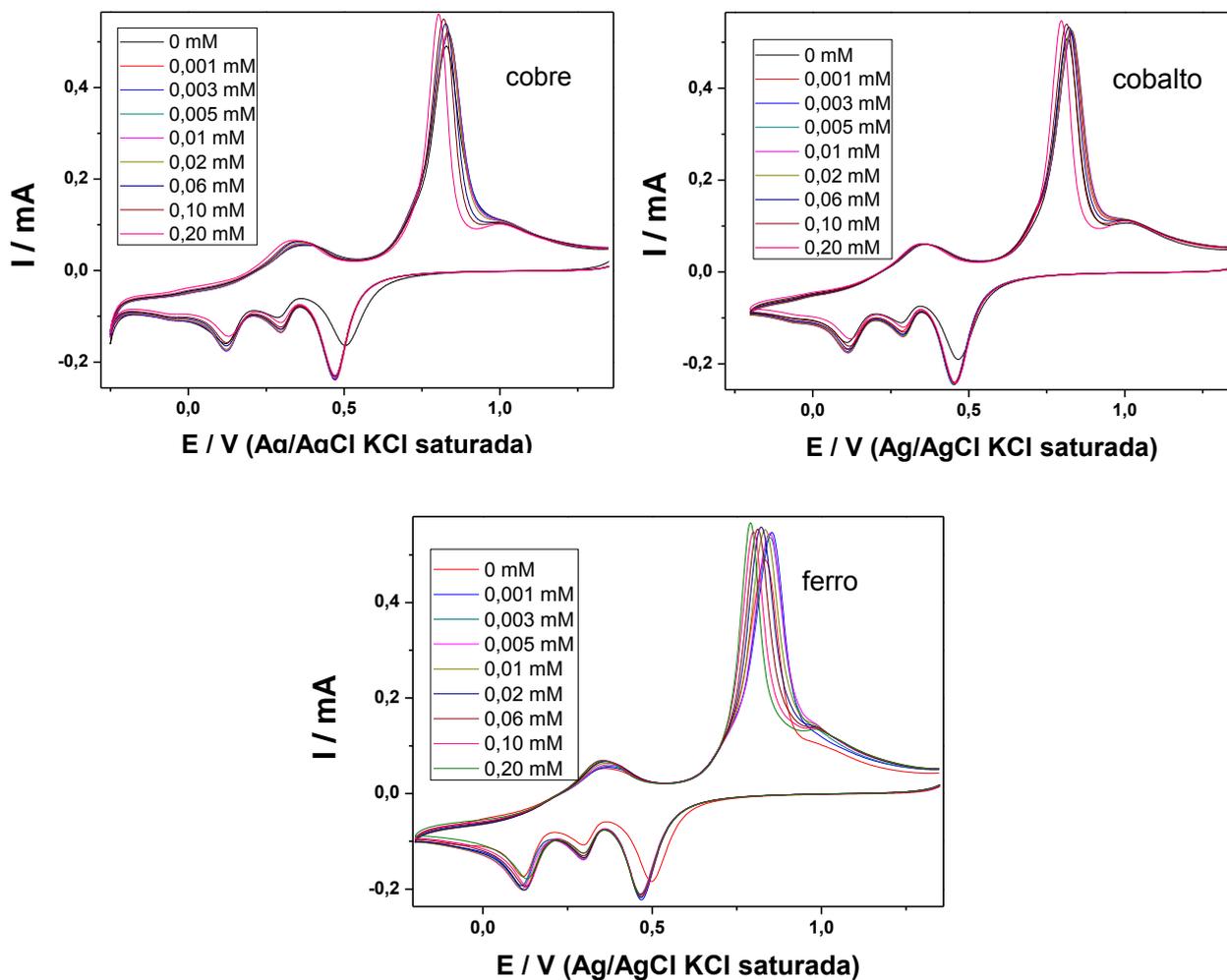


FIGURA 3.10 - Voltmetria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1) + dopante. Para cada curva há uma concentração diferente de dopante durante o ciclo indicada na legenda, $v = 20$ mV/s entre 1,35 e - 0,25 V.

Os experimentos de adição de dopante mostrados na Figura 3.10 mostraram que o perfil voltamétrico praticamente não se alterou com a variação da concentração dos íons metálicos usados como dopantes. Para as condições do experimento, este comportamento pode indicar que não houve redução envolvendo o íon usado para dopagem ou que a sua concentração foi muito baixa para ser detectada alguma variação no perfil voltamétrico.

Considerando principalmente o caso dos dopantes Co e Fe, foram realizados novos experimentos de adição de estoque, similares aos experimentos mostrados na Figura 3.10, mas levando o sistema a potencial mais negativo de -0,65 V. Para esses novos estudos, foram escolhidas apenas as quantidades de dopante nas concentrações de 0,002; 0,02 e 0,2 mM, os resultados são apresentados na Figura 3.11, a seguir.

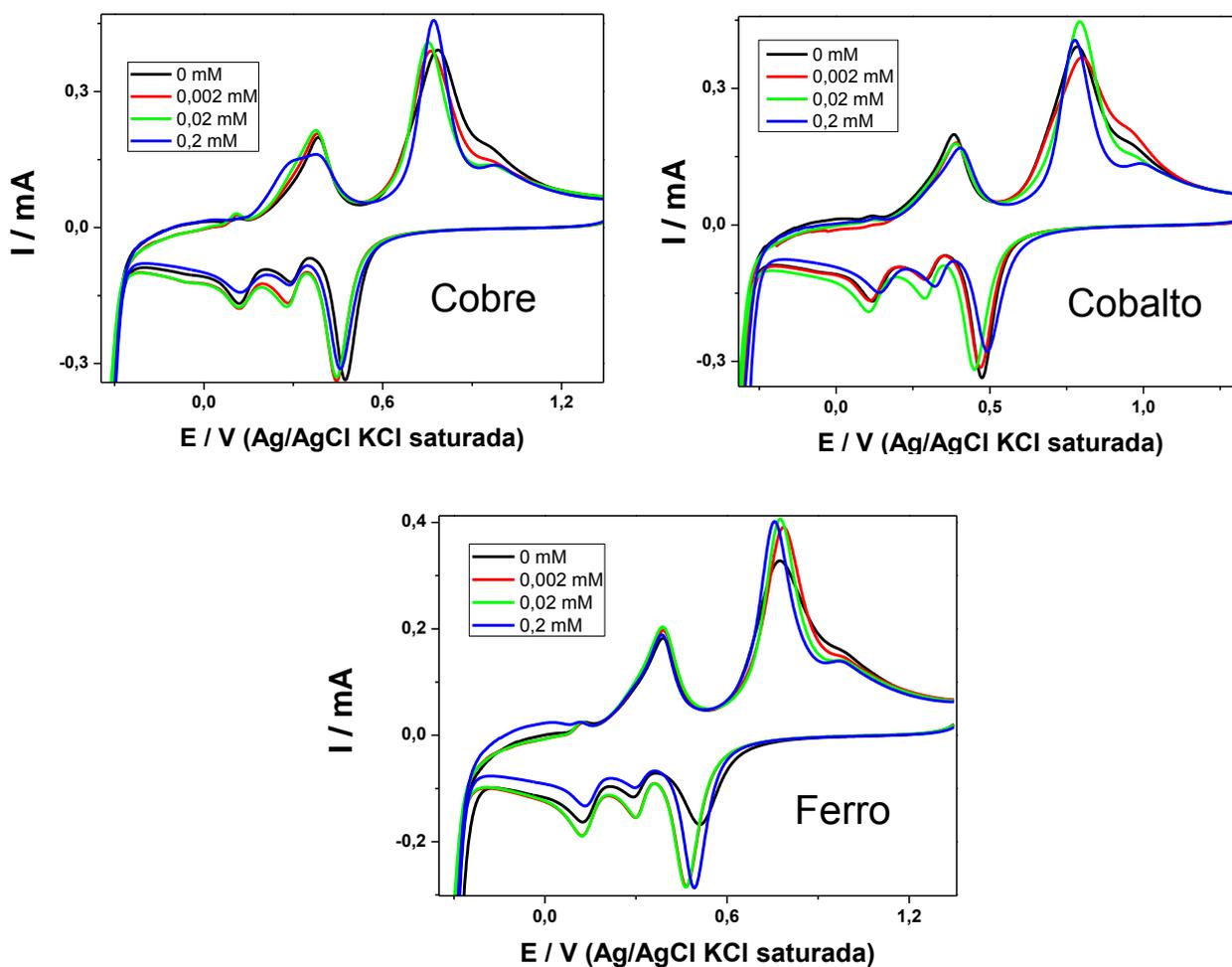


FIGURA 3.11 - Voltametria cíclica para Pt policristalina em meio de H_2SO_4 0,5 M e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SeO}_2$ 1 mM (1:1) + dopante. Para cada curva há uma concentração diferente de dopante durante o ciclo indicada na legenda, $v = 20$ mV/s entre 1,35 e -0,65 V.

No experimento mostrado na Figura 3.11 observa-se que, apesar da modificação da faixa de potenciais, o resultado obtido é similar ao que foi mostrado anteriormente na Figura 3.10. As adições de dopante nas condições estudadas não exercem inibição nem favorecimento significativo de processos. Entre os dopantes estudados, espera-se que o Cu seja aquele que deposita com mais facilidade de acordo com o que foi exposto sobre os perfis dos sistemas unários. De fato, quando o Cu (II) está na concentração 0,2 mM, o formato dos picos no perfil voltamétrico começa a se alterar mais significativamente em relação aos outros casos.

Nota-se, ainda, que os perfis da Figura 3.11 são diferentes em seu formato daqueles da Figura 3.10, apesar de se tratar do mesmo sistema. Isso ocorre devido a influência da reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre expressivamente em - 0,65 V em meio de H₂SO₄ e perturba a superfície pela formação de bolhas de gás sobre a mesma. Apesar de não se ter obtido variações significativas nas voltametrias com os diferentes dopantes, os estudos apresentados nessa seção auxiliaram na tomada de decisões sobre a síntese das espécies por codeposição.

Com base em todo o estudo eletroquímico apresentado até o momento, algumas amostras foram obtidas por eletrodeposição e caracterizadas com o objetivo de analisar algumas propriedades básicas, como a composição e a morfologia. Com base nessas características básicas, modificou-se a metodologia até a obtenção de amostras com as características desejadas, sendo a principal delas a presença de todos os elementos desejados no filme. Essas primeiras deposições são testes necessários, pois uma série de fatores que não podem ser previstos pelo estudo eletroquímico ainda podem ocorrer como, por exemplo, problemas físicos de baixa aderência ou rompimento do filme.

3.2.2 - Caracterização morfológica e composição dos filmes de Bi_xSe_y dopados

Como na seção anterior foi observado que o Fe e o Co depositam apenas em potenciais mais negativos que - 0,7 V e buscando obter os filmes ternários, as primeiras amostras para caracterização da morfologia e composição foram preparadas em - 0,9 V, utilizando a proporção de concentração 1:1 para Bi:Se (1 mM) e os valores 0,02 e 0,2 mM para a concentração do terceiro elemento de interesse no banho. Esse valor bastante negativo de potencial (- 0,9 V) foi escolhido esperando-se que tal condição pudesse forçar a incorporação de alguma quantidade do dopante no filme. Vale a pena ressaltar que a espécie de maior interesse é o Bi_2Se_3 ; sendo assim, a incorporação de um elemento como dopante, mesmo que em pequena quantidade, é um bom resultado caso seja possível controlar a síntese.

Foram obtidas amostras para banhos contendo cada um dos elementos dopantes em estudo (Cu, Fe e Co) e as deposições foram realizadas sobre Pt policristalina aplicando-se o potencial de - 0,9 V durante 1 h. A composição dos filmes obtidos foi determinada por EDX e os resultados são mostrados na Tabela 3.1, a seguir.

TABELA 3.1 - Composição por EDX dos filmes obtidos sobre Pt policristalina aplicando o potencial de - 0,9 V durante 1 h. Eletrólito: H₂SO₄ 0,5 M contendo Bi (III) e Se (IV) 1 mM (1:1).

		Resultados EDX			
		Concentração/ mM	% At Bi	% At Se	% At dopante
- 0,9 V 1 h	Cu	0,02	61,5	28,3	10,1
		0,2	60,9	21,0	18,1
	Co	0,02	82,6	10,7	6,7
		0,2	86,6	7,4	5,9
	Fe	0,02	88,8	10,6	1,3
		0,2	88,1	9,8	1,6
Bi : Se	1 (1:1)	87,3	12,6	-	

De acordo com os resultados da Tabela 3.1, as amostras que foram obtidas com o banho contendo apenas Bi e Se na proporção 1:1 apresentam filmes com composição de 87,3 % de Bi e 12,6 % de Se em porcentagens atômicas. Considerando o composto Bi₂Se₃ como objetivo para a síntese pode-se esperar um resultado ideal próximo de 40 % para o Bi e 60 % para o Se, respeitando a estequiometria 2:3 para Bi:Se. Assim, o resultado para as amostras obtidas a - 0,9 V em banho contendo apenas Bi e Se não foram adequados. O estudo com o potencial de - 0,9 V ainda forneceu informações sobre o comportamento interativo dos elementos nos sistemas ternários.

No caso dos sistemas ternários é observado um resultado diferente para cada dopante considerado na Tabela 3.1. Em comparação com os demais dopantes estudados, o Cu é o que mais se deposita no filme, passando de 10 para 18 % no filme quando sua concentração no banho aumenta de 0,02 para 0,2 mM, mantendo os demais componentes na concentração 1 mM. Nesse caso

observou-se uma proporcionalidade direta entre concentração de íons cobre no banho e a quantidade de cobre no filme eletrodepositado.

Para o caso do Co, foram obtidos valores próximos de 6 % no filme, tanto para a concentração de 0,02 mM quanto para a de 0,2 mM de Co (II) no banho, indicando que foi possível obter filmes com inserção de Co; entretanto o controle da quantidade de Co no filme não foi possível pela variação da concentração de Co (II) no banho.

Para o caso do Fe esse controle também não foi possível, pois a quantidade de Fe no filme não foi sensível à concentração de Fe (III) no banho. Além disso, a quantidade de Fe detectada nas amostras foi muito baixa (entre 1 e 2 %), o que torna o resultado duvidoso pela precisão da técnica utilizada para esta análise, EDX.

O potencial de - 0,9 V não proporcionou resultados satisfatórios, principalmente pelo desvio das quantidades ideais consideradas para o Bi e o Se nos filmes (idealmente 40 % de Bi e 60 % de Se, considerando o composto estequiométrico Bi_2Se_3). Como observado na Tabela 3.1, em todos os casos (com exceção do caso do Cu) o filme ficou muito rico em Bi (aproximadamente 80 %) e pobre em Se (< 20 %). No caso do estudo com cobre, as quantidades de Bi e Se foram mais equilibradas entre si.

