

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  $Sb_2Se_3$ ”**

**Magno Barcelos Costa\***

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

**Orientadora: Lúcia Helena Mascaro**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

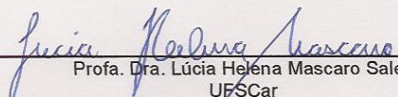
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

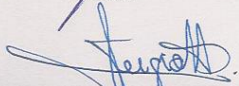
---

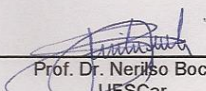
**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Magno Barcelos Costa, realizada em 05/12/2017:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sergio Humberto Domingues  
UPM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nerliso Bocchi  
UFSCar

Aos meus queridos pais, Galdino Costa e Magnólia Barcelos Costa, e aos meus coelhos, Pupu e Pirulito (*in memoriam*).

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, por ter me dado apoio e acreditado em mim.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lúcia Helena Mascaró, agradeço imensamente pela oportunidade e o auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Dr. Francisco Willian de Souza Lucas, por ter de veras contribuído na elaboração deste trabalho e ter me ajudado em todos os momentos a qual precisei.

A todos os professores e amigos do laboratório.

Muito obrigado.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Lista de reagentes e sua procedência. ....	21
TABELA 2 - Diferentes condições para eletrodeposição dos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . 26	
TABELA 3 - Composição, <i>band gap</i> ( $E_g$ ) e coeficiente de textura relativo ( $CT_{\text{Rel}}$ ) para os filmes $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ eletrodepositados e submetidos a diferentes condições de tratamento térmico.....	37
TABELA 4 - Densidades de fotocorrente ( $J$ ) para os filmes eletrodepositados de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ submetidos a diferentes condições de tratamento térmico.....	43
TABELA 5 - Composição, <i>band gap</i> ( $E_g$ ) e densidade de fotocorrente ( $J$ ) para filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ eletrodepositados sob diferentes condições de deposição.....	48
TABELA 6 - Composição e <i>band gap</i> ( $E_g$ ) para os filmes $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ eletrodepositados.....	56
TABELA 7 - Densidade de fotocorrente ( $J$ ), potencial de banda plana ( $E_{\text{fb}}$ ) e densidade de portadores ( $N_D$ ) para filmes eletrodepositados de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ não dopados e dopados. ....	61

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxo de potência global ( $\text{W}/\text{m}^2$ ).....	3
FIGURA 2 - Recorde de eficiências de células solares .....	4
FIGURA 3 - Estrutura cristalina e perdas por recombinação.....	8
FIGURA 4 - Modelo esquemático de energia para uma interface semicondutor tipo- <i>p</i> /eletrólito.....	14
FIGURA 5 - Mecanismo de uma célula fotoeletroquímica para um fotocátodo .....	16
FIGURA 6 - Curva <i>I</i> vs <i>E</i> mostrando comportamento no claro (linha vermelha) e no escuro (linha preta) de um semicondutor tipo- <i>p</i> .....	17
FIGURA 7 - Representação esquemática da célula convencional de três eletrodos. ....	23
FIGURA 8 - Representação esquemática do sistema usado para o tratamento térmico dos filmes eletrodepositados sobre FTO. ....	25
FIGURA 9 - Representação esquemática da célula para experimentos fotoeletroquímicos.....	28
FIGURA 10 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt com diferentes potenciais de inversão a $50 \text{ mV s}^{-1}$ , para uma solução constituída por $\text{H}_2\text{SeO}_3$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2,0$ (eletrólito de suporte). ....	30
FIGURA 11 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt com diferentes potenciais de inversão a $50 \text{ mV s}^{-1}$ , para uma solução constituída por $\text{SbO}^+$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2,0$ (eletrólito de suporte). ....	32
FIGURA 12 - Voltamogramas cíclicos sobre a) Pt e b) FTO a $50 \text{ mV s}^{-1}$ para soluções constituídas de $\text{H}_2\text{SeO}_3$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha azul), $\text{SbO}^+$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$	

- (linha vermelha) e sua mistura equimolar (linha verde) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 (eletrólito de suporte)..... 34
- FIGURA 13 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt com diferentes potenciais de inversão a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para um sistema constituído por Sb-Se  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 (eletrólito de suporte). ..... 34
- FIGURA 14 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  eletrodepositados sobre FTO e submetidos a diferentes condições de tratamento térmico..... 36
- FIGURA 15 - DifratoGRAMS de DRX dos filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  eletrodepositados submetidos a diferentes condições de tratamento térmico..... 38
- FIGURA 16 - Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia do fóton. O valor da extrapolação linear no eixo x é igual ao *band gap* ( $E_g$ ). ..... 39
- FIGURA 17 - a) Voltametria linear a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no escuro e sob iluminação solar e b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio para filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes condições de tratamento térmico. .... 42
- FIGURA 18 - Gráfico dos coeficientes de textura  $CT_{\text{Rel}}$  vs. densidade de fotocorrente para razão entre os planos (221) e (120). ..... 44
- FIGURA 19 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes finos sob diferentes condições de deposição..... 46
- FIGURA 20 - a) Padrão de difração de raios-X dos filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes composições do banho e b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio,  $-0.315 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ . ..... 50

- FIGURA 21 - a) Padrão de difração de raios-X dos filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes cargas totais de deposição e b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio,  $-0.315 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ ... 52
- FIGURA 22 - a) Padrão de difração de raios-X dos filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes eletrólitos de suportes e b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio,  $-0.315 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ . .... 54
- FIGURA 23 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes finos com 50k de magnificação do filme não dopado e aqueles obtidos a partir de banho eletrolítico com b) 5%, c) 20% e d) 50% de íons de Fe (em relação ao Sb). .... 56
- FIGURA 24 - Padrões de DRX dos filmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes condições de dopagens de Fe.. .... 57
- FIGURA 25 - Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia de fóton. O valor da extrapolação linear no eixo x é igual ao *band gap* ( $E_g$ ). .... 57
- FIGURA 26 - Gráfico de Mott-Schottky para o filme de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Fe-dopado em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2,0$  aplicando uma excitação senoidal de  $0,01 \text{ V}_{\text{rms}}$  com frequência de  $5 \text{ kHz}$ . .... 60
- FIGURA 27 - Transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução de hidrogênio,  $-0,315 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ , para os filmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  não dopados e dopados com Fe.. .... 60



## RESUMO

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE  $Sb_2Se_3$ .** Devido o apelo ambiental, a escassez de matéria prima e a complexidade química de alguns sistemas empregados em dispositivos fotovoltaicos, tem crescido o interesse por semicondutores compostos de elementos abundantes, de baixa toxicidade e menos custosos. Dentre esses, o  $Sb_2Se_3$  tem ganhado atenção, pois além de possuir todas as características citadas, apresenta boas propriedades fotovoltaicas. O presente trabalho apresenta a eletro-obtenção de filmes finos de  $Sb_2Se_3$ , bem como o estudo exploratório de suas propriedades a partir dos efeitos do tratamento térmico (TT), dos parâmetros de eletrodeposição e da adição de  $Fe^{2+}$  como dopante frente à sua atividade fotoeletrocatalítica na reação de redução de  $H^+$ . Os filmes foram preparados por co-eletrodeposição potenciostática sobre FTO em um banho composto de  $K(SbO)C_4H_4O_6$  e  $SeO_2$  em  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}/H_2SO_4$  – pH 2,0. Após obtenção, eles foram submetidos à diferentes condições de TT sob atmosfera de  $Se_{(vapor)}/N_2$ . Voltametrias cíclicas foram usadas para avaliar o processo eletroquímico de cada elemento separado e o sistema binário. Para o estudo dos parâmetros de eletrodeposição foram avaliadas as concentrações dos precursores de Sb e Se no banho ( $SbO^+$  e  $H_2SeO_3$ , respectivamente), a carga total de deposição e o tipo do eletrólito de suporte. Finalmente, o estudo da adição de  $Fe^{2+}$  no banho permitiu avaliar seus efeitos sob diferentes concentrações do dopante. Assim, por meio da análises morfológicas-estruturais, *band gap* e atividade fotoeletrocatalítica foi possível alcançar a condição otimizada de obtenção dos filmes de  $Sb_2Se_3$ . De todas as condições de TT propostas, a submetida a 300 °C por 3 h revelou melhores resultados, exibindo boa propriedade optoeletrônica e fotoatividade, com *band gap* de 1,08 eV e fotocorrente média de 168,15  $\mu A\ cm^{-2}$ . Com o estudo dos parâmetros de eletrodeposição permitiu chegar à seguinte condição otimizada: banho com 2,5 mmol  $L^{-1}$  de  $K(SbO)C_4H_4O_6$  e 2,0 mmol  $L^{-1}$  de  $SeO_2$  em  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}/H_2SO_4$  – pH 2,0, e carga total de deposição de 600 mC, além do potencial aplicado de -0,6 V vs.  $Ag/AgCl/Cl^-_{(KCl\ sat.)}$ . No estudo de dopagem, a incorporação de  $Fe^{2+}$  causou baixa influencia no *band gap* dos filmes e em suas propriedades morfológicas-estruturais. O filme obtido a partir do banho de deposição composto por 5% de Fe apresentou fotocorrente similar ao filme não dopado, porém, com densidade de portadores numa ordem de grandeza três vezes maior, i.e.,  $1,0 \times 10^{19}\ cm^{-3}$ , mostrando-se uma característica importante para uma alta eficiência e fator de preenchimento caso um dispositivo fotovoltaico fosse montado.

## ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  THIN FILMS. Due to the environmental appeal, the shortage of raw material and the chemical complexity of some systems employed at photovoltaic devices, interest has been growing for semiconductors composed of abundant, low toxicity and less costly elements. Among these, the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  has gained attention, because besides having all the mentioned characteristics, it presents good photovoltaic properties. The present work presents the electro-obtaining of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films, as well as the exploratory study of its properties from the effects of the thermal treatment (TT), the electrodeposition parameters and the addition of  $\text{Fe}^{2+}$  as a dopant to its photoelectrocatalytic activity in the reduction reaction of  $\text{H}^+$ . The films were prepared by potentiostatic co-electrodeposition on FTO in a bath composed of  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  and  $\text{SeO}_2$  in  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2.0$ . After obtaining, they were submitted to different TT conditions under atmosphere of  $\text{Se}_{(\text{vapor})}/\text{N}_2$ . Cyclic voltammeteries were used to evaluate the electrochemical process of each separate element and the binary system. For the study of the electrodeposition parameters, the concentrations of the Sb and Se precursors ( $\text{SbO}^+$  and  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , respectively), the total deposition charge and the type of the supporting electrolyte were evaluated. Finally, the study of the addition of  $\text{Fe}^{2+}$  in the bath allowed to evaluate its effect under different concentrations of the dopant. Thus, through the morphological-structural analysis, band-gap and photoelectrocatalytic activity, it was possible to reach the optimized condition of obtaining  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  films. Of all the proposed TT conditions, the one submitted to  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 h showed better results, exhibiting good optoelectronic property and photoactivity, with band gap of 1.08 eV and average photocurrent of  $168.15 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ , respectively. With the study of the electrodeposition parameters allowed to reach the following optimized condition: bath with  $2.5 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  and  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{SeO}_2$  in  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2.0$ , and deposition total charge of 600 mC, besides of the applied potential of  $-0.6 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat. KCl})}$ . In the doping study, the incorporation of  $\text{Fe}^{2+}$  caused low influence on the band gap of the films and on their morphological-structural properties. In the film obtained from the deposition bath composed of 5% Fe, it presented a similar photocurrent to the non-doped film, however, with carrier density in an order of magnitude three times higher, i.e.,  $1,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , showing an important characteristic for a high efficiency and fill factor in the case a photovoltaic device was installed.

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Dispositivos fotovoltaicos.....	3
1.2 - Seleneto de antimônio.....	6
1.3 - Propriedades estruturais, eletrônicas e óticas do $Sb_2Se_3$ .....	7
1.4 - Estado da arte.....	9
1.5 - Semicondutores tipo- <i>p</i> .....	12
2 - OBJETIVOS .....	19
3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1 - Materiais .....	21
3.2 - Metodologia .....	22
3.2.1 - Limpeza e hidrofiliação dos substratos.....	22
3.2.2 - Estudo do comportamento eletroquímico.....	22
3.2.3 - Obtenção dos filmes.....	23
3.2.4 - Otimização do tratamento térmico.....	24
3.2.5 - Avaliação de outras condições de deposição.....	25
3.2.6 - Dopagem com Fe dos filmes de $Sb_2Se_3$ .....	26
3.2.7 - Caracterização física dos filmes .....	27
3.2.8 - Caracterização fotoeletroquímica .....	28
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 - Comportamento eletroquímico .....	29
4.2 - Estudo do efeito do tratamento térmico nas propriedades do filme de $Sb_2Se_3$ .....	35
4.2.1 - Caracterização física .....	35
4.2.2 - Caracterização fotoeletroquímica .....	40
4.3 - Efeito da composição, carga de deposição e eletrólito de suporte na obtenção dos filmes de $Sb_2Se_3$ .....	44
4.3.1 - Caracterização morfológica.....	44

4.3.2 - Efeito dos parâmetros de deposição na composição, microestrutura e <i>band gap</i> dos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .....	47
a) Efeito da composição dos precursores.....	48
b) Efeito da carga total de deposição .....	51
c) Efeito do eletrólito de suporte.....	53
4.4 - Diferentes níveis de dopagem com Fe.....	55
4.4.1 - Caracterização física.....	55
4.4.2 - Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica dos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ dopados com Fe.....	58
5 - CONCLUSÕES .....	63
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65
7 - ANEXOS .....	73
7.1 - Formação acadêmica.....	73
7.2 - Iniciação científica.....	73
7.3 - Apresentação de trabalhos .....	74
7.4 - Publicações .....	75

## 1 - INTRODUÇÃO

Em virtude do caráter estratégico adquirido durante a Primeira Grande Guerra e o poderio bélico alcançado ao longo da Segunda Guerra Mundial, o mundo viveu, nos anos seguintes, um panorama de crescimento econômico baseado num novo paradigma energético: o petróleo. Durante décadas, sua abundância, somada aos baixos preços do produto e menor impacto ambiental – se comparado ao carvão –, o fez se estabelecer como um dos principais fatores para as economias emergentes. Contudo, a crise de 1973 e as incertezas econômicas no contexto mundial por inúmeras causas pós-anos dourados<sup>1</sup>, o mundo esteve cada vez mais preocupado com o fim das fontes de combustíveis fósseis.

Mesmo não se tratando o fornecimento de energia como único recurso proveniente de tal matéria-prima, esta aplicabilidade tornou o petróleo um dos produtos mais importantes no cenário econômico e geopolítico ao redor do mundo. No entanto, seja em função do aumento e volatilidade nos preços, dos efeitos gravíssimos causados ao meio ambiente e perspectivas não favoráveis quanto às suas reservas, foi iniciada uma busca intensificada por tecnologias que pudessem vir substituí-la e favorecessem o uso de fontes renováveis disponíveis em nosso planeta<sup>2</sup>.

O uso destas fontes trouxe, como objetivo, não somente benefícios quanto à redução dos impactos causados ao meio ambiente – e por consequência, à saúde –, mas também sua praticidade e fornecimento seguro de energia, além da contribuição para o desenvolvimento econômico e social. De acordo com o último relatório de Energias Renováveis e Mitigação das Mudanças Climáticas, de 2011, produzido pela *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), estima-se que as fontes de energias renováveis representaram 12,9% de um total de 492 EJ (exajoule =  $10^{18}$  J) de energia fornecida no ano de 2008, contra 34,6% do óleo, 28,4% do carvão, 22,1% do gás, e 2,0% o de menor representatividade, a energia nuclear. Além disso, graças

às políticas adotadas por governos, a diminuição dos preços das tecnologias de energias renováveis e o aumento da demanda energética ocorreu o favorecimento desta alternativa em relação às fontes não renováveis <sup>3</sup>.

Focando agora dentro do contexto de energias renováveis, embora aquela obtida por meio da biomassa tenha maior representatividade no cenário atual (79,0%), vale lembrar que a energia solar direta tem ganhado muita atenção nos últimos anos por se tratar de uma das alternativas mais promissoras e limpas entre outras existentes <sup>3</sup>. Partindo de seu princípio, o sol é visto como uma fonte inesgotável de recurso energético em escala terrestre de tempo e, apesar de todas as fontes de energia estarem relacionadas à energia solar – mesmo que indiretamente –, esta última, se empregada de forma direta, mostra-se uma excelente alternativa como fonte energética, seja na produção de energia elétrica (dispositivos fotovoltaicos), energia química (reações fotoeletroquímicas) ou energia térmica (transformada em energia mecânica), utilizando concentradores solares <sup>4</sup>.

Dados coletados entre os anos 2000 e 2004 indicaram que, a partir da irradiação solar incidida na Terra, ~23% é absorvida pela atmosfera, ~30% é refletida e por fim, ~47% é absorvida pela superfície <sup>5</sup> (FIGURA 1). Isso proporciona um fornecimento de  $3 \times 10^{24}$  J por ano que chegam à extensão do globo terrestre, equivalendo a  $9,5 \times 10^4$  TW de potência. A partir desses dados, o sol comporta-se como uma fonte capaz de gerar energia correspondente a um índice 10000 vezes superior à demanda bruta usada pela humanidade em dias atuais. Em contrapartida, o emprego da energia solar ainda encontra desafios climáticos para um aproveitamento total em larga escala: a baixa densidade energética no globo terrestre em detrimento da variação geográfica e temporal ocasiona uma dessas barreiras pelas quais avanços científicos têm estudado meios para contornar <sup>6</sup>.

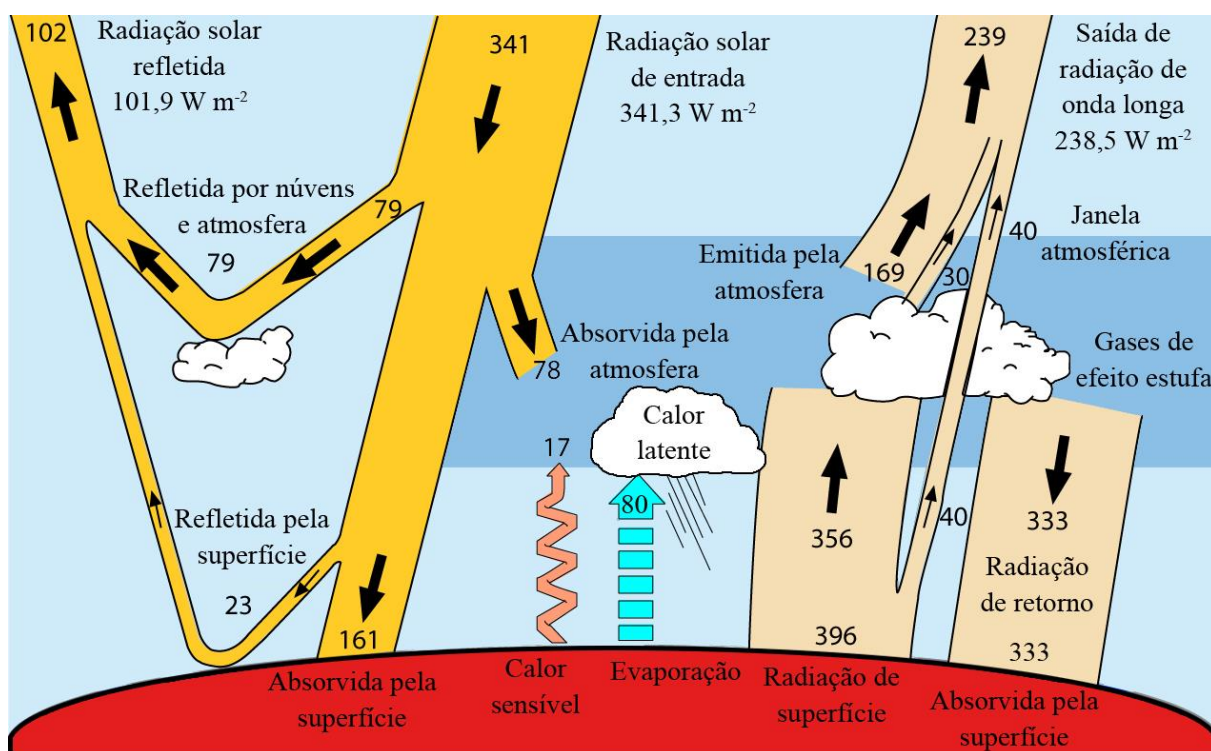


FIGURA 1 - Fluxo de potência global ( $W/m^2$ ). O valor da irradiância solar incidente no topo da atmosfera corresponde a um fluxo médio anual de  $341,3 W/m^2$  (adaptado de TREMBERTH et al.)<sup>5</sup>.

Como observado, tirar proveito da energia do sol, seja na produção de eletricidade ou calor, além de uma realidade, é uma necessidade de cunho ambiental, econômico e social. Portanto, a energia solar fotovoltaica ganha este destaque por proporcionar a conversão direta da luz em eletricidade, fornecendo de maneira segura, não destrutiva e livre da emissão de gás carbônico o aproveitamento da energia solar<sup>3,7</sup>.

### 1.1 - Dispositivos fotovoltaicos

Depois da crise do petróleo durante a década de 70, cientistas buscaram aproveitar as fontes de energias renováveis disponíveis e em particular, a energia solar direta. Os sistemas solares fotovoltaicos se destacam por apresentar *designers* simples e modulares, requerem pouca manutenção e podem trabalhar de forma independente, o que acaba trazendo grande vantagem ao levar energia elétrica em áreas rurais e de difícil acesso<sup>8</sup>.

As células solares de primeira geração baseadas em silício cristalino (c-Si) são ainda líderes de mercado devido sua alta eficiência e tecnologia amadurecida <sup>8</sup>. Entretanto, conforme pode ser visto na FIGURA 2, avanços em pesquisa e desenvolvimento permitiram diversos tipos de materiais serem empregados com esta finalidade, buscando obter maiores eficiências de conversão fotovoltaica e optando por constituintes abundantes e de baixo custo.

Em dias atuais, outros tipos de tecnologias já se encontram disponíveis no mercado. Alguns destes dispositivos são mais conhecidos como a segunda geração de células fotovoltaicas: os filmes finos (FIGURA 2, em destaque). Estes apresentam, além das características já citadas, a vantagem de ser flexíveis, de utilizar menor quantidade de material no processo de fabricação e, portanto, menor custo (50% menos do que as células baseadas em silício) e é claro, o de tornar o mercado mais competitivo <sup>8,10</sup>.

Infelizmente, boa parte dos materiais empregados na fabricação de dispositivos baseados em filmes finos ainda estão sendo pesquisados e desenvolvidos, possuindo baixa eficiência de conversão fotovoltaica se comparado com c-Si (25,0% <sup>9</sup>). Estes ainda não apresentam um patamar satisfatório, como por exemplo, SnS (4,4%) <sup>11</sup>, CuSbS<sub>2</sub> (3,1%) <sup>12</sup>, CuSbSe<sub>2</sub> (1,3%) <sup>13</sup> e FeS<sub>2</sub> (3,0%) <sup>14</sup>. Porém, vale ressaltar que seu custo é juntamente reduzido e é exatamente por isso que vários grupos de pesquisa ainda os estudam para atingir melhores eficiências de conversão. Por outro lado, materiais como o Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> (CIGS) e CdTe (22,6% e 22,1% de eficiência, respectivamente <sup>9</sup>) foram exaustivamente pesquisados e, portanto, muitas melhorias foram feitas, possuindo hoje altas eficiências de conversão fotovoltaica e fazendo parte do mercado de células solares.

