



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE NANOFIOS DE Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  POR  
IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO IÔNICA**

**DANIELI BORN GUERRA**

BACHAREL EM FÍSICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE NANOFIOS DE Bi e $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ POR IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO IÔNICA**

**DANIELI BORN GUERRA**

BACHAREL EM FÍSICA

ORIENTADOR: PROF. RICARDO MEURER PAPALÉO.

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Março, 2017**



**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE NANOFIOS DE BI E BI2TE3  
POR IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO IÔNICA**

**CANDIDATA: DANIELI BORN GUERRA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. RICARDO MEURER PAPALEO - ORIENTADOR

**BANCA EXAMINADORA**

DR. LÍVIO AMARAL - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - UFRGS

DR. ADRIANO FRIEDRICH FEIL - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

*(Arthur Schopenhauer)*

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>14</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>15</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	18
<b>3. TERMOELETRICIDADE EM NANOFIOS SEMICONDUTORES.....</b>	<b>19</b>
3.1. Princípios básicos.....	19
3.1. Materiais Termoelétricos .....	21
3.1. Propriedades em nanoescala.....	23
<b>4. SÍNTESE ELETROQUÍMICA E PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>27</b>
4.1. Deposição eletroquímica do Telureto de Bismuto .....	30
4.2. Preparação das amostras.....	32
4.2.1. Nanofios de Bi cedidos pelo GSI .....	32
4.2.2. Deposição dos nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ .....	33
4.2.2.1. Nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ crescidos em alumina .....	34
4.2.2.2. Nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ crescidos em PC.....	36
4.3. Métodos de caracterização.....	38
<b>5. CARACTERÍSTICAS DOS NANOFIOS COMO DEPOSITADOS.....</b>	<b>40</b>
5.1. Nanofios de Bi crescidos em PC .....	40
5.2. Nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ crescidos em alumina .....	41
5.3. Nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ crescidos em PC.....	44
5.3.1. Morfologia dos fios.....	44
5.3.2. Análise da composição e estrutura cristalográfica .....	46
<b>6. IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO IÔNICA DOS NANOFIOS.....</b>	<b>55</b>
6.1. Dopagem.....	55
6.2. Interação de íons energéticos com a matéria.....	57
6.2.1. Processos de perda de energia e perfil de implantação .....	57
6.2.2. Sputtering.....	60
6.3. Implantação e irradiação iônica de nanofios .....	61

<b>6.4. Simulações dos perfis de implantação .....</b>	<b>63</b>
<b>6.5. Parâmetros da irradiação das amostras .....</b>	<b>71</b>
<b>6.6. Efeitos da implantação com feixes de Cu em nanofios de <math>\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}</math>.....</b>	<b>72</b>
<b>6.7. Efeitos da irradiação com feixes de Au em nanofios de Bi.....</b>	<b>80</b>
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
<b>8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>91</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>92</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Esquema simplificado de um dispositivo termoelétrico constituído por um semicondutor do tipo p e um semicondutor do tipo n. As regiões frias são retratadas em azul e as regiões quentes em laranja. Dependendo da configuração, os sistemas podem ser utilizados para gerar energia (esquerda) e para refrigeração (direita). Adaptado de [1]. .....20
- Figura 3.2. Figura de mérito (ZT) em função da temperatura para diversos materiais termoelétricos na forma massiva. Fonte [12].....21
- Figura 3.3. Célula unitária do telureto de bismuto. As esferas roxas representam os átomos de telúrio e as esferas azuis representam os átomos de bismuto. As camadas estão nominadas à direita.....22
- Figura 3.4. Densidade eletrônica de estados em sistemas quânticos confinados em (a) nenhuma dimensão (3D), (b) em uma dimensão (2D), (c) em duas dimensões (1D) ou (d) nas três dimensões (0D).....24
- Figura 4.1. Curva para eletrodeposição de nanofios para o modo “template assisted”, mostrando esquematicamente os diferentes estágios do processo de deposição (1)-(4). Adaptado de [35]. .....29
- Figura 4.2. Diagrama teórico do pulso gerado durante o processo de eletrodeposição no modo pulsado. Adaptado de [42]. .....29
- Figura 4.3. Figura X. Voltametria cíclica (CV) de um eletrodo de trabalho de Au em 0,021 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , solução de 0,03 M de  $\text{HTeO}_4^-$  e 2,757 M de  $\text{HNO}_3$  em potenciais entre -900 e + 900 mV. (Taxa de varrimento: 20  $\text{mV s}^{-1}$ , eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Dois picos de redução (marcados como pico A e pico B) podem ser observados a +350 e -11 mV vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Adaptado de [50]. .....31
- Figura 4.4. Esquema ilustrativo da configuração da eletrodeposição .....34
- Figura 4.5. Imagem de MEV-FEG dos poros da membrana de alumina porosa de ~250 nm de diâmetro. ....35
- Figura 4.6. Disco de alumina fixado no vidro FTO com esmalte .....35
- Figura 4.7. Imagens de MEV-FEG dos poros em membranas de policarbonato com diâmetros a) inferiores a 40 nm e b) superiores a 90 nm. ....36

- Figura 4.8. Imagens de MEV-FEG dos filmes de ouro depositados na parte de trás das membranas de polycarbonato. As imagens a) e b) apresentam as matrizes com diâmetros menores e c) e d) com diâmetros maiores. .... 37
- Figura 5.1. Imagens de FEG dos nanofios de bismuto com diâmetro nominal de 130 nm. .... 40
- Figura 5.2. Difração de elétrons de um nanofio de bismuto com diâmetro de 125 nm. É possível identificar as famílias de planos (1 1 0) e (0 -1 1). .... 41
- Figura 5.3. Imagens de MEV-FEG das capas crescidas sobre os fios de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}$ , depositadas no modo potencioestático a -100 mV vs Ag/AgCl. .... 42
- Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados em matriz de alumina no modo potencioestático a um potencial de -100 mV vs Ag/AgCl. .... 43
- Figura 5.5. Imagens de TEM da deposição eletroquímica em matriz de alumina no modo pulsado com potencial variando entre -100 e 0 mV vs Ag/AgCl. As amostra depositadas sob estas condições apresentam estruturas translúcidas com diâmetros entre 50 e 80 nm. .... 43
- Figura 5.6. Imagens de MEV-FEG de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados em matriz de alumina no modo pulsado com potencial variando entre -100 e 0 mV vs Ag/AgCl. Os nanofios apresentam uma superfície altamente rugosa com uma estrutura em camadas. .... 44
- Figura 5.7. Imagens de TEM de campo claro de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ , com diâmetro de aproximadamente a) 100 nm e b) 30 nm sintetizados no modo potencioestático a 0 mV vs Ag/AgCl, com moldes de PC. .... 45
- Figura 5.8. Imagens de TEM de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  individuais com diâmetro de aproximadamente a) 34nm e b) 100 nm, correspondentes às amostras representadas na Figura 5.7. .... 45
- Figura 5.9. a) espectro de EDS de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  e b) imagem de MEV-FEG dos nanofios correspondentes. Na imagem a escala tem um valor de 2  $\mu\text{m}$ . .... 46
- Figura 5.10. Difratoograma de Raios X de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  de 100 nm de diâmetro embutidos em polycarbonato. Os padrões de pó de Au, BiTe e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  estão representados pelas linhas vermelha, laranja e verde claro, respectivamente. .... 48
- Figura 5.11. Imagens de TEM de campo escuro de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados a 0 mV obtidas selecionando o ponto de difração (a) (0 1 5), (b) (110), (c) (1 1 0) e (d) (0 1 11). Os fios têm diâmetros próximos de



- 100 nm (a) e (b) e 30 nm (c) e (d). Os nanofios apresentam uma estrutura policristalina, onde as regiões claras representam os segmentos monocristalinos.....49
- Figura 5.12. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 98 nm. As imagens foram feitas de dois lados opostos do mesmo segmento de fio. Os espaçamentos interplanares extraídos são (a)  $2,17 \pm 0,09 \text{ \AA}$  e (b)  $3,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , com inclinação de (a)  $15^\circ$  e (b)  $70^\circ$  em relação ao eixo central do fio.....50
- Figura 5.13. Imagens de HR-TEM e suas respectivas difrações de elétrons de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetros da ordem de 100 nm. Os espaçamentos interplanares (a)  $3,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$  e (b)  $3,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$  e  $2,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$  estão representados por setas brancas. As difrações de elétrons mostram os planos (a) (0 1 5) e (b) 0 1 5) e (1 1 0).....51
- Figura 5.14. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  policristalino com diâmetro de 32,5 nm. As imagens correspondem a dois segmentos distintos de um mesmo nanofio. Os espaçamentos de rede extraídos são (a)  $2,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$  e (b)  $3,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , com inclinações de (a)  $40^\circ$  e (b)  $90^\circ$  em relação ao eixo longitudinal central do nanofio.....52
- Figura 5.15. Imagens de HR-TEM e suas respectivas difrações de elétrons de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetros da ordem de 100 nm. Os espaçamentos interplanares (a)  $2,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$  e (b)  $3,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$  estão representados por setas brancas. As difrações de elétrons mostram os planos (a) (0 1 10) e (b) 0 1 5), (2 0 5) e (1 0 10).....53
- Figura 6.1. Dependência da perda de energia por interações eletrônicas  $(dE/dx)_e$  e nucleares  $(dE/dx)_n$  com a energia de incidência para o íon de Au incidindo em um alvo de Bi.....58
- Figura 6.2. Ilustração esquemática de deslocamento atômico e cascata de colisão de elétrons provocada por um íon incidente. ....60
- Figura 6.3. Esquema da interação íon/sólido e processo de *sputtering*. Adaptado de [8]. ....61
- Figura 6.4. Gráfico do alcance dos íons de ouro no Bi para diferentes energias obtidas pelo *software* TRIM.....64
- Figura 6.5. Gráfico do alcance dos íons de cobre no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para diferentes energias obtidas pelo *software* TRIM.....65
- Figura 6.6. Danos induzidos pelo processo de irradiação para diferentes configurações experimentais. O número de vacâncias, recombinações e deslocamentos estão representados pelas curvas azul, verde e