O desvio do valor desejado para as quantidades de Bi e Se pode ser associado à competição entre a dissolução do Se pela formação da espécie solúvel H_2Se e a deposição do Se. Em potenciais muito negativos, a dissolução do Se depositado para formar o H_2Se prevalece, resultando em um filme pobre em Se e rico em Bi. Além das composições obtidas a - 0,9 V que não foram ideais, um segundo problema ocorreu, dificultando a possibilidade de utilização desse potencial para a síntese. Durante a obtenção dos filmes a - 0,9 V observou-se que a reação ocorria de maneira muito vigorosa dentro da célula eletroquímica e que ao término do tempo de 1 h de aplicação do potencial, a solução que originalmente era límpida encontrava-se enegrecida. O motivo para

tal comportamento foi esclarecido durante a caracterização morfológica dos filmes por MEV, mostrada na Figura 3.12, a seguir.

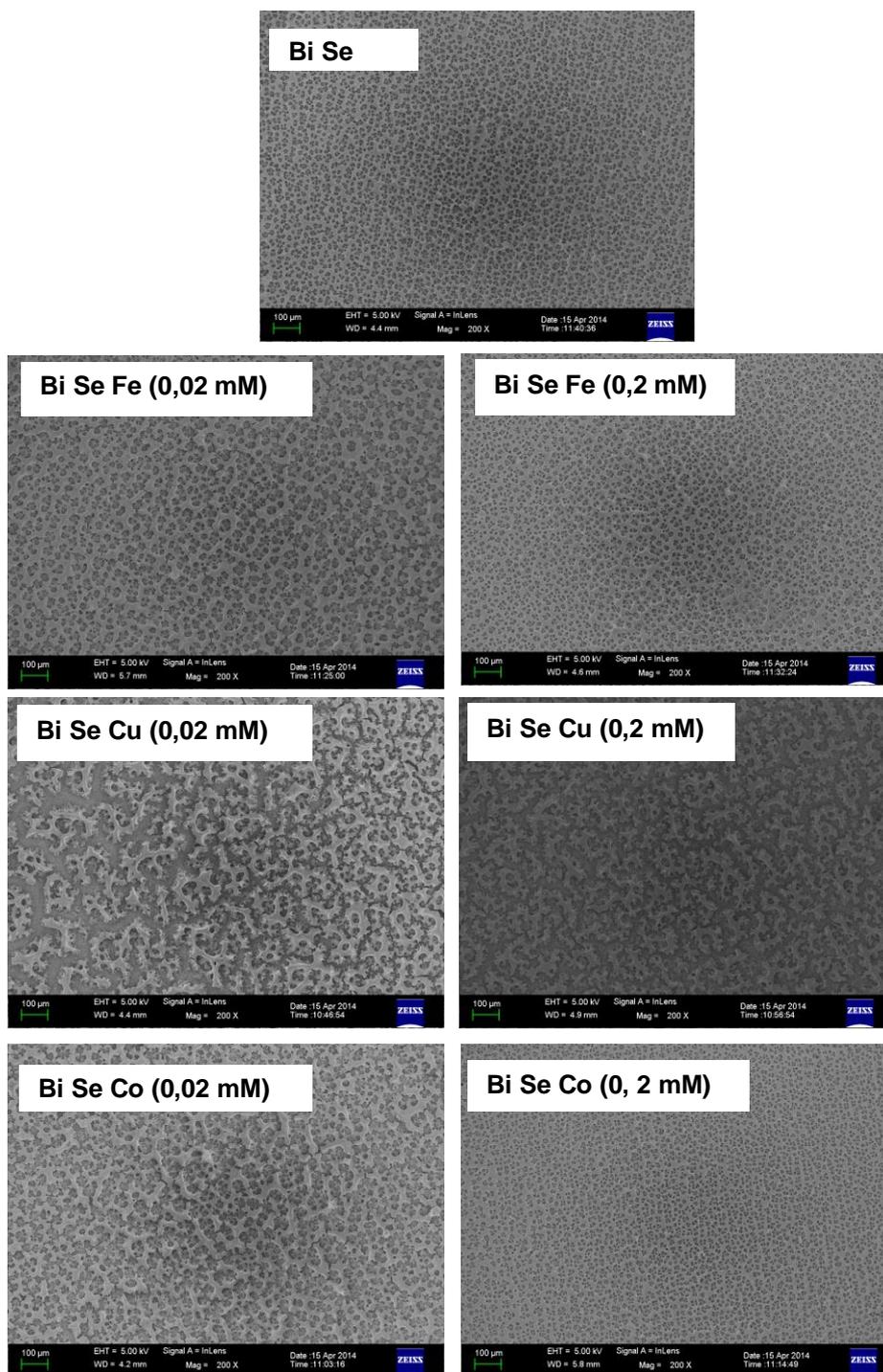


FIGURA 3.12 - Micrografias de MEV dos filmes de BiSe sobre Pt policristalina obtidos a - 0,9 V durante 1 h, obtidos nas condições especificadas na Tabela 3.1, as concentrações indicadas são para os íons dos elementos dopantes.

A Figura 3.12 apresenta as micrografias com um aumento de 200 X e fornecem uma visão geral dos filmes obtidos em - 0,9 V, cujas composições foram apresentadas na Tabela 3.1. Observa-se que todos os filmes, de forma geral, apresentam uma morfologia semelhante, independente da composição do banho ou do tipo de dopante. O substrato ficou recoberto por um filme irregular que se apresenta em diferentes graus de compactação dependendo do caso estudado, por exemplo: para os casos Fe (II) 0,2 mM e Co (II) 0,2 mM a compactação da estrutura é maior, similar ao caso em que o dopante está ausente (Bi e Se). A distribuição dessa estrutura é uniforme por toda a superfície. A Figura 3.13, a seguir, mostra algumas imagens em aumentos maiores das amostras da Figura 3.12.

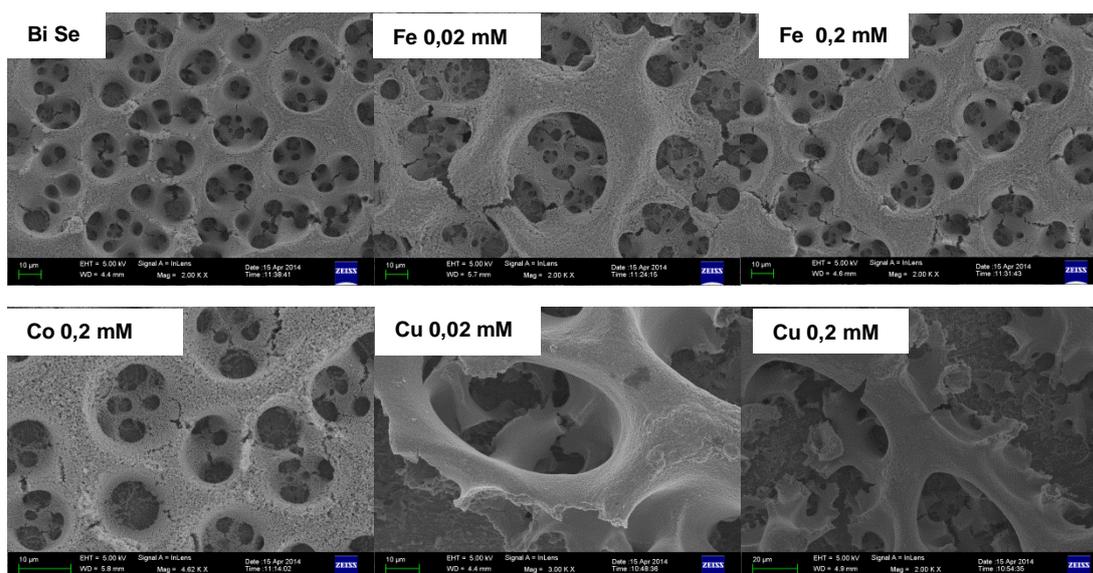


FIGURA 3.13 - Ampliação de algumas das micrografias da Figura 3.12. As concentrações indicadas são para os íons dos elementos dopantes.

As estruturas observadas na Figura 3.13 mostram o efeito da reação paralela de desprendimento de hidrogênio na formação dos filmes. O resultado é uma morfologia similar para todos os filmes onde se observa poros com formato arredondado devido ao desprendimento das bolhas de hidrogênio que ocorre

durante a deposição dos elementos. Esses poros têm diferentes tamanhos, indicando que pequenas bolhas coalescem formando bolhas maiores que geram poros de tamanhos variados. O resultado é um filme com furos e vários trincamentos. Para o caso do filme contendo cobre esse efeito é ainda mais pronunciado com rompimento de todo o filme.

Como relatado anteriormente, a solução ficava enegrecida após a eletrodeposição, pois o filme (que tem coloração escura) era constantemente quebrado pelo H_2 e levado ao seio da solução durante a síntese. Nessas condições, a reação de desprendimento de hidrogênio compete com qualquer processo de redução. Esse resultado é indesejado, pois altera significativamente várias propriedades do filme além de constituir um efeito de difícil controle para a obtenção de filmes com características reproduzíveis.

A tentativa de utilizar um potencial muito negativo foi realizada buscando a incorporação de Fe e Co nos filmes, entretanto, tanto a composição quanto a morfologia dos filmes ficou prejudicada devido ao potencial escolhido.

A síntese eletroquímica de filmes finos a partir de um sistema ternário depende de uma série de fatores que influenciam no tipo de material obtido. Entre esses fatores tem-se como exemplos a temperatura, a qualidade dos reagentes, o controle de contaminações, o armazenamento e manuseio das amostras e o tratamento da superfície do substrato.

Dentro das condições e do contexto desse trabalho, alguns fatores relevantes para a obtenção dos filmes desejados por eletrodeposição podem ser identificados. A Figura 3.14 mostra, por meio de um diagrama, os principais motivos pelos quais os experimentos em $-0,9\text{ V}$ não forneceram os resultados desejados; fatores importantes que precisam ser considerados para controlar a síntese.



FIGURA 3.14 - Diagrama representativo dos principais fatores que influenciaram no controle das propriedades dos filmes a partir de um sistema ternário de Bi, Se e X (X = Cu, Fe ou Co). O controle dos fatores indicados nos vértices do triângulo deve fornecer o melhor resultado.

Um dos fatores indicados na Figura 3.14 é o pH da solução. O pH influencia diretamente na solubilidade dos sais que são utilizados como fonte dos elementos de interesse. Com o aumento do pH, a solubilidade do Se diminui. Além disso o Bi, Fe ou Co podem precipitar na forma de hidróxidos insolúveis. Este fato implica na impossibilidade de desenvolver banhos em pH alcalinos. O potencial usado na deposição fica limitado à natureza de um dos elementos componentes do sistema ternário. Os metais Fe e Co só se depositam em potencial muito negativo, entretanto, como discutido no estudo eletroquímico o Se sofre redução e forma uma espécie solúvel em potencial muito negativo, o que causa o empobrecimento indesejado do filme em Se.

Além disso, nestes potenciais ocorre a RDH que tem influencia negativa na morfologia dos depósitos. Desse modo, estes fatores estão correlacionados e a otimização conjunta dos mesmos é difícil, uma vez que eles têm sentidos contrários.

Com base nos fatores considerados importantes para a síntese e também nos resultados obtidos a - 0,9 V, o foco da atenção foi voltado para as amostras de cobre que mostraram resultado mais promissor para o controle da composição dos filmes (como mostrado na Tabela 3.1). Neste novo estudo foram considerados os fatores RDH e composição, que por sua vez se relacionam ao potencial que se aplica ao sistema. Assim foram realizados diversos experimentos com banhos contendo íons Cu (II) e modificando o potencial aplicado. Eventualmente também foram realizados experimentos com o Co e Fe.

3.2.3 - Novos estudos de obtenção de filmes de Bi_xSe_y dopados

Com base nos resultados para os filmes obtidos a - 0,9 V, novos experimentos foram realizados obtendo amostras utilizando o potencial de deposição de - 0,4 V para a síntese durante 1 h. A metodologia de obtenção desses novos filmes foi similar; o banho de deposição continha Bi (III) e Se (IV) na concentração 1 mM (1:1) em H_2SO_4 0,5 M e o terceiro íon, Cu (II), Fe (III) ou Co (II), do elemento considerado como dopante em diferentes concentrações. A partir desses experimentos, as amostras foram obtidas sempre sobre substratos de molibdênio, pois filmes obtidos sobre platina frequentemente apresentavam baixa aderência. Para cada dopante, foram utilizadas as concentrações 0,02; 0,2 e 1 mM para os respectivos íons. O íon cobre também foi utilizado nas concentrações de 0,03; 0,08 e 0,15 mM. O potencial escolhido, - 0,4 V, foi considerado negativo o suficiente para depositar as espécies sem que a RDH ocorra de forma significativa. Como será mostrado adiante, esse potencial

mostrou bons resultados para a composição e morfologia, possibilitando novos experimentos variando a concentração do dopante em solução. A Tabela 3.2, a seguir mostra os resultados para a determinação da composição de diversos filmes obtidos utilizando o potencial de - 0,4 V pela técnica de EDX.

TABELA 3.2 - Composição por EDX dos filmes depositados a - 0,4 V durante 1 h. Eletrólito: H₂SO₄ 0,5 M contendo Bi (III) e Se (IV) 1 mM (1:1).

		Resultados EDX			
		Concentração/ mM	% At Bi	% At Se	% At dopante
- 0,4 V 1 h	Cu	0,02	41,5	56,9	1,5
		0,2	38,9	49,4	11,7
		1	23,4	27,9	46,6
	Fe	0,02	35,5	63,9	0,6
		0,2	40,4	58,9	0,7
		1	48,9	49,9	1,2
	Co	0,02	40,5	59,3	0,2
		0,2	43,0	56,8	0,2
		1	48,1	51,7	0,2
	Bi : Se	1 (1:1)	44,1	55,9	-
	Cu	0,03	41,0	57,5	1,5
		0,08	42,7	52,4	4,8
		0,15	41,8	48,3	9,8

Na Tabela 3.2, o resultado destacado em negrito corresponde às amostras obtidas a partir de sistemas binários de Bi e Se. Os valores 44,1 % para

o Bi e 55,9 % para o Se estão muito mais próximos dos valores de 40 % para o Bi e 60 % para o Se, idealizados para o Bi_2Se_3 , e são melhores do que os resultados para as amostras obtidas a - 0,9 V.

Para o sistema ternário contendo Cu (II) nas concentrações 0,02 e 0,2 mM, a proporção entre o Bi e o Se não sofre desvio significativo dos valores desejados para o Bi_2Se_3 . No caso em que se tem um banho 1:1:1 (1 mM) de Bi:Se:Cu essa proporção fica prejudicada e o filme fica rico em cobre. Com base nesses resultados foram realizados experimentos utilizando concentrações intermediárias àquelas já verificadas e, para esses experimentos, foram utilizados os valores 0,03; 0,08 e 0,15 mM de concentração relativa de Cu no banho. Os resultados são mostrados ainda na Tabela 3.2, em suas três últimas linhas marcadas em destaque.

Os resultados para as concentrações relativas de 0,03; 0,08 e 0,15 mM indicaram que o conteúdo de Cu no filme ternário aumentava com a concentração do íon Cu (II) no banho. Para se manter aproximadamente a estequiometria de $2\text{Bi}:3\text{Se}$, verificou-se que a concentração máxima de Cu deveria ser próxima de 0,15 mM. Outro resultado relevante, considerando as mesmas amostras, está na relação que existe entre a concentração de íons Cu (II) no banho eletroquímico e a quantidade de Cu detectada nos filmes obtidos a partir desse banho.