No entanto, um olhar mais apurado a respeito do CIGS e CdTe permite observar que se trata de materiais pouco abundantes de matérias-primas, como In e Ga, e de alta toxicidade elementar, como a do Cd, podendo limitar



# Best Research-Cell Efficiencies

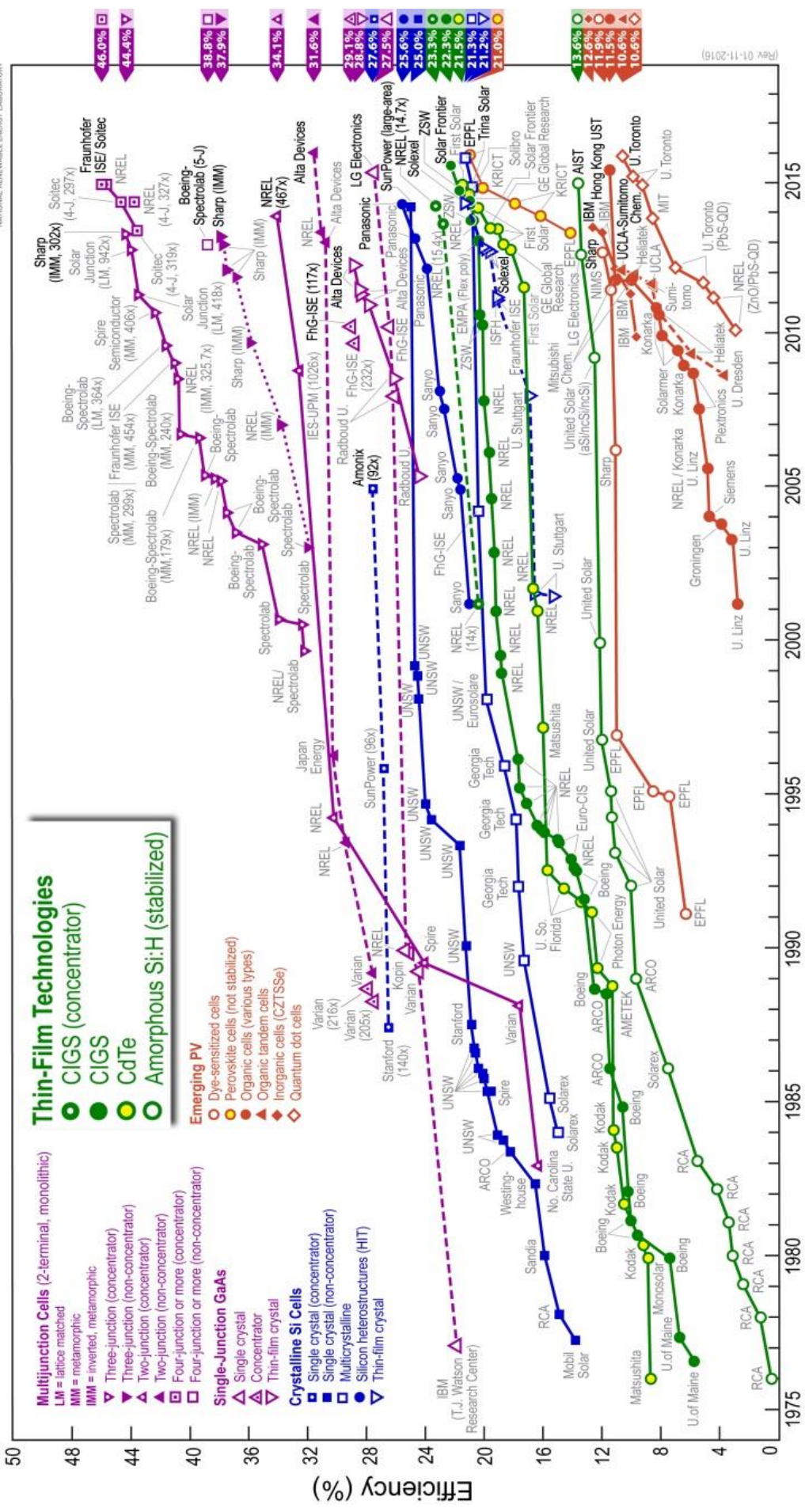


FIGURA 2 - Recorde de eficiências de células solares (adaptado de NREL, 2017) <sup>9</sup>.

com isso, os benefícios ambientais e a produção energética na escala de terawatt requeridas para essas tecnologias de células solares <sup>15</sup>.

A respeito disso, a toxicidade dos elementos constituintes no material é outro fator preocupante; logo, o  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$  (CZTSSe), material mais promissor em termos de eficiência de conversão fotovoltaica (relatado com 12,6% <sup>9</sup>) atraiu o interesse de pesquisadores. Contudo, por se tratar de um composto quaternário, sua alta complexidade química dificultou novas melhorias. Assim, materiais absorvedores emergentes com elementos de baixa complexidade, custo e toxicidade, e abundantes na terra levaram a um interesse ressurgente em outros absorvedores como  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  <sup>16</sup>,  $\text{CuSbS}_2$  <sup>17</sup> e finalmente, o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  <sup>18-20</sup>.

## 1.2 - Seleneto de antimônio

Como já observado, a necessidade por um material absorvedor de baixo custo favoreceu o desenvolvimento de uma tecnologia que utiliza filmes finos semicondutores para enfrentar o alto custo das células solares baseadas em silício que dominam o mercado <sup>21</sup>.

Diante destas circunstâncias, muitos grupos <sup>18-20</sup> relataram o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  como uma alternativa para filmes finos fotovoltaicos por apresentar características favoráveis no cenário atual. De acordo com as autoridades regulamentadoras da China, Estados Unidos e União Europeia,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  está ausente da lista de materiais cancerígenos ou altamente tóxicos, mesmo não havendo dados disponíveis no LD50 ou LCT50 que descreva exatamente sua toxicidade. Já a disponibilidade dos elementos na crosta terrestre é igualmente favorável. Apenas para comparações, o Sb e o Se contam com 0,2 e 0,05 ppm na crosta terrestre, respectivamente, enquanto que o Te possui apenas 0,005 ppm e o In 0,049 ppm de disponibilidade. No que diz respeito aos valores de compra, Te, In e Ga, por exemplo, custam em média \$47,00, \$210,00 e \$114,50/kg, respectivamente, i.e., apresentam valores bem superiores ao Sb (\$6,70/kg) e Se

(\$21,60/kg), segundo dados da *Argus Metal Prices* <sup>22</sup>. Frente a isso,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é visto como um material promissor para dispositivos fotovoltaicos por ser constituído por elementos abundantes, de baixa toxicidade e custo relativamente baixo <sup>23</sup>.

### 1.3 - Propriedades estruturais, eletrônicas e óticas do $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é um composto semicondutor binário do grupo  $\text{V}_2\text{-VI}_3$  (mesmo grupo do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ), o qual possui grande interesse tecnológico em diversas áreas por apresentar propriedades relevantes, tais como termoeletricidade, isolatividade topológica e supercondutividade <sup>24</sup>. Devido o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  exibir boas propriedades óticas e elétricas, possui aplicabilidade desde dispositivos de memória de alteração de fase <sup>25</sup>, fibras termicamente sensíveis <sup>26</sup>, dispositivos termoelétricos <sup>27</sup> a materiais de armazenamento de hidrogênio <sup>28</sup>.

Em relação à sua estrutura, em temperaturas e pressões normais, o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é formado por apenas uma única fase cristalina ortorrômbica, o que significa menor complexidade na composição e controle de fase. O cristal de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é formado por fitas paralelas 1D  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ , interagidas por forças de van der Waals nas direções [100] e [010], e por meio de ligações covalentes Sb-Se ao longo da direção [001], na qual se empilham as fitas. Cada uma dessas fitas  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$  é formada por poliedros trigonais e tetragonais  $\text{Sb}_1\text{Se}_2\text{Se}_3$  ligados alternadamente <sup>24</sup>.

Vale lembrar que estas informações cristalográficas apresentam dados importantes na fotoatividade do filme se comparados a outros mais amplamente usados, como Si, GaAs, CdTe e CIGS. Estes últimos possuem estruturas 3D com átomos ligados de forma covalente e/ou iônicas em todas as três dimensões, permitindo que haja transporte isotrópico dos portadores e um melhor controle de orientação. Em contrapartida, nos contornos de grãos haverá centros de recombinação devido às ligações pendentes (*dangling bonds*), podendo ocasionar perdas por recombinações. Em estruturas de fitas, se

empilhadas paralelamente em direção ortogonal, como no  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , as perdas por recombinação são reduzidas, uma vez que não há ligações pendentes na estrutura, mesmo nos contornos de grãos <sup>29</sup> (FIGURA 3). Isto permite o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ter esta vantagem sobre demais filmes em aplicações fotovoltaicas, pois em sua maioria a eficiência de conversão acaba sendo reduzida por estas perdas por recombinação nos contornos de grãos.

Adicionalmente, o ponto de fusão do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é  $611\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>30</sup>, o qual é favorável para o crescimento de grãos em temperaturas relativamente baixas, relatado em aproximadamente  $300\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>20</sup>.

No que diz respeito às propriedades eletrônicas, o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é considerado um semiconductor tipo- $p$ , com mobilidade dos portadores de  $15$  e  $42\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  para elétrons ( $\mu_e$ ) e buracos ( $\mu_h$ ), respectivamente. Valor este razoável quando comparado, por exemplo, com o  $\text{CdTe}$ , o qual possui  $\mu_h = 60\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Já sua constante dielétrica ( $\epsilon$ ) é dada numa faixa de  $14,3 - 19,8$ , implicando numa menor energia de ligação (*binding energy*) entre os pares elétrons-buraco se comparado ao CIGS e  $\text{CdTe}$  ( $\epsilon = 13,6$  e  $7,1$ , respectivamente <sup>24</sup>).

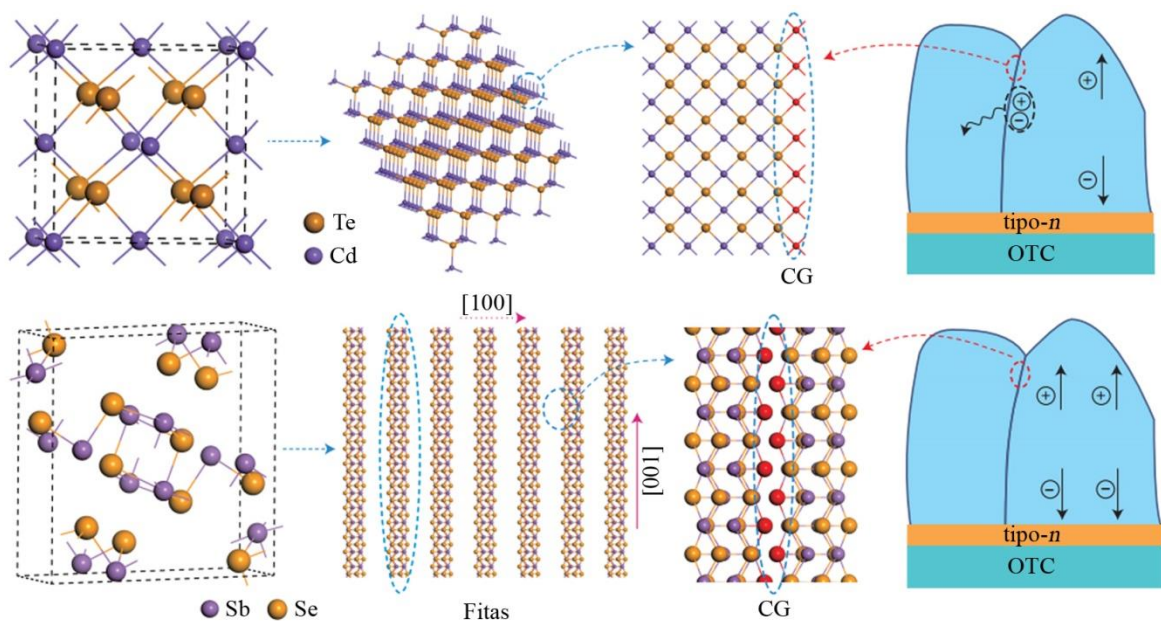


FIGURA 3 - Estrutura cristalina e perdas por recombinação comparando a)  $\text{CdTe}$  e b)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (retirado de ZHOU et al., 2015) <sup>24</sup>.

Em relação às propriedades óticas, o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  possui energia do intervalo de banda (comumente chamado de energia de *band gap*) de transição direta e indireta relatada numa faixa de 1,0 – 1,2 eV <sup>31</sup>. Entretanto, o *Wuhan National Laboratory for Optoelectronics* obteve por meio de técnicas mais refinadas, como espectroscopia de transmissão dependente da temperatura, valores de 1,17 e 1,03 eV <sup>32</sup>. Em ambos os resultados, faz do material um ótimo absorvedor para uma célula solar de junção única, segundo o limite teórico de Shockley-Queisser (referente ao limite máximo de eficiência teórica atingido por uma célula fotovoltaica: 33,7% com *band gap* de 1,34 eV) <sup>19,33</sup>.

Finalmente, seu coeficiente de absorção, ou seja, o parâmetro que determina a profundidade de penetração da luz no material semiconductor, representa um valor maior que  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  <sup>34</sup> (em curtos comprimentos de onda: UV e visível; correspondente aos comprimentos de onda menores do que  $\lambda_c$ , relacionado à energia de *band gap* do material  $\lambda_c = hc/E_g$ ) <sup>24,35</sup>, permitindo absorção suficiente do espectro solar.

## 1.4 - Estado da arte

Vários métodos de deposição foram empregados na obtenção de filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , tais como evaporação térmica a vácuo <sup>36</sup>, deposição por banho químico <sup>37</sup>, spray pirólise <sup>38</sup>, deposição a laser pulsado <sup>39</sup>, *successive ionic layer absorption and reaction methods* (SILAR) <sup>40</sup>, entre outros. Com o objetivo de produzir tecnologias de baixo custo, desde o final da década de 90, pesquisadores buscaram métodos de obtenção alternativos e que pudessem oferecer boa qualidade aos filmes, e dentre elas, a eletrodeposição foi destacada.

A eletrodeposição é um processo simples, rápido e econômico capaz de produzir filmes semicondutores de boa qualidade em diferentes tipos de substratos condutores e de diversas geometrias, podendo ser conduzidos a baixas temperaturas. Outra característica atraente deste método é que a espessura e a composição dos filmes podem ser controladas por parâmetros de

deposição, como eletrólito de suporte, potencial, densidade de corrente, composição e temperatura do banho <sup>41</sup>. Vários filmes finos absorvedores foram produzidos por eletrodeposição, incluindo ZnSe <sup>42</sup>, ZnTe <sup>43</sup>, CdTe <sup>44</sup>, CIGSe <sup>45</sup> e CZTSe <sup>46</sup>. Em escala laboratorial, os dispositivos fotovoltaicos baseados em CIGSe e CZTSe eletrodepositados conseguiram eficiência acima de 10% <sup>45</sup> e 8% <sup>46</sup>, respectivamente.

A obtenção de filmes finos de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> por eletrodeposição em meio aquoso e não aquoso foi relatada pela primeira vez em 1999 e 2002, por TORANE et al., respectivamente <sup>47,48</sup>. No ano de 2000, FERNÁNDEZ e MERINO relataram sobre potenciais aplicações fotovoltaicas de filmes finos de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Eles avaliaram as diferentes condições experimentais no preparo dos filmes usando o processo de eletrodeposição. Após o tratamento térmico a 300 °C, obteve-se filmes de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> policristalinos e valor de *band gap* estimado em 2,0 eV <sup>49</sup>.

KULAL et al. sintetizaram filmes finos de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> por um método eletroquímico de uma única etapa onde o efeito da concentração da solução precursora nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e de molhabilidade foram investigadas. Um material policristalino de estrutura ortorrômbica foi obtido, apresentando variação de *band gap* do filme entre 1,49 a 1,35 eV <sup>50</sup>. Em 2012, os mecanismos de crescimento e nucleação dos filmes de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> eletrodepositados sobre ITO em banhos de solução ácida foram estudados por SHI et al. por meio de técnicas cronoamperométricas <sup>51</sup>. No estudo, a deposição ocorreu com grande sobretensão por meio do mecanismo de nucleação e crescimento 3D seguido do crescimento limitado por difusão.

Em 2012, LAI e seu grupo investigaram o mecanismo de deposição de filmes de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> por voltametria cíclica (CV) sobre vidro revestido com óxido de estanho, mostrando a formação de um composto binário por um mecanismo de co-deposição <sup>52</sup>. Além disso, também foram estudados os efeitos de diferentes potenciais de deposição na estrutura, morfologia e composição dos

filmes, em que uma fase secundária de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  foi observada em uma das condições. No mesmo ano, o grupo preparou e caracterizou os filmes finos  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  variando outras condições, como pH, potencial e temperatura do banho, seguidas de tratamento térmico, a qual não foi sistematicamente otimizado <sup>34</sup>. A estrutura de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ortorrômbica foi demonstrada e uma densidade de fotocorrente de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  foi alcançada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de iluminação com potencial de 260 mV mais negativo do que o potencial padrão de redução de hidrogênio.

A dopagem também sempre esteve presente na literatura com intuito de melhorar as propriedades do material e por isso, vale a pena fazer algumas ressalvas para o presente trabalho. Neste caso, esperam-se vários efeitos decorrentes do processo, como a modulação do *band gap* <sup>53</sup>, melhoramento na estrutura do grão <sup>54</sup>, prevenção à formação de fase secundária <sup>55</sup>, aumento da condutividade do filme <sup>56</sup> (aumento de concentração de portadores e diminuição da resistência em série da célula solar <sup>57</sup>) e melhora na fotoatividade <sup>58</sup>, entre outros efeitos benéficos ou nocivos. Para o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , alguns dopantes já foram utilizados com diferentes finalidades, tais como enxofre <sup>59</sup>, manganês <sup>60</sup>, prata <sup>61</sup> e lantanídeos: Sm <sup>62</sup>, Lu, Yb e Er <sup>63</sup>.

Assim, o estudo da influência de dopantes nas propriedades do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  torna-se um fator importante em suas aplicações. A literatura é escassa em relação aos filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  eletrodepositados e é ainda mais rara quanto aos efeitos dos dopantes na atividade fotoeletroquímica. LI et al. eletrodepositaram e caracterizaram filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  com dopagem de bismuto, obtendo um alto teor de incorporação do metal ( $> 10 \text{ at\%}$ ) <sup>64</sup> e observando uma condutividade de tipo-*n*. Em 2016, LI et al. doparam filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  obtidos por meio do processo de solução de hidrazina com 0,1% de Fe e Mg. Seus resultados mostraram que a dopagem com Mg foi inerte para as propriedades elétricas do material, enquanto que a de Fe introduzia defeitos prejudiciais do tipo-*n* <sup>65</sup>. No entanto, em ambos os estudos, os efeitos desta dopagem sobre a

atividade fotoeletroquímica do material não foram avaliados. Por fim, em 2015, ZHOU e seu grupo obtiveram uma célula solar de filmes finos de CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> com 5,6% de eficiência certificada e excelente estabilidade utilizando processo de evaporação térmica rápida<sup>29</sup>.

## 1.5 - Semicondutores tipo-p

Quando referido às propriedades elétricas dos sólidos, sabe-se que estas se baseiam na distribuição de seus elétrons. Uma vez que um átomo possui orbitais disponíveis para formar orbitais moleculares, a combinação de N átomos sucessivos na estrutura eletrônica desencadeia a sobreposição destes orbitais formando bandas de energia. Estas bandas, por sua vez, podem estar separadas por níveis de energia da magnitude de alguns elétrons-volts, os quais os elétrons não podem ocupar, ou seja, bandas proibidas. Os materiais condutores podem ter sua última banda parcialmente preenchida ou totalmente preenchida, porém com a sobreposição da banda seguinte. Isso dá ao elétron capacidade de conduzir a carga sem necessidade de uma energia extra. Nos semicondutores, a energia de Fermi ( $E_F$ ) – energia do estado quântico de probabilidade 0,5 de estar ocupado por um elétron em um material a  $T = 0$  K – encontra-se na região central entre a banda ocupada de mais alta energia e banda vazia de menor energia (chamadas, respectivamente, banda de valência (BV), análoga ao orbital HOMO; e banda de condução (BC), análoga ao orbital LUMO). Assim, conforme a distribuição Fermi-Dirac, para  $T > 0$  K, elétrons deixam a banda inferior para ocuparem a banda superior, formando consequentemente, buracos positivamente carregados na BV. A mobilidade desses elétrons e buracos corresponde ao principal mecanismo que caracteriza a condução elétrica do material. O que dispõe um semicondutor estar entre os condutores e os isolantes, em termos de condutividade elétrica, é a energia necessária para promover esses elétrons, chamada de energia de *band gap* ( $E_g$ ).



Nos materiais isolantes, a energia necessária para promoção do elétron da BV para BC possui um valor considerável, da ordem 3 eV ou maior <sup>66</sup>.

É válido notar que tanto os elétrons na BC como os buracos na BV se comportam como portadores de carga. Se impurezas forem acrescentadas à rede cristalina de um semiconductor por meio de dopagem, algumas características são dadas a ele. Se o átomo do material for substituído por outro com valência superior proveniente da dopagem, os elétrons responsáveis pela ligação covalente na banda de valência continuarão a se ligar, no entanto, os elétrons restantes estarão fracamente sob efeito do núcleo, o que fará destes permanecerem com níveis de energia próximos à banda de condução e conseqüentemente, energia menor para promovê-los. Do contrário, se o átomo da rede cristalina do material for substituído por um átomo da dopagem de valência menor, buracos serão formados na banda de condução com níveis de energia pouco acima da banda de valência. No primeiro caso é chamado semiconductor tipo-*n*, e no segundo, tipo-*p*. Como consequência da dopagem nos semicondutores, o tipo-*n* adquiriu mais elétrons em comparação com seu estado intrínseco, logo, neste tipo, os portadores majoritários são elétrons enquanto os minoritários são os buracos restantes da forma natural do material. Do contrário, no tipo-*p*, os buracos são os majoritários e os elétrons minoritários <sup>67</sup>. É importante lembrar que, semicondutores de óxidos metálicos, por exemplo, são intrínsecos por natureza (ou seja, ausência de impurezas) a 0 K, mas são propensos a ser tipo-*n* devido os defeitos associados à sua formação <sup>68</sup>.

Quando unidos, uma vez que ambos os materiais (tipo-*n* e tipo-*p*) apresentam  $E_F$  diferentes, a carga será transferida entre os semicondutores até que um equilíbrio seja atingido. A junção formada por ambas as partes é chamada junção *pn*, resultando numa região de campo elétrico devido à difusão dos portadores majoritários e formando cargas espaciais nos dois lados no plano da junção. Essa região recebe o nome de zona de depleção. Quando a junção *pn* é iluminada por uma fonte externa, ocorre o processo de conversão da luz em

energia elétrica: um fóton é incidido na zona de depleção e, conseqüentemente, elétrons são excitados para a banda de condução, enquanto o campo elétrico conduz os portadores (elétrons e buracos) a direções opostas. O fluxo de carga gerado dessa maneira dá origem a uma diferença de potencial de contato. Trata-se do efeito fotovoltaico, que permite, ao ser fechado um circuito no sistema, a geração de eletricidade <sup>69</sup>.

A região de campo elétrico pode ainda ser gerada mesmo que o semiconductor não esteja diretamente em contato com a superfície de outro sólido. Neste caso, a condição de equilíbrio formada numa interface semiconductor/solução, por exemplo, será atingida quando o  $E_F$  se equiparar com a energia do par redox ( $E_{redox}$ ) em solução, isto é, ambos possuirão o mesmo potencial eletroquímico. A  $E_{redox}$  pode ser considerada constante devido o número disponível de estados por unidade de energia em solução exceder o número presente no semiconductor. Durante o equilíbrio, os estados de energia disponíveis do par redox receberão os portadores de carga majoritários do semiconductor (FIGURA 4). Dessa forma, a quantidade de carga na camada de depleção tem de ser compensada por espécies químicas de carga oposta na superfície do material <sup>70</sup>.