- vermelha, respectivamente. O número total de deslocamentos é obtido pela soma das outras duas curvas.....66
- Figura 6.7. Visão da seção transversal do nanofio, considerando uma geometria cilíndrica homogênea. a) Esquema ilustrativo da incidência de íons em um nanofio. As linhas pontilhadas indicam a distância que o íon deveria percorrer para atravessar o nanofio. Devido à geometria cilíndrica o caminho percorrido na região central é maior quando comparado com as bordas. b) Perfil de implantação teórico no interior do nanofio levando em consideração as suas limitações laterais. Adaptado de [84]. .....67
- Figura 6.8. (a) Ilustração esquemática da simulação da implantação iônica em nanofios. Somente a caixa cinza indicada na figura é simulada e as condições de contorno periódicas são aplicadas ao longo do eixo do nanofio. (b) O volume de simulação é dividido em células. (c) Distribuição dos íons implantados no nanofio (em unidades arbitrárias). Adaptado de [84]. .....68
- Figura 6.9. Distribuição dos íons de Cu de 30 keV implantados em um nanofio de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 30 nm de diâmetro..... 69
- Figura 6.10. Distribuição dos íons de Cu de 100 keV implantados em um nanofio de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 100 nm de diâmetro..... 69
- Figura 6.11. Distribuição dos íons de Au de 400 keV em um nanofio de Bi com 130 nm de diâmetro. .... 70
- Figura 6.12. Distribuição dos íons de Au de 1 MeV em um nanofio de Bi com 130 nm de diâmetro. .... 70
- Figura 6.13. Esquema ilustrativo do porta amostra utilizado para a irradiação dos nanofios depositados sobre as grades de TEM. As unidades das medidas no desenho estão em mm. .... 71
- Figura 6.14. Nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de aproximadamente 100 nm implantados com Cu de 100 keV com fluências de a) e b)  $10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup> e c) e d)  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>..... 73
- Figura 6.15. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 94 nm irradiado com Cu de 100 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. A região amorfa está indicada pela seta branca. A distância interplanar medida foi de  $2.19 \pm 0,04$  Å, correspondente ao plano (1 1 0) representado no padrão de difração. .... 74
- Figura 6.16. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 103 nm, irradiado com íons de Cu de 100 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. As regiões amorfa estão indicadas pelas setas brancas. A

- distância interplanar medida foi de  $3,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , correspondente ao plano (0 1 5) representado no padrão de difração. .... 74
- Figura 6.17. Imagens de TEM de a) campo claro e b) campo escuro de nanofios com diâmetro de 30 nm implantados com Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12} \text{ íons/cm}^2$ . .... 75
- Figura 6.18. Imagem de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 32 nm, irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12} \text{ íons/cm}^2$ . As distancias interplanares correspondem aos planos (0 1 5) ( $3,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ) e (1 1 0) ( $2,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ) representados no padrão de difração. .... 76
- Figura 6.19. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 28 nm, irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12} \text{ íons/cm}^2$ . A imagem à esquerda apresenta uma distância interplanar de  $3,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . A imagem à esquerda mostra a difração de elétrons correspondente, exemplificando o plano (0 1 5). .... 77
- Figura 6.20. Imagens de TEM de campo claro de nanofios implantados com Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{14} \text{ íons/cm}^2$ . .... 78
- Figura 6.21. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{14} \text{ íons/cm}^2$ . Os planos cristalográficos identificado são correspondentes ao plano (0 1 5) ( $3,20 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ). As setas brancas indicam as regiões de desordem. .... 78
- Figura 6.22. Imagem de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 28 nm, irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{14} \text{ íons/cm}^2$ . A imagem à esquerda apresenta uma distância interplanar de  $2,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . A imagem à direita mostra a difração de elétrons correspondente, exemplificando o plano (1 1 0). .... 80
- Figura 6.23. Imagens de TEM de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au com energias de a) e b) 400 keV e c) e d) 1 MeV. .... 81
- Figura 6.24. Imagens de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au de 400 keV. .... 82
- Figura 6.25. Imagens de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au de 1 MeV. .... 82
- Figura 6.26. Cascata de colisões para 10 íons de Au com energias de 400 keV (esquerda) e 1 MeV (direita) incidindo em uma camada de Bi com espessura igual à 130 nm. A imagem obtida representa a sobreposição das cascatas geradas pelos íons incidentes. .... 83

- Figura 6.27. Simulação do processo de *sputtering* para três íons incidentes de Au em uma camada de Bi com 130 nm de espessura. A fim de possibilitar a visualização do processo de *sputtering*, foram adicionadas duas camadas de ar nas duas superfícies do material. .... 84
- Figura 6.28. Imagem de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au de 400 keV. As nanopartículas em volta do nanofio são oriundas do processo de *sputtering*..... 85
- Figura 6.29. Imagem de TEM de campo claro das estruturas esféricas formadas no nanofio (esquerda) e o padrão de difração de elétrons correspondente (direita). .... 86
- Figura 6.30. Imagens de HR-TEM do nanofios de Bi irradiados com Au. As imagens mostram as estruturas cristalinas de formato circular envoltas por uma fase amorfa. A distância interplanar extraída foi  $2,26 \pm 0,1 \text{ \AA}$ , que pode ser atribuída ao plano (0 -1 1) ( $d= 2.2728 \text{ \AA}$ ) ..... 86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Técnicas de caracterização utilizadas .....	39
Tabela 5.1. Espaçamentos interplanares extraídos do padrão de difração (Figura 5.2) de um nanofio de Bi com 125 nm de diâmetro, cedido pelo GSI. Para fins de comparação os valores do banco de dados do RRUFF™ Project [50] foram incluídos .....	41
Tabela 5.2. Percentual médio de Bi e Te nos nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ com diâmetro de 100 nm para diferentes potenciais obtidas através dos espectros de EDS. $\Delta\%$ representa a incerteza percentual de Bi e Te nos fios.....	47
Tabela 5.3. Espaçamentos interplanares extraídos das análises de HR-TEM e dos padrões de difração, para nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ de diferentes diâmetros, depositados a 0 mV. Para fins de comparação os valores experimentais obtidos por Francombe et al. [25] e do banco de dados do RRUFF™ Project [50] foram incluídos .....	53
Tabela 6.1. Doadores em $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	56
Tabela 6.2. Parâmetros utilizados na irradiação iônica dos nanofios de Bi e $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ depositados a 0 mV. Também são apresentados os valores do poder de feamento eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ), do alcance médio e porcentagem de íons transmitidos estimados para as respectivas configurações de irradiação. Dados obtidos pelo software SRIM 2013 [82].....	72

## RESUMO

BORN GUERRA, Danieli. **Síntese e Modificação de nanofios de Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  por implantação e irradiação iônica.** Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste trabalho, investigamos os efeitos de implantação e irradiação iônica na estrutura e morfologia de nanofios de Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  expostos a feixes de Au e Cu com energias que variam de 30 keV a 1 MeV. Os fios foram crescidos por eletrodeposição no modo *template assisted* com diâmetros de 30, 100 e 130 nm. Compostos ricos em Bi são obtidos a -200 mV em relação a um elétrodo de referência de Ag/AgCl. Nanofios quase estequiométricos são obtidos a 0 mV vs. Ag/AgCl. As medidas DRX revelaram uma estrutura policristalina, com um forte pico dos planos (0 1 5) para fios ricos em Bi e uma difração preferencial (1 1 0) para os compostos ricos em Te. As análises de campo escuro de TEM indicam uma influência da geometria dos nanocanais no tamanho de grão do nanofio. Os parâmetros de irradiação foram selecionados com base em simulações dos programas SRIM e Iradina. As irradiações foram realizadas com os fios depositados em grades de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os nanofios irradiados apresentaram diferentes morfologias, dependendo das condições de irradiação, podendo adquirir uma superfície "ondulada". As irradiações realizadas com feixes de Cu não causaram modificações significativas na estrutura cristalina das amostras. Para as amostras irradiadas com Au. Observações de TEM revelam uma dispersão de pequenos cristalitos esféricos embutidos em uma estrutura amorfizada. Além disso, uma distribuição de nanopartículas na vizinhança dos fios irradiados também foi observada nas grades TEM, provavelmente formada por redeposição de material devido ao *sputtering*. Ainda que os íons de Au de 400 keV e 1 MeV depositem valores de energia comparáveis, para irradiações a 1 MeV o material sofreu um processo de erosão maior, resultando na formação de furos através dos fios.

Palavras-Chaves: Síntese eletroquímica, nanofios, efeitos de irradiação iônica.

## ABSTRACT

BORN GUERRA, Danieli. **Synthesis and modification of Bi and  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  nanowires by ion implantation and irradiation.** Porto Alegre. 2017. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this work, we investigated the effects of ion implantation and irradiation on the structure and morphology of Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  nanowires exposed to Au and Cu beams with energies ranging from 30 keV to 1 MeV. The wires were grown by *template-assisted* electrodeposition with diameters of 30, 100 and 130 nm. Bi-rich compounds are obtained at -200 mV using an Ag/AgCl reference electrode. Almost stoichiometric nanowires are obtained at 0 mV vs Ag/AgCl. XRD measurements revealed a polycrystalline structure, with a strong peak in the planes (0 1 5) for Bi-rich wires and a preferential diffraction (1 1 0) for the Te-rich compounds. The dark field TEM analyzes indicates an influence of the nanochannel geometry on the grain size of nanowires. The irradiation parameters were selected based on simulations from SRIM and Iradina programs. The irradiations were performed with the wires deposited in transmission electron microscopy (TEM) grids. The irradiated nanowires presented different morphologies, depending on the irradiation conditions, sometimes presenting a “wavy” morphology. Cu irradiations did not cause significant modifications in the crystalline structure of the samples. For samples irradiated with Au, TEM analysis revealed an amorphized structure, containing an embedded dispersion of small spherical crystallites. Besides, a distribution of nanoparticles dispersed in the vicinity of the irradiated wires was seen on the TEM grids, formed most probably from material redepositing due to sputtering. The 400 keV and 1 MeV Au ions have comparable stopping powers. However, for irradiations at 1 MeV the material underwent a greater erosion process, resulting in the formation of holes through the wires.

Key-words: Electrochemical synthesis, nanowires, ion irradiation effects

## 1. INTRODUÇÃO

Na última década, o interesse na área termoelétrica aumentou significativamente, impulsionado pela necessidade de materiais mais eficientes para a refrigeração eletrônica e geração de energia. Assim, o desenvolvimento de materiais termoelétricos de maior desempenho está se tornando cada vez mais importante [1], [2]. Devido à correlação entre as diferentes quantidades físicas que contribuem para a eficiência de um material termoelétrico clássico, o aprimoramento das características do material *bulk* torna-se limitado [2]. A fim de resolver este problema, em 1993 L. D. Hicks e M. S. Dresselhaus [3], [4] demonstraram como a redução de tamanho produz alterações no comportamento dos materiais. A possibilidade de controlar os materiais em nanoescala adiciona novas variáveis independentes que podem ser utilizadas para alcançar uma melhor eficiência termoelétrica quando comparado ao material *bulk* [5]. O bismuto e o telureto de bismuto são materiais conhecidos pela sua elevada eficiência termoelétrica, especialmente na forma de nanofios [6] e parâmetros como cristalinidade e composição dos fios precisam ser altamente ajustáveis, conforme será visto no capítulo 3.