Considerando o valor da concentração do íon como uma porcentagem do valor 1 mM que é mantido constante para os demais elementos, existe uma proporção aproximada de 2:1 entre essa porcentagem e a quantidade de Cu verificada no filme para os casos estudados. Por exemplo: a concentração de 0,03 mM corresponde a 3 % do valor de referência 1 mM; comparando esse valor com a quantidade de cobre verificada no filme (1,5 %) fica estabelecida a proporção 2:1. Essa proporcionalidade aproximada ocorreu também nos demais casos estudados para o Cu, mesmo quando este estava presente na concentração de 1 mM (a mesma concentração dos demais elementos de interesse), nesse caso

a quantidade detectada no material final foi de 46,6 % e ocorreu inibição da deposição dos demais elementos. Essa verificação permitiu fazer previsões sobre a composição do filme antes da comprovação pela caracterização.

Esses novos resultados indicaram que estas amostras dopadas com Cu seriam promissoras para os estudos de magnetismo devido ao controle de composição que foi possível. Desse modo, essas amostras foram obtidas novamente sobre Mo e caracterizadas por outras técnicas; esses resultados são apresentados nas seções seguintes. O Mo foi escolhido devido ao filme apresentar boa aderência e o substrato não interferir nas medidas magnéticas. Além disso, os filmes apresentaram a mesma composição (de acordo com a técnica de EDX utilizada) quando depositados sobre Mo.

Outro resultado mostrado na Tabela 3.2 refere-se ao filme eletrodepositado na presença de Co (II) no banho. O estudo mostrou que a concentração de Co (II) no banho não tem influência significativa nas porcentagens atômicas detectadas nos filmes nas condições dos experimentos. Curiosamente foi observado o valor constante e de pouca significância de 0,2 % para a porcentagem atômica de Co nos filmes e pode-se dizer que não houve deposição dessa espécie.

Para o caso do Fe não se alcançou sucesso na deposição neste potencial de - 0,4 V, como pode ser observado na Tabela 3.2. As amostras obtidas apresentaram uma quantidade muito baixa deste metal. Apesar de as quantidades de Fe nas amostras seguirem uma tendência de crescimento com o aumento da concentração de Fe (III) no banho, essas quantidades foram pequenas.

Um dos objetivos do trabalho era obter amostras de Bi_xSe_y dopadas com Fe para comparar com alguns resultados da literatura que utilizam o ferro como dopante para o Bi_2Se_3 ^{71,73,74}. Dessa maneira, surgiu a proposta de se modificar o banho de deposição com algum aditivo para que se pudesse conseguir a incorporação do Fe no filme em potenciais não muito negativos.

Com esse intuito foi escolhido o glicerol como aditivo para o banho de eletrodeposição, pois esse meio poderia possibilitar a deposição de amostras com Fe^{75} . O estudo eletroquímico deste banho de deposição bem como os resultados de caracterização serão apresentados nas seções seguintes. Para o caso do Co decidiu-se não fazer novos estudos devido a dificuldade de incorporação desta espécie no filme nas condições estudadas.

Voltando a considerar as amostras de cobre, foram preparados filmes com diferentes quantidades de cobre que foram levados a diversas caracterizações. Esses resultados são mostrados a seguir.

3.3 - Caracterização dos filmes Bi_xSe_y dopados com Cu depositados sobre Mo

Com base nos resultados anteriores para os banhos contendo Cu, novas amostras foram obtidas para caracterização complementar destes filmes. Foram consideradas para essas investigações as amostras obtidas a partir dos banhos contendo 0,03, 0,08 e 0,15 mM de concentração de Cu (II).

3.3.1 - Caracterização morfológica e estrutural

Diferentes filmes foram depositados sobre Mo a - 0,4 V durante 1 h utilizando banhos contendo Bi (III) 1 mM, Se (IV) 1mM e 0,03; 0,08 ou 0,15 mM de concentração para o Cu (II) em meio de H_2SO_4 0,5 M. A morfologia dos filmes foi uma das primeiras características estudadas e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 3.15, a seguir.

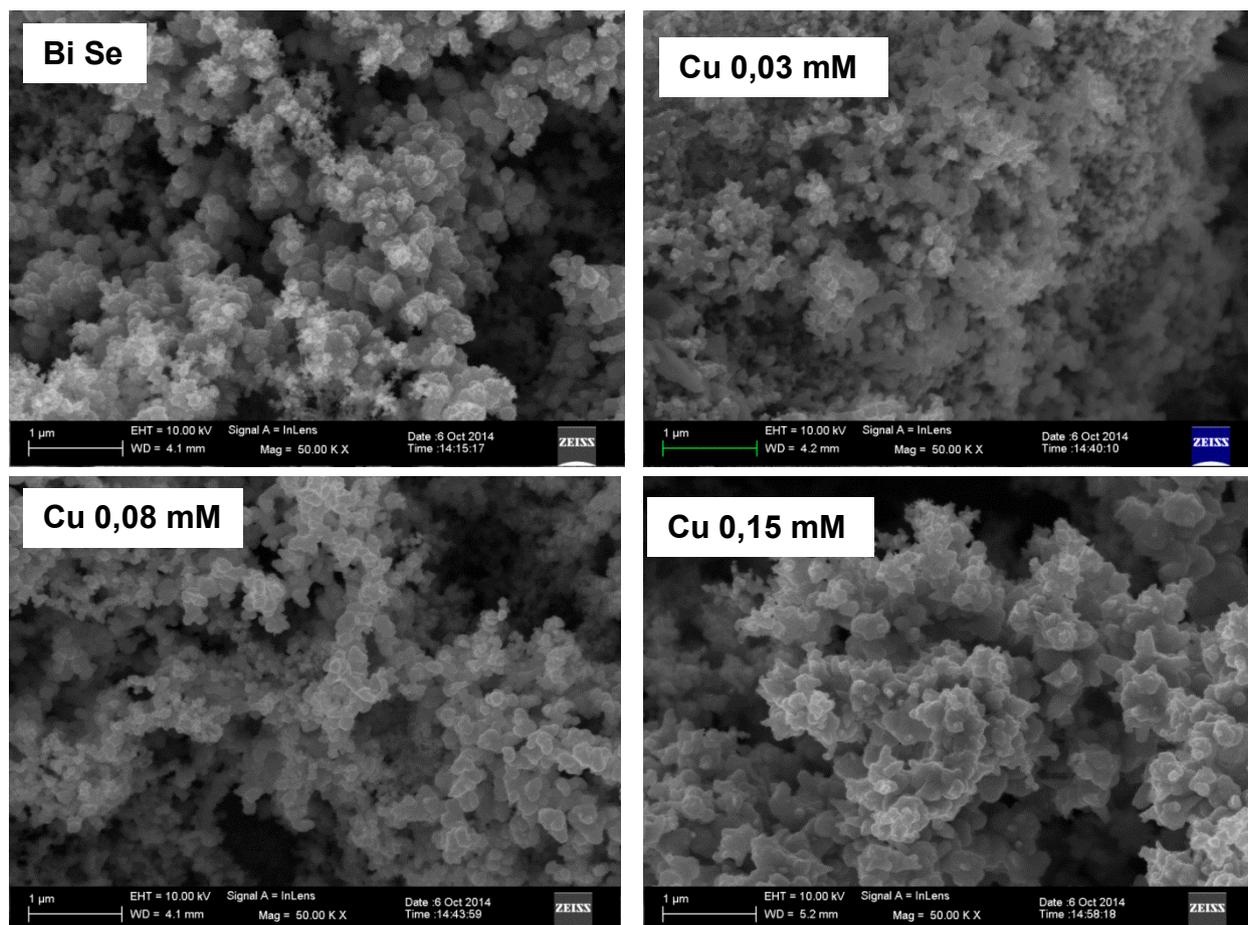


FIGURA 3.15 - Micrografias dos filmes de Bi_xSe_y sobre Mo obtidos a - 0,4 V durante 1 h a partir de solução contendo 1 mM de Bi (III) e Se (IV) e diferentes concentrações de Cu (II).

As micrografias apresentadas na Figura 3.15 são similares entre si e têm estruturas globulares com recobrimento homogêneo da superfície. Essas estruturas morfológicas podem ser encontradas na literatura como características conhecidas para filmes finos de seleneto de bismuto dopado com cobre obtidos eletroquimicamente⁶⁹. Nesse estudo, realizado por Li et al., diferentes potenciais foram utilizados para a deposição e foi determinado que para potenciais mais negativos o filme perde sua aderência e assume morfologia dendrítica.

Para essas amostras foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e a difração de raios X buscando identificar a microestrutura e fases

presentes nos filmes, principalmente evidências da presença da espécie Bi_2Se_3 . As análises de micro-Raman foram feitas utilizando um laser verde. Foram analisadas amostras obtidas por eletrodeposição utilizando os banhos contendo Cu (II) nas concentrações de 0,03; 0,08 e 0,15 mM, com Bi (III) e Se (IV) ambos na concentração 1 mM. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.16, a seguir.

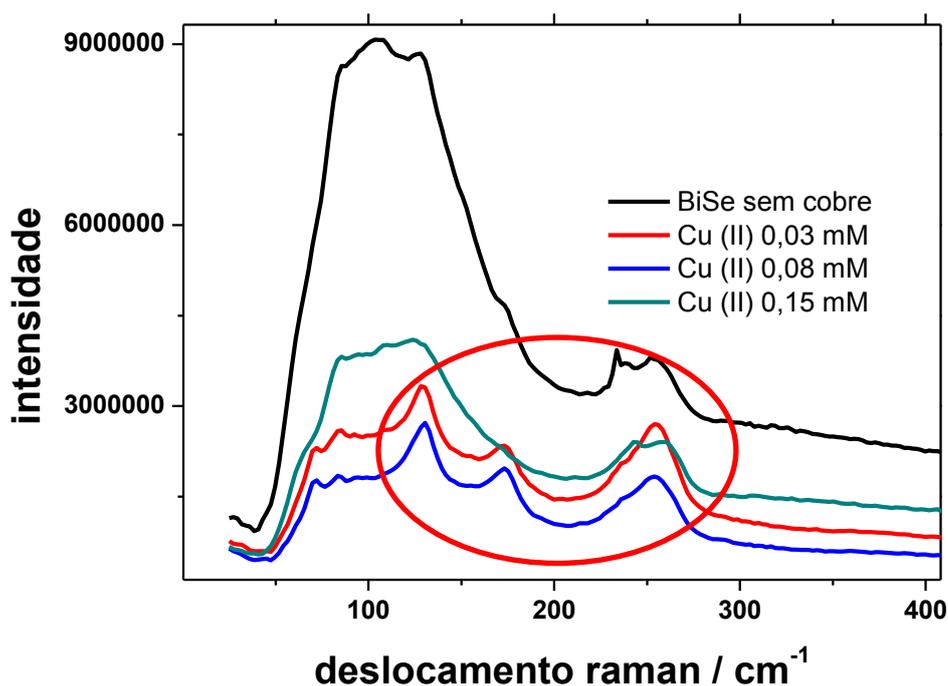


FIGURA 3.16 - Espectros Raman de filmes de Bi_xSe_y dopados com Cu sobre Mo obtidos a - 0,4 V durante 1 h a partir de solução contendo Bi (III) e Se (IV), ambos 1 mM, e diferentes concentrações de Cu.

Uma comparação entre os espectros obtidos e estudos disponíveis na literatura possibilitou uma interpretação dos resultados mostrados na Figura 3.16. Os dados da literatura reportam que as bandas para o Bi_2Se_3 aparecem em deslocamentos menores que 200 cm^{-1} ^{76,77}. Esses estudos reportam dois picos muito similares aos observados na Figura 3.16 entre 100 e 200 cm^{-1} para as amostras identificadas como Cu (II) 0,03 mM e Cu (II) 0,08 mM. Segundo a literatura, esses picos aparecem em temperaturas desde 80 até 300 K ⁷⁶. A

literatura ainda indica que as bandas não se alteram para o Bi_2Se_3 com dopagem de pequenas quantidades de cobre⁷⁷. As bandas nas amostras de Bi_xSe_y puro e também na amostra obtidas a partir do banho com Cu (II) 0,15 mM não são perfeitamente definidas e são difíceis de se analisar, indicando que houve algum problema com estas amostras nesse tipo de análise. Há poucos estudos de RAMAN para este tipo específico de material e alguns utilizam condições especiais como baixa temperatura (3 K) para a obtenção da resposta⁷⁷, ou reportam resultados para monocristais⁷⁶.

Outra observação sobre a Figura 3.16 é referente a banda mais larga em deslocamentos maiores que 200 cm^{-1} que ocorre em todas as amostras. Bancos de dados⁷⁸ associam essa resposta ao minério Guanajuatite, um minério de bismuto e selênio com a forma Bi_2Se_3 que pode apresentar traços de enxofre⁷⁹. Devido a presença de tal resposta em todas as amostras investigadas por espectroscopia Raman, acredita-se que o filmes possam conter espécies similares ao que se encontra no mineral Guanajuatite.

A obtenção do material por via eletroquímica, nas condições estudadas, inclui determinados fatores de difícil determinação pelas técnicas utilizadas no trabalho. O principal fator é a determinação da natureza exata da amostra obtida em sua composição e estrutura. Geralmente, por eletrodeposição é obtida sobre o substrato uma mistura que inclui as espécies termodinamicamente estáveis nas condições de síntese, essa mistura pode incluir desde elementos puros depositados até ligas. A técnica de difração de raios X pode fornecer mais informações sobre a estrutura das amostras. A Figura 3.17, a seguir mostra os principais resultados obtidos pela aplicação da técnica de difração de raios X.