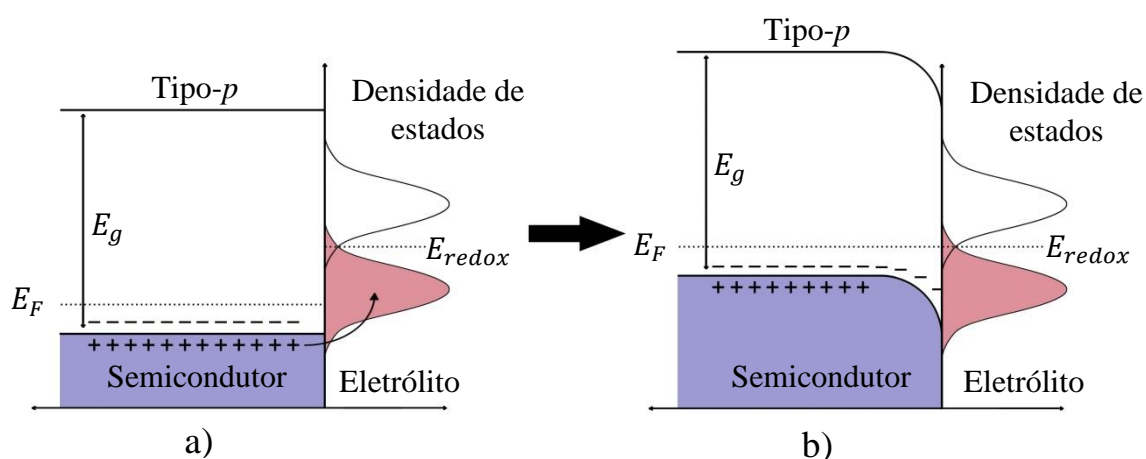


FIGURA 4 - Modelo esquemático de energia para uma interface semiconductor tipo-p/eletrólito a) antes e b) depois do equilíbrio (adaptado de BERANEK, 2001) <sup>96</sup>.

No semiconductor tipo- $p$ , o  $E_F$  está bem próximo da BV, ou seja, abaixo da  $E_{redox}$  (FIGURA 4a). Após a transferência dos buracos do eletrodo para sua superfície, uma carga espacial negativa será gerada (FIGURA 4b) – análoga à junção  $pn$  – causando uma curvatura descendente da energia de borda do semiconductor <sup>71</sup>. Isto se deve à formação do campo elétrico que, em outras palavras, afeta a energia dos elétrons na região de carga espacial; logo, a energia dessa região é diferente do interior do semiconductor. Devido a isso, o aumento do potencial se dá ao longo da região de carga espacial e não na interface, a qual permanece com mesma energia. Após este processo, uma nova junção será formada entre a região de carga espacial e a camada de Helmholtz <sup>72</sup>.

A aplicação de um sobrepotencial externo também influenciará tanto a região de carga espacial quanto a camada de Helmholtz, da qual terá sua diferença de potencial distribuída nas duas regiões <sup>70</sup>. A energia da borda na interface permanecerá a mesma, entretanto, o  $E_F$  e as energias correspondentes à BC e à BV no interior do semiconductor serão deslocados. Neste ponto, pode-se chegar a um valor de potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ), correspondente a um potencial aplicado em que não haja mais região de carga espacial, ou seja, excesso de carga e consequentemente, campo elétrico <sup>71</sup>.

Quando um semiconductor for ligado externamente por um fio condutor junto a um contra-eletrodo, imersos em um eletrólito contendo um par redox, tem-se uma célula eletroquímica. No momento em que o eletrodo receber fótons por meio de iluminação externa (e desde que  $h\nu > E_g$ ), pares elétrons-buracos serão formados e separados por consequência do campo elétrico na região de depleção, agindo com seus respectivos processos de oxirredução no eletrólito. Se utilizado um semiconductor do tipo- $p$ , buracos gerados no semiconductor serão transferidos para a solução a partir da interface, oxidando espécies eletroativas, enquanto elétrons fotoexcitados serão conduzidos pelo fio externo até o contra eletrodo para que sejam reduzidas as espécies em solução. A partir deste processo, um semiconductor tipo- $p$  será dito fotocátodo <sup>73</sup>. É

ilustrado, na FIGURA 5, o mecanismo de uma célula fotoeletroquímica construída a partir de um semiconductor tipo-*p* (fotocatodo), da qual ocorre a redução da água e formação de  $H_2$ , ligado a um eletrodo metálico (anodo) por um fio externo, onde a água é oxidada a  $O_2$ .

A partir dos fatos citados, pode também ser traçadas as curva  $I$  vs  $E$  representando o comportamento fotoeletroquímico tanto no escuro quanto no claro dos semicondutores. Na FIGURA 6, um fotocatodo promove fotorredução ou corrente fotocatódica,  $I_{fc}$ . A varredura para valores de potenciais abaixo de  $E_{fb}$  promove fotocorrente com menores valores de potencial sobre irradiação do que no escuro. Uma vez que no tipo-*p* os portadores majoritários são buracos, a formação dos pares elétrons-buracos facilita a redução das espécies por meio dos elétrons. No escuro, entretanto, como não há a formação dos pares e os elétrons são minoritários, necessita de potenciais com valores muito mais negativos para gerar corrente. Também pode ser notado que para valores mais positivos do  $E_{fb}$ , buracos irão se acumular na interface e formarão uma camada de acumulação, promovendo no semiconductor um comportamento metálico <sup>72</sup>.

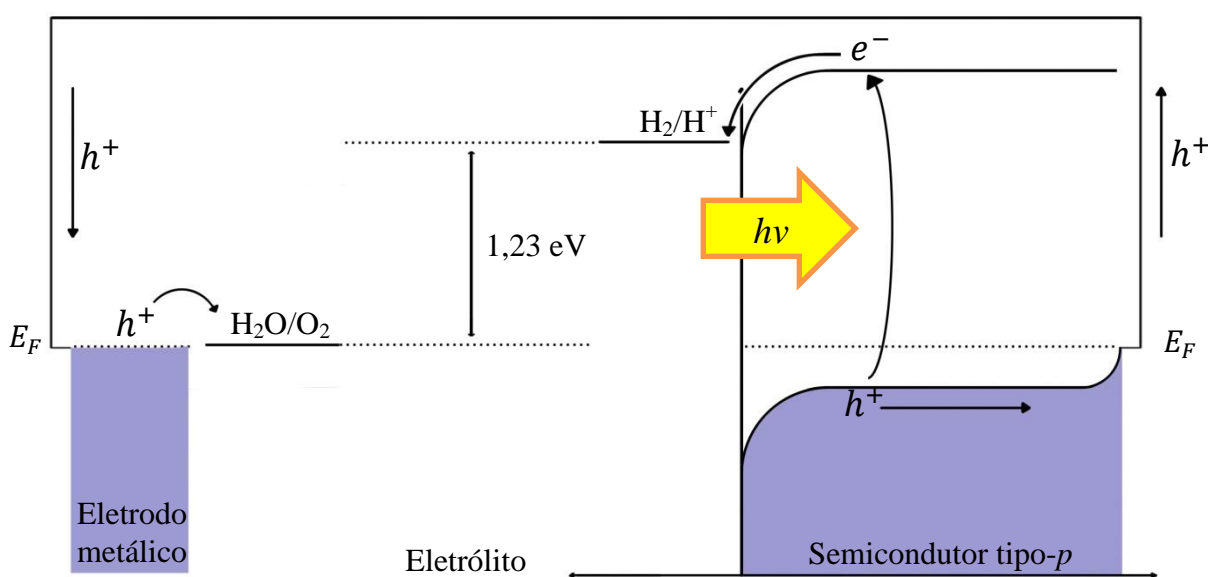


FIGURA 5 - Mecanismo de uma célula fotoeletroquímica para um fotocatodo (adaptado de KROL e GRATZEL, 2012) <sup>70</sup>.

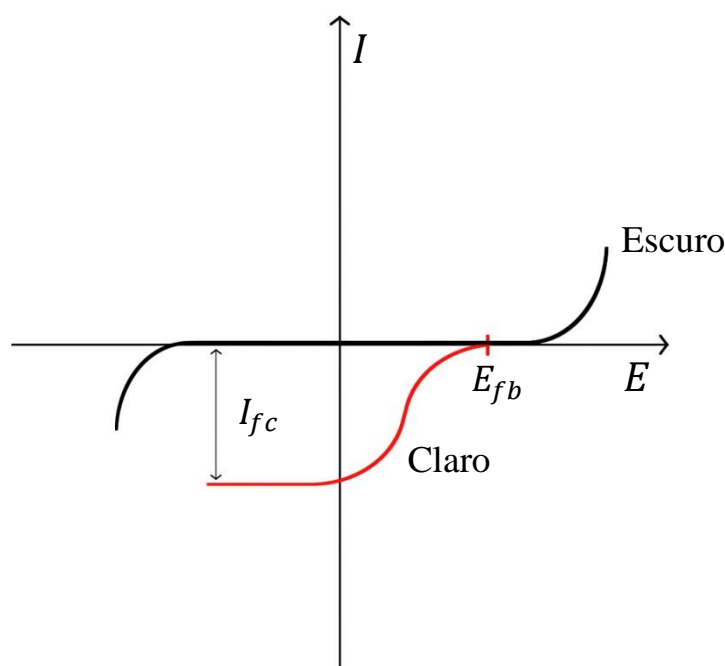


FIGURA 6 - Curva  $I$  vs  $E$  mostrando comportamento no claro (linha vermelha) e no escuro (linha preta) de um semicondutor tipo- $p$  (adaptado de BARD e FAULKNER, 2001) <sup>72</sup>.

Outro fator importante que vale ser descrito está relacionado à capacitância ( $C$ ) do sistema. Em decorrência da distância da camada de Helmholtz ser muito menor do que a região de carga espacial do semicondutor favorece um potencial também menor (desde que a carga se mantenha constante). Isto se deve à carga espacial ser resultado da ionização dos aceptores, enquanto na camada de Helmholtz provém do acúmulo dos íons numa camada mais compacta. Uma vez que a capacitância é a razão entre a carga e o potencial, a capacitância da região de carga espacial será muito menor do que na camada de Helmholtz. Em virtude de estas camadas estarem circuitadas em série, a capacitância total será dada por:

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

em que  $C_{Tot}$  é a capacitância total,  $C_{SC}$  é a capacitância do semiconductor da região de carga espacial e  $C_H$  é a capacitância da camada de Helmholtz. Devido a capacitância da região de carga espacial se encontrar numa faixa de  $\sim 0,01 \mu\text{F cm}^{-2}$  a  $1 \mu\text{F cm}^{-2}$  contra valores de  $\sim 17 \mu\text{F cm}^{-2}$  da camada de Helmholtz,  $C_H \gg C_{SC}$ , o segundo termo da equação poderá ser eliminado sob qualquer potencial aplicado. Com isso, a partir da equação de Mott-Schottky para semicondutores tipo- $p$  (EQUAÇÃO 2) se obtém a densidade de portadores de carga ( $N_A$ ) e o  $E_{fb}$  <sup>74</sup>.

$$C_{sc}^{-2} = -2(eN_A\varepsilon_0\varepsilon_{sc})^{-1} [E - E_{fb} + (k_B T e^{-1})] \quad (2)$$

em que  $e$  é a carga elementar,  $N_A$  é a densidade do portador de carga (i.e., a densidade de aceptores para semicondutores de tipo- $p$ ),  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $\varepsilon_{sc}$  é a constante dielétrica do semiconductor,  $E$  é o potencial aplicado,  $E_{fb}$  é o potencial da banda plana,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Usando o gráfico de Mott-Schottky, o  $N_A$  pode ser calculado a partir da inclinação e o  $E_{fb}$  pode ser obtido a partir da extrapolação em  $C_{sc}^{-2} = 0$  <sup>74</sup>.

## 2 - OBJETIVOS

Com base nas perspectivas acima mencionadas, o objetivo geral do trabalho foi preparar filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por eletrodeposição simultânea dos elementos e estudar suas características sobre diferentes condições de síntese. Além disso, verificando a ausência de trabalhos na literatura sobre a sistematização dos efeitos do tratamento térmico em filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e suas propriedades fotoeletroquímicas, o presente trabalho buscou também realizar este estudo sobre esses filmes, a fim de encontrar as melhores condições para suas fotoatividade e propriedades optoeletrônicas.

Foi também avaliado o efeito da dopagem com Fe em diferentes níveis nas propriedades morfológicas, estruturais, optoeletrônicas e fotocatalíticas do material.

Resumidamente, para melhor compreensão de como foi estruturado o trabalho, os objetivos específicos foram listados a seguir:

1. Estudar as condições ótimas para obtenção de um filme uniforme que contenha os dois elementos de interesse;
2. Encontrar uma condição otimizada no tratamento térmico dos filmes;
3. Estudar as propriedades dos filmes sob diferentes condições de deposição;
4. Dopar com Fe, em diferentes níveis de concentração, os filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  eletrodepositados, descrevendo os efeitos do dopante sobre suas propriedades;
5. Caracterizar os filmes obtidos quanto à morfologia, composição e estrutura cristalina por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX) e determinação da energia de *band gap* ótico por meio de reflectância difusa;
6. Caracterizar os filmes dopados quanto aos aspectos eletrônicos, determinando o potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ), densidade de portadores ( $N_D$ ) e tipo do semicondutor utilizando análise de Mott-Shottky;

7. Determinar as fotocorrentes dos filmes por meio da caracterização fotoeletroquímica.



### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar os reagentes, a instrumentação e os aparatos utilizados no trabalho, assim como descrever todo o procedimento experimental desde a limpeza até a síntese e caracterização do material.

#### 3.1 - Materiais

Os principais reagentes usados durante o trabalho são de grau analítico e utilizados diretamente sem purificação adicional e estão descritos na TABELA 1. Além disso, todas as soluções foram preparadas a partir de água purificada em um sistema Milli-Q®.

TABELA 1 - Lista de reagentes e sua procedência.

Reagente	Fórmula química	Procedência
Óxido de selênio	SeO <sub>2</sub>	Alfa Aesar, >99,4%
Tartarato de antimônio e potássio	K(SbO)C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich, >99%
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich, >99,9%
Sulfato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Synth, >99%
Cloreto de amônio	NH <sub>4</sub> Cl	Synth, >99,5%
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aldrich, 98%
Ácido clorídrico	HCl	Fluka, 37%
Sulfato de ferro II	FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich, ≥99%
Selênio em pó	Se	Vetec, > 99.9%
Vidro revestido com SnO <sub>2</sub> e dopado com F (FTO)	--	MTI Corporation (7 ohm/□)
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	Linde, 99%

## 3.2 - Metodologia

### 3.2.1 - Limpeza e hidrofilição dos substratos

Para o substrato foi usado uma placa de vidro recoberto com  $\text{SnO}_2$  e dopado com flúor (FTO) cortado em pedaços (1,5 cm x 1,0 cm). Primeiramente, estes foram ultrasonificados com água deionizada, etanol, acetona e isopropanol durante 5 min em cada solvente. Posteriormente, as placas de FTO foram imersas em uma solução de  $\text{KMnO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  durante 1 h e depois lavadas alternadamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% e água deionizada. A hidrofilição foi feita a 70 °C durante 1 h numa solução de  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{conc.})}/\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$ , na proporção de 5:1:1, respectivamente. Por fim, as placas foram enxaguadas com água deionizada e secadas em  $\text{N}_2$ .

### 3.2.2 - Estudo do comportamento eletroquímico

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Metrohm-Eco Chemie (Autolab PGSTAT 302N) usando uma célula convencional de três eletrodos. Para o eletrodo de trabalho (ET), utilizou-se substratos de FTO (área geométrica de 1  $\text{cm}^2$ ) ou disco de Pt (área 0,257  $\text{cm}^2$ ) embutido em vidro e como contra eletrodo (CE), placas de Pt de 1  $\text{cm}^2$ . Para o eletrodo de referência (ER) foi usado  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$  e por isso, todos os potenciais neste trabalho estarão relacionados a esta referência. A representação esquemática desta célula é dada na FIGURA 7.

A voltametria cíclica foi utilizada para avaliar os processos redox de cada elemento, separadamente e em conjunto, sobre os eletrodos de Pt ou FTO. Neste estudo, foram usadas soluções dos elementos individuais de  $\text{SeO}_2$  (hidrolisado em  $\text{H}_2\text{SeO}_{3(\text{aq})}$ ) e  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (hidrolisado em  $\text{SbO}^+_{(\text{aq})}$ ) na concentração de 1,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  cada e sua mistura na proporção de 1:1. O eletrólito de suporte foi uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com o pH ajustado em 2,0 por adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

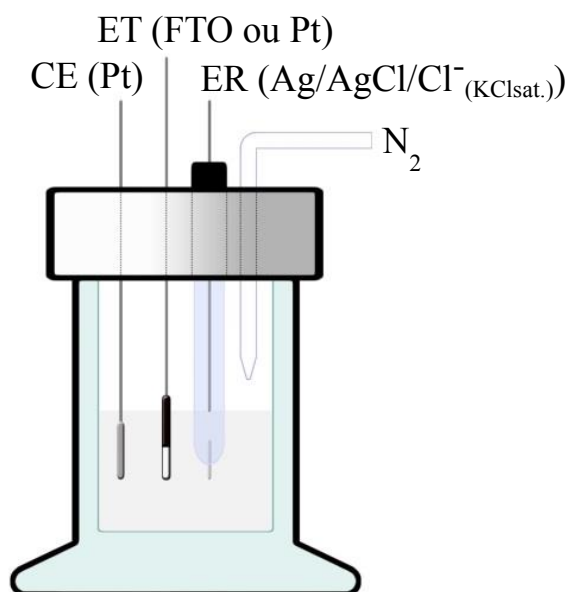


FIGURA 7 - Representação esquemática da célula convencional de três eletrodos.

As soluções foram previamente desaeradas com um fluxo de  $N_2$  introduzido na solução durante 10 min antes de cada varredura. As voltametrias foram registradas no intervalo de potencial de 1,35 a -1,20 V para Pt e de 1,25 a -1,5 V para FTO, iniciando-se na direção catódica e a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.2.3 - Obtenção dos filmes

Os filmes foram eletrodepositados sobre os substratos potenciostaticamente em -0,6 V (valor escolhido a partir dos resultados de voltametria cíclica). Foram realizados vários experimentos para escolher a concentração dos íons em solução. A composição da solução foi baseada em testes preliminares com intuito de obter filmes ricos em Sb, uma vez que estes seriam posteriormente submetidos a tratamento térmico em atmosfera de Se, o que poderia alterar a composição final do filme.

Após a avaliação destes parâmetros foi escolhido o banho composto de  $H_2SeO_3$   $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $SbO^+$   $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $Na_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  – pH 2,0. A carga total para deposição foi de 600 mC para uma área geométrica de  $1 \text{ cm}^2$

do substrato, a qual foi mantida constante com intuito de produzir filmes de espessura entre 300-400 nm, comumente usada na literatura<sup>19,75</sup>.

A partir desta condição inicial outros estudos foram realizados com o objetivo de melhorar as propriedades dos filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . O primeiro se concentrou em estudar sistemático dos efeitos do tratamento térmico e encontrar as melhores condições para adquirir uma boa qualidade dos filmes. Posteriormente, foi avaliada a variação dos parâmetros de deposição como carga de deposição (e por consequência, espessura do filme), composição do banho e tipo de eletrólito de suporte. Por fim, o estudo da dopagem de Fe sob diferentes níveis de concentração, buscando compreender sua influência na morfologia, estrutura e demais propriedades do material também foi realizada.

### **3.2.4 - Otimização do tratamento térmico**

Na tentativa de observar o efeito do tratamento térmico, os filmes foram tratados sob uma atmosfera de Se em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C) e tempo (1, 3 e 6 h), com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Cada filme obtido na condição especificada acima (-0,6 V em meio de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  2,0 mmol L<sup>-1</sup> e  $\text{SbO}^+$  2,5 mmol L<sup>-1</sup> em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 e carga total de 600 mC) foi colocado em um cilindro de vidro de borossilicato de chumbo (com volume de aproximadamente 300 mL) com pressão parcial de gás Se. Para tanto, foi colocado um cadinho (borossilicato de chumbo) contendo 0,2 g de pó de selênio dentro do tubo, o qual foi levemente friccionado pelas duas ampolas que o compõem. Neste processo, utilizou-se um forno tubular EDGCON 5P com atmosfera de gás  $\text{N}_2$  mantida a 1 atm e fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> através de um borbulhador cheio com óleo mineral (FIGURA 8). Além disso, um filme foi deixado sem tratamento térmico para fins comparativos.

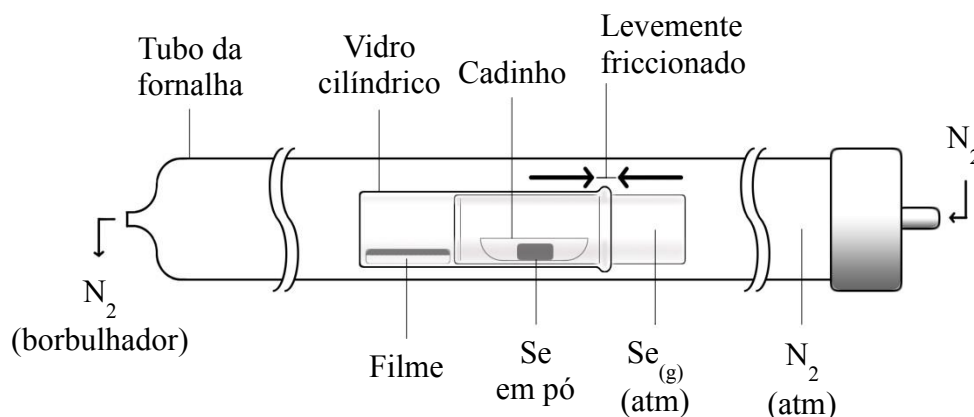


FIGURA 8 - Representação esquemática de sistema usado para o tratamento térmico dos filmes eletrodepositados sobre FTO.

### 3.2.5 - Avaliação de outras condições de deposição

Para avaliar o efeito das condições de deposição nas propriedades e composição dos filmes obtidos, outros experimentos foram realizados nos quais variou-se a composição do banho, a carga de deposição e o eletrólito de suporte. A condição usada previamente (chamada a partir daqui de condição inicial, CI), i.e., concentração dos precursores de  $\text{SbO}^+$   $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2,0$  como eletrólito de suporte e  $600 \text{ mC}$  como carga total de deposição, foi usada como ponto de comparação para as demais condições estudadas.

As novas concentrações de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  estudadas foram de  $2,5$  e  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de  $\text{SbO}^+$  foi mantida a  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . A carga total de deposição foi alterada para  $300$  e  $1200 \text{ mC}$ , o que implica nas possíveis variações na espessura do filme. Finalmente, foi testado eletrólitos de suporte de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ambos em concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH } 2,0$  (ajustado pela adição de  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente). É importante relatar que a variação de cada parâmetro era univariada, sendo os demais parâmetros mantidos igual ao da CI para melhor comparar seus efeitos. O resumo dos parâmetros estudados pode ser verificado na TABELA 2 para uma melhor compreensão.

A eletrodeposição foi realizada novamente de forma potenciostática, aplicando-se um potencial de -0,6 V, seguido de tratamento térmico a 300 °C durante 3 h (condição otimizada, vista nos tópicos adiante).

TABELA 2 - Diferentes condições para eletrodeposição dos filmes de  $Sb_2Se_3$ .

Filme	$SbO^+ : H_2SeO_3$ (mmol L <sup>-1</sup> )	Carga / mC	Eletrólito de suporte (0,5 mol L <sup>-1</sup> – pH 2,0)	
CI*	2,5:2,0	600	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
B	2,5:2,5			
C	2,5:3,0			
D	2,5:2,0	300	NH <sub>4</sub> Cl	
E		1200		
F		600		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
G				

\*CI = condição inicial ( $SbO^+$  2,5 mmol L<sup>-1</sup> e  $H_2SeO_3$  2,0 mmol L<sup>-1</sup>, 600 mC como carga total de deposição e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – pH 2,0 como eletrólito de suporte).