A dopagem por meio da irradiação iônica é uma possível via para modificar as propriedades de transporte de tais materiais e, portanto, adequar seu comportamento termoelétrico [7]. Devido ao pequeno tamanho das nanoestruturas, partículas energéticas podem atravessar completamente os materiais nanoestruturados com uma pequena fração de energia depositada, em oposição à implantação no material massivo, em que a camada que está sujeita a danos do feixe, normalmente constitui apenas uma pequena fração do material [8]. Até o momento, a implantação iônica de nanofios ainda não foi investigada de forma significativa e mesmo aspectos básicos como perfil de implantação e introdução de defeitos, bem como o tipo de modificações estruturais geradas carecem de uma



investigação mais ampla. A exploração desta tecnologia de dopagem para nanoestruturas *bottom-up* ainda é, portanto muito limitada.

Neste trabalho, nanofios de Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetros de aproximadamente 30, 100 e 130 nm foram obtidos por meio de deposição eletroquímica, seguindo o método *template assiste*. No capítulo 5 serão apresentadas as alterações na morfologia, composição e propriedades cristalográficas das amostras em função dos parâmetros de deposição. Os efeitos da implantação e irradiação iônica na estrutura e morfologia dos nanofios de Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  expostos a feixes de Au e Cu com energias de 30keV a 1 MeV serão discutidos no capítulo 6.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanofios de Bi e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  por deposição eletroquímica e investigar os efeitos induzidos por implantação e irradiação iônica na morfologia e estrutura cristalina dos fios.

### 2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Otimizar a síntese de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  pelo método de eletrodeposição no modo “*template assisted*”, controlando sua composição através da variação do potencial aplicado.
- b) Realizar análises de DRX, EDS e TEM a fim de caracterizar a composição química, morfologia e estrutura cristalina das amostras.
- c) Investigar as modificações causadas pela irradiação e implantação com íons de Cu e Au com energias entre 30 keV e 1 MeV nas características morfológicas e cristalinas dos fios.

### 3. TERMOELETRICIDADE EM NANOFIOS SEMICONDUTORES

#### 3.1. Princípios básicos

O campo da termoelectricidade abrange os efeitos físicos associados com o surgimento mutuo de correntes térmicas e elétricas e consequentemente, a transformação da energia térmica em elétrica e vice-versa [9]. Dependendo dos materiais utilizados e sem envolver a produção de gases poluentes, bem como agentes de resfriamento, esses sistemas são considerados ecológicos. Além disso, a possibilidade de produzir dispositivos termoelétricos em diversos tamanhos permite o desenvolvimento de sensores térmicos de tamanho reduzido e refrigeração seletiva para circuitos eletrônicos [1], [10].

Os princípios básicos que regem as propriedades termoelétricas dos materiais são o efeito Seebeck, Peltier e Thomson, bem como o aquecimento Joule. O efeito Seebeck descreve a relação entre um gradiente de temperatura existente em um material  $dT$  e uma variação no potencial elétrico  $dU$  ao longo do gradiente, de acordo com  $S = dU/dT$ , onde  $S$  é chamado de coeficiente Seebeck [11]. A origem para o surgimento da diferença de potencial é a diferença de energia  $e$ , portanto, a distribuição de velocidade dos portadores de carga, levando a um fluxo líquido de cargas do lado quente para o lado frio do material. Assim,  $S$  depende do tipo de portador de carga majoritário, sendo positivo para o material do tipo p e negativo para o material do tipo n. O coeficiente Peltier  $\Pi$  determina a taxa de troca de calor em função de uma corrente eletrônica  $I$  de acordo com  $Q = \Pi I$  e também pode ser expresso em termos do coeficiente de Seebeck por  $\Pi = ST$ . Analogamente, o coeficiente de Thomson  $\tau$ , que descreve a dependência de  $S$  com a temperatura, pode ser escrita como  $\tau = T dS/dT$  [9].

A Figura 3.1 mostra o esquema de um dispositivo termoelétrico básico constituído por dois materiais, sendo um do tipo p e outro do tipo n. Ambos os semicondutores são conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo.

Quando um gradiente de temperatura é aplicado ao dispositivo (Fig. 3.1 (esquerda)), a diferença nas distribuições de velocidade dos portadores de carga no lado quente e frio produz uma diferença de potencial e uma corrente elétrica associada. Isto retrata o princípio básico para a geração de energia por termoelectricidade. Se uma fonte de corrente externa é aplicada a um dispositivo com o mesmo layout (Fig. 3.1 (direita)), ocorre um resfriamento ou aquecimento seletivo, dependendo da direção do fluxo dos portadores de carga, demonstrando o modo básico de operação de um refrigerador Peltier.

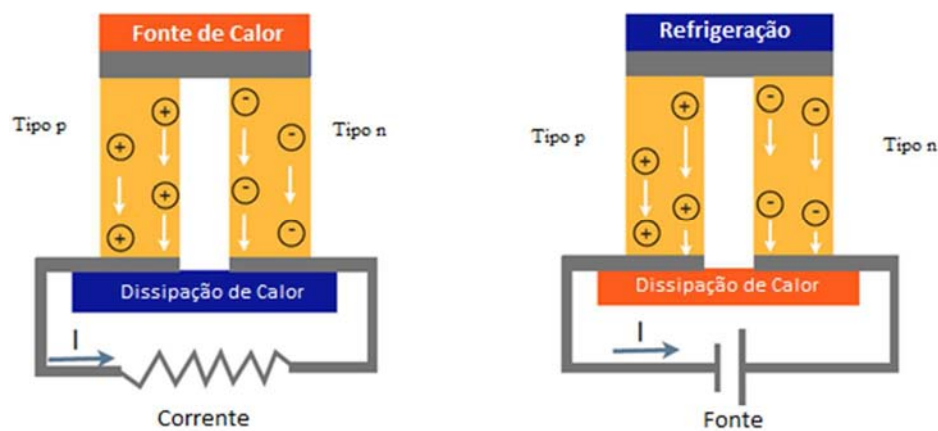


Figura 3.1. Esquema simplificado de um dispositivo termoeletrico constituído por um semicondutor do tipo p e um semicondutor do tipo n. As regiões frias são retratadas em azul e as regiões quentes em laranja. Dependendo da configuração, os sistemas podem ser utilizados para gerar energia (esquerda) e para refrigeração (direita). Adaptado de [1].

A eficiência máxima de um material termoeletrico, tanto para geração de energia quanto para refrigeração, é determinada pela figura de mérito (ZT):

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T = \frac{S^2 \sigma}{k_e + k_l} T \quad (3.1)$$

ZT depende de S, temperatura absoluta (T), condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e condutividade térmica ( $\kappa$ ). Na notação acima, a condutividade térmica é a soma da condutividade térmica eletrônica  $k_e$  e da condutividade térmica da rede  $k_l$ . Em geral, o aumento da condutividade elétrica leva ao aumento da condutividade térmica, dificultando a otimização de ZT. Dessa forma, mudanças na contribuição da rede devem ser consideradas para otimização de um material termoeletrico. Uma

correlação entre a condutividade elétrica e térmica já foi observada para diferentes metais por Wiedemann e Franz em 1853 [11]. A razão entre a condutividade térmica eletrônica e a condutividade elétrica é teoricamente dada por

$$\frac{k_e}{\sigma} = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 T = LT \quad (3.2)$$

Onde L é o número de Lorenz, que é dado por  $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ .

### 3.1. Materiais Termoelétricos

A fim de ter uma proporção máxima entre a condutividade elétrica e a térmica, o material deve ter uma baixa concentração de portadores, com mobilidades muito elevadas [1]. Atualmente os materiais termoelétricos mais utilizados são compostos baseados em Bi,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , sendo que o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  atualmente é o material mais eficiente à temperatura ambiente (Figura 3.2). Para aplicações em temperatura próxima a ambiente, tais como refrigeração e conversão de calor residual em energia elétrica, as ligas  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  têm provado possuir a maior figura de mérito tanto para sistemas termoelétricos de tipo n quanto para tipo p [12].

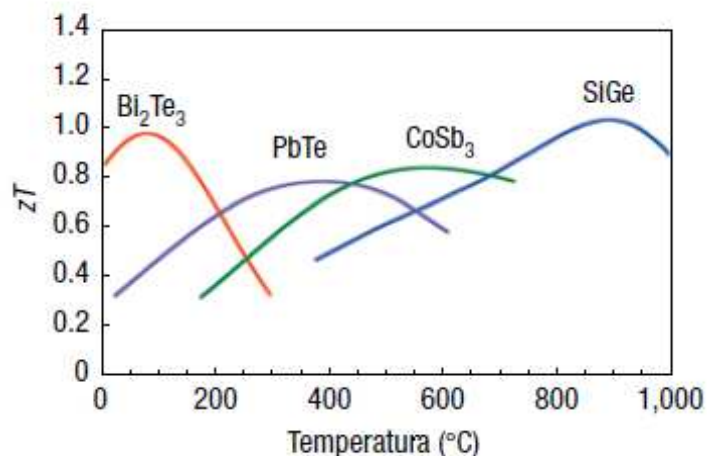


Figura 3.2. Figura de mérito (ZT) em função da temperatura para diversos materiais termoelétricos na forma massiva. Fonte [12].

O telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) cristaliza em uma estrutura de camadas com simetria romboédrico-hexagonal (Figura 3.3). Na figura os átomos roxos são átomos

de telúrio e o azul são átomos de bismuto. Os átomos que compõem a estrutura do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  estão dispostos em camadas, e assim podem ser classificados como um semicondutor em camadas. As camadas Bi e Te são unidas por fortes ligações covalentes, enquanto que a ligação entre as camadas de Te adjacentes são ligações de van der Waals mais fracas. Esta ligação fraca entre as camadas de Te explica a facilidade de clivagem ao longo do plano perpendicular ao eixo [1].

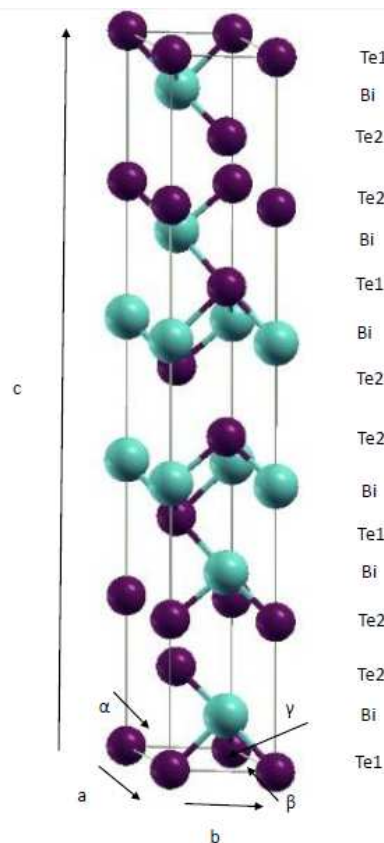


Figura 3.3. Célula unitária do telureto de bismuto. As esferas roxas representam os átomos de telúrio e as esferas azuis representam os átomos de bismuto. As camadas estão nominadas à direita.