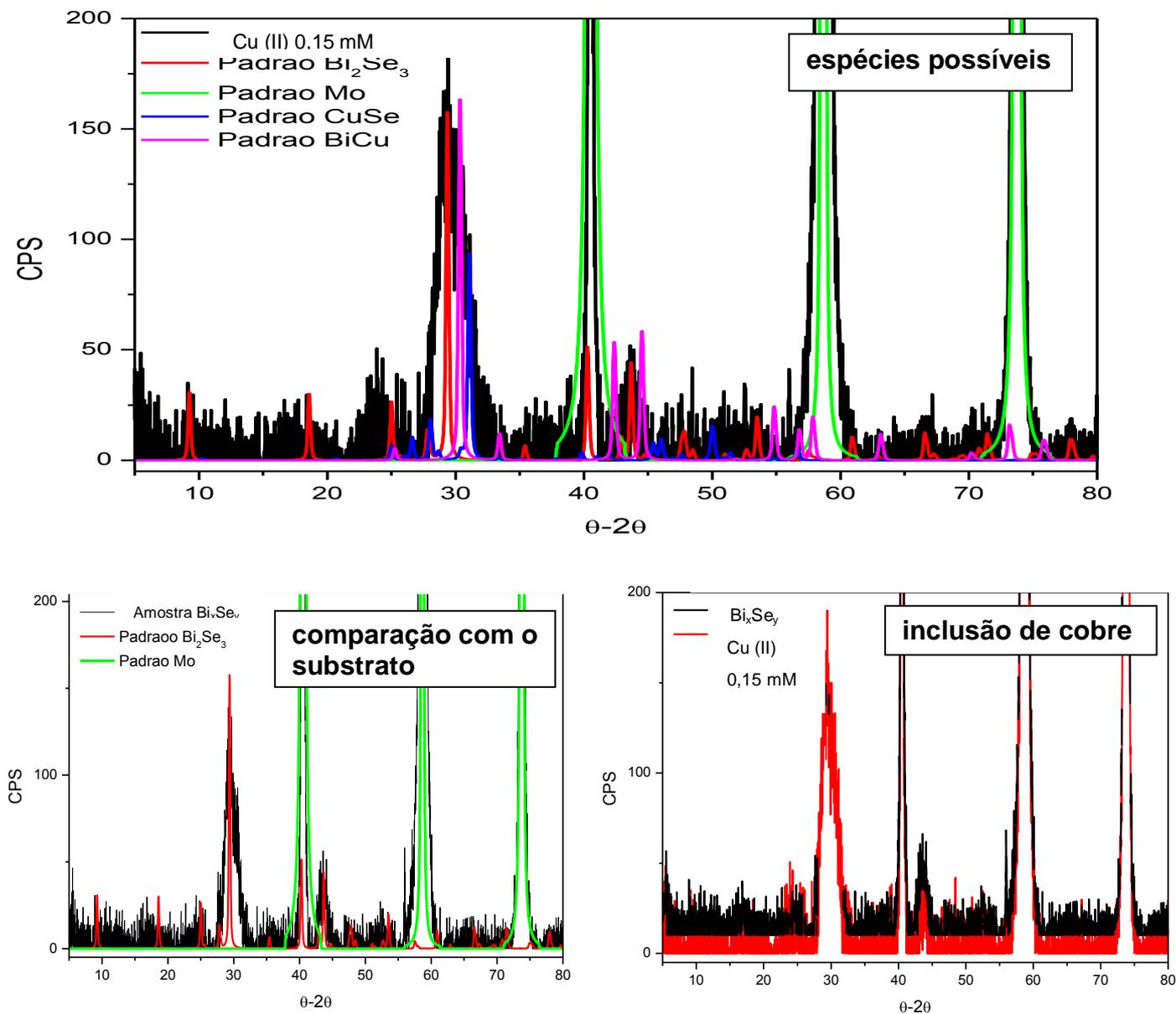


FIGURA 3.17 - Difratoogramas de raios X de filmes de Bi_xSe_y sobre Mo obtidos a - 0,4 V durante 1 h a partir de solução contendo Bi (III) e Se (IV), ambos 1 mM em H_2SO_4 0,5 M em comparação com padrões e com o filme obtido com a mesma solução contendo 0,15 mM de Cu (II).

Pelos difratogramas apresentados na Figura 3.17 observa-se que não é possível identificar diferenças significativas entre as amostras com e sem

cobre. Então considerou-se, por simplicidade, apenas a comparação da amostra contendo maior quantidade de cobre (obtida com a solução contendo Cu^{2+} 0,15 mM) com os possíveis padrões. O sinal mais largo observado na amostra (indicado em preto na Figura 3.17, espécies possíveis) pode indicar uma sobreposição de diferentes padrões e sugere a presença de espécies binárias de cobre com bismuto e de cobre com o selênio, além do Bi_2Se_3 .

Os picos de difração do substrato de Mo é a resposta majoritária devido a baixa espessura do filme; essa interferência do substrato na resposta da amostra dificulta a análise. No entanto, considerando em conjunto todos os resultados obtidos até o momento, desde a composição e morfologia até a espectroscopia Raman e a difração de raios X, existem evidências já discutidas anteriormente que apontam conclusivamente para a presença do Bi_2Se_3 nas amostras.

Com evidências da obtenção do Bi_2Se_3 nas amostras, foram realizadas diversos experimentos para a investigação das propriedades magnéticas do material, uma vez que o principal interesse tecnológico no material em estudo é a possibilidade de utilizá-lo como isolante topológico.

3.3.2 - Medidas magnéticas do filme de Bi_xSe_y dopado com Cu

Nessa etapa do trabalho foi utilizado um magnetômetro SQUID VSM com o objetivo de identificar perfis característicos nas amostras como. Para a caracterização magnética foram consultados trabalhos com sistemas similares disponíveis na literatura que representam possíveis respostas esperadas para as amostras^{80,81,82}. As amostras utilizadas foram obtidas a partir de um banho contendo Bi (II) e Se (IV), ambos 1 mM, e diferentes concentrações de Cu (II) em H_2SO_4 0,5 M aplicando o potencial de - 0,4 V durante 1 h.

Foram realizadas varreduras de campo (de - 70000 até 70000 Oe) com medida do momento magnético contra o campo aplicado e também do

momento magnético contra a temperatura. A partir desses experimentos foram obtidos os perfis $M(H)$, magnetização contra o campo aplicado, e $M(T)$, magnetização contra a temperatura. No caso dos experimentos para obtenção dos perfis $M(T)$ foram realizados dois tipos de varredura de temperatura, desde a temperatura ambiente até 1,8 K, denominadas ZFC (zero field cooling ou resfriamento com campo zero) e FC (field cooling ou resfriamento com campo).

Os perfis $M(T)$ ZFC foram obtidos resfriando a amostra até 1,8 K em $H = 0$ e, uma vez estabilizada a temperatura, um campo magnético foi aplicado e a magnetização foi medida como função da temperatura até a temperatura mais elevada desejada. Em seguida, para obter os perfis $M(T)$ FC, a amostra foi resfriada sob a ação do mesmo campo, H , enquanto foi medido o momento magnético. As medidas $M(T)$ ZFC/FC podem fornecer informações sobre irreversibilidade (ou histerese) nas amostras que podem ser relacionadas, caso detectadas, com ferromagnetismo⁸³. Os perfis $M(T)$ e $M(H)$ podem ser correspondentes a materiais magnéticos específicos e podem indicar perfis característicos como, por exemplo, paramagnetismo, ferromagnetismo e supercondutividade.

Foram realizadas medidas com amostras contendo diferentes quantidades de cobre, obtidas a partir dos banhos contendo Bi (III) e Se (IV), ambos 1 mM, e Cu (II) 0,03, 0,08 ou 0,15 mM em H_2SO_4 0,5 M. Também foram realizados experimentos com o sistema binário contendo apenas Bi e Se. Curiosamente, poucas diferenças foram observadas entre as amostras com diferentes composições durante os experimentos. Desse modo, duas amostras foram estudadas mais intensamente através do magnetômetro, a amostra que não contém Cu e a que contém 1,5 % de Cu em porcentagem atômica (quantidade no filme, segundo resultados pela técnica de EDX mostrados na Tabela 3.2). A amostra contendo menor quantidade de cobre foi escolhida, pois o Bi_2Se_3 é frequentemente reportado na literatura de isolantes topológicos dopado com quantidades pequenas de outros elementos^{77,44}. A amostra que não contém cobre

foi escolhida como referência para o comportamento do Bi_2Se_3 . A Figura 3.18, a seguir, mostra as curvas $M(H)$, $M(T)$ ZFC e $M(T)$ ZF para a amostra que não contém cobre em sua composição.

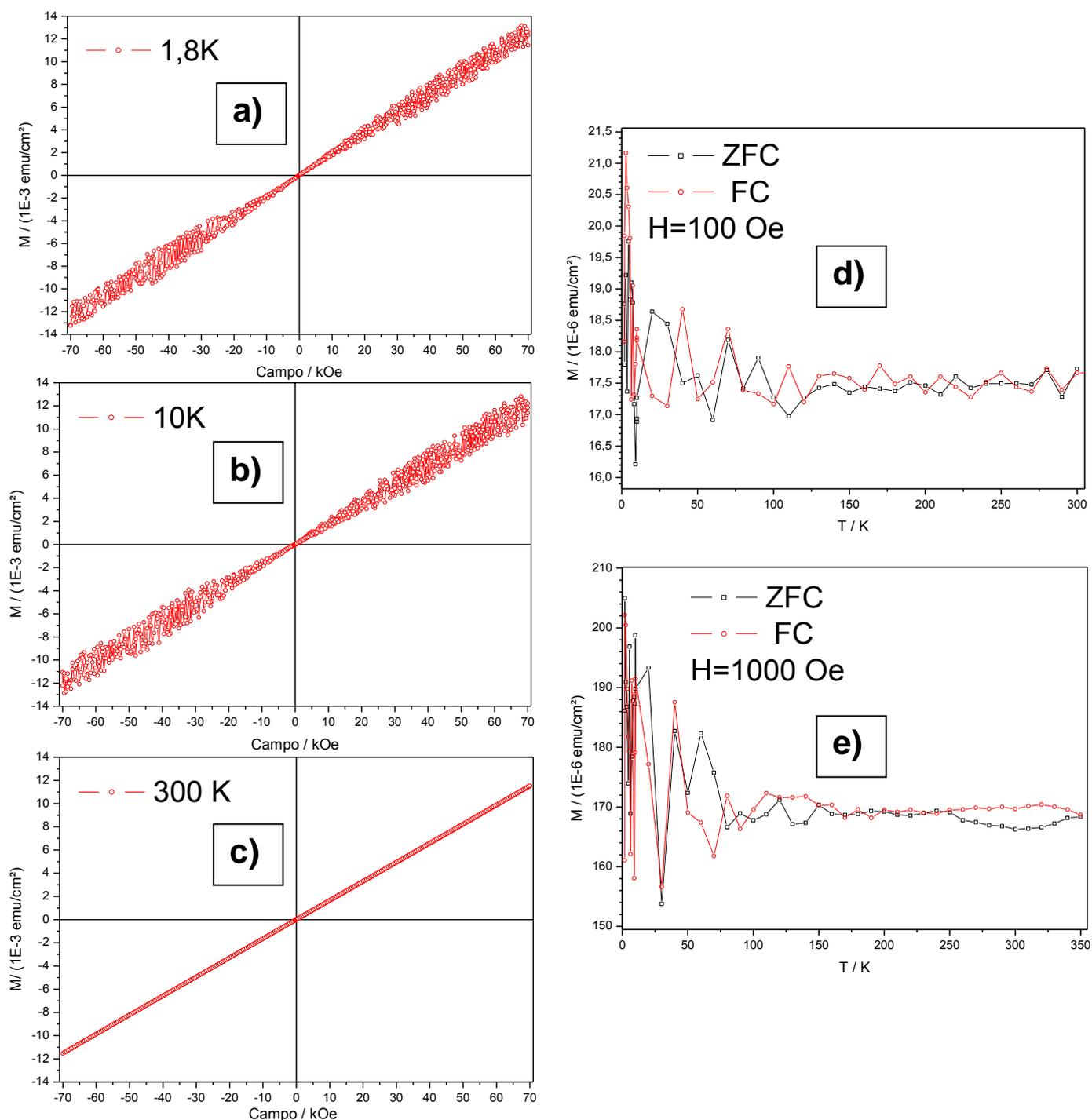


FIGURA 3.18 - Caracterização das propriedades magnéticas da amostra de Bi_xSe_y sobre substrato de Mo. Esquerda: magnetização, M , pelo campo aplicado, H , em diferentes temperaturas. Direita: magnetização, M , pela temperatura, T , para diferentes campos aplicados para resfriamento em campo zero (ZFC) ou com aplicação do campo (FC).

Os perfis $M(H)$, magnetização pelo campo aplicado, mostrados na Figura 3.18 a 300 K são característicos de materiais paramagnéticos, um dos comportamentos magnéticos mais simples. As características do perfil $M(H)$ para materiais paramagnéticos são a linearidade da curva, a intersecção da linha com o zero e a reversibilidade (é obtida a mesma linha com a varredura de campo nos dois sentidos)⁸³ como mostra a Figura 3.17c. Os resultados mostrados na Figura 3.18a e 3.18b, dos perfis $M(H)$ a 1,8 e 10 K, apresentam um desvio do comportamento linear na forma de um ruído simétrico com relação aos eixos coordenados, M e H , o que não foi observado para a temperatura de 300 K. Esse comportamento não era esperado e o experimento foi repetido em duplicata para eliminar a hipótese de contaminações ou falhas experimentais que pudessem causar o ruído, mas a resposta foi reproduzida. Não foi ainda encontrada uma explicação para o fenômeno que permanece em questionamento.

Os perfis $M(T)$, magnetização pela temperatura, mostrados na Figura 3.18d e 3.18e apresentam um comportamento similar ao que ocorre em paramagnetismo que, idealmente, resultaria em uma curva decrescente na mesma tendência, porém suave⁸³. A distribuição dos pontos nas curvas $M(T)$, tanto a 100 em 3.18d quanto a 1000 Oe em 3.18e, sugere um ruído que constitui um desvio do comportamento paramagnético. Esse desvio é incomum e gera questionamentos, assim como ocorreu para os perfis $M(H)$, para os quais até o momento não se encontrou uma explicação. Da mesma forma que para as curvas $M(H)$, o comportamento observado nos perfis $M(T)$ foi testado em duplicata e reproduzido. Os resultados mostrados na Figura 3.18 foram obtidos para a amostra contendo Bi e Se; no entanto, experimentos realizados com as amostras contendo cobre mostraram os mesmos perfis.

Considerando o resultado da Figura 3.18 e as questões geradas, foram realizados experimentos mais minuciosos com amostras diferentes, porém preparadas nas mesmas condições. Esses novos experimentos tiveram como objetivo consolidar as características incomuns observadas na Figura 3.18. As

amostras utilizadas continham 1,5 % de Cu em porcentagem atômica. Essas amostras foram preparadas e testadas em uma variedade maior de temperaturas para a obtenção dos perfis $M(H)$. Os resultados são mostrados na Figura 3.19, a seguir.