### 3.2.6 - Dopagem com Fe dos filmes de $Sb_2Se_3$

Para a realização da dopagem dos filmes com ferro foi modificado o banho de deposição pela adição de sulfato de ferro. Para o preparo do banho de deposição, as soluções foram constituídas de  $H_2SeO_3$  2,0 mmol L<sup>-1</sup>,  $SbO^+$  2,5 mmol L<sup>-1</sup> e  $FeSO_4$  0,125, 0,5 e 1,25 mmol L<sup>-1</sup>, i.e., 5%, 20% ou 50% do dopante (em relação ao teor de Sb no banho). Para o eletrólito de suporte, permaneceu uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – pH 2,0. A solução do banho foi previamente desaerada com N<sub>2</sub> introduzida em cada solução durante 3 minutos antes da deposição. A partir das melhores condições de deposição, a eletrodeposição foi realizada até atingir 600 mC de carga total, aplicando um potencial de -0,6 V, seguido de tratamento térmico a 300 °C durante 3 h.

### 3.2.7 - Caracterização física dos filmes

A caracterização física dos filmes quanto à sua morfologia e dados estruturais foi realizada por medida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de campo de alta resolução (FE-SEM, Zeiss Supra 35) e por difração de raios X (DRX) (Rigaku DMax2500PC) com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e velocidade de varredura  $0,2^\circ/\text{min}$ , respectivamente.

Sua composição foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) (FEI-XL30-FEG com detector Oxford Instruments-Link ISIS 300), enquanto a determinação da energia de *band gap* ( $E_g$ ) dos filmes foi realizada por um espectrômetro NIR-UV-vis com reflectância difusa (espectrômetro Cary 5E) de 800 a 1800 nm. A energia de *band gap* foi determinada usando as seguintes equações <sup>76</sup>:

$$\alpha = F(R) = \frac{(1 - R)^n}{2R} \quad (3)$$

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

em que  $F(R)$  é a função de Kubelka-Munk,  $R$  é reflectância absoluta para um dado valor de  $h\nu$ ,  $\alpha$  o coeficiente de absorção,  $h$  a constante de Planck,  $\nu$  a frequência e  $n$  assume os valores de 2 ou  $2/3$  para transição direta (permitido e proibido, respectivamente) e  $1/2$  ou  $1/3$  para indiretos (permitido e proibido, respectivamente).

O potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) (e conseqüentemente, posição da banda), a densidade dos portadores de carga ( $N_D$ ) e o tipo de semiconductor ( $n$ - ou  $p$ -) foram determinados por Mott-Schottky (EQUAÇÃO 2) utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, aplicando um sinal de excitação senoidal de  $0,01V_{\text{rms}}$  com frequência de 1, 5 e 10 kHz. Estes experimentos foram realizados utilizando o mesmo eletrólito de suporte usado na eletrodeposição.

### 3.2.8 - Caracterização fotoeletroquímica

A caracterização fotoeletroquímica foi realizada com um simulador solar de lâmpada de xenônio de 150 W (*Newport 66902*) e uma lente AM 1.0 como fonte de luz, utilizando uma célula eletroquímica de janela de quartzo com caminho óptico de 1 cm, entre a janela e a superfície dos filmes, conforme mostrado na FIGURA 9.

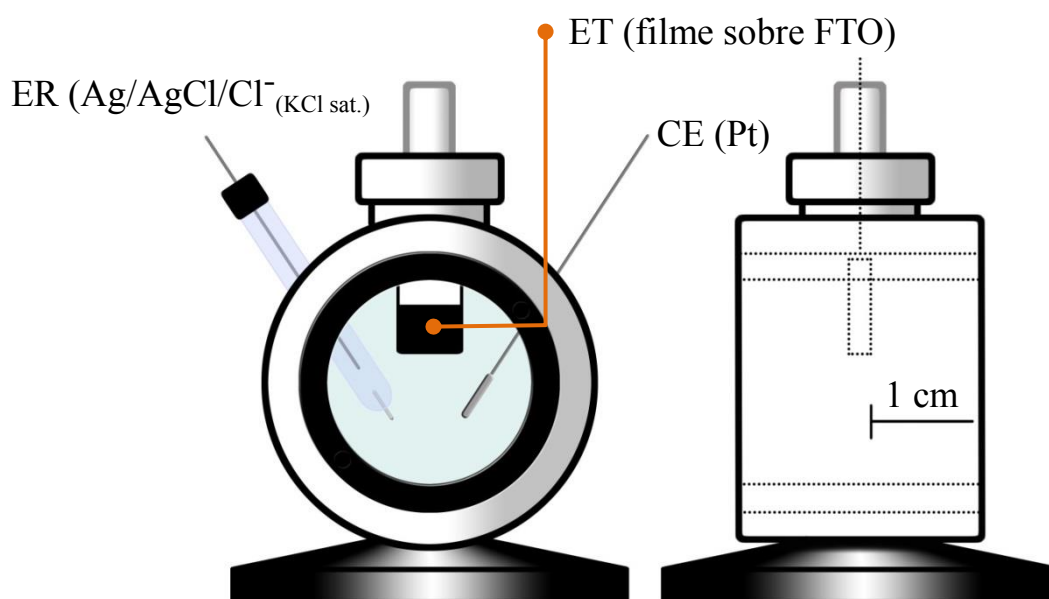


FIGURA 9 - Representação esquemática da célula para experimentos fotoeletroquímicos



## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos a partir dos estudos como de voltametria cíclica, tratamento térmico, variação das condições de eletrodeposição, dopagem com Fe e caracterização física e ótica dos filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

### 4.1 - Comportamento eletroquímico

O comportamento eletroquímico, sobre Pt e FTO, das soluções de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{SbO}^+$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  bem como a sua mistura equimolar foram estudados por voltametria cíclica. As curvas obtidas para cada uma das soluções são apresentadas nas FIGURA 10, FIGURA 11 e FIGURA 12, respectivamente. Para efeito de comparação nestas figuras foram acrescentados os voltamogramas do branco tanto para a Pt quanto para o FTO, sendo estes as curvas de linha preta.

A FIGURA 10 mostra as curvas obtidas para a espécie  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  em diferentes potenciais catódicos de inversão. Analisando a curva preta referente a Pt observa-se os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio entre 0 e  $-0,25 \text{ V}$ , enquanto a formação e redução de  $\text{PtO}_x$  ocorrem em  $0,5$  e  $0,36 \text{ V}$ , respectivamente.

Na presença de Se, nas curvas onde os potenciais de inversão são  $-0,75$  e  $-1,20 \text{ V}$ , observa-se três picos catódicos e dois anódicos. Os picos  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_2$  em aproximadamente  $0,16$  e  $0,01 \text{ V}$  podem ser associados à redução de  $\text{Se}^{4+}$  a  $\text{Se}^0$  em regime de subtensão (*UPD*, sigla do inglês para *underpotential deposition*) e deposição massiva, EQUAÇÕES 5 e 6, respectivamente. SANTOS e MACHADO <sup>77</sup> relataram o mesmo comportamento em seus estudos microgravimétricos e voltamétricos de *UPD* de Se sobre Pt policristalino. O pico  $\text{C}_3$  (em aproximadamente  $-0,5 \text{ V}$ ) pode ser correlacionado com a redução de  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^{2-}$  via dois elétrons <sup>78</sup> ou de  $\text{Se}^{4+}$  a  $\text{Se}^{2-}$  via seis elétrons <sup>52</sup>, como sugerido nas EQUAÇÕES 7 e 8, respectivamente.

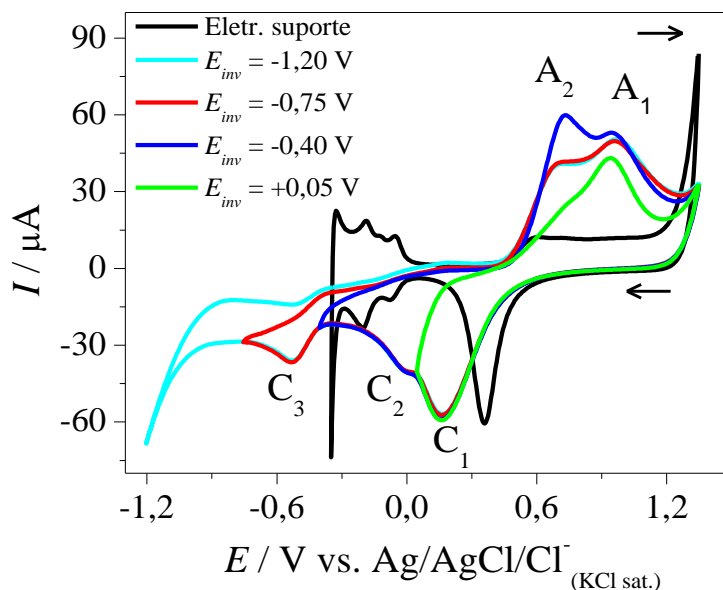
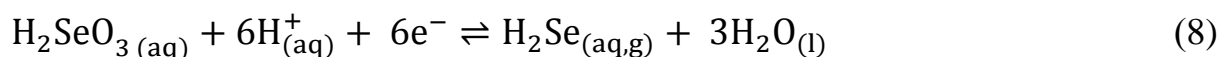
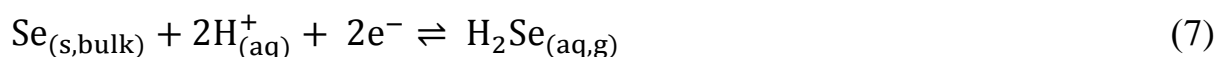
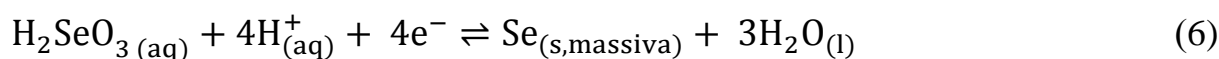


FIGURA 10 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt com diferentes potenciais de inversão ( $E_{inv}$ ) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , para uma solução constituída por  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 (eletrólito de suporte).



A partir do voltamograma com  $E_{inv} = 0,05 \text{ V}$ , é observado que o pico  $A_1$  está associado com o pico  $C_1$ , i.e., a dissolução das camadas atômicas de Se depositadas em regime de *UPD* (chamada a partir daqui de *adatoms*). O pequeno ombro visto a um potencial menor do pico  $A_1$  está relacionado ao pico  $A_2$  que, por sua vez, está associado à dissolução em massa de Se. Para a curva com  $E_{inv} = -0,4 \text{ V}$ , o aumento do pico  $A_2$  é devido à quantidade aumentada de  $\text{Se}_{(\text{massiva})}$  depositado durante a varredura direta. Quando se faz a deconvolução dos picos  $A_1$  e  $A_2$  observa-se que a carga do pico  $A_1$  não aumentou quando o  $E_{inv}$  foi mais negativo. Isso é característico de processos por *UPD*, onde se tem uma carga máxima de até uma monocamada no processo de deposição.

Finalmente, quando o  $E_{inv}$  foi mais negativo do que o pico  $C_3$ , houve uma diminuição na intensidade do pico  $A_2$ , uma vez que nestes potenciais já ocorre o processo associado de formação  $Se^{2-}$  que dissolve parte do filme de Se massivo depositado durante a varredura direta.

Para análise do comportamento eletroquímico de  $SbO^+$ , os valores de  $E_{inv}$  de -0,05, -0,20, -0,40 e -0,80 V foram utilizados nos estudos de voltametria cíclica em eletrodo de Pt (FIGURA 11).

Para a deposição de Sb sobre Pt foram observados 4 picos catódicos e até 5 picos anódicos dependendo do potencial de inversão da varredura. Este comportamento mostra que este sistema é bastante complexo e algumas conclusões a respeito deste comportamento foram obtidas com base em trabalhos da literatura.

De acordo com JUNYOU et al.<sup>79</sup>, dois picos de *UPD* e um de deposição massiva podem representar a redução do  $Sb^{3+}$  a  $Sb^0$  sobre Pt. O mesmo comportamento foi observado em nossos experimentos, onde esses processos podem estar relacionados aos picos  $C_4$  (em 0,23 V),  $C_5$  (em -0,26 V) e  $C_6$  (em -0,51 V), respectivamente. Esses picos estão associados às EQUAÇÕES 9-11<sup>80</sup>.

Da mesma forma, a inversão em -0,80 V mostra que a dissolução do  $Sb_{(massiva)}$  está associada ao pico  $A_6$ . Agora, quando o  $E_{inv}$  é de -1,2 V, observa-se o processo  $C_7$  relacionado à redução de prótons ou formação de hidreto de antimônio, com par redox em  $A_7$ . Um novo pico anódico denominado "#" surgiu para este  $E_{inv}$ , podendo estar associado à dessorção de hidrogênio adsorvidos em alguma área de Pt exposta.

Os voltamogramas com  $E_{inv}$  em -0,05, -0,20 e -0,40 V mostram que a dissolução dos filmes formados por *UPD* está associada aos picos anódicos  $A_5$ - $A_4$ .

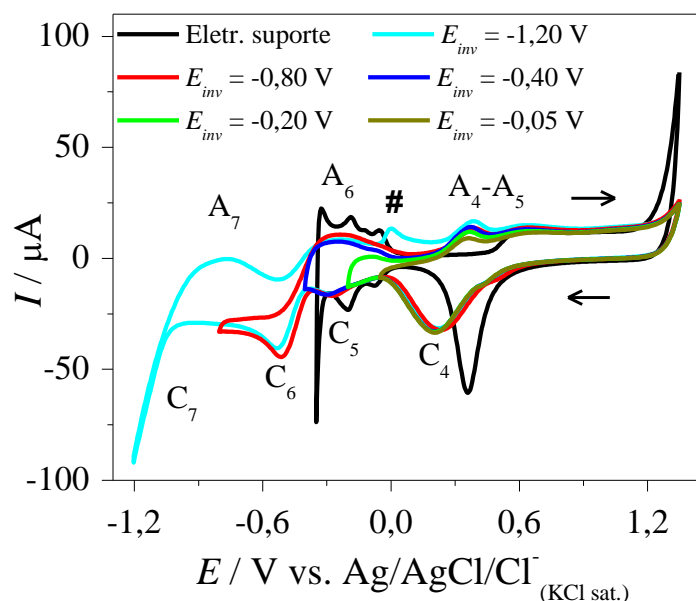
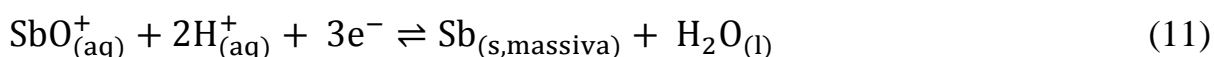
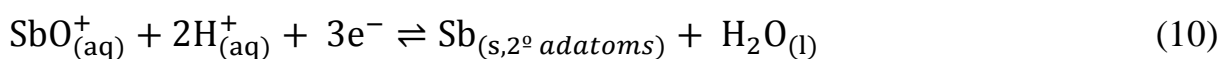
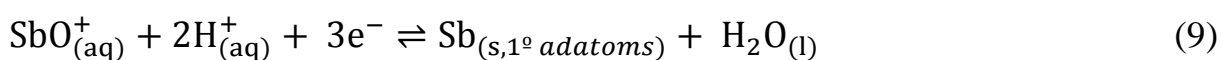


FIGURA 11 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt com diferentes potenciais de inversão ( $E_{inv}$ ) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para uma solução constituída por  $\text{SbO}^+$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 (eletrólito de suporte).



Finalmente, a FIGURA 12 apresenta o estudo eletroquímico do sistema binário em Pt e FTO. Uma vez que existem muitos processos no mesmo pico, as discussões estarão separadas em regiões ( $R_1$ - $R_9$ ) dos voltamogramas.

A FIGURA 13 mostra o comportamento eletroquímico do sistema binário em diferentes potenciais catódico de inversão em -0,20, -0,40, -0,85 e -1,20 V sobre Pt. Este estudo foi realizado com intuito de associar os picos catódicos e anódicos nos voltamogramas que são bastante complexos e estarão separadas em regiões denominadas de  $R_1$ - $R_7$ .

A partir do voltamograma de linha verde da FIGURA 12a com  $E_{inv}$  em -0,20 V, podemos observar um pico  $R_1$  com o mesmo potencial de UPD do Se e Sb, indicando que nesta região, os *adatoms* Sb e Se podem reagir no estado

sólido para formar  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (EQUAÇÃO 12), como proposto por CHEN et al.<sup>80</sup> sob uma superfície de ouro. A presença desta camada semicondutora de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  em Pt explica o fato da deposição de  $\text{Se}_{(\text{massiva})}$  ( $\text{C}_2$ ) se deslocar para  $\text{R}_3$  e a formação de seleneto ( $\text{C}_3$ ) se deslocar para  $\text{R}_4$ .

O possível deslocamento desse processo pode ser observado na FIGURA 13 devido a diminuição dos picos em  $\text{R}_7$  com a formação de seleneto em  $E_{inv} = -1,20$  V. Alternativamente, em  $E_{inv} = -0,40$  V, a formação da segunda camada de *adatoms* do Sb parece não ser afetada pelos *adatoms* Sb e Se presentes no eletrodo, conforme  $\text{R}_2$ . Com  $E_{inv}$  em  $-0,85$  V, a formação de um pico em  $\text{R}_3$  e o surgimento de um pico de dissolução em  $\text{R}_7$  podem estar associados à deposição massiva de  $\text{Se}_{(\text{massiva})}$  e  $\text{Sb}_{(\text{massiva})}$  de acordo com a EQUAÇÃO 13.

Uma vez que  $\text{R}_4$  está relacionado ao desprendimento de  $\text{H}_2\text{Se}$  (reações associadas às EQUAÇÕES 7 e 8), esta região também está relacionada à deposição do filme de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , seguindo a EQUAÇÃO 14; e os picos em  $\text{R}_5$ , que surgem apenas em  $E_{inv}$  mais negativo do que  $E_{inv}$  em  $-0,85$  V podem estar associados à dissolução de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e Sb metálico. A supressão da dissolução do  $\text{Sb}_{(\text{massiva})}$  e dos *adatoms* (picos em  $\text{R}_6$ ) é uma evidência de que essas camadas reagiram no estado sólido com Se para formar  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Para o eletrodo de FTO (FIGURA 12b, curva preta), como esperado, não há processos de adsorção e dessorção de hidrogênio, como observados na Pt. Na varredura inversa, é visto o pico anódico associado à re-oxidação de FTO (\*). No voltamograma de linha azul, representando o comportamento eletroquímico do  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , não há picos relacionados à deposição/dissolução de *adatoms* conforme esperado. Além disso, os picos  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3$  tiveram seus potenciais deslocados negativamente em  $\sim 700$  e  $\sim 500$  mV em relação aos mesmos observado em Pt (FIGURA 10), respectivamente. Estas mudanças podem estar associadas à maior resistência do FTO em relação ao Pt.

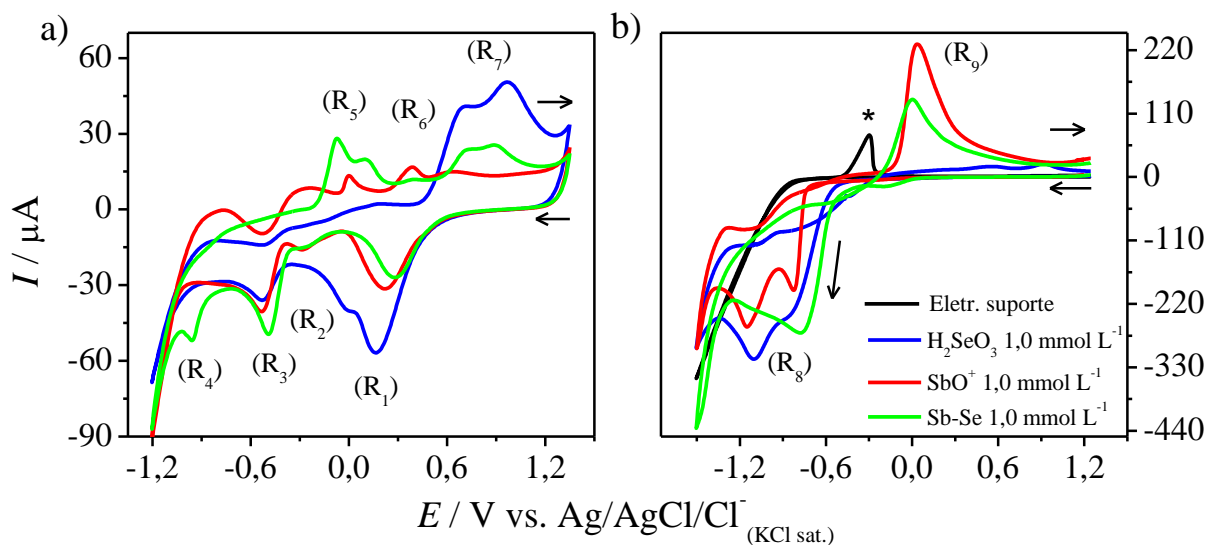


FIGURA 12 - Voltamogramas cíclicos sobre a) Pt e b) FTO a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para soluções constituídas de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (linha azul),  $\text{SbO}^+$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (linha vermelha) e sua mistura equimolar (linha verde) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2,0$  (eletrólito de suporte).

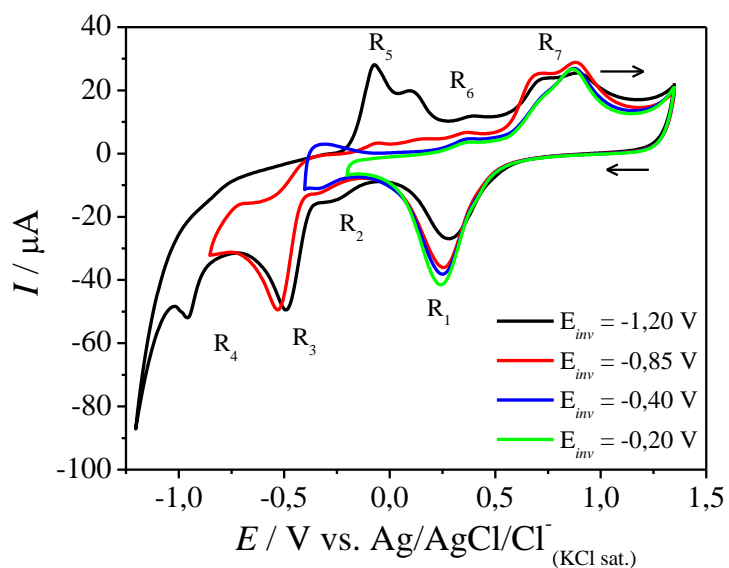
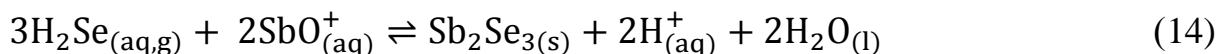
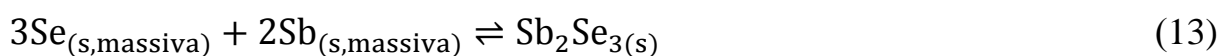
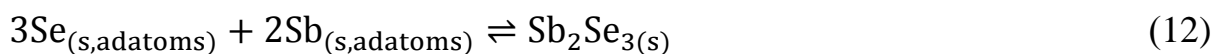


FIGURA 13- Voltamogramas cíclicos sobre Pt com diferentes potenciais de inversão ( $E_{inv}$ ) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , para um sistema constituído por Sb-Se  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{pH } 2,0$  (eletrólito de suporte).

Em sequência, o voltamograma de linha vermelha mostra o comportamento eletroquímico de  $\text{SbO}^+$ , no qual é possível observar a deposição de  $\text{Sb}$ (massiva) ser dividida em dois picos:  $\text{C}_6'$ , podendo estar relacionado à deposição das primeiras camadas de  $\text{Sb}$ (massiva); e  $\text{C}_6''$ , representando a deposição massiva sobre a primeira camada de  $\text{Sb}$  formada. Novamente, as mudanças das posições dos picos, comparadas às observadas sobre  $\text{Pt}$ , estão associadas à maior resistência do FTO, conforme observado no estudo anterior.

Finalmente, no voltamograma de linha verde, pode ser visto o comportamento do sistema binário sobre FTO. Em comparação com os comportamentos eletroquímicos anteriores sobre  $\text{Pt}$  e FTO, o pico em  $\text{R}_8$  representa a deposição simultânea de  $\text{Se}$  e  $\text{Sb}$ , entendida por meio da reação em estado sólido do filme de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , de acordo com a reação mostrada na EQUAÇÃO 13<sup>49</sup>. O pico em  $\text{R}_9$  está apenas associado à dissolução do excesso de  $\text{Sb}$  metálico que não reagiu com  $\text{Se}$  elementar.