Os valores de condutividade térmica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de tipo p e n são de aproximadamente  $1,9 \text{ W/m.K}$ , dando um ZT de cerca de 0,6 próximo da temperatura ambiente. O bismuto compartilha a mesma estrutura em camadas que o telureto de bismuto, tendo como estrutura uma rede romboédrica. O bismuto tem um coeficiente Seebeck elevado ( $50 \mu\text{VK}^{-1}$  to  $100 \mu\text{VK}^{-1}$ ) e uma condutividade térmica de  $8 \text{ W/m.K}$ , o que gera um aumento na figura de mérito [2]. Essas características os tornam os candidatos ideais para protótipos em muitas áreas de aplicação, como para a conversão do calor em energia elétrica a partir dos sistemas de exaustão do carro

[13], resfriamento seletivo na microescala (circuitos eletrônicos) e alimentação de satélites [2].

### 3.1. Propriedades em nanoescala

Nanofios semicondutores têm estimulado grande interesse devido à sua importância na área de pesquisa básica [9] e por suas possíveis aplicações no ramo da eletrônica, optoeletrônica, sensores e dispositivos termoelétricos [14]. Muitas propriedades únicas têm sido demonstradas para esta classe de materiais, tais como transição metal-isolante [15]–[17], maior resistência mecânica, [18] maior eficiência de luminescência [19], e aumento na figura de mérito [20], [21] dos nanofios em relação ao material massivo. Essas nanoestruturas também podem ser utilizadas como blocos de construção para novas gerações de circuitos eletrônicos nanoestruturados, unidades funcionais ou como uma forma de acessá-las [22], [23], desempenhando um papel crítico em futuros dispositivos em nanoescala.

Conforme o número de dimensões envolvidas no confinamento aumenta, a densidade de estados torna-se cada vez mais próxima daquela de um único átomo, onde se encontram níveis de energia discretos para os estados eletrônicos. Devido ao confinamento quântico nas diferentes direções, existe uma mudança na função de onda que descreve o comportamento de elétrons e lacunas e conseqüentemente também na densidade de estados,  $g(E)$ . Quando se passa de um sistema tridimensional 3-D a um sistema zero dimensional 0-D (pontos quânticos), a densidade de estados tende a se tornar similar a uma função delta de Dirac [24], [25], conforme ilustrado na figura 3.4. Conforme o tamanho da nanoestrutura é reduzido, ocorre um aumento no tamanho do *gap*, ou seja, o nível mínimo de energia de elétrons e lacunas se eleva, o que dá origem a um deslocamento no pico do espectro de fotoluminescência para energias mais altas (*blueshift*) [19] e, portanto, comprimentos de onda menores.

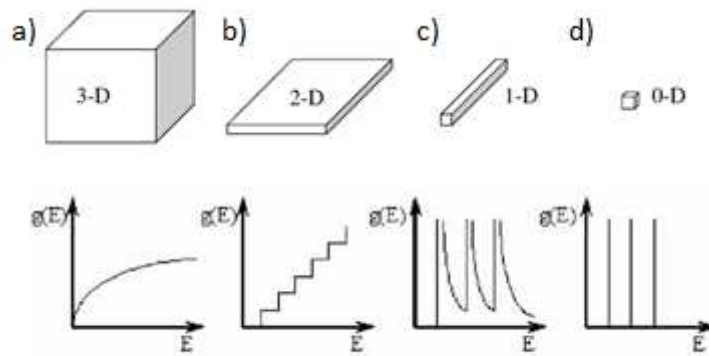


Figura 3.4. Densidade eletrônica de estados em sistemas quânticos confinados em (a) nenhuma dimensão (3D), (b) em uma dimensão (2D), (c) em duas dimensões (1D) ou (d) nas três dimensões (0D).

Além do aumento na largura da banda proibida, também ocorre uma discretização dos estados de energia. Exemplos de efeitos de tamanho finito em estruturas de pequena dimensão são, por exemplo, o aumento da resistividade elétrica devido ao espalhamento de portadores de carga na superfície de fios cilíndricos e o espalhamento nos contornos de grão, ambos bem descritos pelo modelo de Dingle [5] e detectados experimentalmente em medidas em nanofios de Bi isolados com diâmetros abaixo de 200 nm por Cornelius et al. [26]. Com relação ao aparecimento de efeitos devido ao confinamento quântico, nanofios de Bi também mostraram um deslocamento na absorção infravermelha dependente do diâmetro [27], o que pode ser explicado pelas mudanças teoricamente previstas na estrutura de banda.

Devido à proporcionalidade das condutividades elétrica e térmica, descrita pela lei de Weidmann-Franz [9] e a correlação entre o coeficiente Seebeck e a densidade de portadores de carga, a eficiência dos materiais termoelétricos clássicos é limitada [28]. Consequentemente, a pesquisa em termoeletricidade clássica pareceu atingir um impasse antes dos anos 1990, onde o valor de  $ZT$  era limitado a  $\leq 1$ , sendo o limite superior alcançado por materiais como ligas baseadas em  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{AgSbTe}_2$  e alguns outros semicondutores [13].

No início dos anos 1990, Hicks e Dresselhaus sugeriram que a mecânica quântica poderia fornecer uma nova maneira de projetar materiais termoelétricos [3]. A ideia fundamental é que o confinamento espacial e a possibilidade de controlar os materiais em nanoescala adicionam novas variáveis independentes que os



pesquisadores podem usar para alcançar uma melhor eficiência termoelétrica em comparação com que poderia ser alcançada com os materiais *bulk*. Além disso, materiais semicondutores nanoestruturados poderiam espalhar fônons de comprimento de onda médio e longo e, assim, reduzir a condutividade térmica da rede [1].

Em seu trabalho, os autores evidenciaram dois mecanismos como os principais responsáveis pela melhora das propriedades térmicas de materiais confinados, quando comparados com o mesmo material na forma massiva: O primeiro mecanismo surge do confinamento dos elétrons, resultando no aumento de ZT. Devido aos efeitos de quantização, ocorre o aumento da densidade de estados próximos ao nível de Fermi, como resultado, há um aumento no fator de potência  $S^2$  do material. Em segundo lugar, há o aumento do espalhamento seletivo de fônons pela superfície, reduzindo a contribuição da rede para a condutividade térmica sem interferir nas propriedades de transporte elétrico do material.

A figura de mérito termoelétrica também foi investigada para nanofios de Bi, com base no modelo de transporte semiclássico e no modelo de estrutura de bandas. Os resultados mostram que nanofios Bi com diâmetro reduzido ( $d < 10$  nm), devidamente dopados, apresentam uma grande melhora em ZT, especialmente para nanofios de tipo p [29]. Para o Bi no modo massivo, ZT é limitado porque as bandas de condução e de valência se sobrepõem indiretamente, o que faz Bi ser um semimetal compensado, significando que as contribuições de lacunas e elétrons para  $S$  se cancelam mutuamente. No entanto, uma transição semimetal/semicondutor foi prevista para nanofios Bi abaixo de um diâmetro crítico ( $\sim 50$  nm dependendo da orientação cristalina) [30]. Também foram realizados estudos teóricos para o sistema de nanofios  $\text{Bi}_{12x}\text{Sb}_x$  [31]. Valores elevados de ZT foram preditos para materiais do tipo p e tipo n em 77 K. Espera-se um grande aumento de ZT mesmo com nanofios de diâmetros de 40 nm, o que pode ser facilmente alcançado pelos métodos de fabricação atuais.

Uma melhoria nas propriedades termoelétricas devido ao confinamento espacial foi observada para *nanoplates* de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{S}_{ex}$  cristalinas e de alta pureza [32]. As amostras foram fabricadas por um método solvotérmico assistido por micro-ondas e apresentam uma ZT elevada ( $\sim 1,3$ ) a 480 K. O fenômeno também foi observado para nanofios de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  monocristalinos crescidos pelo método vapor-líquido-sólido (VLS) [33]. Os autores observaram a diminuição da condutividade

térmica e um aumento na condutividade elétrica para os nanofios a uma temperatura de 300 K, o que indica que a figura de mérito (ZT) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pode ser significativamente melhorada.

Além do diâmetro, morfologia e composição do nanofio, um fator adicional influencia fortemente as propriedades termoelétricas dos nanofios, a cristalinidade. As propriedades de transporte podem ser alteradas, por exemplo, pelo tamanho de grão e defeitos na estrutura cristalina que favoreçam o espalhamento de fônons. Li et al analisou o comportamento da condutividade térmica de filmes finos de telureto de bismuto em função da cristalinidade e tamanho de grão da estrutura do material [34]. Os filmes foram obtidos por deposição eletroquímica e posteriormente submetidos a tratamentos térmicos a 300°C. Durante o tratamento térmico, os grãos nanométricos crescem; assim, há menos dispersão de fônons pelos limites de grão, resultando no aumento da condutividade térmica da rede. Os autores concluíram que um tamanho menor de grão é mais indicado para materiais termoelétricos, uma vez que a nanoestruturação reduz grandemente a condutividade térmica resultando em maior ZT

## 4. SÍNTESE ELETROQUÍMICA E PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

Na deposição eletroquímica, uma solução de íons em um solvente é exposta a um gradiente de potencial elétrico entre, pelo menos, dois eletrodos. Em sínteses eletroquímicas no modo “*template-assisted*”, o eletrodo de trabalho (cátodo, onde a deposição ocorre) consiste de uma matriz pré-fabricada ou um suporte eletroativo para o crescimento dos nanofios. É possível utilizar como matriz materiais nanoporosos como discos de alumina [36] ou folhas poliméricas nanoestruturadas [37]. A eletrodeposição é efetuada em uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, com um contra-eletrodo e um eletrodo de referência. O cátodo é ligado ao terminal negativo de uma fonte de alimentação externa de corrente e o ânodo ao terminal positivo. Ambos são imersos no eletrólito que contém os íons do material a ser depositado. A deposição é iniciada a partir da base do eletrodo, resultando em estruturas com geometrias bem definidas, conforme os poros da matriz utilizada [38].

Para o crescimento eletroquímico de nanofios, o eletrólito utilizado é escolhido de tal modo que a redução dos íons em solução leve à formação de uma deposição sólida sobre o eletrodo de trabalho. A reação ocorre na interface entre o eletrodo e o eletrólito. O potencial aplicado influencia a taxa de redução no eletrodo de trabalho, alterando consequentemente o gradiente de concentração dos íons ( $dc/dx$ ) na vizinhança do cátodo. Assim é possível definir o fluxo de massa  $J_{ion}$  de acordo com a primeira lei de Fick,

$$J_{ion} = -D \frac{dc}{dx} \quad (4.1)$$

sendo  $D$  o coeficiente de difusão da espécie de íon utilizada.