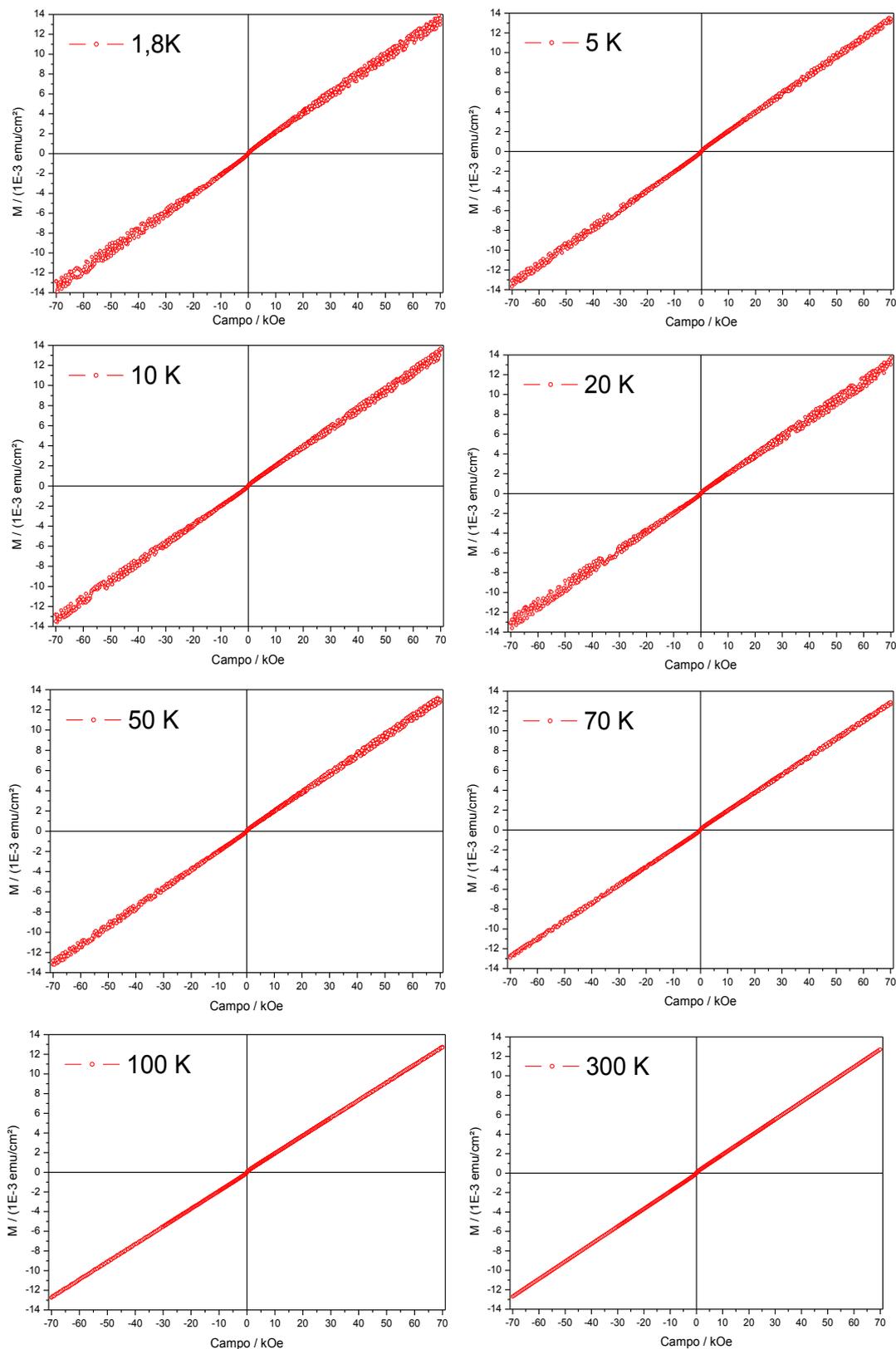


FIGURA 3.19 - Magnetização, M , pelo campo aplicado, H , em diferentes temperaturas testadas no intervalo 1,8 K a 300 K. Amostra de Bi_xSe_y contendo 1,5 % de Cu sobre substrato de Mo.

A Figura 3.19 mostra que as oscilações simétricas observadas no diagrama $M(H)$ ocorrem para o filme de Bi_xSe_y dopado com cobre até a temperatura de 50 K, para as diferentes temperaturas testadas desde 1,8 K. Trata-se do mesmo tipo de desvio do comportamento paramagnético que já foi discutido anteriormente para o caso da amostra contendo apenas Bi_xSe_y . Na temperatura de 70 K o efeito é minimizado e nas temperaturas mais elevadas, de 100 e 300 K, ele não é mais observado. Esses resultados mostram que as oscilações observadas podem depender da temperatura. Com exceção do comportamento descrito como ruidoso e simétrico evidenciado na Figura 3.18 e na Figura 3.19, observado em baixas temperaturas, os perfis das curvas $M(H)$ apresentam características de materiais paramagnéticos.

Para obter os perfis $M(T)$ das novas amostras testadas, contendo 1,5 % de cobre, a taxa de aquisição de dados foi aumentada para obter melhor definição dos perfis. Além disso, uma maior variedade de valores para a magnitude do campo aplicado foi explorada. Os resultados são mostrados na Figura 3.20, a seguir.

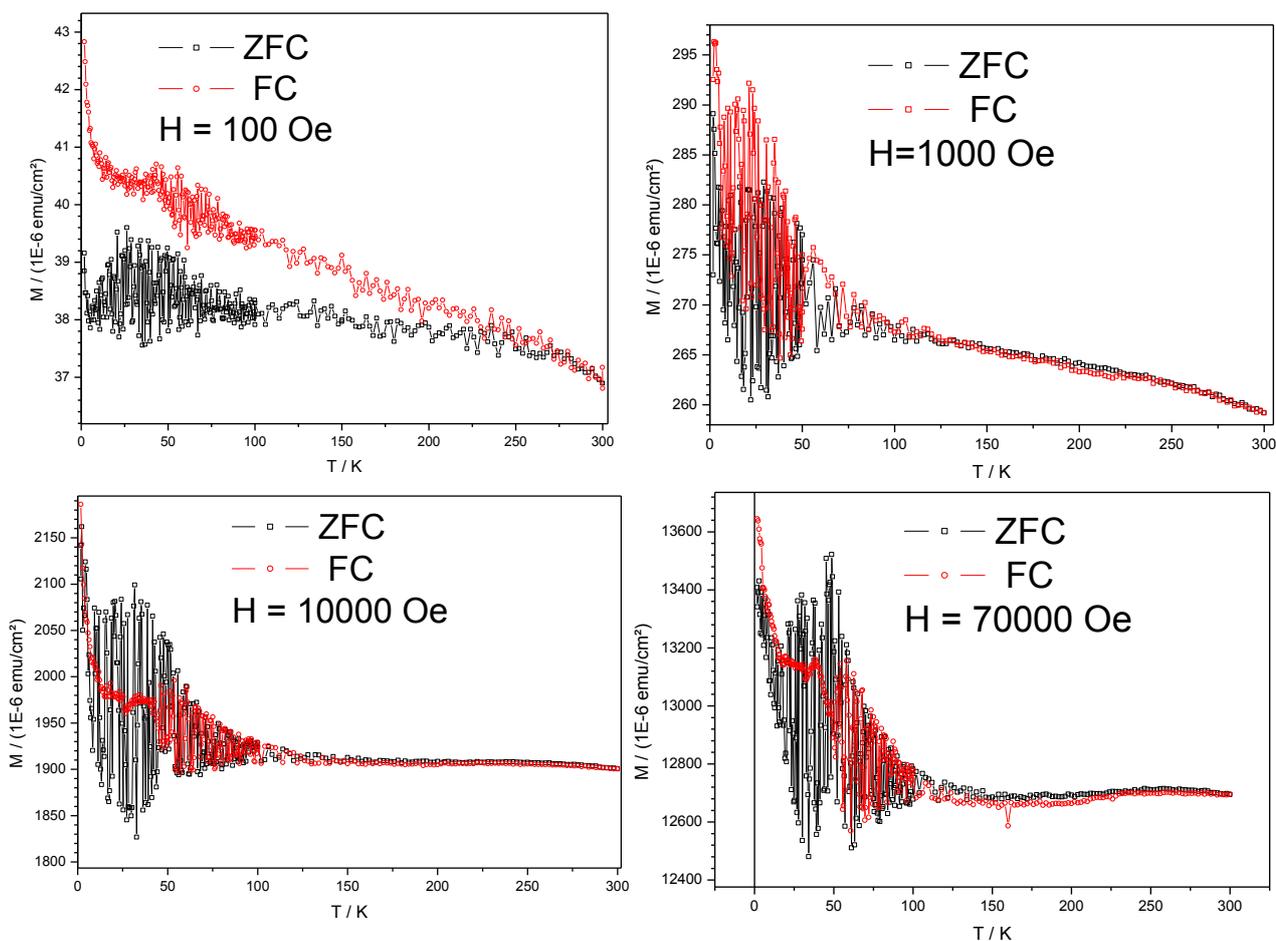


FIGURA 3.20 - Magnetização, M , pela temperatura, T , para diferentes campos aplicados para resfriamento em campo zero (ZFC) ou com aplicação do campo (FC). Amostra de Bi_xSe_y contendo 1,5 % de Cu sobre substrato de Mo.

Na Figura 3.20, com o ajuste da taxa de aquisição de dados, as oscilações na magnetização ficam mais evidentes. Os resultados para os perfis $M(T)$ após o ajuste mostram perfis similares ao que foi verificado para as amostras representadas na Figura 3.18d e 3.18e, porém com melhor definição. Existe uma região, em temperaturas menores que 100 K, em que a magnetização da amostra oscila para todos os campos estudados. Esse comportamento fica bem definido quando o campo aplicado é mais elevado e ocorre tanto na varredura ZFC (resfriamento com campo zero) quando na varredura FC

(resfriamento com campo). Para os campos aplicados de 10 kOe e 70 kOe, as oscilações persistem até temperaturas mais baixas quando o resfriamento ocorre na ausência do campo. Os resultados da Figura 3.20 são similares ao que ocorre em paramagnetismo, porém as oscilações não são esperadas e geram questões como discutido anteriormente. O resultado esperado para um paramagnético ideal é uma curva da forma $M = C T^{-1}$, C constante⁸³.

Não foi possível associar diretamente o comportamento das amostras durante as medidas magnéticas a algum sistema simples conhecido na literatura. O comportamento geral sugere paramagnetismo, mas as particularidades já discutidas para cada resposta como o ruído simétrico nos perfis $M(H)$ e as oscilações da magnetização nos perfis $M(T)$ não são esperados para o paramagnetismo. Durante alguns experimentos foi observado que a resposta das amostras se modificava quando a amostra era guardada por alguns dias, sendo que as características observadas se perdiam com o tempo, restando apenas uma resposta paramagnética comum.

O paramagnetismo (característica observada nas amostras estudadas) é definido para materiais que são atraídos por um campo magnético externo aplicado, em contraste com o diamagnetismo que é definido para materiais que são fracamente repelidos por tais campos⁸⁴. O molibdênio utilizado como substrato para as amostras é paramagnético, fato verificado experimentalmente. Materiais paramagnéticos apresentam magnetização pequena e os diagramas $M(H)$ apresentam-se lineares com inclinação positiva. O perfil de materiais diamagnéticos é similar, mas com inclinação negativa⁸⁵.

Apesar dos resultados da caracterização magnética das amostras indicarem apenas paramagnetismo, diversos trabalhos da literatura reportam supercondutividade para o Bi_2Se_3 dopado com cobre^{70,86}. Segundo Li et al. o Bi_2Se_3 dopado com Cu apresenta características que indicam paramagnetismo em algumas condições de temperatura⁸⁷.

Os motivos pelos quais as amostras não apresentaram

supercondutividade podem ser diversos. A presença de ligas ou compostos diferentes dos desejados, como binários de Cu e Se ou Cu e Bi discutidos junto aos resultados de difração de raios X, pode ser uma possível causa. Outro fator é a presença do substrato de Mo durante as medidas de magnetização. A resposta do substrato foi verificada como paramagnética e foi considerada nos experimentos (o sinal paramagnético é pequeno e não deve interferir na detecção de uma transição para supercondutividade caso ela exista), mas é possível que a interface entre o filme e o substrato seja um fator importante, principalmente considerando os fundamentos envolvidos no transporte de elétrons em isolantes topológicos (discutidos no Capítulo 1). Além desses fatores, a aplicação de técnicas invasivas nas amostras também pode alterar suas características; a técnica de EDX utilizada para determinar a composição dos filmes afeta o material com penetração suficiente para modificar a superfície. Por isso, as amostras que foram caracterizadas no magnetômetro não foram as mesmas utilizadas na técnica de EDX; ou seja, foram obtidas amostras exclusivamente para uso no magnetômetro seguindo a mesma metodologia usada para as demais técnicas de caracterização.

Condições especiais de processamento do material também podem ser necessárias, no caso da obtenção do material pelo procedimento de síntese desenvolvido nesse projeto. Um tipo de processamento foi estudado, para materiais similares aos estudados nesse projeto, por Schneeloch et al. que investigaram diversas formas de síntese e de tratamento térmico para compostos do tipo $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ e reportaram, em 2015, a necessidade de uma têmpera a partir de temperaturas superiores a $560\text{ }^\circ\text{C}$ para a supercondutividade⁴⁴. A ausência de tal procedimento pode ter sido um motivo pelo qual a supercondutividade não foi verificada nas amostras. A aplicação da têmpera para as amostras obtidas nesse projeto não é direta pois, após um tratamento térmico, diversas propriedades do filme podem se modificar. A composição do filme é um dos fatores que precisam ser considerados. O selênio, por exemplo, se perde com o

aquecimento tornando as amostras pobres em selênio e muito ricas em outros componentes, como observado por outros pesquisadores dentro do próprio grupo de pesquisa^I e também em relatos de outros grupos disponíveis na literatura⁸⁸.

Os desvios do perfil paramagnético esperado para as amostras continua em questionamento. Para uma investigação das possíveis causas para os comportamentos observados nas medidas magnéticas e também da própria natureza dos fenômenos observados, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros na seção 3.5, junto às considerações finais desse capítulo. Os filmes de Bi e Se contendo Cu forneceram uma riqueza de informações durante a caracterização magnética, que poderá ser explorada com mais detalhes em trabalhos futuros. Entretanto, considerando ainda a intenção de verificar diferenças na resposta magnética de amostras de Bi e Se contendo outros elementos, a atenção foi voltada para a inclusão de ferro nos filmes e o banho em meio de glicerol foi utilizado.

3.4 - Estudo eletroquímico dos banhos contendo glicerol para deposição de Bi_xSe_y dopado com Fe

Como descrito anteriormente, em meio ácido não foi possível obter depósitos de Bi_xSe_y com incorporação de uma quantidade razoável de Fe. Assim, optou-se por se utilizar um novo banho de deposição em meio de glicerol.

Esse novo banho foi preparado nas condições e composições especificadas no Capítulo 2 (parte experimental), foi utilizada uma mistura de glicerol e água em meio de citrato de sódio.

Devido a dificuldade em se depositar Fe, como observado nos resultados anteriores, foi utilizada a proporção de concentrações de 1:1:10 para

^I Informações de experimentos realizados por colaboradores do grupo de Eletroquímica do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), UFSCar, sob orientação da profa. dra. Lucia Mascaro

Bi:Se:Fe. Assim, foi utilizada para o estudo eletroquímico uma concentração de 10 mM para o Fe (III), valor dez vezes maior do que o que foi utilizado para os demais elementos (1 mM).

A Figura 3.21, a seguir, mostra os voltamogramas obtidos para banhos contendo apenas o solvente contendo citrato de sódio e glicerol, cada íon do elemento (Bi, Se e Fe) isolado e o banho do sistema ternário.