A partir da FIGURA 12b, o potencial de  $-0,6$  V foi escolhido para o crescimento do filme de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , isto é, uma região onde o crescimento é controlado por ativação ao invés da difusão; e por consequência, um melhor controle da composição é alcançado.



## 4.2 - Estudo do efeito do tratamento térmico nas propriedades do filme de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

### 4.2.1 - Caracterização física

Inicialmente foi avaliado o efeito do TT na morfologia dos filmes eletrodepositados nas condições especificadas na parte experimental como CI ( $-0,6$  V em meio de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   $2,0$  mmol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{SbO}^+$   $2,5$  mmol  $\text{L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

0,5 mol L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – pH 2,0 e carga total de 600 mC). Esta foi examinada por MEV e as micrografias obtidas são apresentadas na FIGURA 14 para várias temperaturas e durações de TT estudados. Observou-se visualmente que os filmes submetidos a TT a 400 °C durante 6 h e 500 °C durante 1 h desapareçam durante o aquecimento, indicando que foram totalmente sublimados nestas condições e, portanto, seus dados não serão apresentados aqui.

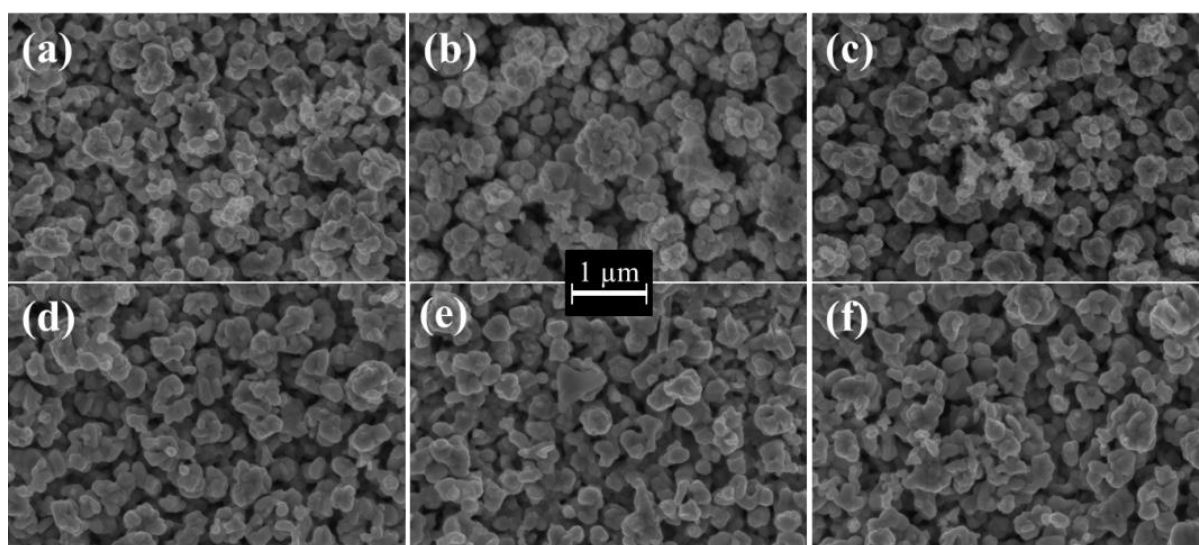


FIGURA 14 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes finos de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> eletrodepositados sobre FTO e submetidos a diferentes condições de tratamento térmico: (a) não tratados; (b) 300 °C durante 1 h; (c) 300 °C durante 3 h; (d) 300 °C durante 6 h; (e) 400 °C durante 1 h; e (f) 400 °C por 3 h.

A partir da FIGURA 14, podemos ver que o TT não alterou significativamente a morfologia dos filmes. Todas as superfícies mostraram-se uniformes e homogêneas, apresentando formas globulares em todas as condições. Em sequência, a estrutura, o *band gap* e a composição dos filmes foram avaliados por DRX, NIR-UV-vis e EDX, respectivamente. Os dados dessas análises foram organizados na TABELA 3, e os padrões de DRX e o gráfico  $(ah\nu)^2$  vs. energia do fóton estão, respectivamente, mostrados nas FIGURA 15 e FIGURA 16.



Como pode ser visto na FIGURA 15, todos os picos de difração obtidos para as amostras dos filmes puderam ser associados à fase ortorrômbica do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (JCPDF 89-821) ou ao substrato ( $\text{SnO}_2$ , atribuído pelo símbolo "\*", JCPDF 77-451) (ICSD, 2017). A escala logarítmica ajudou a verificar a ausência de fases secundárias e, portanto, pode ser concluído que todos os filmes tratados termicamente apresentaram uma única fase.

TABELA 3 - Composição, *band gap* ( $E_g$ ) e coeficiente de textura relativo ( $CT_{\text{Rel}}$ ) para os filmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  eletrodepositados e submetidos a diferentes condições de tratamento térmico.

Filme	Composição (% at.) <sup>#1</sup>		Composição (% at. Se/Sb)	$E_g$ / eV	$CT_{\text{Rel}}$ <sup>#2</sup>
	Sb	Se			
<b>Não-tratado</b>	47,0	53,0	1,1	---	---
<b>TT 300 °C/1 h</b>	40,8	59,2	1,4	1,08	0,55
<b>TT 300 °C/3 h</b>	39,9	60,1	1,5	1,09	1,15
<b>TT 300 °C/6 h</b>	39,6	60,4	1,5	1,09	0,70
<b>TT 400 °C/1 h</b>	40,4	59,6	1,5	1,08	0,93
<b>TT 400 °C/3 h</b>	39,8	60,2	1,5	1,07	0,48
<b>JCPDF 89-821</b>	---	---	---	---	1

<sup>#1</sup>Desvio padrão (n = 3) foi abaixo de 5%, com 95% de confiança. <sup>#2</sup> Coeficiente de textura da razão entre os planos (221) e (120).

A amostra sem TT, como esperado, não mostrou picos característicos de difração relacionados à fase  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , o que significa que este filme pode ser amorfo ou mesmo nanocristalino (este filme foi chamado de "não tratado").

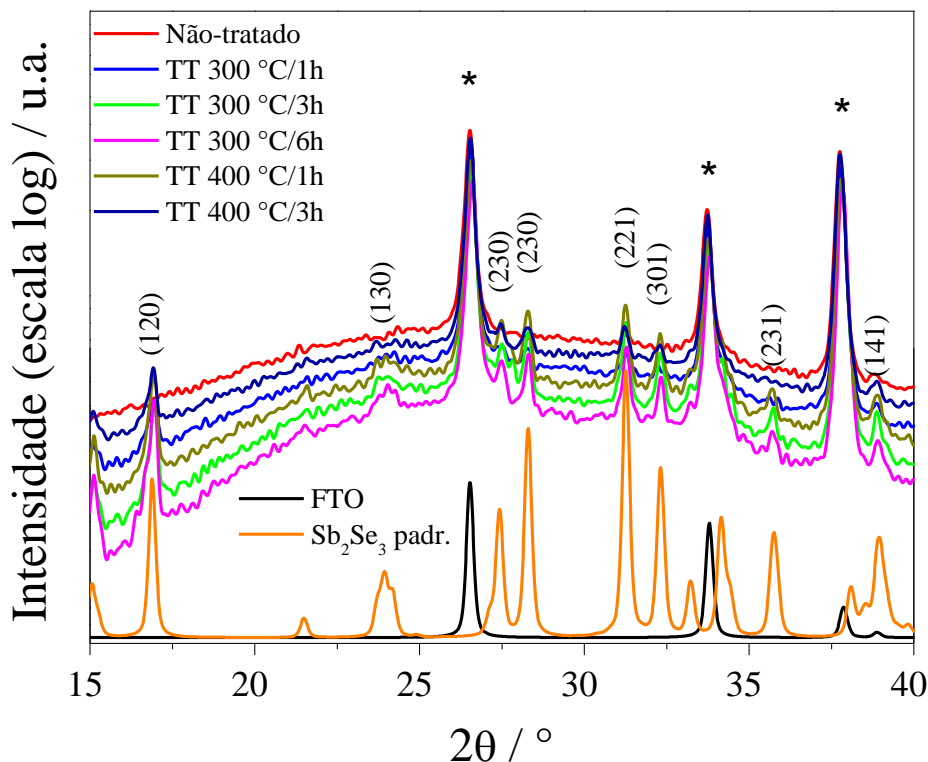


FIGURA 15 - Difractogramas de DRX (intensidade na escala logarítmica) dos filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  eletrodepositados submetidos a diferentes condições de tratamento térmico. Os padrões de difração de  $\text{SnO}_2$  (representando FTO, JCPDF 77-451) e  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (JCPDF 89-821) são mostrados na região inferior do gráfico para comparação.

A partir da análise dos padrões DRX, podemos obter o coeficiente de textura relativo ( $CT_{Rel}$ ), i.e., a razão entre as intensidades dos planos (221) e (120) em comparação com a mesma razão do padrão não texturizado do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (JCPDF 89-821). Esta comparação foi feita por meio da EQUAÇÃO 15 e os dados estão organizados na TABELA 3 para cada amostra.

$$CT_{Rel} = \frac{I(221)_{Filme}/I(120)_{Filme}}{I(221)_{Padr.}/I(120)_{Padr.}} \quad (15)$$

De acordo com TANG et al.<sup>29</sup>, o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  possui uma estrutura cristalina 1D, composta por fitas  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$  formadas ao longo da direção [001] por ligações covalentes. Estas fitas, por sua vez, estão empilhadas ao longo das

direções [100] e [010] pelas forças de van der Waals. Assim, qualquer texturização cristalográfica que favoreça a direção [001] sob as direções [100] e [010], também favorecerá o transporte de carga paralelo ao vetor normal do substrato; os portadores de carga que migram por meio das ligações covalentes das fitas possuem seu transporte mais facilitado se comparado àqueles que saltam entre as fitas. Contudo, a partir dos planos observados nos padrões DRX da FIGURA 15, a razão entre o coeficiente de textura dos planos (221) e (120) é uma boa maneira de verificar o favorecimento da direção [001]. Logo, quanto maior for esta razão, maior a contribuição da direção [001] e melhor será o transporte de carga paralelo ao vetor normal do substrato.

Finalmente, a FIGURA 16 mostra a curva  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia do fóton na faixa de 0,69 a 1,55 eV. A extrapolação linear da curva para  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  mostra que o *band gap* das amostras tratadas termicamente, os quais foram de cerca de 1,1 eV (como pode ser visto na TABELA 3), correspondem aos valores de *band gap* relatados na literatura<sup>34,48,52</sup>. O filme não tratado não mostrou uma resposta definida, o que está de acordo com o fato deste filme ser pobremente cristalino.

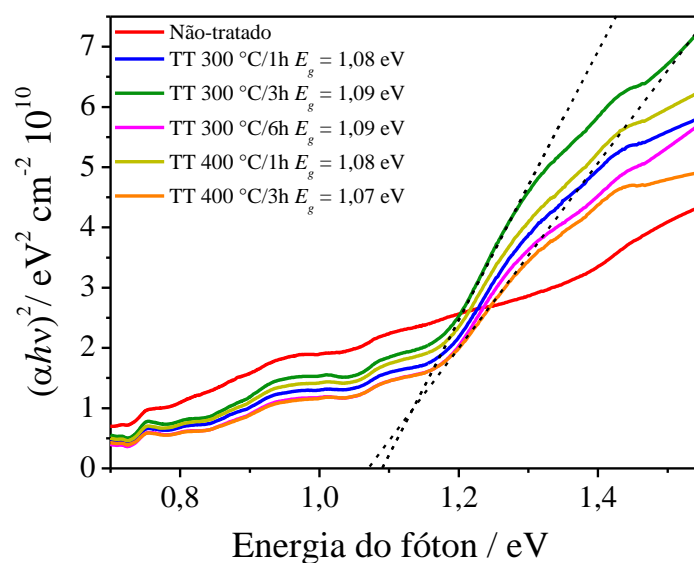


FIGURA 16 - Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia do fóton. O valor da extrapolação linear no eixo  $x$  é igual ao *band gap* ( $E_g$ ).

Como pode ser visto na TABELA 3, o filme não tratado foi ligeiramente rico em Sb e todos os filmes com TT apresentaram uma composição muito próxima à estequiometria do  $Sb_2Se_3$  (cuja razão % atm. Se/Sb deve ser 1,5). A partir dos dados de EDX, nota-se que o TT promoveu não apenas um aumento na cristalinidade dos filmes (já visto a partir de dados DRX), mas também o ajuste da composição elementar, e espera-se que estes parâmetros levem a uma melhora na fotoatividade e propriedades optoeletrônicas dos filmes.

A partir dos valores de  $CT_{Rel}$ , nota-se que os filmes com TT a 300 °C/3 h e TT 400 °C/1 h quase não apresentaram texturização enquanto que os filmes com TT 300 °C/1 h e TT 400 °C/3 h foram os mais texturizados na direção [120]. Assim, espera-se que esta texturização na direção [120] leve a uma queda no transporte de carga em comparação aos os outros.

A fim de estudar como essas diferentes condições de TT e suas características físicas afetam a fotoatividade dos filmes, estes foram fotoeletroquimicamente caracterizados para a redução do próton e obtenção de hidrogênio pelo fato do  $Sb_2Se_3$  ser um semicondutor do tipo-*p*.

#### **4.2.2 - Caracterização fotoeletroquímica**

Os testes fotoeletroquímicos foram avaliados por voltametria linear no escuro e sob iluminação, e por transientes de fotocorrente (FIGURA 17a e b), com os valores das fotocorrentes apresentados na TABELA 4. As varreduras foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto de cada filme no escuro até -0,4 V, i.e., 85,0 mV mais negativo que a redução de  $H^+$  em pH 2,0 (-0,315 V). Os transientes de fotocorrente foram coletados neste mesmo potencial.

Em ambos os gráficos das FIGURAS 17a e b é observado uma fotocorrente catódica, a qual é característica de um semicondutor tipo-*p*. Na

FIGURA 17a é possível verificar que a maior fotoatividade é alcançada para o filme TT 300 °C/3 h, que também mostrou um comportamento eletroquímico diferenciado. Esta alta fotocorrente pode ser correlacionada não apenas em função da boa fotoatividade na produção de hidrogênio, mas também para maior eficiência de células solares, caso um dispositivo fotovoltaico fosse construído com este filme, conforme demonstrado por COLOMBARA et al.<sup>82</sup> para filmes finos de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Além disso, este diferente comportamento eletroquímico parece refletir em um fenômeno de saturação associado a uma transferência de carga limite nessa faixa potencial.

É válido mencionar que os elétrons e buracos fotogerados em um eletrodo semicondutor podem acabar permanecendo presos na superfície do eletrodo, podendo levar à redução ou oxidação do próprio material, e consequentes danos ao filme (por fotodegradação), ao invés da reação de despreendimento de hidrogênio ou oxigênio<sup>83</sup>. Este motivo pode ter levado à diminuição da fotocorrente a partir dos transientes vistos na FIGURA 17b. A partir desta discussão, uma maneira de suprimir a fotocorrosão, bem como melhorar o efeito de separação e transferência de carga na interface, seria usando um catalisador na superfície dos filmes, como nanopartículas de platina, TiO<sub>2</sub><sup>84</sup>, ou MoS<sub>x</sub>, como reportado por PRABHAKAR et al. ao observarem o mesmo fenômeno em filmes de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>85</sup>.

Na TABELA 4 é possível observar que, a partir dos valores médios das fotocorrentes dos filmes, a condição de TT otimizada foi alcançada a 300 °C por 3 h. Vale mencionar que a mais alta fotocorrente para produção de hidrogênio em meio ácido relatado na literatura para este material foi de 50 μA cm<sup>-2</sup><sup>34</sup> (três vezes menor do que a máxima alcançada neste trabalho).

Adicionalmente, verifica-se que os filmes tratados por tempos mais longos (6 h a 300 °C ou 3 h a 400 °C) mostraram fotocorrentes mais baixas. Este fenômeno pode ser correlacionado com o aumento de defeitos eletrônicos ou desordem cristalográfica, o qual, em ambos os casos, não afetou

significativamente a composição dos filmes. Além disso, a texturização na direção [120] também poderia explicar essas fotocorrentes mais baixas.

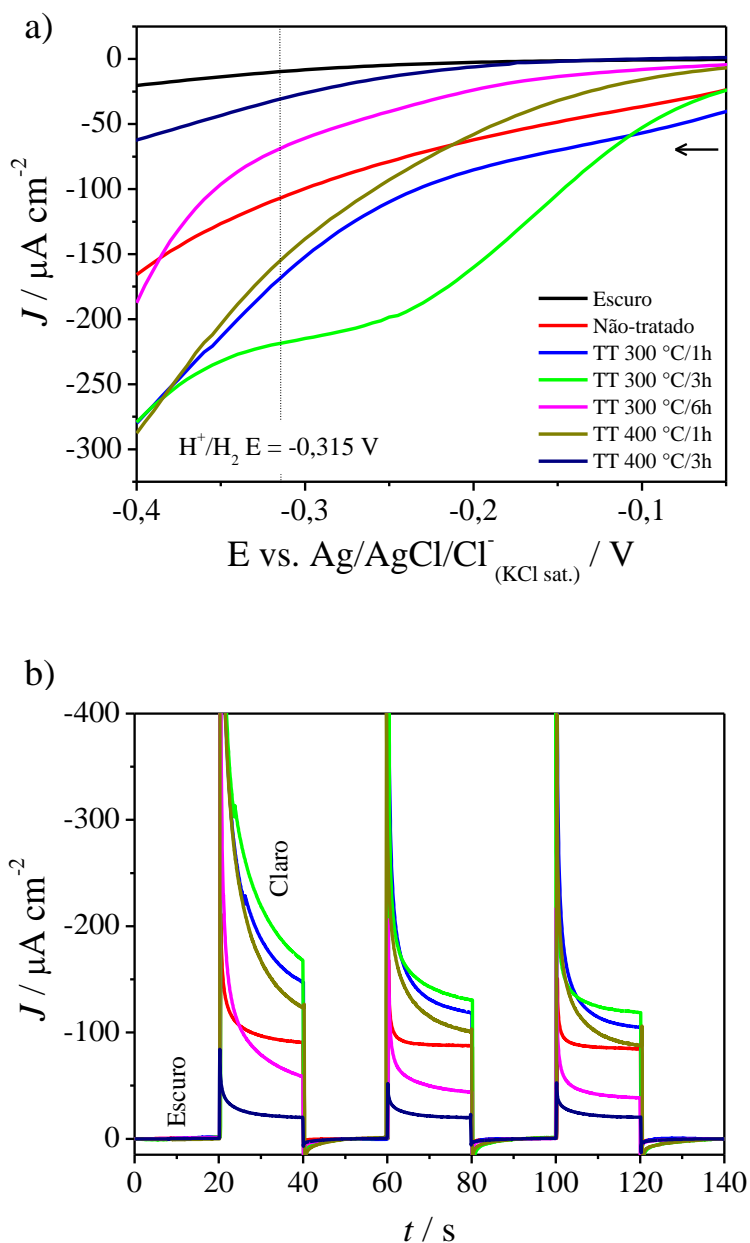


FIGURA 17 - a) Voltametria linear a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no escuro e sob iluminação solar ( $1 \text{ sol} = 100 \text{ mW cm}^{-1}$ , lente A.M. 1.0) e b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio,  $-0,315 \text{ V}$ , para filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes condições de tratamento térmico.

TABELA 4 - Densidades de fotocorrente ( $J$ ) para os filmes eletrodepositados de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes condições de tratamento térmico.

<b>Filme</b>	<b><math>J</math> / <math>\mu\text{A cm}^{-2}</math> #1</b>
<b>Não-tratada</b>	91,49
<b>TT 300 °C/1 h</b>	148,50
<b>TT 300 °C/3 h</b>	168,15
<b>TT 300 °C/6 h</b>	58,27
<b>TT 400 °C/1 h</b>	124,82
<b>TT 400 °C/3 h</b>	20,10

\* Em -0,315 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0. Desvio padrão (n = 3) foi abaixo de 8%, com 95% confiável.

Para melhor visualizar o efeito da textura cristalográfica sobre as fotocorrentes dos filmes, a FIGURA 18 apresenta o gráfico de densidade de fotocorrente vs.  $CT_{\text{Rel}}$  (razão entre o  $CT$  dos planos (221) e (120)).

A partir da FIGURA 18, podemos observar claramente um comportamento linear entre os coeficientes de textura e as fotocorrentes, provando que, neste caso, a texturização cristalográfica é um dos parâmetros que mais afetaram a fotocorrente desses filmes. Vale ressaltar que o filme TT 300 °C/1 h mostrou uma fotocorrente maior do que o esperado (com base na sua textura) e não foi mostrado neste gráfico. Esse comportamento diferente para esta única condição poderia indicar que há outro fator envolvido na qualidade do filme (mesmo quando a textura não é favorável) influenciando na fotocorrente obtida; entretanto, isto não pôde ser investigado neste trabalho.

Resumindo, o TT em temperaturas mais altas e tempos mais longos promove a texturização do filme na direção [120], prejudicando seu transporte de carga e, conseqüentemente, sua fotoatividade. Cálculos realizados por ZHOU et al.<sup>29</sup> revelaram que a superfície (120) é uma das superfícies com menor energia de formação e isso pode explicar a texturização cristalográfica

observada. Para estudos futuros, uma boa alternativa para aumentar a texturização dos filmes eletrodepositados na direção [221] ou [001] (texturização menos energeticamente favorável), esses filmes poderiam ser crescidos por ECALE (sigla do inglês para *electrochemical atomic layer epitaxy*) e tratado por RTA (sigla do inglês para *rapid thermal annealing*) na mesma atmosfera utilizada neste trabalho.

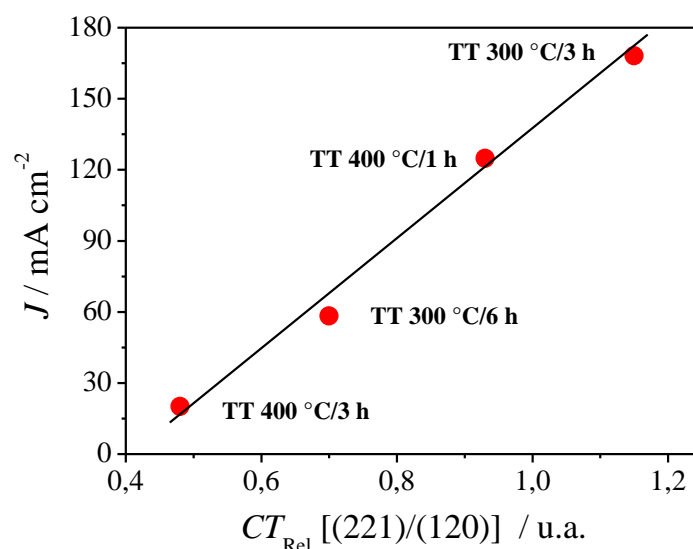


FIGURA 18 - Gráfico dos coeficientes de textura  $CT_{Rel}$  vs. densidade de fotocorrente,  $J$ , para razão entre os planos (221) e (120).

### 4.3 - Efeito da composição, carga de deposição e eletrólito de suporte na obtenção dos filmes de $Sb_2Se_3$

#### 4.3.1 - Caracterização morfológica

Os filmes de  $Sb_2Se_3$  foram eletrodepositados sobre FTO nas condições especificadas na TABELA 2 e em CI, tratados termicamente a 300 °C por 3h e caracterizados por MEV. As micrografias das superfícies das amostras obtidas podem ser vistas na FIGURA 19.