As variáveis que controlam a taxa de deposição são: o potencial aplicado, a densidade de corrente, a concentração do eletrólito, a temperatura e as

propriedades do eletrodo de trabalho (material, geometria, área de superfície e condição da superfície) [39]. A aplicabilidade deste método é limitada pela própria matriz, devido às dificuldades que surgem com a redução do tamanho do poro [40] e pela dificuldade em produzir nanofios monocristalinos [41]. Uma das vantagens deste método é a possibilidade de controlar as propriedades geométricas, morfológicas e cristalográficas dos nanofios de forma precisa e independente [35]. O controle do comprimento dos nanofios e, portanto, a razão de aspecto (o diâmetro do fio é limitado pelo diâmetro do poro), se dá através da carga aplicada (integral da corrente aplicada sobre tempo) em uma densidade de corrente ou potencial constante. Neste trabalho as deposições eletroquímicas dos nanofios foram realizadas no modo potencioestático, ou seja, com potencial constante e no modo pulsado, onde o potencial é alterado periodicamente.

Na Fig. 4.1, a curva de tempo por corrente para a eletrodeposição no modo potencioestático de nanofios dentro de um modelo de nanocanal é mostrada. As quatro fases distintas de crescimento estão esquematicamente representadas. (1) No início do processo de deposição, há uma queda bastante íngreme da corrente medida. Isto ocorre devido à redução de íons na vizinhança do cátodo, o que leva à formação de núcleos, que atuam como sementes para o crescimento dos nanofios. (2) Durante o crescimento dentro dos nanocanais, uma corrente constante é medida. (3) Na terceira etapa os nanofios alcançam as aberturas dos poros, formando capas na superfície. Isto gera um aumento da quantidade de partículas carregadas para o cátodo. A redução dos íons ocorre preferencialmente nas capas, em vez de nas pontas rebaixadas dos nanofios, até que finalmente os canais serão encobertos. (4) Na fase dominada pelo crescimento das capas, a corrente aumenta linearmente com o tempo, até as capas finalmente coalescerem e formarem uma camada contínua. Agora a curva de corrente se torna saturada, o que descreve uma difusão linear estável, e o cátodo se comporta como no caso da deposição de película.

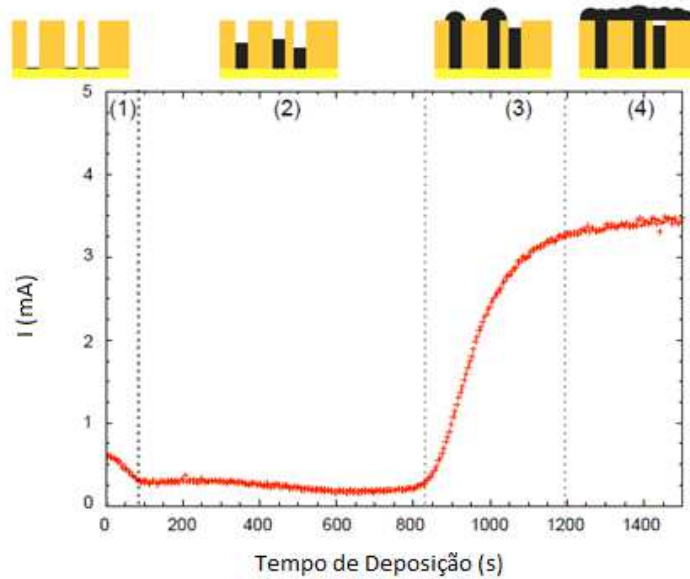


Figura 4.1. Curva para eletrodeposição de nanofios para o modo “template assisted”, mostrando esquematicamente os diferentes estágios do processo de deposição (1)-(4). Adaptado de [35].

A eletrodeposição pulsada refere-se à deposição onde uma densidade de corrente ou um potencial é alternado rapidamente entre dois valores. No caso mais simples, consiste em uma série de pulsos de mesma amplitude, duração e polaridade [42]. Cada impulso é constituído por um tempo "On" ( $t_{on}$ ) durante o qual é aplicada uma densidade de corrente ou potencial e um tempo "Off" ( $t_{off}$ ) durante o qual é aplicada densidade de corrente zero ou um potencial que corresponde a uma densidade de corrente zero (Figura 4.2) .

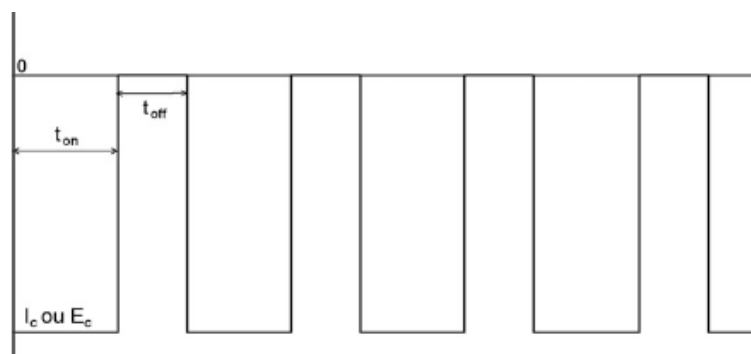
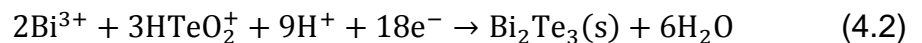


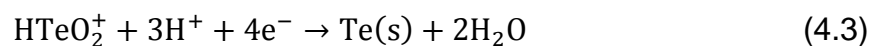
Figura 4.2. Diagrama teórico do pulso gerado durante o processo de eletrodeposição no modo pulsado. Adaptado de [42].

#### 4.1. Deposição eletroquímica do Telureto de Bismuto

Uma primeira descrição da deposição eletroquímica de filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foi dada por Magri et al. [43] e Takahashi et al.[44]. Os autores empregaram soluções aquosas baseadas em ácido nítrico, demonstrando a influência das variações na composição do eletrólito na composição dos filmes. Magri et al. mostrou ainda as diferenças entre a eletrodeposição a partir de eletrólitos contendo apenas uma espécie iônica, isto é Bi ou Te e suas misturas. Essa abordagem foi adotada por vários outros grupos [45], [46] para uma investigação detalhada dos processos químicos envolvidos. A eletrodeposição do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  é um método sintético rápido, simples e de baixo custo, e uma boa escolha para a fabricação de nanofios. Para controlar a eletrodeposição de nanoestruturas, é importante compreender esses processos. Em geral, a deposição global de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  é descrita através da seguinte reação química [46]:



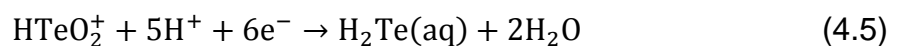
Uma análise mais aprofundada dos processos de deposição potencioestático indicou que a difusão e concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  é um fator limitante na formação do telureto de bismuto [46]. O processo de deposição proposto para potenciais pequenos é:



e



Em potenciais mais negativos, ocorre uma onda de redução adicional a aproximadamente - 500mV vs. Ag / AgCl. Essa característica é interpretada como um passo intermediário, no qual a redução direta do Te para o estado sólido é substituída por um processo de dois passos.



Variando o potencial aplicado e a densidade de corrente na eletrodeposição, é possível modificar as taxas de redução dos íons e, portanto, alterar a composição do material depositado. Isso foi demonstrado para o crescimento de filmes finos [47]–[49] e nanofios [50].

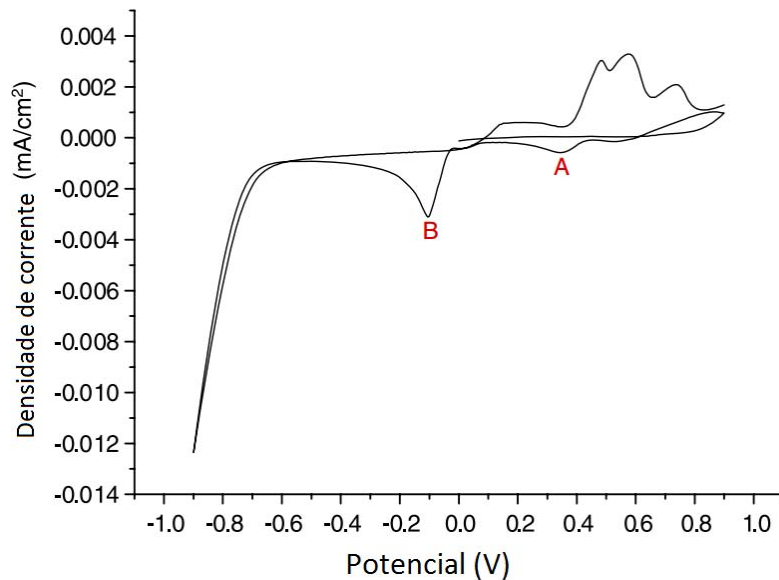


Figura 4.3. Figura X. Voltametria cíclica (CV) de um eletrodo de trabalho de Au em 0,021 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , solução de 0,03 M de  $\text{HTeO}^{+2}$  e 2,757 M de  $\text{HNO}_3$  em potenciais entre -900 e +900 mV. (Taxa de varrimento: 20 mV s<sup>-1</sup>, eletrodo de referência: Ag/AgCl). Dois picos de redução (marcados como pico A e pico B) podem ser observados a +350 e -11 mV vs Ag/AgCl. Adaptado de [50].

A Figura 4.3 mostra o gráfico da voltametria cíclica para um eletrólito contendo  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{HTeO}^{+2}$  entre os potenciais de operação -0,9 e +0,9 V vs Ag/AgCl. O objetivo da voltametria cíclica (CV) é determinar um potencial que favorece a eletrodeposição potencioestática e pulsada, bem como investigar o comportamento dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{HTeO}^{+2}$  [51]. Dois picos de redução (marcados como pico A e pico B) foram observados na varredura catódica a +350 e -11 mV vs Ag/AgCl. O pico A é atribuído à redução de  $\text{HTeO}^{+2}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  para  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de acordo com a equação (4.2). O pico de redução B é atribuído à formação de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  através de um passo intermediário de acordo com as equações (4.3) e (4.4). Há um outro pico de redução para um potencial abaixo de -600 mV vs Ag/AgCl, que é devido ao início da evolução do hidrogênio. Além disso, um enriquecimento de telúrio é observado para

potenciais de redução menos negativos, enquanto o enriquecimento de bismuto é detectado para potenciais mais negativos [50].

## 4.2. Preparação das amostras

Inicialmente foram utilizados nanofios policristalinos de bismuto com diâmetro de aproximadamente 130 nm, sintetizados em membranas de policarbonato produzidas pelo método de *ion track etching*, cedidos pelo Laboratório *GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung*, em Darmstadt, Alemanha. Posteriormente, nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  foram sintetizados através da deposição eletroquímica pelo método *template assisted*. A matriz de PC que envolvia os fios foi dissolvida com clorofórmio quase instantaneamente e os nanofios foram depositados sobre grades de TEM.