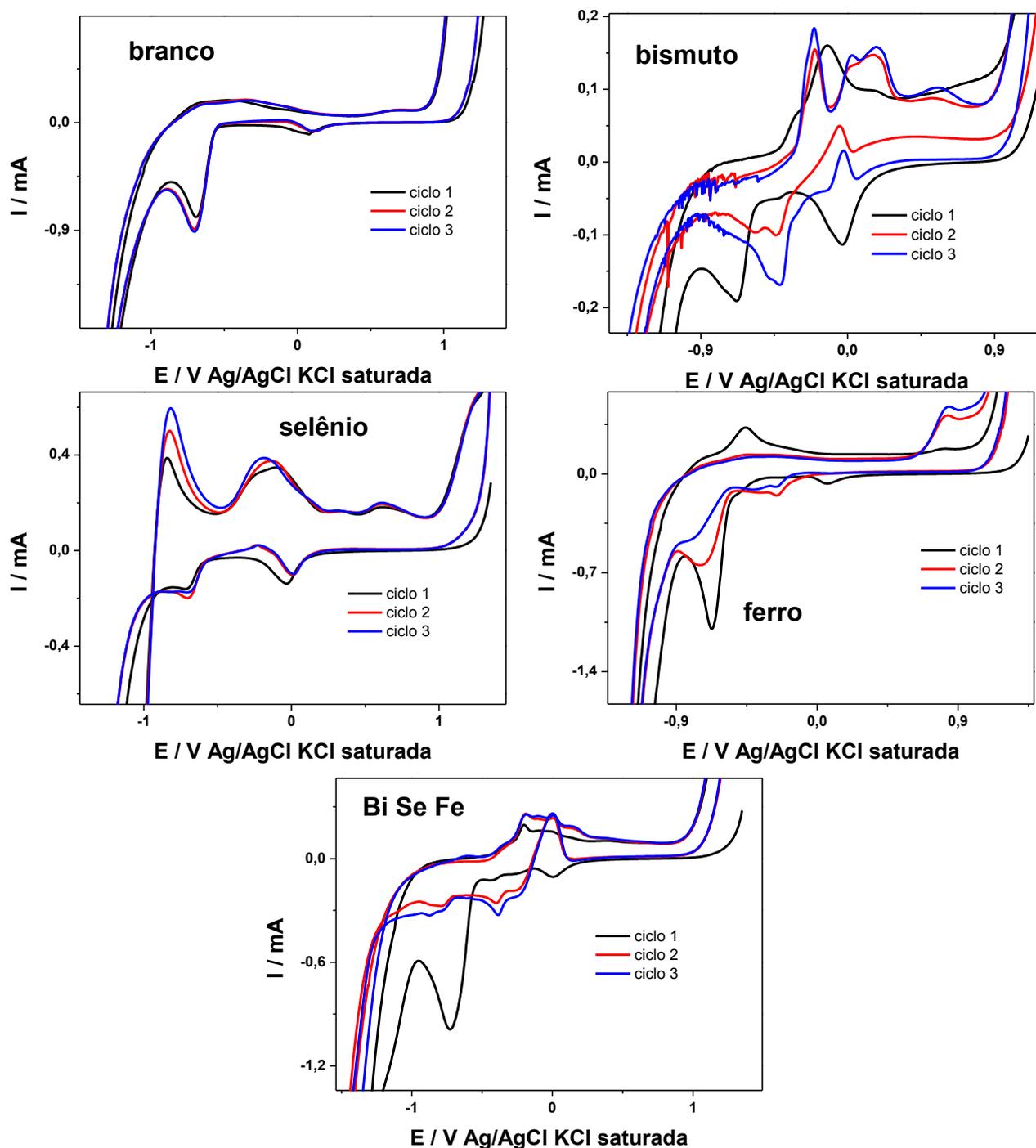


FIGURA 3.21 - Voltamogramas cíclicos para Pt policristalina em meio de uma mistura de glicerol e água (1:1 em volume), citrato de sódio 0,25 M e banhos contendo Bi (III) 1 mM, Se (IV) 1 mM e Fe (III) 10 mM, conforme indicado em cada gráfico; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Observa-se na Figura 3.21 que o perfil voltamétrico é diferente daquele observado em meio ácido (Figura 3.5). A ausência do ácido sulfúrico diminui a influência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). No entanto, a RDH não é eliminada, pois há outras fontes de hidrônio no banho, como a própria água. Na Figura 3.21, o perfil observado para o branco apresenta um pequeno pico catódico próximo a 0,0 V e um pico bem definido e com alta corrente em potenciais próximos a - 0,65 V. Esse segundo processo não era observado em meio de ácido sulfúrico e está associado à presença de citrato, uma vez que na ausência de glicerol ele também aparece (esse fato foi verificado experimentalmente mas não está mostrado na Figura 3.21).

Nos perfis da Figura 3.21, o primeiro pico catódico pode ser devido a redução do PtO, mas também foi observado na literatura para processos associados com a redução do glicerol⁸⁹. Existem diversos estudos na literatura que reportam processos relacionados tanto ao citrato⁹⁰ quanto ao glicerol⁸⁹. No caso do citrato, pode ocorrer a formação de filmes de espécies de alto peso molecular além da simples adsorção do ânion citrato. Esses estudos para o citrato determinam que o íon citrato não atua apenas como um agente complexante, mas pode formar espécies poliméricas que podem, por exemplo, bloquear parcialmente a superfície agindo como inibidor da RDH e reduzir a taxa de deposição de ligas, levando a um recobrimento mais uniforme⁹⁰. Desse modo este comportamento do citrato pode favorecer a obtenção dos filmes. A presença do glicerol também influencia os perfis voltamétricos; um crescimento abrupto da corrente é observado em valores próximos de 0,0 V na varredura catódica de alguns perfis. Esse mesmo comportamento da corrente no ciclo voltamétrico foi verificado na literatura para processos associados ao glicerol⁸⁹.

O voltamograma obtido na presença dos três íons metálicos, Figura 3.21 (Bi Se Fe), apresenta picos catódicos na mesma região de potencial que o branco e mais dois pequenos picos entre estes. Na varredura anódica aparecem picos de dissolução, mas com baixa corrente. Neste caso a comparação do perfil

voltamétrico da mistura com os dos metais puros não permitiu identificar os processos de redução e oxidação. A presença de múltiplas espécies orgânicas relacionadas com o glicerol, do ânion citrato e também dos sais dos elementos de interesse torna o sistema muito complexo e a atribuição de qualquer processo às espécies de interesse torna-se muito difícil. Deste modo, optou-se por não realizar nenhum outro estudo eletroquímico deste banho e simplesmente usá-lo para preparar as amostras e verificar se era possível conseguir as amostras ternárias com maior conteúdo de Fe.

Assim como no estudo que foi realizado para o caso dos banhos à base de H_2SO_4 , a aplicabilidade do banho pode ser comprovada pela utilização do mesmo para obtenção de uma amostra e pela verificação de algumas características de interesse no filme obtido. A seguir serão apresentados os resultados para a caracterização dos filmes obtidos a partir dos banhos contendo citrato de sódio e glicerol.

3.4.1 - Caracterização dos filmes de Bi e Se dopados com Fe.

Para o banho contendo glicerol foi proposto o potencial de - 0,9 V para a síntese de amostras a partir de um banho contendo a proporção 1:1:10 para Bi:Se:Fe, adotando-se o valor constante de 1 mM para as concentrações de Bi (III) e de Se (IV).

Apesar da possibilidade de inclusão de ferro nos filmes, muitas dificuldades foram encontradas experimentalmente com a aderência do filme sobre o substrato. Os filmes obtidos a partir do banho proposto apresentaram a pior aderência entre todos os casos estudados nesse projeto. No entanto, foi possível obter algumas amostras para caracterizações de morfologia e composição. Para obter tais amostras, após o término do tempo estipulado para a eletrodeposição, o banho era vagarosamente retirado da célula utilizando um conta-gotas colocado atrás do substrato contendo o filme. Uma vez fora da

solução, o filme era mantido em dessecador por pelo menos 24 horas para secagem antes de ser lavado com água para poder seguir para caracterização. Foi verificado que se realizado um procedimento diferente o filme se soltava completamente do eletrodo eo material se perdia em partículas muito pequenas. Esse comportamento pode ser associado à viscosidade do banho devido a presença de glicerol. A Tabela 3.3, a seguir, apresenta a composição das amostras de Bi, Se e Fe obtidas nesse banho de glicerol em diferentes tempos de deposição e determinada por EDX.

TABELA 3.3 - Composição por EDX de filmes obtidos por eletrodeposição a – 0,9 V utilizando um banho contendo glicerol, citrato de sódio 0,25 M e 1:1:10 Bi:Se:Fe.

Resultados EDX			
Tempo de deposição	% At Bi	% At Se	% At Fe
1 hora	39,2	40,3	20,3
30 minutos	44,0	34,3	21,5

Nesse estudo havia o interesse que o filme tivesse um conteúdo de aproximadamente 20 % de ferro. O interesse nessa composição específica se fundamenta em informações obtidas em colaboração com o grupo de supercondutividade e magnetismo (GSM) do Departamento de Física da UFSCar que mantém estudos de filmes similares obtidos por outras técnicas. Como mostrado na Tabela 3.3, os resultados dos primeiros testes com filmes contendo ferro e obtidos a partir do banho contendo glicerol foram muito próximos do valor desejado para o ferro e as quantidades de bismuto e selênio foram equilibradas. Como observado, ainda na Tabela 3.3, uma variação no tempo de deposição foi realizada como uma tentativa de melhorar a aderência do

filme, tal variação não resolveu o problema da má aderência.

Diante dos resultados de composição da Tabela 3.3, o interesse em utilizar o mesmo banho para obter filmes bem aderidos foi mantido, pois acreditava-se que tais amostras poderiam apresentar resultados de interesse para suas propriedades magnéticas. Novas amostras foram preparadas procurando obter filmes com recobrimento total e melhor aderência. A forma utilizada para retirar o filme do banho foi explorada uma vez que após a secagem e repouso em dessecador por 24 h, o filme remanescente ficava suficientemente aderido ao substrato para outras caracterizações.

A questão da melhoria da aderência ou da obtenção de filmes com recobrimento total e uniforme não foi resolvida com sucesso, mas novas amostras foram feitas para uma verificação diferente. O mesmo banho utilizado para obter as amostras anteriores foi preparado com diferentes concentrações relativas de Fe (III). Foram obtidos novos filmes, aplicando o mesmo potencial durante uma hora para determinar se era possível controlar a quantidade de Fe no filme pela modificação da concentração de íons Fe (III) no banho. A Tabela 3.4, a seguir, mostra as composições desses filmes obtidas por EDX.

TABELA 3.4 - Composição por EDX de filmes obtidos por eletrodeposição a – 0,9 V por 1 hora utilizando um banho contendo glicerol, citrato de sódio 0,25 M e diferentes proporções entre os íons de Bi, Se e Fe.

Resultados EDX			
Razão Bi:Se:Fe	% At Bi	% At Se	% At Fe
1 : 1 : 10	32,58	50,17	17,25
1 : 1 : 5	38,51	45,34	16,14
1 : 1 : 2,5	41,90	44,55	13,55
1 : 1 : 0	49,15	50,85	0

Como mostrado na Tabela 3.4, as quantidades de Bi e Se na amostra obtida a partir do banho sem o sal de ferro foram de aproximadamente 50 % para os dois elementos. Esse resultado indica que não ocorreu inibição da deposição de nenhum dos elementos e que o selênio não foi perdido como ocorreu no estudo anterior em que foram utilizados potenciais muito negativos para a eletrodeposição do filme em banhos de H_2SO_4 .

As amostras obtidas nas diferentes proporções mostraram que o conteúdo de Fe no filme diminui quando a concentração de Fe (III) em solução decresce, mas não de forma muito significativa. Quando a razão muda de 1:1:10 para 1:1:2,5, ou seja, a concentração de Fe (III) diminui 4 vezes a porcentagem de Fe no filme cai em apenas 4 %, aproximadamente.

Foi confirmada durante a análise de EDX a ausência de contaminantes orgânicos nos filmes. Essa possibilidade foi considerada pela presença de glicerol e citrato nos banhos; em todos os casos a porcentagem atômica para o carbono resultava em zero.

A morfologia das amostras apresentadas na Tabela 3.4 são dadas a seguir na Figura 3.22.

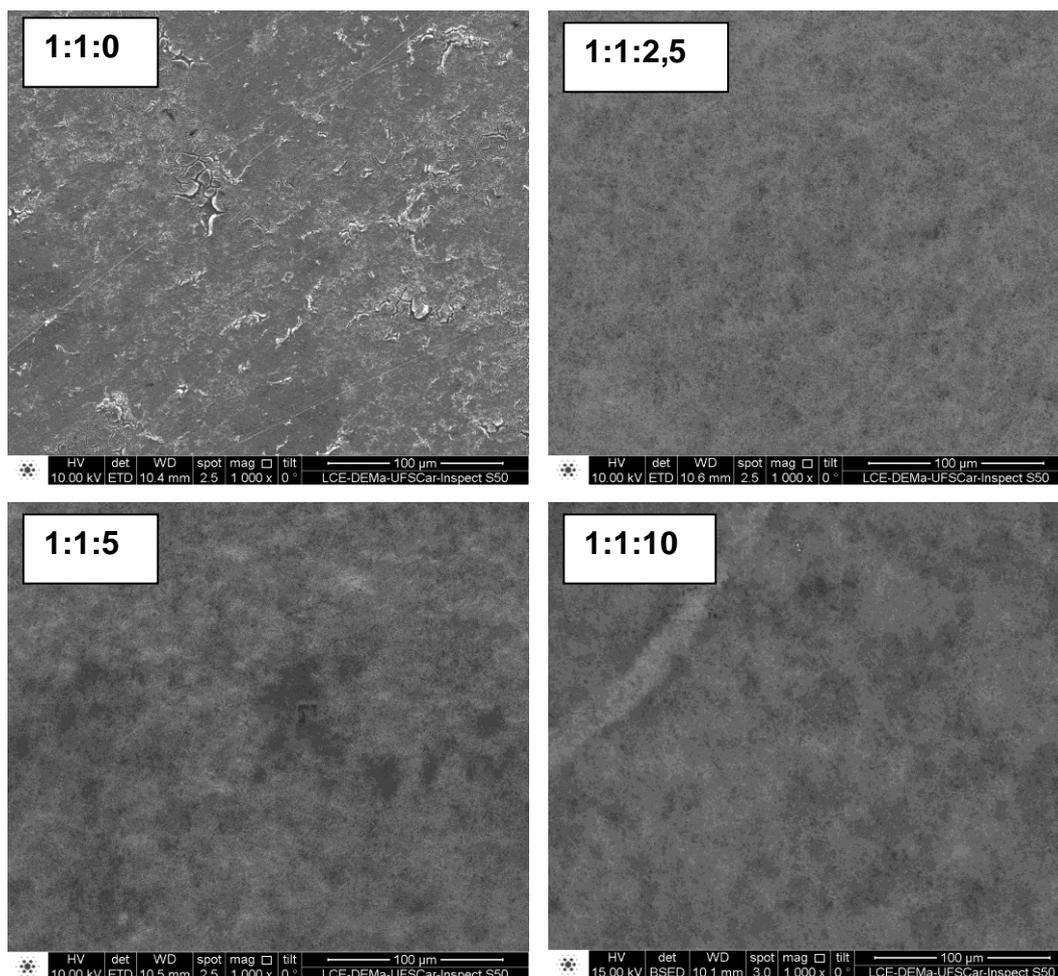


FIGURA 3.22 - Micrografias das amostras obtidas a partir dos banhos contendo glicerol, citrato de sódio 0,25 M e as proporções para Bi:Se:Fe indicadas nas imagens. Aumentos de 1000 vezes.