A FIGURA 19a representa a morfologia do filme na CI (condição inicial). As FIGURAS 19b e c se diferenciam das demais por terem concentrações de 2,5 ou 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de  $H_2SeO_3$ , respectivamente. Na FIGURA



19b em que ambos os elementos estão na mesma concentração no banho, após o tratamento térmico foi possível verificar uma forte tendência na formação de bastões em sua superfície. Esta tendência é diminuída na FIGURA 19c, embora seja ainda possível verificar a presença de pequenos bastões aglomerados. No entanto, ambos os casos se diferenciam da FIGURA 19a, a qual exhibe uma superfície com formas mais esféricas. Esta mudança de morfologia indica que a concentração de Se no banho interfere bastante na cinética de nucleação e crescimento do filme. Este tipo de morfologia é característica de processo em que uma das espécies está próxima da concentração limite e foi observada para o caso do ZnO <sup>86</sup>. As FIGURAS 19d, a e FIGURA 19e representam condições nas quais foi utilizado para deposição carga total de 300, 600 e 1200 mC, respectivamente.

Não houve uma variação significativa no tipo de morfologia, apenas no tamanho dos aglomerados, onde houve um aumento das formas globulares conforme a quantidade de carga foi sendo dobrada. Isto indica que a cinética de nucleação e crescimento não variou, apenas há incorporação das espécies no filme formado a medida que a carga aumenta, o que deve levar a um aumento de espessura do filme.

As micrografias das amostras em que se variou o eletrólito de suporte podem ser conferidas nas FIGURAS 19f, a e g, respectivamente. Observa-se que o eletrólito de suporte parece mudar a compactação do filme, onde em todos os casos a morfologia é do tipo globular. Um filme muito mais compacto é obtido na presença do íon amônio (FIGURAS 19f e g) do que os íons sódio, sendo a superfície mais compacta e uniformemente distribuída observada na FIGURA 19g ao utilizar  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Esta diferença pode estar relacionada à uma mudança na condutividade da solução devido a variação do cátion ou do ânion do eletrólito de suporte ou ainda a uma possível complexação dos íons metálicos pelo íons amônio, mudando a cinética do processo de deposição.

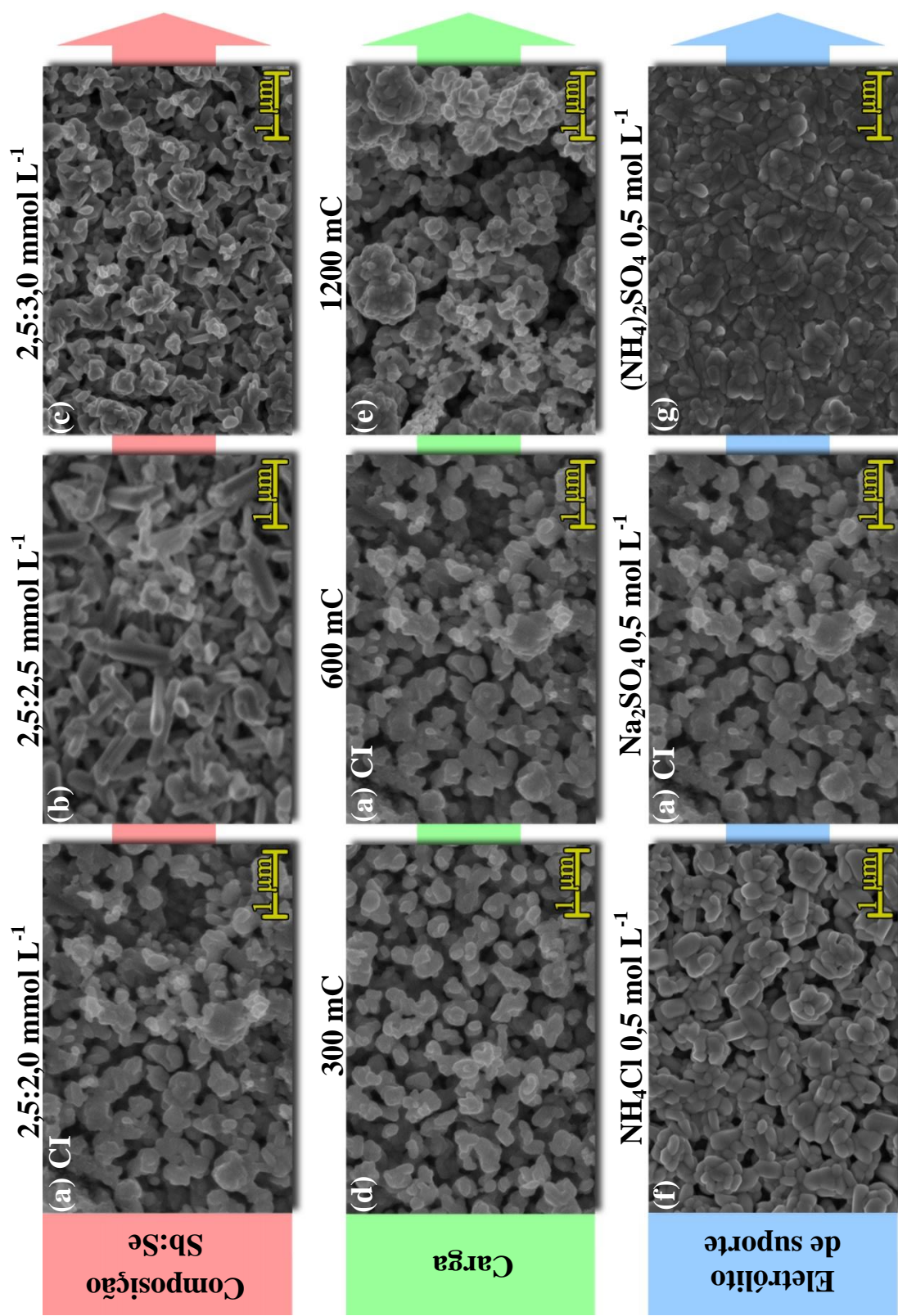


FIGURA 19 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes finos sob diferentes condições de deposição.

O resultado da composição dos filmes obtidos nos diferentes eletrólitos, apresentada a seguir, corrobora com a sugestão de complexação das espécies metálicas, pois uma estequiometria rica em Sb foi observada quando se utilizou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Além disso, o filme da FIGURA 19g também apresentou superfície brilhante e refletiva, estando de acordo com o caráter metálico do antimônio em excesso.

#### **4.3.2 - Efeito dos parâmetros de deposição na composição, microestrutura e *band gap* dos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$**

Para melhor organização desta seção é conveniente apresentar previamente algumas informações em comum a todos os filmes enquanto as discussões individuais serão abordadas em tópicos posteriores.

Associadas às caracterizações micrográficas mostradas anteriormente, a composição dos filmes foi determinada semi-quantitativamente por EDX. A maioria dos filmes apresentou composição bem próxima à estequiométrica (cuja razão atômica Se/Sb deve ser 1,5), como pode ser observado na TABELA 5. As FIGURAS 20 a 22a representa os padrões de difração de raios X dos filmes eletrodepositados em diferentes condições e TT.

De acordo com os difratogramas, observou-se que a maior parte dos filmes apresentou uma única fase cristalina se comparado ao padrão ortorrômbico do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (JCPDF 89-821). O difratograma do filme de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  na CI é representado nas FIGURAS 20 a 22a (CI) e está disposto para efeitos de comparação. Além disso, todos os picos correspondentes ao substrato ( $\text{SnO}_2$ , JCPDF 77-451, simbolizado por “\*”) puderam ser associados em cada filme.

Adicionalmente, os valores de *band gap* ótico para todos os filmes, determinados por extrapolação linear da curva  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia do fóton, estão dentro de uma faixa de 0,69 a 1,55 eV e a maioria dos filmes apresentou um

valor de *band gap* da ordem de  $\sim 1,1$  eV, o qual corresponde a um valor relatado na literatura<sup>24,34,48</sup>.

TABELA 5 - Composição, *band gap* ( $E_g$ ) e densidade de fotocorrente ( $J$ ) para filmes de  $Sb_2Se_3$  eletrodepositados sob diferentes condições de deposição.

Filme	Condição	Composição (% at. Se/Sb) <sup>#1</sup>	$E_g$ / eV	$J^{#2}$ / $\mu A\ cm^{-2}$
CI*	CI*	1,5	1,09	166,34
B	$H_2SeO_3\ 2,5\ mmol\ L^{-1}$	2,1	1,02	54,61
C	$H_2SeO_3\ 3,0\ mmol\ L^{-1}$	1,7	1,06	45,90
D	300 mC	1,4	1,09	120,43
E	1200 mC	1,5	1,09	121,63
F	$NH_4Cl$	2,0	1,05	112,48
G	$(NH_4)_2SO_4$	1,1	0,65	85,34
---	JCPDF 89-821	---	---	---

\*CI = condição inicial. <sup>#1</sup>Desvio padrão (n = 3) foi abaixo de 5%, com 95% de confiança.

<sup>#2</sup>Em -0,315 V vs. Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup><sub>(KCl sat.)</sub>. Desvio padrão (n = 3) foi abaixo de 8%, com 95% confiável.

Por fim, as medidas das densidades de fotocorrente,  $J$ , obtidas por voltametria linear no escuro e sob iluminação podem ser vistos na TABELA 5, enquanto que os transientes de fotocorrentes serão mostrados nas FIGURAS 20 a 22b. A partir destes dados, foi possível observar que todos os filmes apresentaram características de semicondutores tipo- $p$ , ou seja, fotocorrente catódica.

### a) Efeito da composição dos precursores

A partir dos dados EDX vistos na TABELA 5 é possível observar que o filme CI (banho com menor quantidade de Se) teve composição próxima à estequiométrica devido o ajuste promovido pelo tratamento térmico, conforme

relatado em tópicos anteriores. Em relação aos filmes B e C (banho equimolar e rico em Se, respectivamente) é verificado que a quantidade de Se incorporado em ambos os filmes foi maior do que a estequiometria do material. Este comportamento pode ter sido impulsionado devido o uso da atmosfera de Se no TT, levando à formação dos bastões em sua superfície. TANG et al. já haviam relatado comportamento semelhante em amostras rica em Se ao observar microbastões de 100 a 300 nm de comprimento obtidos por método hidrotérmico, usando borohidreto de sódio como redutor <sup>87</sup>. Portanto, é conveniente manter um banho rico em Sb (como no filme CI) para que a estequiometria do composto seja ajustada posteriormente.

A partir da FIGURA 20a (B) e (C), verifica-se que os principais picos do padrão ortorrômbico do  $Sb_2Se_3$  estão presentes. Entretanto, na FIGURA 20a (B) é possível observar a formação de uma fase secundária de Se por meio de um pico em  $29,8^\circ$  (marcado com “#” no difratograma), o que estaria de acordo com a morfologia observada pela formação dos bastões. Já o *band gap* dos filmes ainda estão dentro da faixa relatada na literatura (1,0 – 1,2 eV <sup>24,34,48</sup>).

No que diz respeito aos transientes de fotocorrente, na FIGURA 20b, os filmes B e C permanecem mais estáveis durante seus transientes do que o filme CI. Como dito anteriormente, o fenômeno de fotodegradação do filme CI pode estar relacionado à sua alta fotocorrente; portanto, para os filmes B e C este fenômeno não exerce grande influencia por apresentarem baixos valores de fotocorrente (TABELA 5). Além disso, de acordo com TANG et al., as estruturas de Se fixadas nos filmes de  $Sb_2Se_3$  podem causar um efeito negativo no desempenho catalítico <sup>87</sup> devido ao surgimento de centros de recombinação nas interfaces das estruturas e portanto, prejudicar o desprendimento de hidrogênio.

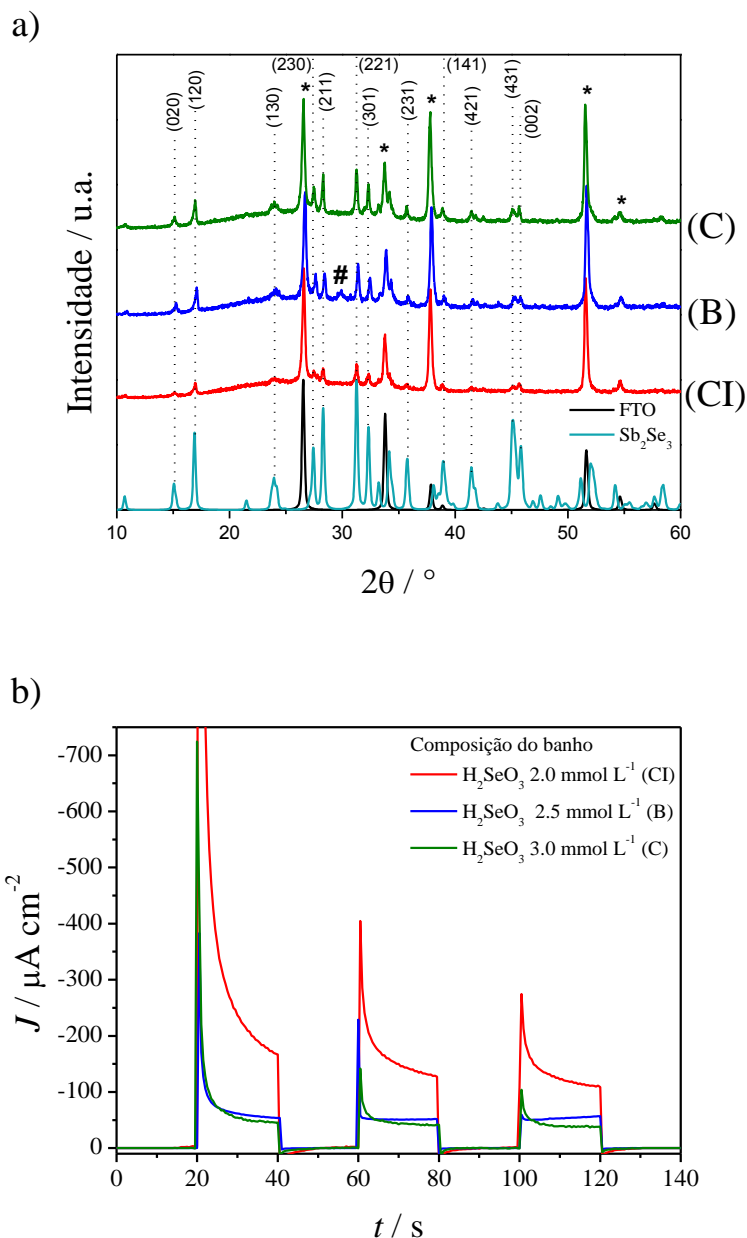


FIGURA 20 - a) Padrão de difração de raios X dos filmes de  $Sb_2Se_3$  submetidos a diferentes composições do banho. Os padrões de  $SnO_2$  (representando FTO, JCPDF 77-541) e  $Sb_2Se_3$  (JCPDF – 89-821) são mostrados na região abaixo do gráfico para comparações: (CI) 2,5 mmol  $L^{-1}$   $SbO^+$  e 2,0 mmol  $L^{-1}$   $H_2SeO_3$ , (B) 2,5 mmol  $L^{-1}$   $H_2SeO_3$  e (C) 2,0 mmol  $L^{-1}$   $H_2SeO_3$ ; b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio, -0.315 V vs.  $Ag/AgCl/Cl^-$  ( $KCl$  sat.).

## b) Efeito da carga total de deposição

Para os filmes D e E eletrodepositados utilizando cargas de 300 e 1200 mC, respectivamente, estes apresentaram composição próxima à estequiométrica de acordo com a TABELA 5. A partir dos dados de DRX da FIGURA 21a, podem ser notados que os principais picos destes filmes foram novamente associados ao padrão ortorrômbico do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

De acordo com a TABELA 5, a fotocorrente do filme D apresentou valores próximos ao do filme E (120,43 e 121,63  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ); contudo, o filme D demonstrou transientes de fotocorrente mais estáveis durante o mesmo intervalo de tempo (FIGURA 21b). Isso pode estar relacionado ao filme apresentar menor carga de deposição e, portanto, menor espessura do que os demais, diminuindo a resistência ôhmica do filme e facilitando a difusão dos portadores minoritários para a coleta de carga <sup>88</sup>. Entretanto, filmes pouco espessos podem não atingir índices satisfatórios de absorção da luz, provocando uma diminuição em sua fotocorrente <sup>89</sup>. Devido o filme E ter sido depositado com maior carga, espera-se que seja mais espesso do que os demais, podendo a redução de sua fotoatividade ser explicada pelo excesso de material depositado, o qual contribui para o aumento de resistência ôhmica ou mesmo elevando a probabilidade de recombinação dos portadores <sup>83</sup>. Fica claro também que a variação deste parâmetro não influenciou nos valores de *band gap* do material, permanecendo dentro da faixa esperada.

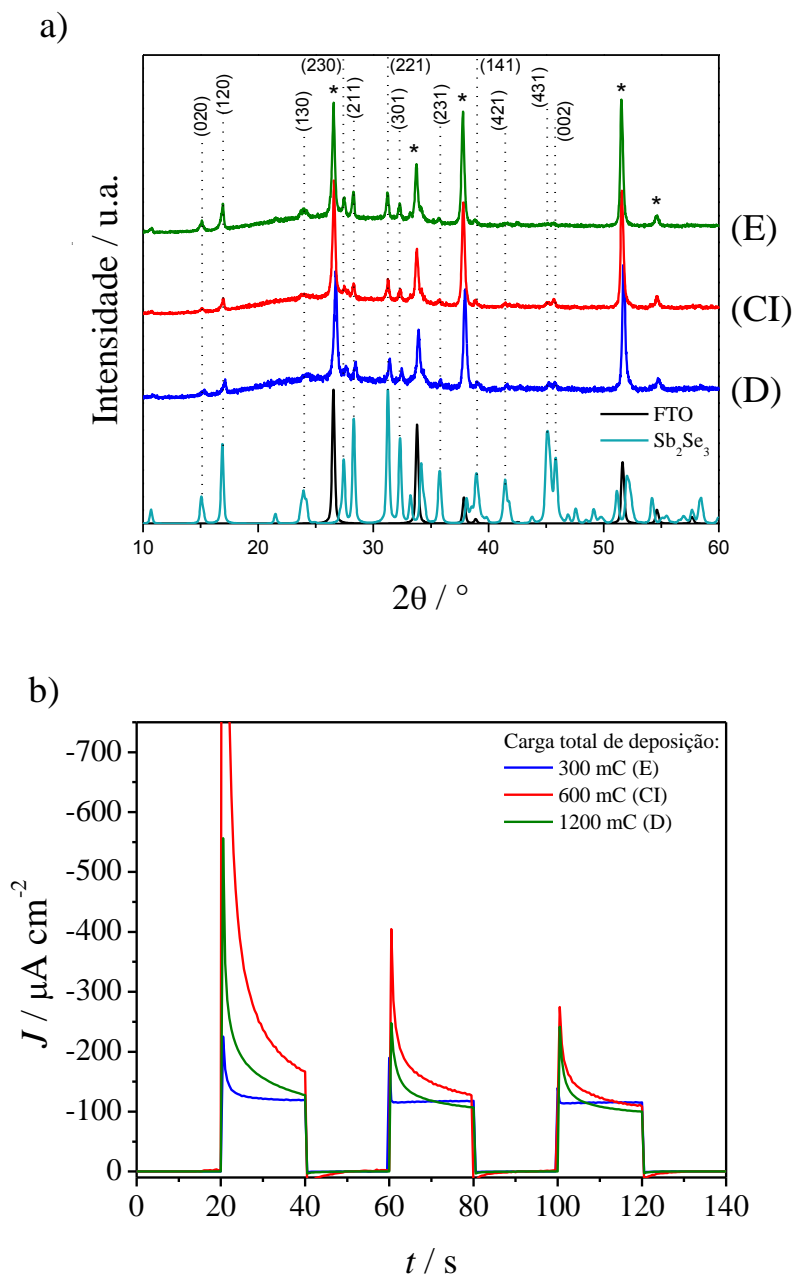


FIGURA 21 - a) Padrão de difração de raios X dos filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  submetidos a diferentes cargas totais de deposição. Os padrões de  $\text{SnO}_2$  (representando FTO, JCPDF 77-541) e  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (JCPDF – 89-821) são mostrados na região abaixo do gráfico para comparações: (D) Usando 300 mC, (CI) 600 mC e (E) 1200 mC carga total de deposição; b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio,  $-0.315 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ .



### c) Efeito do eletrólito de suporte

De acordo com a FIGURA 22a, os filmes F e G em que foram utilizados  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , respectivamente, como eletrólitos de suporte  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,0, apresentaram os picos característicos do padrão ortorrômbico do  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . No filme F, novamente é possível observar a formação de uma fase secundária de Se, por meio de um pico em  $29,8^\circ$  (marcado com “#” no difratograma), e composição rica em Se (TABELA 5). No filme G, dois picos de Sb em  $28,9$  e  $42,6^\circ$  (marcado com “@” no difratograma) puderam ser vistos no detalhe ao lado da FIGURA 22a. A incorporação preferencial de Sb no filme G (TABELA 5) levou à formação de uma superfície mais compacta e a uma diminuição drástica de seu *band gap* para  $0,65 \text{ eV}$ , confirmando o caráter metálico do antimônio.

Quando comparado o filme CI e G ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , respectivamente) observa-se que a presença dos íons  $\text{NH}_4^+$  levou a um filme rico em Sb. A maior quantidade de Sb depositada pode ser devido a formação de um complexo entre Se e ion amônio. Entretanto, quando mudado o ânion de sulfato para cloreto, o filme é enriquecido em Se. De acordo com YADAV<sup>90</sup>, antimônio tri e pentavalente possuem fortes tendências na formação de complexos estáveis com haletos, tais como  $[\text{SbX}_4]^-$ ,  $[\text{SbX}_5]^{-2}$ ,  $[\text{SbX}_6]^{-3}$ ,  $[\text{Sb}_2\text{X}_9]^{-3}$ , o que poderia dificultar a deposição do Sb e explicar a composição do filme rico em Se usando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como eletrólito de suporte.

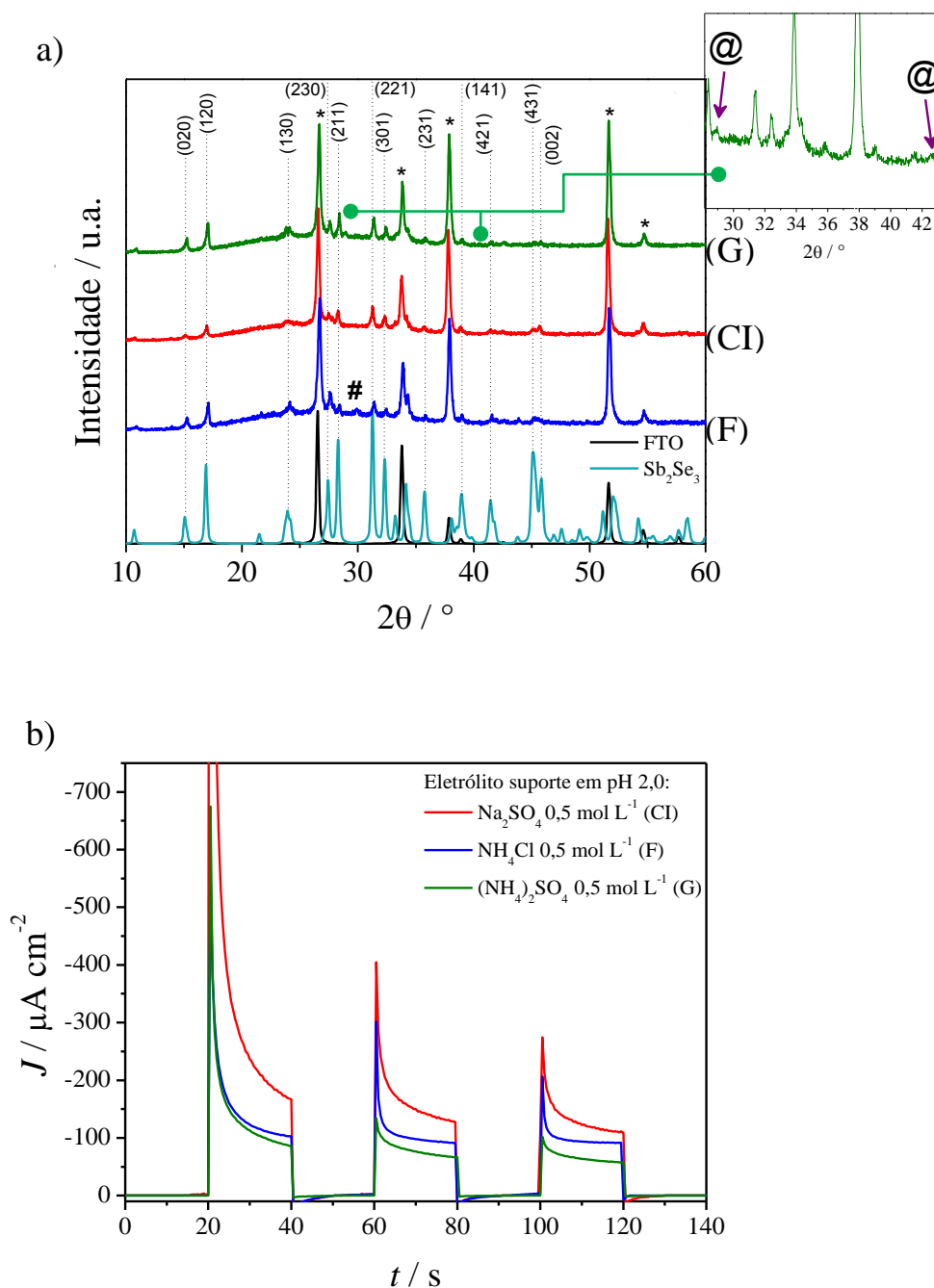


FIGURA 22 - a) Padrão de difração de raios X dos filmes de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> submetidos a diferentes eletrólitos de suportes. Os padrões de SnO<sub>2</sub> (representando FTO, JCPDF 77-541) e Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (JCPDF – 89-821) são mostrados na região abaixo do gráfico para comparações: (F) NH<sub>4</sub>Cl 0,5 mol L<sup>-1</sup>/HCl – pH 2,0, (CI) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – pH 2,0 e (G) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – pH 2,0 como eletrólito de suporte; b) transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução do hidrogênio, -0.315 V vs. Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (KCl sat.).