### 4.2.1. Nanofios de Bi cedidos pelo GSI

A deposição eletroquímica dos nanofios foi realizada no GSI no modo potenciostático em membranas produzidas pelo método de *ion track etching*. O eletrólito tinha uma concentração de 5 mM Bi em 1M  $\text{HNO}_3$ . Um potenciostato comercial (EG & G Princeton Applied Research Potentiostat, modelo 263) foi utilizado em combinação com uma instalação de 3 eletrodos incluindo um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência. Tanto o contra eletrodo como o suporte do eletrodo de trabalho são discos de Pt com diâmetros de aproximadamente 15 mm. Os eletrodos e a amostra foram montados em uma célula de vidro com um volume de 500 ml. Durante a eletrodeposição, a temperatura da solução foi mantida constante por arrefecimento/aquecimento com água com um termostato Huber, para reduzir a influência das flutuações de temperatura no processo de fabricação. Nesta configuração de 3 eletrodos, o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi continuamente monitorado e mantido constante em um valor predefinido. Antes da eletrodeposição o ouro foi pulverizado nas membranas poliméricas durante 3,5 minutos numa atmosfera de argônio com um equipamento de pulverização catódica Edwards S150B. A partir de medições de MEV, a espessura da camada de contato foi estimada entre 40 e 50 nm [35].



#### 4.2.2. Deposição dos nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ .

Todas as soluções utilizadas na síntese dos nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  foram feitas a partir de água Millipore deionizada. Os eletrólitos foram preparados por dissolução de  $\text{TeO}_2$  (Sigma, 99.999%) em ácido nítrico concentrado, posteriormente misturado com  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma) diluído com água. Para isso, foram colocadas 3,75 g de ácido tartárico (99.5%) em 10 ml de água em um béquer e adicionou-se 0,121 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Adicionalmente, 0,060 g de  $\text{TeO}_2$  foram dissolvidas em um frasco volumétrico, contendo 3,5 ml de  $\text{HNO}_3$  (65%) e 4 ml de água pura. O conteúdo do béquer foi adicionado ao frasco volumétrico e foi preenchido com água até a solução atingir 50 ml.

Todas as reações foram feitas à temperatura ambiente. Para garantir a estabilidade do sistema, empregou-se um potenciostato comercial (Interface 1000™ da Gamry Instruments) em combinação com uma instalação de 3 eletrodos, incluindo um contraeletrodo de grafite, um eletrodo de referência de Ag / AgCl (Sensortechnik Meinsberg, modelo SE11) e a matriz que age como um eletrodo de trabalho (ver Fig. 4.4). Os eletrodos são montados em uma célula de vidro com um volume de 500 ml. A ponta do eletrodo de referência é colocada o mais próximo possível do eletrodo de trabalho, sem interferir com a transferência de massa no eletrólito. O potencial entre eles é continuamente monitorado e mantido constante.

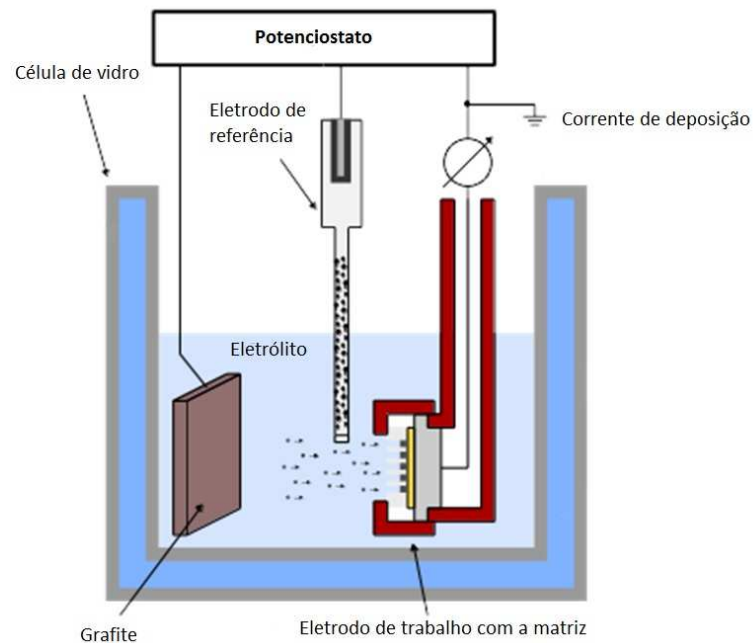


Figura 4.4. Esquema ilustrativo da configuração da eletrodeposição

#### 4.2.2.1. Nanofios de $Bi_{2+x}Te_{3-y}$ crescidos em alumina

A deposição foi feita inicialmente em membranas de alumina comerciais (Whatman Anodisc inorganic filter membrane) com diâmetro do poro de  $\sim 250$  nm, (ver Figura 4.5) que serviram como matriz para o crescimento dos fios. Como discutido anteriormente, é necessária a existência de um suporte eletroativo para o crescimento dos nanofios. Por isso, antes da eletrodeposição do composto, uma camada de ouro foi depositada pelo método de *sputtering* em um dos lados da membrana, utilizando uma metalizadora Bal-Tec SCD 005. Com base na curva de calibração do aparelho, para depositar um filme de 100 nm de espessura, era necessário 266,66 s, com uma corrente de 60 nA. Como a metalizadora funciona em ciclos de 150 s, a deposição foi feita em 2 etapas. O tempo total foi de 300 s, formando um filme fino de ouro de aproximadamente 112 nm.

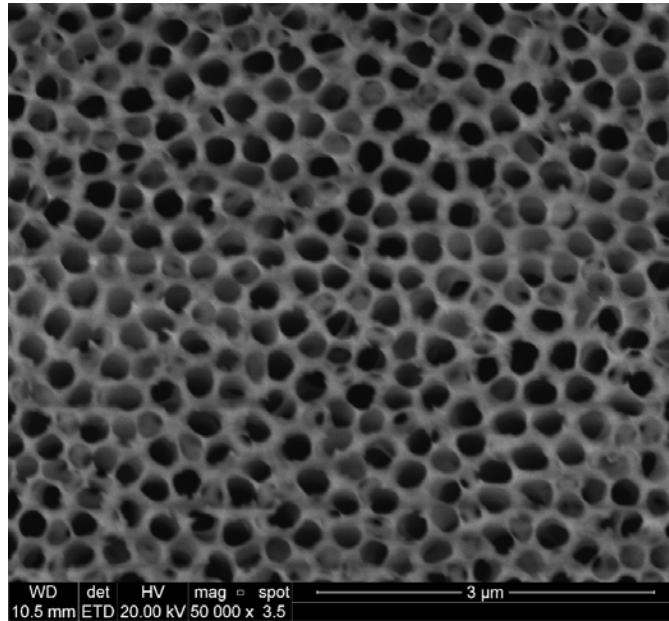


Figura 4.5. Imagem de MEV-FEG dos poros da membrana de alumina porosa de ~250 nm de diâmetro.

Contudo, a deposição de um filme fino de Au sobre a alumina não exibiu resultados adequados, devido a problemas com a homogeneidade no processo de deposição. Durante a eletrodeposição partes do filme se desprendiam da matriz, impedindo o crescimento dos fios e gerando a formação de blocos compostos majoritariamente por bismuto de centenas de  $\mu\text{m}$ . A razão para a instabilidade do filme de ouro possivelmente surgiu a partir da taxa de deposição rápida e a formação de cavidades entre a camada pulverizada e a matriz.

Como segunda alternativa para o eletrodo de trabalho, a matriz foi fixada com esmalte em um pedaço de vidro condutor, do tipo FTO, conforme o esquema representado na Figura 4.6. Além de fixador, o esmalte age como isolante, impedindo que o material se deposite em regiões fora da matriz.

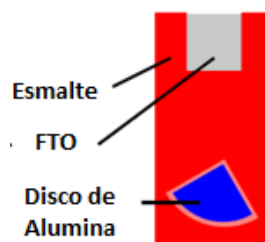


Figura 4.6. Disco de alumina fixado no vidro FTO com esmalte

Após a deposição, as amostras foram colocadas em uma solução de NaOH 2M por 72 horas, até que a matriz de alumina fosse dissolvida completamente, dando origem a uma solução com nanofios livres. Posteriormente a solução foi pingada sobre *grids* de TEM do tipo *holey carbon*, as quais foram deixadas em uma capela com exaustão por alguns minutos para secar.

Uma grande quantidade de publicações relata a síntese de nanofios de telureto de bismuto em moldes de alumina [48], [52]. As membranas porosas de alumina têm diâmetro de poro homogêneo e distribuição de poros de alta densidade, que permite obter matrizes densas de nanofios paralelos. Porém, além da necessidade de longos períodos de tempo para dissolver a alumina, as amostras apresentaram grande quantidade de resíduo da matriz envolvendo os fios. Portanto, outra abordagem foi escolhida para a deposição dos nanofios.

#### 4.2.2.2. Nanofios de $Bi_{2+x}Te_{3-y}$ crescidos em PC

Como segunda alternativa para a matriz foram utilizados filtros de policarbonato (Nuclepore Track-Etch Membrane da Whatman). A vantagem em utilizar as membranas poliméricas reside na sua alta solubilidade por solventes orgânicos, que são quimicamente menos agressivos para os fios crescidos do que ácidos ou bases fortes. Para as novas deposições foram utilizados filtros com diâmetros nominais de 50 nm e 15 nm. As micrografias eletrônicas de varredura dos poros em membranas de policarbonato são mostradas na Fig. 4.7. As imagens de MEV revelaram que o tamanho real dos poros tem o valor de  $105 \pm 11$  nm e  $34,5 \pm 4,6$  nm para os valores nominais de 50 nm e 15 nm, respectivamente.

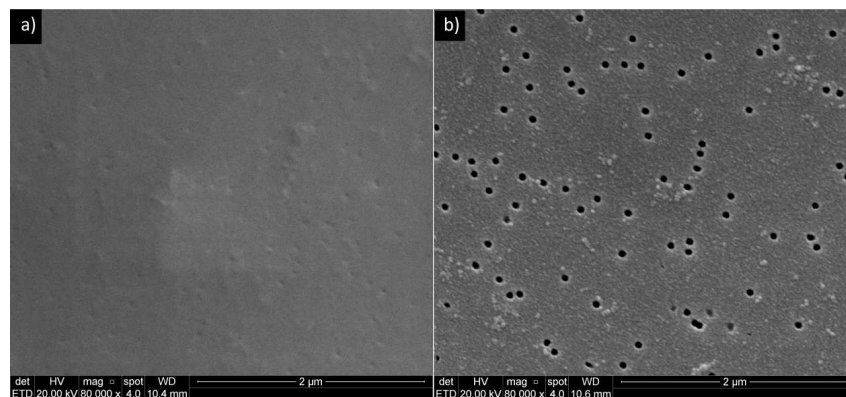


Figura 4.7. Imagens de MEV-FEG dos poros em membranas de policarbonato com diâmetros a) inferiores a 40 nm e b) superiores a 90 nm.