As micrografias apresentadas na Figura 3.22 não fornecem detalhes sobre a morfologia dos filme. No entanto, pode-se observar que o filme ficou distribuído uniformemente e de maneira compacta. Estas imagens mostram também que, apesar do potencial de - 0,9 V utilizado, foi possível obter filmes em que a formação de hidrogênio não exerce forte influência na morfologia, em comparação com os resultados anteriores para os banhos à base de ácido sulfúrico no mesmo potencial. A amostra obtida a partir do sistema binário de bismuto e selênio apresentou características distintas das observadas nos filmes estudados anteriormente, com estrutura mais compacta. Em um estudo da

literatura descreve-se que filmes similares, contendo Bi, Se e pequenas quantidades de Cu, podem ser obtidos em diferentes potenciais resultando em diferentes graus de compactação e morfologias⁶⁹, evidenciando que essas características podem variar dependendo das condições de síntese.

Apesar da uniformidade observada nas micrografias das amostras contendo ferro, os filmes apresentaram baixa aderência durante a remoção das amostras do banho. Por esse motivo, os filmes que foram obtidos nesse estudo de inclusão de ferro não puderam ser analisadas quanto as suas características magnéticas.

3.5 - Considerações finais e propostas para trabalhos futuros

Os principais resultados, obtidos nesse projeto, que podem motivar atividades futuras são os perfis obtidos pela caracterização magnética das amostras. Durante essas caracterizações, foi verificado que algumas amostras apresentavam um sinal paramagnético, principalmente caso fossem armazenadas por alguns dias antes de serem levadas ao magnetômetro para a caracterização. Para outras amostras, oscilações nos perfis $M(T)$ e desvios da linearidade, prevista para o paramagnetismo, nos perfis $M(H)$ foram observadas. As particularidades observadas durante a caracterização magnética motivam investigações futuras quando consideradas junto a resultados de outros pesquisadores, disponíveis na literatura.

Oscilações magnéticas foram previstas por Landau em 1930⁹¹. Geralmente oscilações são associadas ao efeito de Haas-van Alphen (abreviado como efeito dHvA), em que o momento magnético e outras grandezas (como resistividade e calor específico) oscilam quando o campo magnético aplicado é

intensificado¹. Alguns pesquisadores estudaram, especificamente, oscilações quânticas que ocorrem na magnetização de Bi_2Se_3 na presença de campos magnéticos⁹². Segundo esses estudos, a magnetização é simplificada como uma soma de um termo negativo, referente ao diamagnetismo, e outro termo positivo, referente ao paramagnetismo. A presença desses dois termos em interação gera oscilações. O mesmo estudo indica que as oscilações têm maior amplitude quanto maior o campo aplicado.

Outros pesquisadores estudaram alguns casos em que o cobre é adicionado ao Bi_2Se_3 e também verificaram o fenômeno denominado como oscilações quânticas⁹³. As oscilações na magnetização de amostras supercondutoras de $\text{Cu}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ foram verificadas e definidas com base no efeito dHvA. O mesmo estudo confirma que a fase relacionada com essas oscilações é a fase dopada com cobre. Entre as conclusões apresentadas pelos autores, está associado às oscilações o fato de que o $\text{Cu}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ pode ser um supercondutor topológico.

Essas informações sobre as oscilações, disponíveis na literatura, motivam maiores investigações sobre as amostras obtidas nesse projeto. Atividades futuras podem se basear na reprodutibilidade das oscilações e na obtenção de informações mais específicas e importantes como, por exemplo, a determinação do período de oscilação. Pode-se ainda associar o comportamento observado nas amostras obtidas nesse projeto ao efeito dHvA. Para comprovar que as oscilações observadas são referentes ao efeito dHvA e não apenas ruídos aleatórios devido a sensibilidade do equipamento pode-se buscar a comprovação de um comportamento periódico e dinâmico, com oscilações dependentes do campo aplicado.

¹ Notas de aula: SUZUKI, M. S.; SUZUKI, I. S. "Lecture note on de Haas van Alphen effect Solid State Physics". Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/278020610_Lecture_Note_on_de_Haas_van_Alphen_effect_Solid_State_Physics> Acesso em 08/15.

A resposta paramagnética obtida não era desejada, existem idéias para observar comportamentos diferentes. O estudo de um processamento para o material pode ser realizado com o objetivo de obter respostas diferentes no magnetômetro antes e depois do processamento. A sugestão é partir dos filmes à de Bi, Se e Cu desenvolvidos nesse trabalho e aplicar algum tratamento para controlar propriedades do filme. Um exemplo de processamento que poderia ser estudado foi citado no Capítulo 3, junto aos resultados; o tratamento térmico. Existe também a possibilidade de aplicação de uma rota diferente para a síntese de amostras de Bi, Se e Cu. Uma possibilidade mais simples para estudo é a obtenção das amostras em temperaturas diferentes, parâmetro de fácil controle que possibilita diversificar as propriedades dos filmes em geral.

Amostras de Bi_2Se_3 contendo cobre podem ser obtidas por uma rota diferente da que foi explorada nesse projeto mas que ainda inclui uma etapa eletroquímica. Isso pode ser feito utilizando uma via de síntese, proposta por alguns autores na literatura⁹⁴, e considerada mais promissora para a obtenção de amostras supercondutoras. Essa via parte de monocristais de Bi_2Se_3 obtidos quimicamente por reação entre os elementos puros fundidos. Uma vez obtido o Bi_2Se_3 com alta pureza e cristalino, esse material é utilizado para a intercalação de cobre eletroquimicamente. Essa rota é muito promissora para a obtenção de amostras supercondutoras pois a síntese parte do Bi_2Se_3 na forma de monocristal, eliminando a possibilidade de formação de compostos binários diversos. No entanto, a obtenção do material apenas por via eletroquímica, como foi proposto nesse projeto, ainda é muito atrativa pois possibilitaria a consolidação de uma alternativa de síntese que pode fornecer diferentes tipos de controle de propriedades do material e uma alternativa de custo.

Outros resultados que podem ser motivadores para trabalhos futuros encontram-se no estudo da síntese de filmes de Bi e Se contendo Fe, realizado nesse projeto. O caso do Co não foi amplamente explorado no projeto. É comum nas investigações de materiais candidatos a isolantes topológicos o estudo de

dopagens com diversos elementos; então, teoricamente, qualquer elemento poderia ser um possível dopante. No entanto, os resultados para o estudo dos filmes contendo Fe mostram que foi possível controlar a quantidade de Fe nos filmes mantendo uma proporção adequada entre as quantidades de Bi e Se.

A princípio, a propriedade desses filmes contendo Fe que precisa ser ajustada é a aderência dos filmes ao substrato. Os filmes de cobre também apresentaram problemas de aderência que foram resolvidos ao longo do projeto com pequenos ajustes no procedimento de síntese. De fato, o problema da aderência do filme sobre o substrato é sempre presente quando há um estudo de síntese de um material sobre outro.

Para melhorar a aderência dos filmes contendo ferro, sugere-se diminuir a quantidade de glicerol nos banhos fazendo ajustes necessários como adequações das proporções entre as concentrações dos íons no banho, da temperatura de síntese, entre outros. O ajuste de qualquer uma dessas condições pode desviar significativamente o resultado final, por isso sugere-se um estudo à parte para o ajuste dessa síntese. Caso seja possível controlar as propriedades de filmes de Bi e Se contendo Fe obtidos eletroquimicamente, os resultados da caracterização magnética podem ser distintos dos resultados apresentados nesse trabalho.

Como apresentado nessa seção, existem muitas propostas para trabalhos futuros fundamentadas na experiência adquirida durante o estudo apresentado nessa dissertação. O trabalho em questão procurou estabelecer a síntese do material e também extrair suas características principais, principalmente sobre o comportamento magnético. Na prática experimental, cada um desses objetivos oferece seus próprios desafios. Apesar da conexão que existe entre a síntese e as características do material, recomenda-se dividir os interesses em trabalhos futuros. Ao direcionar os esforços para a síntese ou para a caracterização magnética dos materiais é possível estudar com mais detalhes o assunto abordado.

Capítulo 4 - Conclusões

Os experimentos desenvolvidos resultaram em conhecimento específico para o grupo de pesquisa, tanto sobre os detalhes da metodologia experimental de obtenção de filmes eletroquimicamente quanto sobre os conceitos teóricos e definições relacionadas com isolantes topológicos. A obtenção de isolantes topológicos continua em constante desenvolvimento nas mais diversas técnicas de síntese. Nesse trabalho, o uso da eletrodeposição não possibilitou a verificação precisa de características de isolantes topológicos nas amostras, mas possibilitou obter amostras de características, como composição e morfologia, reproduzíveis e com bom controle.

Foi possível propor condições para síntese de filmes contendo Bi, Se e Cu com boa aderência e com características desejáveis de composição e morfologia de acordo com os objetivos do trabalho. Foi possível verificar evidências da presença da espécie Bi_2Se_3 nos materiais obtidos: a morfologia, os resultados de espectroscopia Raman e os padrões de raios X indicaram a presença do Bi_2Se_3 . Também foi possível dopar o filme de Bi_2Se_3 com quantidades controladas de Cu utilizando apenas um banho simples, à base de H_2SO_4 .

O mesmo controle obtido no caso dos filmes com Bi, Se e Cu não foi possível para os estudos com Fe e Co com os mesmos tipos de banho. Não foi possível fazer a inclusão de cobalto e ferro de maneira controlada nos filmes. Para a inclusão de Fe, banhos à base de glicerol possibilitaram a obtenção de filmes com composição desejada. No entanto, tais banhos prejudicaram a aderência do filme no substrato, dificultando a obtenção de pequenas quantidades do filme.

Os perfis $M(T)$ e $M(H)$ dos filmes contendo cobre, que foram obtidos com maior controle, apresentaram características muito particulares. Os filmes não apresentaram indicativos de supercondutividade, como era esperado

para isolantes topológicos. Os perfis de magnetização indicam que o material estudado, composto por Bi, Se e Cu, é paramagnético nas condições do estudo. No entanto, os filmes apresentaram oscilações e desvios da linearidade que podem ser objeto de estudos futuros.

Referências bibliográficas

- 1 WILSON, R. N. Reflecting Telescope Optics I, 2a ed. Springer, 2007. p. 14.
- 2 CALLISTER, J. W. D. Materials Science and Engineering An Introduction, 5a ed. Wiley and Sons, 1994. cap. 1.
- 3 KONG, D.; CUI, Y. “Opportunities in chemistry and materials science for topological insulators and their nanostructures”. *Nat. Chem.*, **3**: 845, 2011.
- 4 BLOCH, F. “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern”. *Z. Phys.*, **52**: 555, 1929.
- 5 HASAN, M. Z.; KANE, C. L. “Colloquium: topological insulators”. *Rev. Mod. Phys.*, **82** (4): 3045, 2010.
- 6 KANE, C. L.; MELE, E. J. “Quantum spin Hall effect in graphene”. *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 226801, 2005.
- 7 KANE, C. L.; MELE, E. J. “Topological order and the quantum spin Hall effect”. *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 146802, 2005.
- 8 FU, L.; KANE, C. L.; MELE, E. J. “Topological insulators in three dimensions”, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 106803, 2007.
- 9 MOORE, J. E.; BALENTS, L. “Topological invariants of time-reversal-invariant band structures”. *Phys. Rev. B*, **75**: 121306(R), 2007.
- 10 ROY, R. “Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions”, *Phys. Rev. B*, **79**: 195322, 2009b.
- 11 SACHDEV, S. Quantum Phase Transitions, 2a ed. Cambridge University Press, 2011. cap. 1.
- 12 BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. A.; ZHANG, S. C. “Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells”. *Science*, **314**: 1757, 2006.
- 13 FU, L.; KANE, C. L. “Topological insulators with inversion symmetry”. *Phys. Rev. B*, **76**: 045302, 2007.
- 14 HSIEH, D.; QIAN, D.; WRAY, L.; XIA, Y.; HOR, Y. S.; CAVA, R. J.; HASAN, M. Z. “A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase (experimental realization of a 3D topological insulator)”. *Nature*, **452**: 970, 2008.
- 15 ZHANG, H.; LIU, C. X.; QI, X. L.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C. “Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface”. *Nat. Phys.*, **5**: 438, 2009.
- 16 DRAGOON, A. The “What If?” Whiz. Disponível em: <<http://www.technologyreview.com/article/513491/the-what-if-whiz/>> Acesso em 09/15.
- 17 BASSANI, F.; PARRAVICINI, P. Electronic States and Optical Transitions in Solids, Oxford, Pergamon Press, 1975. cap 5.
- 18 KANE, C. L.; MELE, E. J. “A new spin on the insulating state”. *Science*, **314** (5806): 1692, 2006.

-
- 19 ORZEL, C. What is a Topological Insulator? Disponível em <<http://scienceblogs.com/principles/2010/07/20/whats-a-topological-insulator>> Acesso em 07/15
- 20 HALL, E. H. “On a new action of the magnet on electric currents”. *Am. J. Math.*, 2 (3): 287–292, 1879.
- 21 POPOVIC, R. S. *Hall Effect Devices*, 2a ed. CRC Press, 2003. cap. 6.
- 22 YENNIE D. R. “Integral quantum Hall effect for nonspecialists”. *Rev. Mod. Physics*, 59 (10): 781, 1987.
- 23 QI, X. L.; ZHANG, S. C. “Topological insulators and superconductors”. *Rev. of Mod. Phys.*, **83**: 1057, 2011.
- 24 MÜCHLER, L.; CASPER, F.; YAN, B.; CHADOV, S.; FELSER, C. “Topological insulators and thermoelectric materials”. *Phys. Status Solidi RRL*, 7 (1-2): 91, 2013.
- 25 QI, X. L.; ZHANG, S. C. “The quantum spin Hall effect and topological insulators”. *Phys. Today*, **63**: 33, 2010.
- 26 MAJORANA, E. “Teoria simmetrica dell’elettrone e del positrone”. *Il Nuovo Cimento*, 14 (4): 171, 1937.
- 27 BERNEVIG, B. A.; ZHANG, S. C. “Quantum spin Hall effect”. *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 106802, 2006.
- 28 BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S. C. “Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells”. *Science*, **314**: 1757, 2006.
- 29 KÖNIG, M.; WIEDMANN, S.; BRÜNE, C.; ROTH, A.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; QI, X. L.; ZHANG, S. C. “Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells”. *Science* 318 (5851): 766, 2007.
- 30 YAN, B.; LIU, C. X.; ZHANG, H. J.; YAM, C. Y.; QI, X. L.; FRAUENHEIM, T.; ZHANG, S. C. “Theoretical prediction of topological insulators in thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides”. *Europhys. Lett.*, 90 (3): 37002, 2010.
- 31 CHEN, Y. L.; ANALYTIS, J. G.; CHU, J. H.; LIU, Z. K.; MO, S. K.; QI, X. L.; ZHANG, H. J.; LU, D. H.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C.; FISHER, I. R.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z. X. “Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃”. *Science*, 325 (5937): 178, 2009.
- 32 GELBSTEIN, Y.; DASHEVSKY, Z.; DARIEL, M. P. “High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications”. *Physica B*, 363 (1-4): 196, 2005.
- 33 FU, L.; KANE, C. L. “Topological insulators with inversion symmetry”. *Phys. Rev. B*, **76**: 045302, 2007.
- 34 GEHRING, P.; BENIA, H. M.; WENG, Y.; DINNEBIER, R.; AST, C. R.; BURGHARD, M.; KERN, K. “A natural topological insulator”. *Nano Lett.*, 13 (3): 1179, 2013.