As fotocorrentes dos filmes F e G (TABELA 5) mostraram-se menores do que o filme CI, implicando que um eletrólito constituído de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,0 para este sistema apresenta valores mais altos de fotocorrente. Porém, os transientes do filme F (FIGURA 22b) apresentaram comportamento mais estável do que nos demais eletrólitos, podendo estar relacionado à maior quantidade incorporada de Se nos filmes (também observado nos filmes B e C). Logo, filmes ricos em Se tiveram sua fotocorrente reduzida se comparado aos filmes de composições estequiométricas devido aos centros de recombinação nas interfaces das estruturas conforme discutido anteriormente, contudo, permaneceram mais estáveis durante o mesmo período de tempo pela diminuição de carga acumuladas em sua superfície.

## 4.4 - Diferentes níveis de dopagem com Fe

### 4.4.1 - Caracterização física

Para o estudo de dopagem dos filmes com ferro foi modificado o banho de deposição pela adição de sulfato de ferro, onde diferentes níveis foram avaliados, tais como: 5%, 20% ou 50% do dopante (em relação ao teor de Sb no banho). O eletrólito de suporte permaneceu uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0. Primeiramente, para estudar o efeito do dopante sobre as propriedades morfológicas dos filmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , as imagens das superficiais foram obtidas por MEV, as quais podem ser vistas na FIGURA 23.

Aparentemente, observou-se que estas superfícies não apresentaram diferenças significativas em sua morfologia em termos da concentração de dopagem, exibindo superfícies rugosas, homogêneas e formas não bem definidas em todas as condições. No entanto, é possível notar uma ligeira tendência na formação de nano-bastões na FIGURA 23b, a qual representa o filme dopado a partir de um banho com 5% de Fe.

Assim, a composição, estrutura cristalina e a energia de *band gap* dos filmes foram caracterizadas, e seus dados, organizados na TABELA 6. Os

difratogramas e o gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia do fóton podem ser verificados nas FIGURAS 24 e 25, respectivamente.

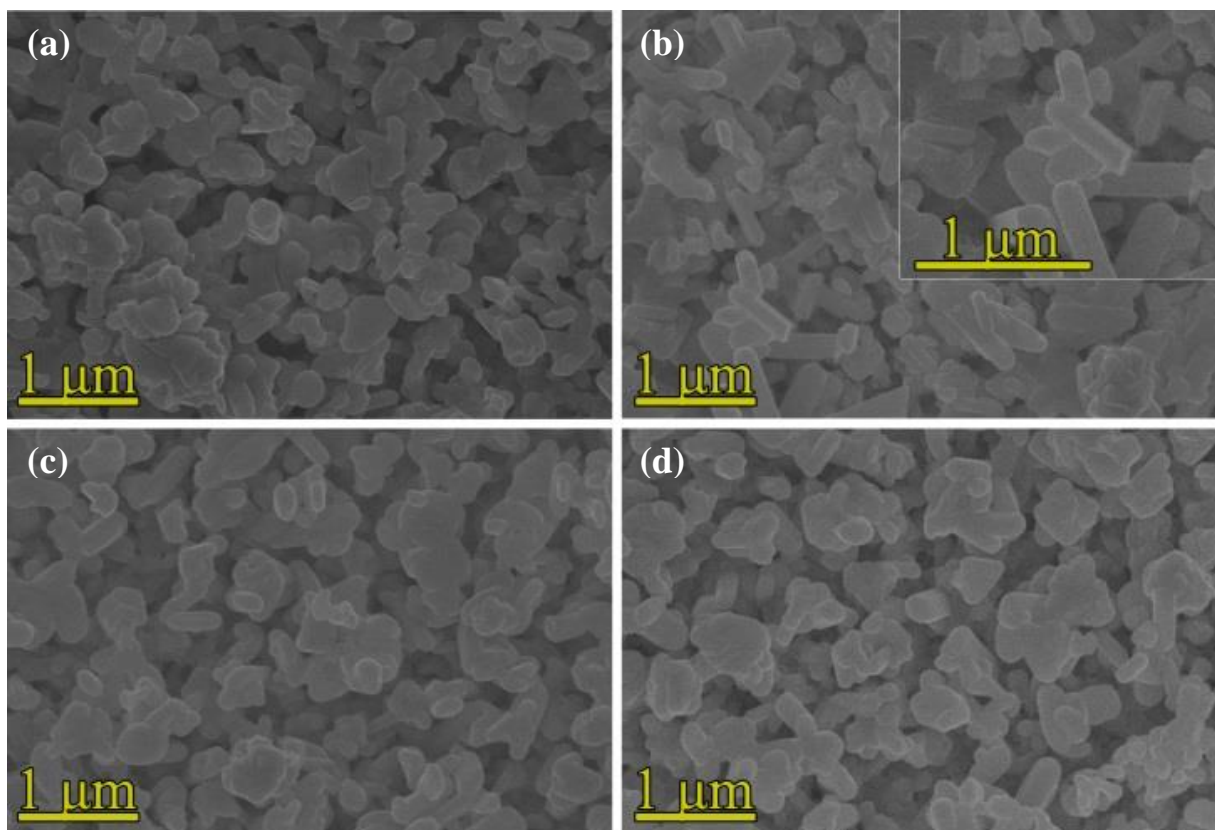


FIGURA 23 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes finos com 50k de magnificação: a) não dopado e aqueles obtidos a partir de banho eletrolítico com b) 5%, c) 20% e d) 50% de íons de Fe (em relação ao Sb).

TABELA 6 – Composição e *band gap* ( $E_g$ ) para os filmes  $Sb_2Se_3$  eletrodepositados.

Filme	Composição (%at.) <sup>*</sup>			$E_g$ / eV
	Sb	Se	Fe	
Não-dopado	39,2	60,8	n.d.	1,09
Fe 5%	36,8	62,4	0,8	1,07
Fe 20%	39,6	59,2	1,2	1,09
Fe 50%	39,6	58,9	1,5	1,09
JCPDF 89-821	--	--	--	--

\*O desvio padrão foi inferior a 5%, com 95% de confiança. n.d.: não detectado.

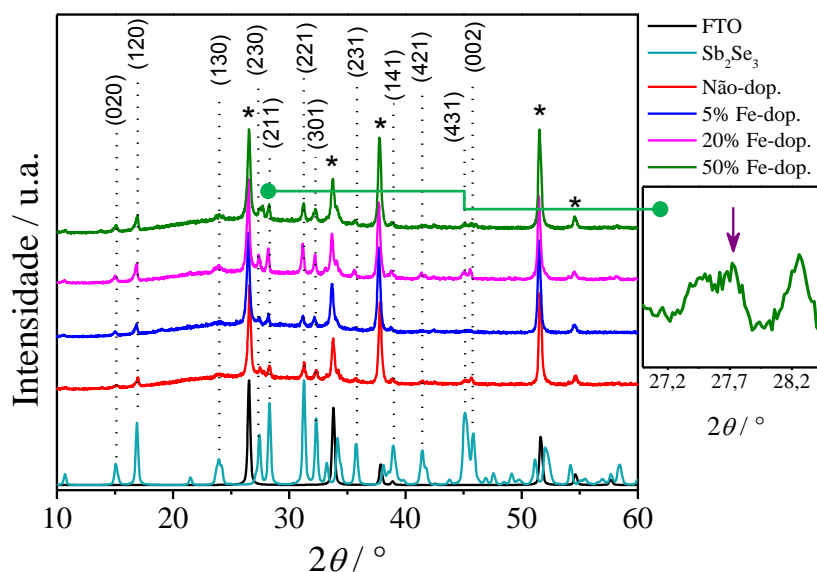


FIGURA 24 - Padrões de DRX dos filmes Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> submetidos a diferentes condições de dopagens de Fe. Os padrões de SnO<sub>2</sub> (representando FTO, JCPDF 77-451) e Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (JCPDF 89-821) são mostrados na região inferior do gráfico para comparações. Para o filme dopado a 50% é mostrado um aumento da região de 2θ entre 27 e 28,5°, destacando o pico extra associado à fase secundária.

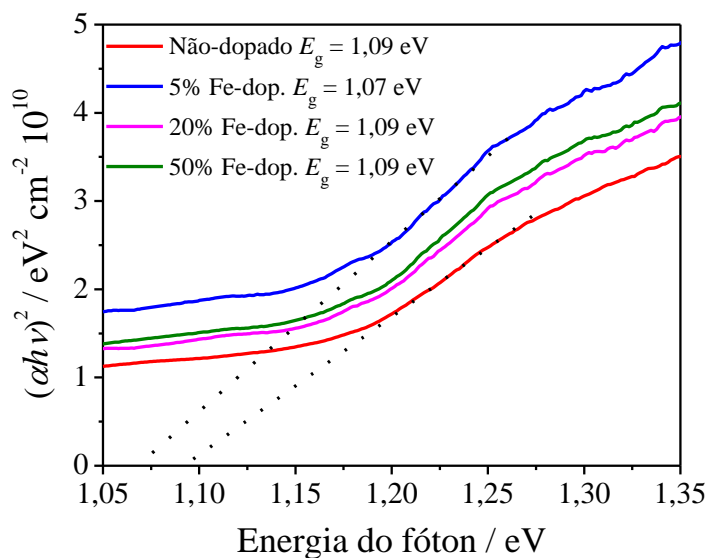


FIGURA 25 - Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia de fóton. O valor da extrapolação linear no eixo  $x$  é igual ao *band gap* ( $E_g$ ).

Como pode ser visto na TABELA 6, as análises de EDX mostraram que a composição dos filmes dopados com Fe é próxima à estequiométrica, conforme indicado no filme não dopado. A incorporação de Fe nos filmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  foi baixa comparada à sua concentração no banho de deposição. Isso pode ser explicado pelo fato de que o potencial de deposição de Fe é mais negativo do que aqueles para Sb e Se <sup>91</sup>.

Na FIGURA 24, podemos ver que os filmes dopados com Fe apresentaram todos os picos característicos do padrão ortorrômbico de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , exceto pela apresentação de uma fase secundária cúbica de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Senarmontita, JCPDF 71-365) para o filme dopado a 50%, o qual pode ser inferido pelo pico em  $2\theta = 27,7^\circ$  de baixa intensidade.

Além das caracterizações anteriores, a FIGURA 25 (e TABELA 6) mostra que esta pequena incorporação de Fe não diminuiu o *band gap* dos filmes, o que seria esperado para uma dopagem de Fe elevada. Isto é um bom resultado, uma vez que o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  já possui *band gap* apropriado para uso em células solares de junção única <sup>92,93</sup>. Além disso, é válido mencionar que esses valores de *band gap* concordam com os encontrados na literatura <sup>24,34,48</sup>.

Resumindo as caracterizações físicas, a baixa incorporação de íons de Fe nos filmes finos  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  não mudou visivelmente sua morfologia, composição, estrutura (exceto pela presença de uma pequena quantidade de impureza de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  no filme dopado a 50%) e *band gap*. Assim, vale a pena analisar o efeito desse dopante sobre as propriedades eletrônicas e fotoatividade deste material.

#### **4.4.2 - Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica dos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ dopados com Fe**

Para observar se esses pequenos níveis de dopagem de Fe afetam as características eletrônicas e a fotoatividade dos filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , realizaram-se experimentos de Mott-Schottky (M-S) e transientes da fotocorrente. As

FIGURAS 26 e FIGURA 27 mostram os gráficos M-S e fotocorrente, respectivamente, para os filmes não dopados e dopados. Para uma melhor visualização dos resultados, os valores de potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ), densidade de portadores ( $N_A$ ) e a fotocorrente (extraídos das FIGURAS 26 e FIGURA 27, respectivamente) estão organizados na TABELA 7.

Por meio do coeficiente angular do gráfico de M-S, observado na FIGURA 26, todos os filmes são semicondutores do tipo- $p$ , independentemente do nível de dopagem. Levando em consideração que o  $E_{fb}$  para os semicondutores do tipo- $p$  está próximo do máximo da banda de valência (MBV)<sup>92-94</sup>, esses valores concordam perfeitamente com os obtidos por LIU et al.<sup>95</sup>. Eles determinaram o MBV de filmes de  $Sb_2Se_3$  termoevaporados por medições de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS).

Observando os valores de  $N_A$  na TABELA 7, podemos ver que os filmes obtidos a partir de um banho de deposição composto por 5% de Fe apresentaram maior concentração de buracos (3 ordens de grandeza maior que filme não dopado), isto é, apresentou menor resistividade<sup>92-94</sup>. A concentração de portadores diminuiu para o filme dopado com 20% de Fe e aumentou para aquele dopado com 50% de Fe. A diminuição da  $N_A$  poderia ser explicada pela introdução de defeitos doadores quando o conteúdo de Fe no filme foi aumentado; estes defeitos podem parcialmente compensar os defeitos aceptores responsáveis pela condutividade tipo- $p$  dos filmes de  $Sb_2Se_3$ , fenômeno já observado por YANG LI et al.<sup>65</sup>. Além disso, o fato de que a concentração de buracos para o filme dopado com 50% de Fe ter sido maior do que para o filme dopado com 20% de Fe poderia estar associado à fase secundária de  $Sb_2O_3$  presente no primeiro filme.

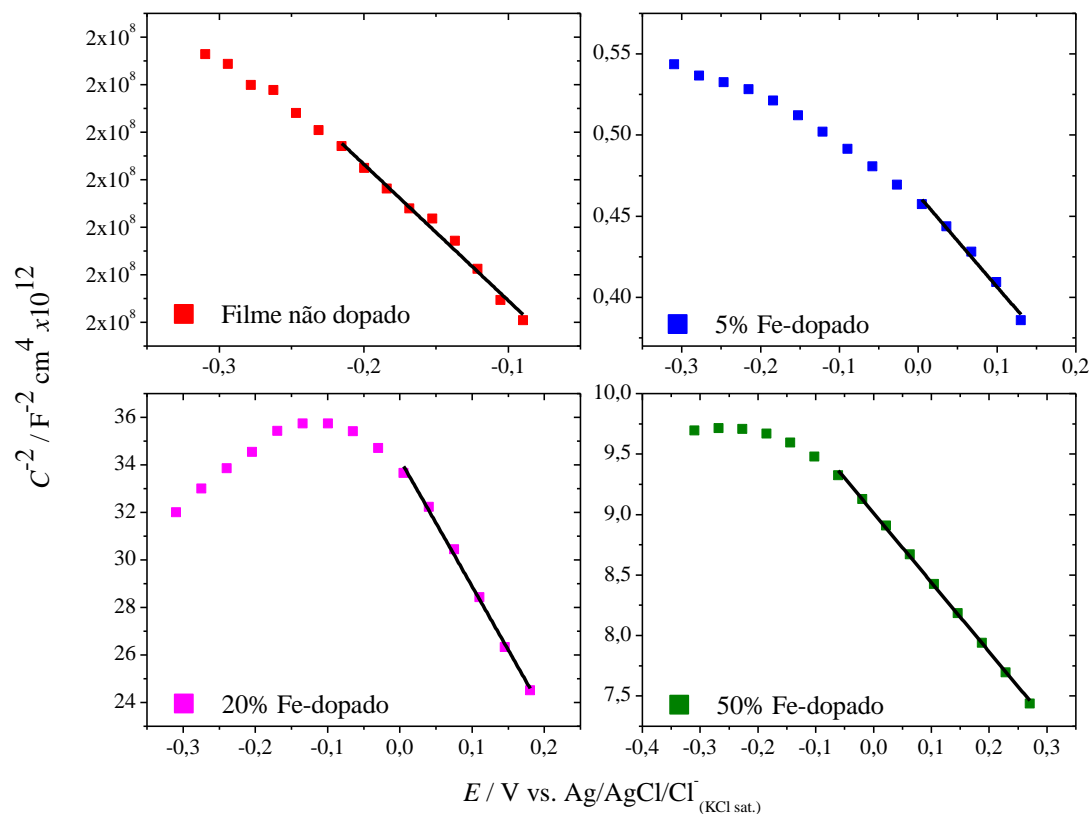


FIGURA 26 - Gráfico de Mott-Schottky para o filme de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  dopado com Fe em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 com frequência de 5 kHz.

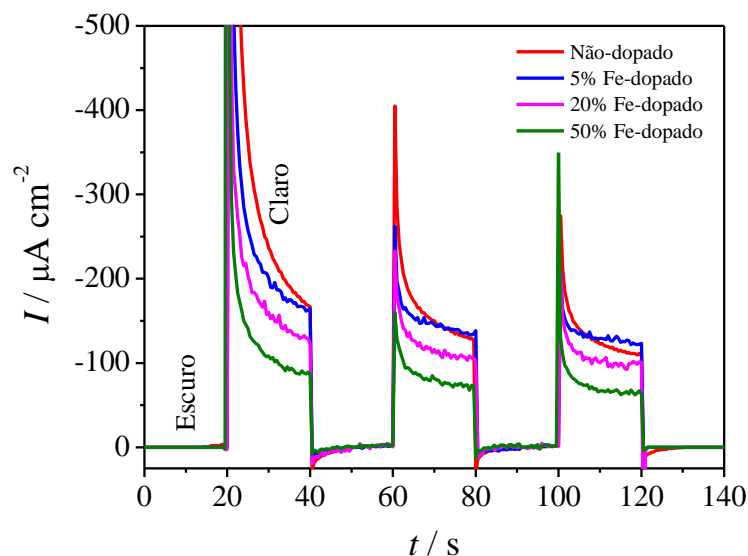


FIGURA 27 - Transientes de fotocorrente no potencial padrão de redução de hidrogênio,  $-0,315 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ , para os filmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  não dopados e dopados com Fe. A intensidade da luz incidente no eletrodo foi ajustada para  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  e o espectro solar foi simulado com uma lente A.M. 1,0.



TABELA 7 - Densidade de fotocorrente ( $J$ ), potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) e densidade de portadores ( $N_D$ ) para filmes eletrodepositados de  $Sb_2Se_3$  não dopados e dopados.

Filme	$J^{#1}$ / $\mu A\ cm^{-2}$	$E_{fb}^{#2}$ / eV vs. vácuo	$N_D$ / $cm^{-3}$
<b>Não dopados</b>	166,34	-5,27	$3,7 \times 10^{16}$
<b>Fe 5%</b>	165,13	-5,23	$1,0 \times 10^{19}$
<b>Fe 20%</b>	121,18	-5,23	$3,2 \times 10^{17}$
<b>Fe 50%</b>	87,54	-5,23	$3,5 \times 10^{18}$
<b>Não dopados</b> <sup>#3</sup>	---	-5,35	$1,1 \times 10^{15}$

<sup>#1</sup> No potencial padrão de redução do hidrogênio em  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}/H_2SO_4$  – pH 2,0 em -0,315 V. O desvio padrão ( $n = 3$ ) foi inferior a 8%, com 95% de confiança.

<sup>#2</sup>  $[E\ vs.\ vácuo] = [E\ vs.\ Ag/AgCl/Cl^-_{(KCl\ sat.)}] - 4,24\ eV$ <sup>96</sup>. <sup>#3</sup> LIU et al., 2014

Finalmente, na FIGURA 27, é possível observar uma fotocorrente catódica de desprendimento do  $H_{2(g)}$  para todos os filmes, o que é uma indicação da condutividade tipo- $p$ , concordando assim com o comportamento observado a partir do gráfico M-S. Com base nos valores de fotocorrente (TABELA 7), é possível observar que o filme dopado com 5% de Fe apresentou fotocorrente muito próxima da mostrada pelo filme não dopado. Este é um comportamento muito interessante, uma vez que a dopagem com Fe neste nível promoveu um aumento da densidade de portadores em três ordens de grandeza sem afetar sua fotocorrente. Assim, em comparação com o filme não dopado, este filme dopados com 5% de Fe deve ter uma resistividade menor e, portanto, um dispositivo fotovoltaico feito com este filme teria uma maior eficiência e fator de preenchimento, pois promoveria uma menor resistência em série do dispositivo<sup>57,94</sup>.

Do contrário, foi observada uma diminuição da fotoatividade para os filmes com elevado teor de Fe, o que poderia estar associado ao aumento dos defeitos de compensação e presença da fase secundária de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

## 5 - CONCLUSÕES

A respeito do comportamento dos filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  investigados em diferentes condições de tratamento térmico (TT), pôde ser visto, de forma geral, que a morfologia não mostrou mudanças significativas, apresentando formas globulares em todas as condições de TT. Quanto à cristalinidade, os picos associados à fase ortorrômbica de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  foram demonstrados com alguma texturização cristalográfica. O TT também contribuiu para uma composição elementar mais estequiométrica do que a amostra não tratada. Os *band gap* dos filmes TT estiveram de acordo com os relatados na literatura, com valores próximos de 1,1 eV. Nos experimentos fotoeletroquímicos, ocorreu uma grande influência do TT sobre a fotoatividade dos filmes, na qual a amostra tratada a 300 °C durante 3 h apresentou a fotocorrente mais alta de 168,15  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

Quando variados os parâmetros de deposição foi possível observar que as melhores condições permaneceram àquelas inicialmente utilizadas, ou seja, o banho de deposição constituído por  $\text{SbO}^+$  2,5  $\text{mmol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  2,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , 600 mC como carga total de deposição e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$  – pH 2,0 como eletrólito de suporte. Foi também possível averiguar que uma alta incorporação de Se acabou afetando a fotocorrente dos filmes, porém, possibilitou que esta se mantivesse mais estável durante certo período de tempo.

A partir dos filmes dopados com Fe em diferentes níveis, o estudo dos efeitos deste dopante em filmes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  mostrou pouca interferência em seu *band gap* e propriedades morfológicas-estruturais. No entanto, impactou em sua fotoatividade e propriedades eletrônicas: o filme obtido a partir de um banho de deposição composto por 5% de Fe apresentou uma fotocorrente semelhante à mostrada pelo filme não dopado, apesar de ter mostrado uma densidade de buracos três ordens de grandeza maior. Este comportamento leva a crer que, em comparação com o filme não dopado, um dispositivo fotovoltaico feito com este

filme dopado com 5% de Fe teria uma maior eficiência e fator de preenchimento.