Os poros apresentam um formato cilíndrico e são bastante homogêneos. Para formar o contato do eletrodo de trabalho nos filtros de polycarbonato, o filme de Au foi crescido a taxas de deposição reduzidas. O *sputtering* foi realizado a uma corrente de 30 nA por 750 s, formando um filme fino de aproximadamente 103 nm (Figura 4.8). Para diâmetros de poros na ordem de 100 nm a camada depositada não fechou os poros, como ocorreu para os diâmetros de poros da ordem de 30 nm, mas oferece um cátodo fino e uniforme para a electrodeposição. A deposição por *sputtering* levou a formação de um filme com baixo nível de impurezas. Portanto, este procedimento foi escolhido para a síntese de nanofios.

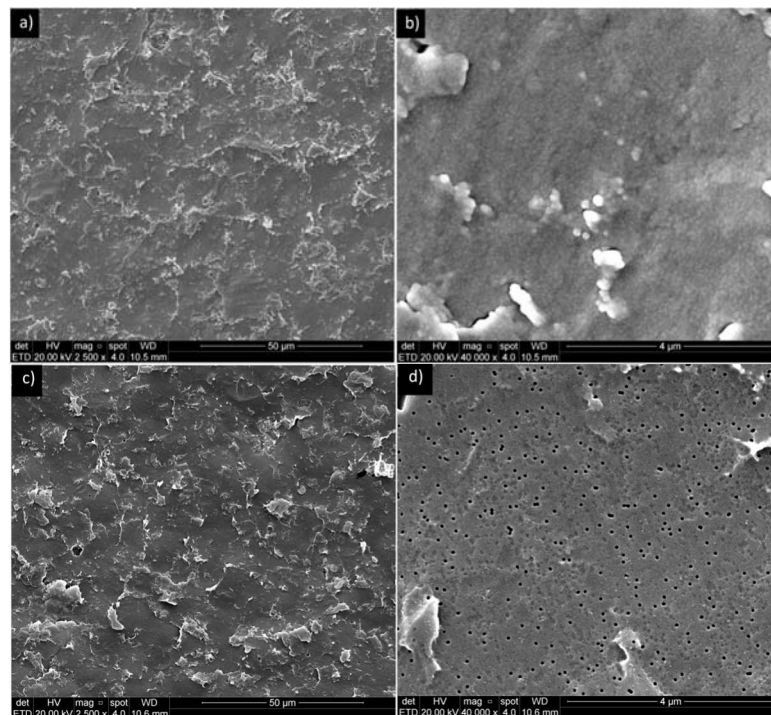


Figura 4.8. Imagens de MEV-FEG dos filmes de ouro depositados na parte de trás das membranas de polycarbonato. As imagens a) e b) apresentam as matrizes com diâmetros menores e c) e d) com diâmetros maiores.

Como descrito anteriormente, a estequiometria do material resultante da electrodeposição depende do potencial aplicado. Portanto, para atingir a proporção adequada entre bismuto e telúrio para formar o composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  os nanofios foram depositados em potenciais diferentes escolhidos em torno do pico de redução, de acordo com a Figura 4.3. Assim o potencial aplicado durante a deposição foi variado inicialmente entre -200 mV e +50mV vs Ag/AgCl. Durante a deposição, as amostras

creceram pretas ou cinzentas como o normal, formando um filme fino na superfície. Mas quando elas foram removidas da solução o filme se dissolveu. Para depositar os nanofios nas grades de TEM a camada de ouro foi removida ao se mergulhar a amostra por alguns segundos em uma solução a base de iodo. O policarbonato foi dissolvido com diclorometano quase que instantaneamente, deixando apenas os nanofios sobre a grade.

### **4.3. Métodos de caracterização**

Conforme discutido nas seções anteriores, as propriedades morfológicas e estruturais dos nanofios são de grande importância para a melhoria das suas propriedades termoelétricas. Um resumo dos procedimentos aplicados para a caracterização das amostras como depositadas, bem como para investigar os efeitos da irradiação e implantação iônica nos nanofios, é apresentado nesta seção.

Para investigar a influência dos parâmetros de deposição na morfologia, empregou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG). Isso permitiu caracterizar a rugosidade superficial e o diâmetro dos nanofios e a textura das capas crescidas na superfície das membranas. Essa técnica também foi utilizada para analisar a influência da irradiação na rugosidade superficial dos nanofios. As análises foram realizadas a partir do sinal de elétrons secundários (secondary electron – SE) em um microscópio da FEI – Inspect S50 do Laboratório Central de Microscopia e Microanálises (LabCEMM) da PUCRS. Também foram realizadas análises de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) para estimar a estequiometria dos nanofios como depositados. A fim de determinar a estrutura cristalográfica dos nanofios, as amostras ainda embutidas em PC foram analisadas por difração de raios X (DRX). A análise foi executada no difratômetro de raios X Shimadzu XRD 7000 do Laboratório de Nanoestruturas da PUCRS. O ângulo de difração ( $2\theta$ ) foi variado de 20 a 90° ao passo de 0,05°, com 5 segundos por ponto.

Por fim, as amostras foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) utilizando as técnicas de campo escuro, HR-TEM e difração de elétrons. Isso permitiu obter informações quanto à cristalinidade e identificação de espaçamentos interplanares, para validar a formação dos nanofios de Bi e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e para analisar os efeitos induzidos pela irradiação na estrutura cristalina das amostras. As análises ocorreram no microscópio JEOL JEM 2010 do Centro de

Microscopia e Microanálise da UFRGS, e no microscópio FEI Tecnai G2 do LabCEMM. Um resumo das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras é dado na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Técnicas de caracterização utilizadas

<b>Característica Analisada</b>	<b>Técnica Utilizada</b>
Morfologia	MEV-FEG / TEM
Estequiometria	EDS
Estrutura Cristalina	DRX / TEM

## 5. CARACTERÍSTICAS DOS NANOFIOS COMO DEPOSITADOS

### 5.1. Nanofios de Bi crescidos em PC

A Figura 5.1 mostra imagens de MEV-FEG dos nanofios cedidos pelo laboratório GSI, depositados em matrizes poliméricas com poros de diâmetro médio de 130 nm. Os fios apresentam geometria cilíndrica e superfície lisa. Os diâmetros variam de 104 nm a 126 nm, com pequenas variações ao longo do comprimento.

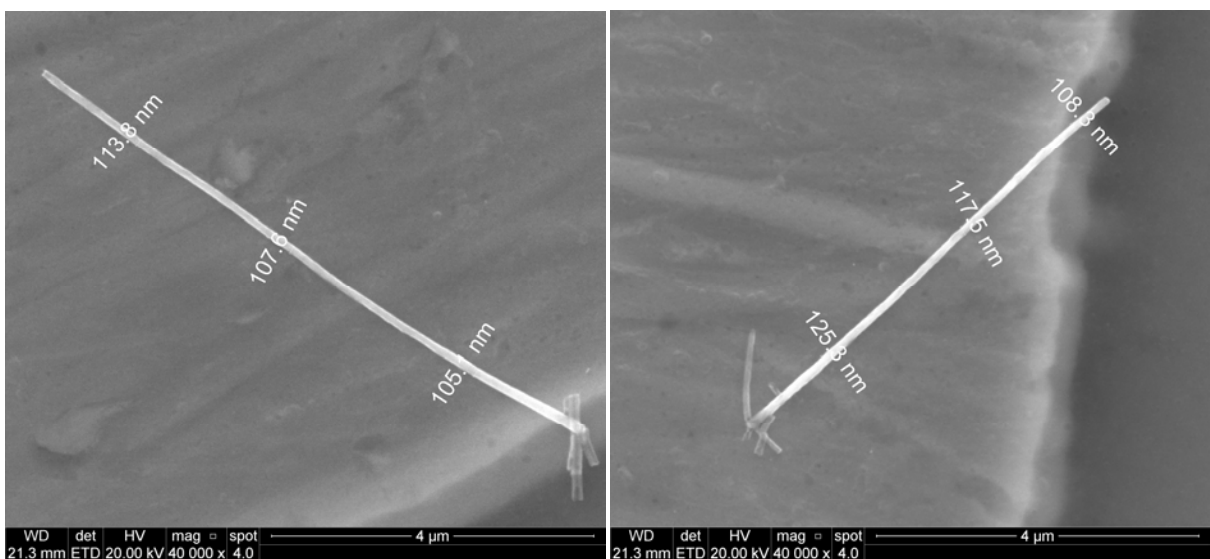


Figura 5.1. Imagens de FEG dos nanofios de bismuto com diâmetro nominal de 130 nm.

A Figura 5.2 mostra o padrão de difração de elétrons de um nanofio de Bi com 125 nm de diâmetro. As distâncias interplanares (*d-spacing*) obtidas indicam a presença das famílias de planos (1 1 0) e (0 -1 1), correspondentes à estrutura de Bi. A tabela 5.1 mostra a comparação dos espaçamentos interplanares extraídos da figura 5.2 com os valores do banco de dados do RRUFF™ Project. O projeto RRUFF tem como objetivo criar um conjunto completo de dados de espectroscopia de minerais e está desenvolvendo a tecnologia para compartilhar estas informações, sendo que no momento os dados estão disponibilizados em um site [53].



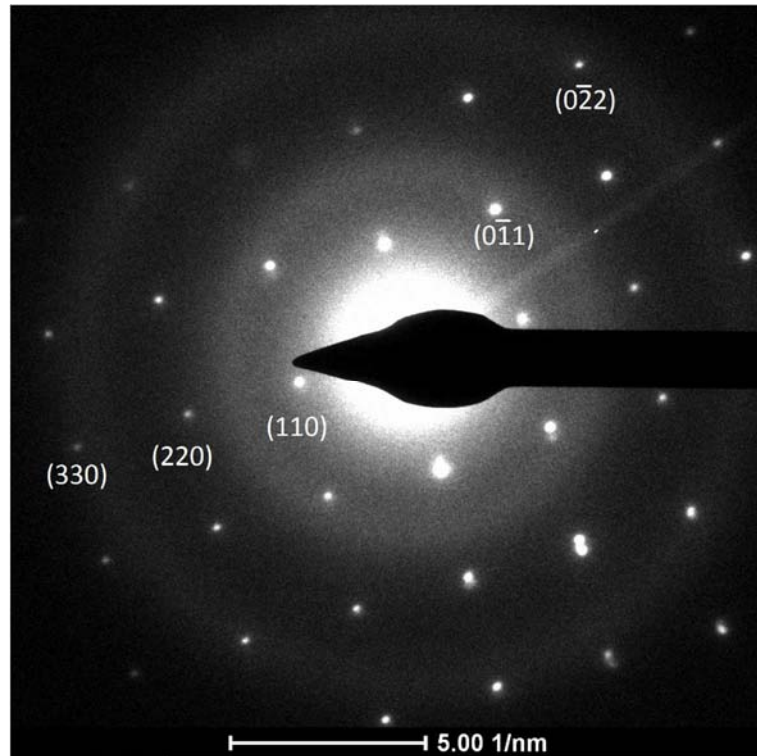


Figura 5.2. Difração de elétrons de um nanofio de bismuto com diâmetro de 125 nm. É possível identificar as famílias de planos (1 1 0) e (0 -1 1).