- 35 ISAEVA, A.; RASCHE, B.; RUCK, M. "Bismuth-based candidates for topological insulators: chemistry beyond Bi_2Te_3 ". *Phys. Status Solidi RRL*, 7(1-2): 39, 2013.
- 36 KURODA, K.; MIYAHARA, H.; YE, M.; EREMEEV, S. V.; KOROTEEV, Y. M.; KRASOVSKII, E. E.; CHULKOV, E. V.; HIRAMOTO, S.; MORIYOSHI, C.; KORUIWA, Y.; MIYAMOTO, K.; OKUDA, T.; ARITA, M.; SHIMADA, K.; NAMATAME, H.; TANIGUCHI, M.; UEDA, Y.; KIMURA, A. "Experimental verification of PbBi_2Te_4 as a 3D topological insulator". *Phys. Rev. Lett.*, 108 (20): 206803, 2012.
- 37 RASCHE, B.; ISAEVA, A.; RUCK, M.; BORISENKO, S.; ZABOLOTNYY, V.; BÜCHNER, B.; KOEPERNIK, K.; ORTIX, C.; RICHTER, M.; VAN DER BRINK, J. "Stacked topological insulator built from bismuth-based graphene sheet analogues". *Nat. Mater.*, **12**: 422, 2013.
- 38 KONG, D.; RANDELL, J. C.; PENG, H.; CHA, J. J.; MEISTER, S.; LAI, K.; CHEN, Y.; SHEN, Z. X.; MANOHARAN, H. C.; CUI, Y. "Topological insulator nanowires and nanoribbons". *Nano Lett.*, 10 (1): 329, 2010.
- 39 CHA, J. J.; WILLIAMS, J. R.; KONG, D.; MEISTER, S.; PENG, H.; BESTWICK, A. J.; GALLAGHER, P.; GORDON, D. G.; CUI, Y. "Magnetic doping and Kondo effect in Bi_2Se_3 nanoribbons". *Nano Lett.*, 10 (3): 1076, 2010.
- 40 BANSAL, N.; KIM, Y. S.; EDREY, E.; BRAHLEK, M.; HORIBE, Y.; IIDA, K.; TANIMURA, M.; LI, G. H.; FENG, T.; LEE, H. D.; GUSTAFSSON, T.; ANDREI, E.; OH, S. "Epitaxial growth of topological insulator Bi_2Se_3 film on Si(111) with atomically sharp interface". *Thin Solid Films*, 520 (1): 224, 2011.
- 41 SUN, Z.; LIUFU, S.; CHEN, X., CHEN, L. "Controllable synthesis and electrochemical hydrogen storage properties of Bi_2Se_3 architectural structures". *Chem. Commun.*, **46**: 3101, 2010.
- 42 EELBO, T.; SIKORA, M.; BIHLMAYER, G.; DOBRZAŃSKI, M.; KOZŁOWSKI, A.; MIOTKOWSKI, I.; WIESENDANGER, R. "Co atoms on Bi_2Se_3 revealing a coverage dependent spin reorientation transition". *New J. Phys.*, 15 (11): 113026, 2013.
- 43 DAS, T.; BHATTACHARYYA, S.; JOSHI, B. P.; THAMIZHAVEL, A.; RAMAKRISHNAN, S. "Direct evidence of intercalation in a topological insulator turned superconductor". *Mater. Lett.*, **93**: 370, 2013.
- 44 SCHNEELOCH, J. A.; ZHONG, R. D.; XU, Z. J.; GU, G. D.; TRANQUADA, J. M. "Dependence of superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ on quenching conditions". *Phys. Rev. B*, **91**: 144506, 2015.
- 45 CHEN, S.; FANG, Y. M.; LI, J.; SUN, J. J.; CHEN, G. N., & YANG, H. H. "Study on the electrochemical catalytic properties of the topological insulator Bi_2Se_3 ". *Biosens. Bioelectron.*, **46**: 171, 2013.

- 46 MARTÍN-GONZÁLEZ, M.; SNYDER, G. J.; PRIETO, A. L.; GRONSKY, R.; SANDS, T.; STACY, A. M. "Direct electrodeposition of highly dense 50 nm $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ nanowire arrays". *Nano Lett.*, 3 (7): 973, 2003.
- 47 ALI, Z.; CAO, C.; LI, J.; WANG, Y.; CAO, T.; TANVEER, M.; TAHIR, M.; IDREES, F.; BUTT, F. K. "Effect of synthesis technique on electrochemical performance of bismuth selenide". *J. Power Sources*, **229**: 216, 2013.
- 48 SMENTKOWSKI, V. S. "Trends in sputtering". *Prog. Surf. Sci.*, 64 (1): 1, 2000.
- 49 MIMANI, T.; MAYANNA, M.; MUNICHANDRAIAH, N. "Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study". *J. Appl. Electrochem.*, **23**: 339, 1993.
- 50 NOMURA, K.; KOSHINO, M.; RYU, S. "Topological delocalization of two-dimensional massless dirac fermions". *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 146806, 2007.
- 51 KÖSE, H.; BIÇER, M.; TÛTÛNOGLU, C.; AYDIN, A. O.; SISMAN, I. "The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method". *Electrochim. Acta*, 54 (6): 1680, 2009.
- 52 HAGHDOOST, A.; PITCHUMANI, R. "Fabricating superhydrophobic surfaces via a two-step electrodeposition technique". *Langmuir*, 30 (14): 4183, 2014.
- 53 PALACIOS-PADRÓS, A.; CABALLERO-BRIONES, F.; SANZ, F. "Enhancement in as-grown CuInSe_2 film microstructure by a three potential pulsed electrodeposition method". *Electrochem. Commun.*, 12 (8): 1025, 2010.
- 54 CZACK, G.; FLEISCHMANN, W. D.; GRAS, D.; HAASE, V.; KIRSCHSTEIN, G. *Mo Molybdenum: Physical Properties, Part 2. Electrochemistry*. Springer, 1987. p. 373.
- 55 CARDARELLI, F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. 2a ed. Springer, 1996. p. 380.
- 56 GROMBONI, M. F.; KASTEIN, T. C.; MATOS, R.; MASCARO, L. H. "Characterization and optical properties of ZnSe thin films obtained by electrodeposition technique". *ECS Trans.*, 2012 43(1): 211, 2012
- 57 BOND, A. M.; OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C. *Electrochemical Science and Technology Fundamentals and Applications*. Wiley, 2012. cap. 13.
- 58 VALSIÛNAS, I.; GUDAVIÛIÛTÛ, L.; STEPONAVIÛIÛS, A. "Bi electrodeposition on Pt in acidic medium. A cyclic voltammetry study". *Chemija*, 16(3-4): 21, 2005.
- 59 STEPONAVICIUS, A.; GUDAVICIUTE, L. "Voltammetric study of the underpotential deposition of Bi on polycrystalline Pt electrode in acidic Bi^{3+} sulphate solutions". *Chemija*, 22 (1): 31, 2001.
- 60 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. "Microgravimetric, rotating ring-disc and voltammetric studies of the underpotential deposition of selenium on polycrystalline platinum electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, 567 (2): 203, 2004.

- 61 CHAGAS, H. C. "Isopotential points in the electrosorption of selenite, selenate, selenide, and tellurite at the platinum rotating disc electrode". *Can. J. Chem.*, **57**: 2560, 1979.
- 62 KAZACOS, M. S.; MILLER, B. "Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition". *J. Electrochem. Soc.*, 127 (4): 869, 1980.
- 63 ROSÁRIO, A. V.; SANTOS, M. C.; MASCARO, L. H.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. "Copper underpotential deposition on TiO₂ electrodes: a voltammetric and electrochemical quartz crystal nanobalance study". *Thin Solid Films*, 518 (10): 2669, 2010.
- 64 MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. "Determination of lateral interaction parameters for copper monolayers deposited on polycrystalline platinum". *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*, 93: 2577, 1997.
- 65 CUI, C. Q.; JIANG, S. P.; TSEUNG, A. C. C. "Electrodeposition of cobalt from aqueous chloride solutions". *J. Electrochem. Soc.*, 137 (11): 3418, 1990.
- 66 GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. "Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition". *J. Appl. Electrochem.*, 32 (6): 693, 2002.
- 67 SALYER, D.; SWEET, T. R. "Cathodic electrodeposition methods for cobalt". *Anal. Chem.*, 30 (10): 1632, 1958.
- 68 RIOS-REYES, C. H.; GRANADOS-NERI, M.; MENDONZA-HUIZAR, L. H. "Kinetic study of the cobalt electrodeposition onto glassy carbon electrode from ammonium sulfate solutions". *Quím. Nova*, 32 (9): 2382, 2009.
- 69 LI, J.; JIANG, L.; WANG, B.; LIU, F.; YANG, J.; TANG, D.; LAI, Y.; LI, J. "Electrodeposition and characterization of copper bismuth selenide semiconductor thin films". *Electrochim. Acta*, **87**: 153, 2013.
- 70 HOR, Y. S.; WILLIAMS, A. J.; CHECKELSKY, J. G.; ROUSHAN, P.; SEO, J.; XU, Q.; ZANDBERGEN, H. W.; YAZDANI, A.; ONG, N. P.; CAVA, R. J. "Superconductivity in Cu_xBi₂Se₃ and its implications for pairing in the undoped topological insulator". *Phys. Rev. Lett.*, 104: 057001, 2010.
- 71 SCHOLZ, M. R.; SÁNCHEZ-BARRIGA, J.; MARCHENKO, D.; VARYKHALOV, A.; VOLYKHOV, A. A.; YASHINA, L. V.; RADER, O. "Tolerance of topological surface states towards magnetic moments: Fe on Bi₂Se₃". *Phys. Rev. Lett.*, 108 (25): 256810, 2011.
- 72 SCHMIDT, T. M.; MIWA, R.; FAZZIO, A. "Spin texture and magnetic anisotropy of Co impurities in Bi₂Se₃ topological insulators". *Phys. Rev. B*, 84 (24): 245418, 2011.
- 73 LI, H.; SONG, Y. R.; YAO, M. Y.; ZHU, F.; LIU, C.; GAO, C. L.; JIA, J. F.; QIAN, D.; YAO, X.; SHI, Y. J.; WU, D. "Carrier density dependence of the magnetic properties of iron-doped Bi₂Se₃ topological insulator". *J. Appl. Phys.*, 113: 043926, 2013.
- 74 WEI, X. Y.; ZHANG, J. Y.; ZHAO, B.; ZHU, Y.; YANG, Z. Q. "Ferromagnetism in Fe-doped Bi₂Se₃ topological insulators with Se vacancies". *Phys. Lett. A*, 379 (5): 417, 2015.

- 75 SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. *Modern Electroplating*. 5a ed. John Wiley & Sons, 2011. cap. 11.
- 76 DESHPANDE, M. P.; BHATT, S. V.; SATHE, V.; RAO, R.; CHAKI, S. H. "Pressure and temperature dependence on Raman spectra and their anharmonic effects in Bi_2Se_3 single crystal". *Physica B*, **433**: 72, 2014.
- 77 GNEZDILOV, V.; PASHKEVICH, Y. G.; BERGER, H.; POMJAKUSHINA, E.; CONDER, K.; LEMMENS, P. "Helical fluctuations in the Raman response of the topological insulator Bi_2Se_3 ". *Phys. Rev. B*, **84**: 195118, 2011.
- 78 Projeto RRUFF. Disponível em <<http://rruff.info/chem=Bi/display=default/R080140>> Acesso em 03/2015
- 79 Projeto Mindat.org. Disponível em <<http://www.mindat.org/min-1761.html>> Acesso em 07/2015
- 80 VANDERVOORT, K. G.; GRIFFITH, G.; CLAUS, H.; CRABTREE, G. W. "A low field SQUID magnetometer system for magnetic characterization of high- T_c superconducting samples". *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (9): 2271, 1991.
- 81 CHOI, Y. H.; JO, N. H.; LEE, K. J.; YOON, J. B.; YOU, C. Y.; JUNG, M. H. "Transport and magnetic properties of Cr-, Fe-, Cu-doped topological insulators". *J. Appl. Phys.*, **109**: 07E312, 2011.
- 82 HAAZEN, P. P. J.; LALOE, J. B.; NUMMY, T. J.; SWAGTEN, H. J. M.; JARILLO-HERRERO, P.; HEIMAN, D.; MOODERA, J. S. "Ferromagnetism in thin-film Cr-doped topological insulator Bi_2Se_3 ". *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 082404, 2012.
- 83 MCELFRISH, M. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, Purdue University, 1994. cap. 3.
- 84 PFENNIG, B. W. *Principles of Inorganic Chemistry*. 1a ed. Wiley, 2015. cap. 10.
- 85 SKOMSKI, R. *Simple Models of Magnetism*. 1a ed. Oxford University Press, 2008. p. 3.
- 86 BAY, T. V.; NAKA, T.; HUANG, Y. K.; LUIGJES, H.; GOLDEN, M. S.; DE VISSER, A. "Superconductivity in the doped topological insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ under high pressure". *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 057001, 2012.
- 87 LI, Z. J.; LIU, Y.; WHITE, S. C.; WAHL, P.; XIE, X. M.; JIANG, M. H.; LIN, C. T. "Single crystal growth and transport properties of Cu-doped topological insulator Bi_2Se_3 ". *Phys. Procedia*, **36**: 638, 2012.
- 88 GARCÍA, V. M.; GUERRERO, L.; NAIR, M. T. S.; NAIR, P. K. "Effect of thermal processing on optical and electrical properties of copper selenide thin films". *Superf. Vacío*, **9**: 213, 1999.
- 89 JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A. "The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: first spectroscopic evidences". *Electrochem. Commun.*, **12** (8): 1129, 2010.

-
- 90 BERKH, O.; BURSTEIN, L.; DIAMAND-SHACHAM, Y.; GILEADI, E. "The chemical and electrochemical activity of citrate on Pt electrodes". J. Electrochem. Soc., 158 (6): F85, 2011.
- 91 LANDAU, L. "Diamagnetismus der Metalle". Z. Physik, 64 (9-10): p 629, 1930.
- 92 WANG, Z.; FU, Z.; WANG, S.; ZHANG, P. "Magnetic quantum oscillations for the surface states of topological insulator Bi_2Se_3 ". Phys. Rev. B, 82 (8): 085426, 2010.
- 93 LAWSON, B. J.; HOR, Y. S.; LI, L. "Quantum oscillations in the topological superconductor candidate $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ". Phys. Rev. Lett., **109**: 226406, 2012.
- 94 KRIENER, M.; SEGAWA, K.; REN, Z.; SASAKI, S.; WADA, S.; KUWABATA, S.; ANDO, Y. "Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ". Phys. Rev. B, **84**: 054513, 2011.