Em suma, filmes finos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tratados termicamente e de única fase cristalina possuem boa fotoatividade e propriedades optoeletrônicas em relação à produção de gás hidrogênio, podendo ser obtidos por meio da eletrodeposição, ou seja, um método rápido, barato e sem a necessidade de vácuo.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ROOS, B. C. Economia do petróleo e desenvolvimento: estudo exploratório sobre as perspectivas do pré-sal brasileiro. Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Economia - UFRN, 2013, Dissertação de Mestrado.
- 2 BASTOS, V. D. "Biopolímeros e Polímeros de Matérias-Primas Renováveis Alternativos aos Petroquímicos". *Rev. Do BNDES.*, **14** (28), 2007.
- 3 EDENHOFER, O., PICHES-MADRUGA, R., SOKONA, Y., SEYBOTH, K., EICKEMEIER, P., MATSCHOSS, P., HANSEN, G., KADNER, S., SCHLÖMER, S., ZWICKEL, T., STECHOW, C. VON, EDS. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation: Summary for Policymakers and Technical Summary*. 2011.
- 4 RASHAD, M., DAOWD, M., AMIN, A. M. A. "A comparative Study on Photovoltaic and Concentrated Solar Thermal Power Plants". *Recent Adv. Environ. Earth Sci. Econ.*, 2015.
- 5 TRENBERTH, K. E., FASULLO, J. T., KIEHL, J. "Earth's global energy budget". *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **90** (3), 2009.
- 6 GALDINO, M., LIMA, J., RIBEIRO, C. M., SERRA, E. T. "O Contexto das Energias Renováveis no Brasil". *Rev. da DIRENG.*, 2009.
- 7 HOFFERT, M. I., CALDEIRA, K., JAIN, A. K., HAITES, E. F., HARVEY, L. D. D., POTTER, S. D., SCHLESINGER, M. E., SCHNEIDER, S. H., WATTS, R. G., WIGLEY, T. M. L., WUEBBLES, D. J. "Energy implications of future stabilization of atmospheric CO<sub>2</sub> content". *Nature.*, **395** (6705), 1998.
- 8 PANDEY, A. K., TYAGI, V. V., SELVARAJ, J. A. L., RAHIM, N. A., TYAGI, S. K. "Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **53**, 2016.
- 9 NREL. Best Research-Cell Efficiencies. Disponível em [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov)., 2017.
- 10 CANN, M. J. M., CATCHPOLE, K. R., WEBER, K. J., BLAKERS, A. W. "A Review of Thin Film Crystalline Silicon for Solar Cell Applications . Part 1 : Native Substrates". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **68**, 2001.
- 11 SINSERMSUKSAKUL, P., SUN, L., LEE, S. W., PARK, H. H., KIM, S. B., YANG, C., GORDON, R. G. "Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells". *Adv. Energy Mater.*, **4**, 2014.
- 12 SEPTINA, W., IKEDA, S., IGA, Y., HARADA, T., MATSUMURA, M. "Thin film solar cell based on CuSbS<sub>2</sub> absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack". *Thin Solid Films.*, **550**, 2014.

- 13 XUE, D., YANG, B., YUAN, Z., WANG, G., LIU, X., ZHOU, Y. "CuSbSe<sub>2</sub> as a potential photovoltaic absorber material: studies from theory to experiment". *Adv. Energy Mater.*, **5**, 2015.
- 14 LIMPINSEL, M., FARHI, N., BERRY, N., PERKINS, C. L., LIN, Q., LAW, M. "An inversion layer at the surface of n-type iron pyrite". *Energy Environmetal Sci.*, **7**, 2014.
- 15 WADIA, C., ALIVISATOS, A. P., KAMMEN, D. M. "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment". *Environ. Sci. Technol.*, **43** (6), 2009.
- 16 KANAI, A., ARAKI, H., TAKEUCHI, A., KATAGIRI, H. "Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin films produced by co-evaporation". *Phys. Status Solidi.*, **1243** (6), 2015.
- 17 ZAKUTAYEV, A., BARANOWSKI, L. L., WELCH, A. W., WOLDEN, C. A., TOBERER, E. S. Comparison of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and CuSbS<sub>2</sub> as potential solar cell absorbers". *Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE, 2014.
- 18 CHOI, Y. C., MANDAL, T. N., YANG, W. S., LEE, Y. H., IM, S. H., NOH, J. H., SEOK, S. IL "Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-sensitized inorganic-organic heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor". *Angew. Chem., Int.*, **126** (5), 2013.
- 19 NGO, T. T., CHAVHAN, S., KOSTA, I., MIGUEL, O., GRANDE, H. J., TENA-ZAERA, R. "Electrodeposition of antimony selenide thin films and application in semiconductor sensitized solar cells". *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6** (4), 2014.
- 20 DING-JIANG, X., HANG-JIE, S., JIANG, T. "Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>". *Acta Phys. Sin. - Chinese Ed.*, **64**, 2015.
- 21 DROSS, F., BAERT, K., BEARDA, T., DECKERS, J., DEPAUW, V., EL DAIF, O., GORDON, I., GOUGAM, A., GOVAERTS, J., GRANATA, S., LABIE, R., LOOZEN, X., MARTINI, R., MASOLIN, A., O'SULLIVAN, B., QIU, Y., VAES, J., VAN GESTEL, D., VAN HOEYMISSEN, J., VANLEENHOVE, A., VAN NIEUWENHUYSEN, K., VENKATACHALAM, S., MEURIS, M., POORTMANS, J. "Crystalline thin-foil silicon solar cells: where crystalline quality meets thin-film processing". *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **20** (6), 2012.
- 22 Argus Metal Prices. Dsicponível em [www.argusmedia.com](http://www.argusmedia.com). 2017.
- 23 LUO, M., LENG, M., LIU, X., CHEN, J., CHEN, C., QIN, S., TANG, J. "Thermal evaporation and characterization of superstrate CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 2014.
- 24 ZENG, K., XUE, D.-J., TANG, J. "Antimony selenide thin-film solar cells". *Semicond. Sci. Technol.*, **31** (6), 2016.

- 25 ARUN, P., VEDESHWAR, A. G., MEHRA, N. C. "Laser-induced crystallization in amorphous films of  $Sb_2C_3$  ( $C = S, Se, Te$ ), potential optical storage media". *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **32**, 1999.
- 26 TANG, G., LIU, W., QIAN, Q., QIAN, G., SUN, M. "Antimony selenide core fibers". *J. of Alloys and Compounds* **694**, 2017.
- 27 KIM, H. C., OH, T. S., HYUN, D. "Thermoelectric properties of the p-type  $Bi_2Te_3$ – $Sb_2Te_3$ – $Sb_2Se_3$  alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing". *J. Phys. Chem. Solids.*, **61**, 2000.
- 28 MA, J., WANG, Y., WANG, Y., CHEN, Q., LIAN, J., ZHENG, W. "Controlled synthesis of one-dimensional  $Sb_2Se_3$  nanostructures and their electrochemical properties". *J. Phys. Chem.*, **113**, 2009.
- 29 ZHOU, Y., WANG, L., CHEN, S., QIN, S., LIU, X., CHEN, J., XUE, D.-J., LUO, M., CAO, Y., CHENG, Y., SARGENT, E. H., TANG, J. "Thin-film  $Sb_2Se_3$  photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries". *Nat. Photonics.*, **9** (6), 2015.
- 30 LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th ed., Stanford, CRC Press, 2011.
- 31 MAGHRAOUI-MEHERZI, H., BEN NASR, T., DACHRAOUI, M. "Synthesis, structure and optical properties of  $Sb_2Se_3$ ". *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16** (1), 2013.
- 32 CHEN, C., LI, W., ZHOU, Y., CHEN, C., LUO, M., LIU, X., ZENG, K., YANG, B., ZHANG, C., HAN, J., TANG, J. "Optical properties of amorphous and polycrystalline  $Sb_2Se_3$  thin films prepared by thermal evaporation". *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 2015.
- 33 SHOCKLEY, W., QUEISSER, H. J. "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells". *J. Appl. Phys.*, **32** (3), 1961.
- 34 LAI, Y., CHEN, Z., HAN, C., JIANG, L., LIU, F., LI, J., LIU, Y. "Preparation and characterization of  $Sb_2Se_3$  thin films by electrodeposition and annealing treatment". *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 2012.
- 35 ZIMMERMANN, H. *Basics of Optical Emission and Absorption*, in: *Integr. Silicon Optoelectron.*, 2nd ed, Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- 36 EL-SAYAD, E. A. "Compositional dependence of the optical properties of amorphous  $Sb_2Se_{3-x}S_x$  thin films". *J. Non. Cryst. Solids.*, **354**, 2008.
- 37 SANKAPAL, B. R., LOKHANDE, C. D. "Effect of annealing on chemically deposited  $Bi_2Se_3$ – $Sb_2Se_3$  composite thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2002.
- 38 RAJPURE, K. Y., BHOSALE, C. H. "Preparation and characterization of spray deposited photoactive  $Sb_2S_3$  and  $Sb_2Se_3$  thin films using aqueous and non-aqueous media". *Mater. Chem. Phys.*, **73**, 2002.

- 39 XUE, M., FU, Z. "Pulsed laser deposited  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  anode for lithium-ion batteries". *J. Alloys Compd.*, **458**, 2008.
- 40 SANKAPAL, B. R., PATHAN, H. M., LOKHANDE, C. D. "Growth of multilayer  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films by SILAR technique". *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **8**, 2001.
- 41 LIU, W., HSIEH, S., CHEN, W., WEI, P., LEE, J. "Synthesis of the  $\text{CuInSe}_2$  thin film for solar cells using the electrodeposition technique and Taguchi method". *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **16**, (1), 2009.
- 42 GROMBONI, M. F., KASTEIN, T. C. P., MATOS, R., MASCARO, L. H. "Characterisation and optical properties of  $\text{ZnSe}$  thin films obtained by electrodeposition technique". *ECS Trans.*, **43** (1), 2012.
- 43 GROMBONI, M. F., LUCAS, F. W. S., MASCARO, L. H. "Optical properties and surface morphology of  $\text{ZnTe}$  thin films prepared by multiple potential steps". *J. Braz. Chem. Soc.*, **23** (3), 2014.
- 44 ABDUL-MANAF, N., SALIM, H., MADUGU, M., OLUSOLA, O., DHARMADASA, I. "Electro-plating and characterisation of  $\text{CdTe}$  thin films using  $\text{CdCl}_2$  as the cadmium source". *Energies.*, **8** (10), 2015.
- 45 LINCOT, D., GUILLEMOLES, J. F., TAUNIER, S., GUIMARD, D., SICX-KURDI, J., CHAUMONT, A., ROUSSEL, O., RAMDANI, O., HUBERT, C., FAUVARQUE, J. P., BODEREAU, N., PARISSI, L., PANHELEUX, P., FANOUILLERE, P., NAGHAVI, N., GRAND, P. P., BENFARAH, M., MOGENSEN, P., KERREC, O. "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition". *Sol. Energy.*, **77** (6), 2004.
- 46 JEON, J.-O., LEE, K. D., SEUL OH, L., SEO, S.-W., LEE, D.-K., KIM, H., JEONG, J., KO, M. J., KIM, B., SON, H. J., KIM, J. Y. "Highly efficient copper-zinc-tin-selenide ( $\text{CZTSe}$ ) solar cells by electrodeposition". *ChemSusChem.*, **7** (4), 2014.
- 47 TORANE, A. P., BHOSALE, C. H. "Preparation and characterization of electrodeposited  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films from non-aqueous media". *J. Phys. Chem. Solids.*, **63**, 2002.
- 48 TORANE, A. P., RAJPURE, K. Y., BHOSALE, C. H. "Preparation and characterization of electrodeposited  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films". *Mater. Chem. Phys.*, **61**, 1999.
- 49 FERNÁNDEZ, A. ., MERINO, M. . "Preparation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films prepared by electrodeposition for photovoltaic applications". *Thin Solid Films.*, **366** (1–2), 2000.
- 50 KULAL, P. ., DUBAL, D. ., FULARI, V. "Single step electrochemical synthesis of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films: effect of molarities of precursor solution". *J. Mater. Sci.*, **46** (8), 2011.
- 51 SHI, X., TIAN, Y., SHEN, C., WANG, C., GAO, H. "Electrodeposition of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  on indium-doped tin oxides substrate: Nucleation and growth".



- Appl. Surf. Sci., **258** (6), 2012.
- 52 LAI, Y., HAN, C., LV, X., YANG, J., LIU, F., LI, J., LIU, Y. "Electrodeposition of antimony selenide thin films from aqueous acid solutions". J. Electroanal. Chem., **671**, 2012.
- 53 ASADUZZAMAN, M., HASAN, M., BAHAR, A. N. "An investigation into the effects of band gap and doping concentration on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell efficiency". Springerplus., **5** (1), 2016.
- 54 YANG, C., WANG, Y., LI, S., WAN, D., HUANG, F. "CuSbSe<sub>2</sub>-assisted sintering of CuInSe<sub>2</sub> at low temperature". J. Mater. Sci., **47** (20), 2012.
- 55 ALTAMURA, G., WANG, M., CHOY, K.-L. "Influence of alkali metals (Na, Li, Rb) on the performance of electrostatic spray-assisted vapor deposited Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells". Sci. Rep., **6** (1), 2016.
- 56 LI, D.-F., LUO, M., LI, B.-L., WU, C.-B., DENG, B., DONG, H.-N. "Low-resistivity p-type doping in wurtzite ZnS using codoping method". Adv. Condens. Matter Phys., **2013**, 2013.
- 57 YU, P. Y., CARDONA, M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. 4th ed., Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- 58 LIU, X., CHEN, C., WANG, L., ZHONG, J., LUO, M., CHEN, J., XUE, D., LI, D., ZHOU, Y., TANG, J. "Improving the performance of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film solar cells over 4% by controlled addition of oxygen during film deposition". Prog. Photovoltaics Res. Appl., **23** (12), 2015.
- 59 JIN, R., LIU, Z., YANG, L., LIU, J., XU, Y., LI, G. "Facile synthesis of sulfur doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanosheets with enhanced electrochemical performance". J. Alloys Compd., **579**, 2013.
- 60 EL-ZAWAWI, I. K., MAHDY, M. A., EL-SAYAD, E. A. "Influence of film thickness and heat treatment on the physical properties of Mn doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanocrystalline thin films". J. Nanomater., **2017**, 2017.
- 61 GAUTAM, S., THAKUR, A., TRIPATHI, S. K., GOYAL, N. "Effect of silver doping on the electrical properties of a-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>". J. Non. Cryst. Solids., **353**, 2007.
- 62 ALEMI, A., HANIFEHPOUR, Y., JOO, S. W., MIN, B. "Structural studies and physical properties of novel Sm<sup>+3</sup>-doped". Phys. B Phys. Condens. Matter., **406** (20), 2011.
- 63 HANIFEHPOUR, Y., JOO, S. W., MIN, B. "Lu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-deposited antimony selenide nanomaterials: Synthesis, characterization, and electrical, thermoelectrical, and optical properties". Nanoscale Res. Lett., **8** (141), 2013.
- 64 LI, J., WANG, B., LIU, F., YANG, J., LI, J., LIU, J., JIA, M., LAI, Y., LIU, Y. "Preparation and characterization of Bi-doped antimony selenide thin films by electrodeposition". Electrochim. Acta., **56** (24), 2011.

- 65 LI, Y., ZHOU, Y., ZHU, Y., CHEN, C., LUO, J., MA, J., YANG, B., WANG, X., XIA, Z. "Characterization of Mg and Fe doped  $Sb_2Se_3$  thin films for photovoltaic application". *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 2016.
- 66 SWART, J. W. *Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações*. 1<sup>a</sup> ed, Campinas, UNICAMP, 2008.
- 67 HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. *Fundamentos da Física: Volume 4*. 8<sup>a</sup> ed, Rio de Janeiro, LTC, 2009.
- 68 MCCLUSKEY, M. D., HALLER, E. E. *Dopants and Defects in Semiconductors*. 1st ed., Boca Raton, CRC Press, 2012.
- 69 SMART, L. E., MOORE, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. 4th ed., Boca Raton, CRC Press, 2012.
- 70 KROL, R. VAN DE, GRATZEL, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. 1st ed., New York, Springer US, 2012.
- 71 MARIA, A. C. *Determinação de Capacitância e Propriedades Semicondutoras de Óxidos sobre Aços Inoxidáveis em Soluções Tampão de Borato e em Líquidos Iônicos*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS, 2010.
- 72 BARD, A. J., FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 2001.
- 73 WEI, D., AMARATUNGA, G. "Photoelectrochemical Cell and Its Applications in Optoelectronics". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**, 2007.
- 74 GELDERMAN, K., LEE, L., DONNE, S. W. "Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott–Schottky equation". *J. Chem. Educ.*, **84** (4), 2007.
- 75 RODRÍGUEZ-LAZCANO, Y., PENA, Y., NAIR, M. T. S., NAIR, P. K. "Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments". *Thin Solid Films.*, **493**, 2005.
- 76 LUCAS, F. W. S., LIMA, A. R. F., MASCARO, L. H. "Glycerol as additive in copper indium gallium diselenide electrodeposition: Morphological, structural and electronic effects". *RSC Adv.*, **5** (24), 2015.
- 77 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), 2004.
- 78 TANG, A., LONG, M., HE, Z. "Electrodeposition of  $Sb_2Se_3$  on  $TiO_2$  nanotube arrays for catalytic reduction of p-nitrophenol". *Electrochim. Acta.*, **146**, 2014.
- 79 YANG, J., ZHU, W., GAO, X., BAO, S., FAN, X., DUAN, X., HOU, J.

- "Formation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanofilms on Pt by electrochemical atomic layer epitaxy". *J. Phys. Chem.*, **2**, 2006.
- 80 CHEN, Y., WANG, L., PRADEL, A., MERLEN, A., RIBES, M., RECORD, M. C. "Underpotential deposition of selenium and antimony on gold". *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 2015.
- 81 Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em [www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html).
- 82 COLOMBARA, D., CROSSAY, A., REGESCH, D., BROUSSILLOU, C., DE MONSABERT, T. G., GRAND, P.-P., DALE, P. J. "Prediction of photovoltaic p-n device short circuit current by photoelectrochemical analysis of p-type CIGSe films". *Electrochem. Commun.*, **48**, 2014.
- 83 CHEN, Z., DINH, H. N., MILLER, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. 1st ed., New York, Springer-Verlag New York, 2013.
- 84 ACAR, C., DINCER, I., NATERER, G. F. "Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production". *Int. J. Energy Res.*, **40** (11), 2016.
- 85 PRABHAKAR, R. R., SEPTINA, W., SIOL, S., MOEHL, T., WICK-JOLIAT, R., TILLEY, S. D. "Photocorrosion-resistant  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  photocathodes with earth abundant  $\text{MoS}_x$  hydrogen evolution catalyst". *J. Mater. Chem. A.*, 2017.
- 86 GOVENDER, K., BOYLE, D. S., KENWAY, P. B., O'BRIEN, P. "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution". *J. Mater. Chem.*, **14** (16), 2004.
- 87 TANG, A. D., LONG, M., LIU, P., TAN, L., HE, Z. "Morphologic control of Sb-rich  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  to adjust its catalytic hydrogenation properties for p-nitrophenol". *RSC Adv.*, **4**, 2014.
- 88 MEMMING, R. *Semiconductor Electrochemistry*. 2nd ed., Weinheim, Wiley, 2015.
- 89 AHNOOD, A., ZHOU, H., SUZUKI, Y., SLIZ, R., FABRITIUS, T., NATHAN, A., AMARATUNGA, G. A. J. "Orthogonal thin film photovoltaics on vertical nanostructures". *Nanoscale Res. Lett.*, **10** (1), 2015.
- 90 YADAV, R. N. P. "Complexes of antimony (III)". *A Multidisciplinar J.*, **4**, 2014.
- 91 ZOSKI, C. *Handbook of Electrochemistry*. 1st ed., New Mexico, Elsevier Science, 2007.
- 92 SZE, S. M., NG, K. K. *Physics of Semiconductors Device*. 3rd ed., New York, Wiley, 2007.
- 93 CARDONA, Y. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials*

- Properties. 3rd ed., Berlin, Springer, 2010.
- 94 GRUNDMANN, M. The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications. 3rd ed., Berlin, Springer, 2010.
- 95 LIU, X., CHEN, J., LUO, M., LENG, M., XIA, Z., ZHOU, Y., QIN, S., XUE, D., LV, L., HUANG, H., NIU, D., TANG, J. "Thermal evaporation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film for substrate  $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$  solar cells". ACS Appl. Mater. Interfaces., **6** (13), 2014.
- 96 BERANEK, R. "(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of  $\text{TiO}_2$ -based nanomaterials". Adv. Phys. Chem., **2011**, 2011.

## **7 - ANEXOS**

### **7.1 - Formação acadêmica**

- **2016 - presente**

Mestrado Acadêmico no Programa de Pós Graduação em Química-UFSCar.

Título: Síntese eletroquímica e caracterização de filmes finos de  $Sb_2Se_3$ .

Orientadora: Lúcia Helena Mascaro.

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

- **2012 - 2015**

Graduação em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, IFES, Brasil.

- **2008 - 2009**

Curso técnico/profissionalizante em Química pelo CEA - Centro Educacional de Aracruz, CEA, Brasil.

### **7.2 - Iniciação científica**

- Bolsista de Iniciação Científica. Agência financiadora: CNPq, durante o período de julho de 2012 a junho de 2013.

Título: Preparação e caracterização de pilha a combustível de óxido sólido.

Orientador: Prof. Dr. César Henrique Manzini Rodrigues.

- Bolsista de Iniciação Científica, Agência financiadora: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, IFES, durante o período de julho de 2013 a junho de 2014.

Título: Formação de eletrodepósitos de Zn e Mn como revestimentos protetores contra a corrosão e como sistema de tratamento de efluentes por eletrofloculação.

Orientador: Prof. Ms. Vinícius Guilherme Celante.

- Bolsista de Iniciação Científica, Agência financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo, FAPES, durante o período de julho de 2014 a junho de 2015.

Título: Reciclagem eletroquímica de Zn e Mn provenientes de pilhas alcalinas esgotadas e sua aplicação como revestimento anticorrosivo e sensores eletroquímicos.

Orientador: Prof. Ms. Vinícius Guilherme Celante.

### **7.3 - Apresentação de trabalhos**

- XXI SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2017.
  - ✓ Apresentação oral: Thermal Treatment Effects on Electrodeposited  $Sb_2Se_3$  Photovoltaic Thin Films.
  - ✓ (Como autor secundário) Apresentação oral: Electrodeposition of non-Doped and Fe-, Co- and Ni-Doped  $Sb_2Se_3$  Thin Films: Study of the Deposition Parameters and Doping Effects.
- 67<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC. Apresentação banner: Reciclagem Eletroquímica de Zn e Mn Provenientes de Pilhas Alcalinas Esgotadas e sua Aplicação como Revestimento Anticorrosivo e Sensores Eletroquímicos. 2015.
- XIII SBPMat. Apresentação banner: Synthesis, Structural Characterization and Application of Electrodeposited Zn-MnO<sub>2</sub> from Alkaline Batteries. 2014.

- III International Conference on Recycling and Reuse of Materials, ICRM. 2014. (Trabalho apresentado pelo segundo autor) Synthesis, Structural Characterization and Application of Electrodeposited Zn-MnO<sub>2</sub> from Alkaline Batteries.

#### **7.4 - Publicações**

- COSTA, MAGNO BARCELOS; LUCAS, FRANCISCO WILLIAN DE SOUZA; MASCARO, LUCIA HELENA. Thermal treatment effects on electrodeposited Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaic thin films. *ChemElectroChem*, v. 4, p. 1-9, 2017. DOI: 10.1002/celec.201700511.

✓ Artigo convidado para capa interna da edição de outubro/2017 da *ChemEletroChem*.

- COSTA, MAGNO BARCELOS; LUCAS, FRANCISCO WILLIAN DE SOUZA; MASCARO, LUCIA HELENA. Electrodeposition of Fe-doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical applications and study of the doping effects on their properties. *Journal Of Solid State Electrochemistry*, 2017. DOI: 10.1007/s10008-017-3768-z.