Tabela 5.1. Espaçamentos interplanares extraídos do padrão de difração (Figura 5.2) de um nanofio de Bi com 125 nm de diâmetro, cedido pelo GSI. Para fins de comparação os valores do banco de dados do RRUFF™ Project [53] foram incluídos

Espaços interplanares (Å)		Plano
HR-TEM	Ref. (rruff)	
3,28	3,279	(1 1 0)
1,65	1,639725	(2 2 0)
1,10	1,0932	(3 3 0)
2,27	2,272814	(0 -1 1)
1,12	1,136407	(0 -2 2)

## 5.2. Nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ crescidos em alumina

Inicialmente, apresentamos a morfologia e as propriedades estruturais dos nanofios. No caso da morfologia das capas crescidas no topo dos nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados a -100 mV vs Ag/AgCl. Como pode ser visto nas imagens de

MEV-FEG (Figura 5.3) as amostras apresentam uma estrutura tipo folha. Uma morfologia similar foi reportada para o comportamento de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzidos por eletrodeposição [49].

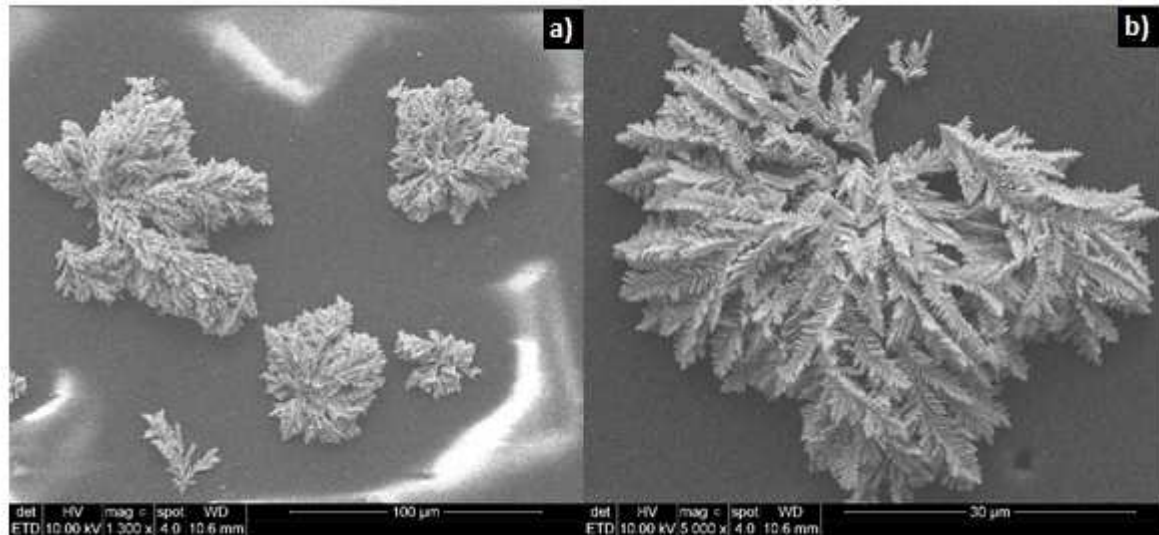


Figura 5.3. Imagens de MEV-FEG das capas crescidas sobre os fios de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}$ , depositadas no modo potenciostático a  $-100\text{ mV}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

As capas foram analisadas por EDS e o valor médio do percentual atômico de telúrio encontrado nas amostras foi de  $54,3 \pm 1,2\%$ . O que está abaixo do valor estequiométrico de 60% Te. Os fios correspondentes a essa amostra são apresentados na Figura 5.4. Sob as condições experimentais dadas, o diâmetro médio das amostras é de  $253 \pm 35\text{ nm}$ . Como os fios se rompem facilmente, não foi possível determinar seu comprimento exato. Os nanofios depositados no modo potenciostático são cilíndricos e apresentam uma superfície lisa. Como podemos ver na Figura 5.4, os nanofios estão envoltos por um material translúcido, o qual é a matriz de alumina parcialmente dissolvida.

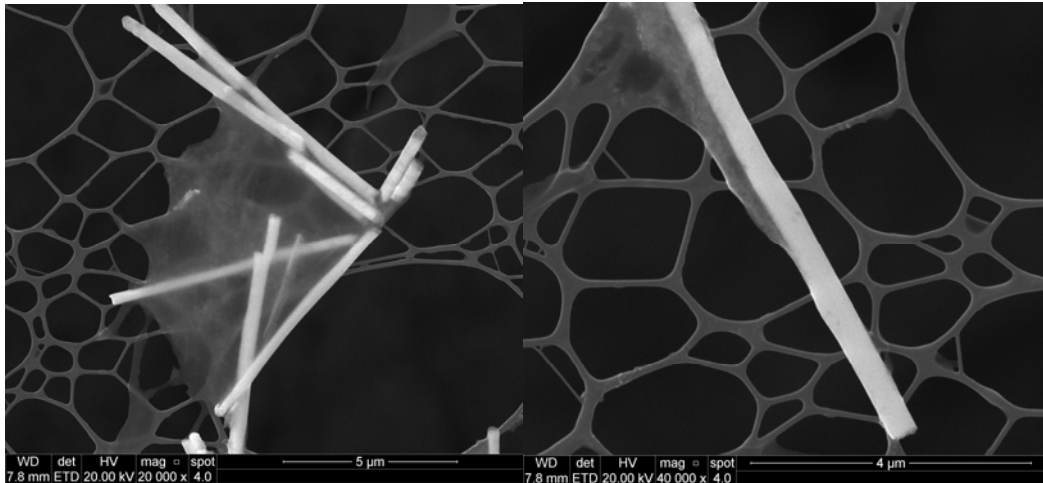


Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados em matriz de alumina no modo potenciostático a um potencial de  $-100 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ .

Para as amostras de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositadas no modo pulsado três situações eram possíveis: (1) não ocorria o crescimento dos nanofios, o que aconteceu na maioria das amostras depositadas sob estas condições. (2) estruturas translúcidas (Figura 5.5) com diâmetros de 50 a 80 nm, muito menores do que os poros do filtro de alumina ( $\sim 200 \text{ nm}$ ) eram formadas. (3) formação de nanofios (Figura 5.6) com superfície altamente rugosa, com uma estrutura em camadas, sendo bastante diferente dos fios depositados a um potencial constante. O diâmetro ao longo dos fios nesse caso variou de 210 a 240 nm.

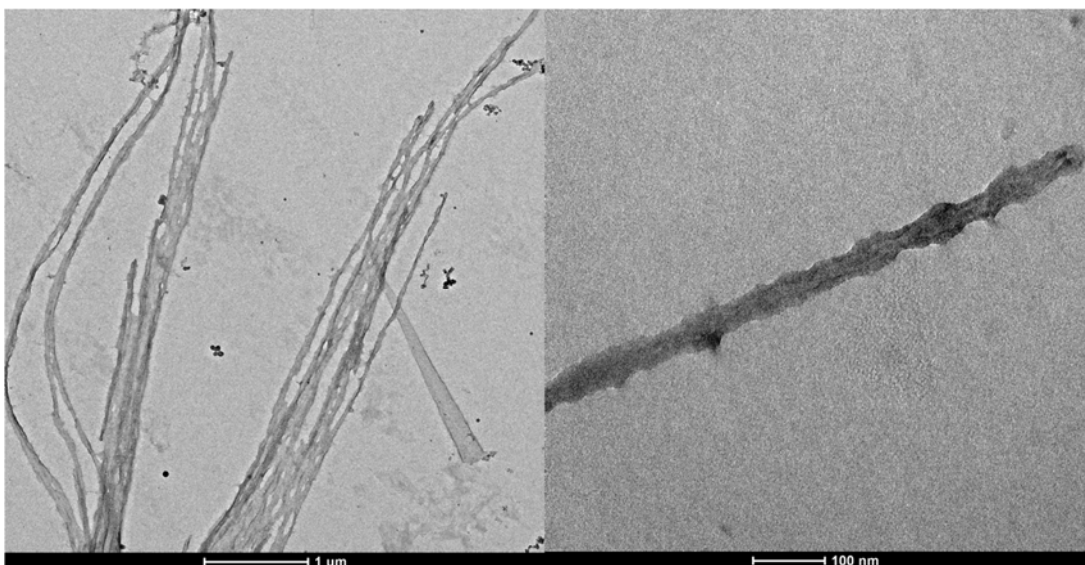


Figura 5.5. Imagens de TEM da deposição eletroquímica em matriz de alumina no modo pulsado com potencial variando entre  $-100$  e  $0 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ . As amostras depositadas sob estas condições apresentam estruturas translúcidas com diâmetros entre 50 e 80 nm.

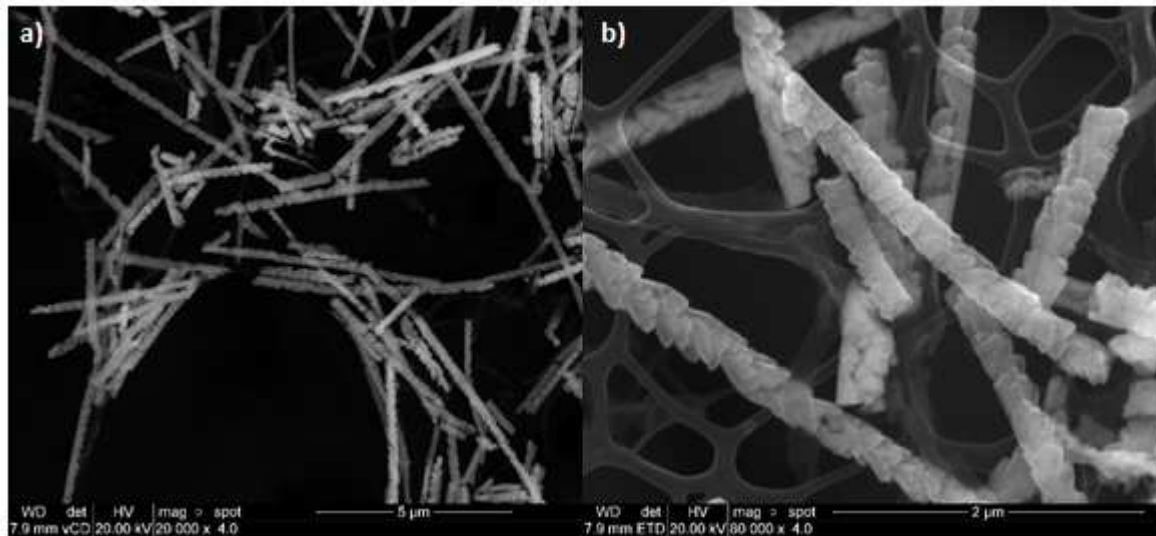


Figura 5.6. Imagens de MEV-FEG de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados em matriz de alumina no modo pulsado com potencial variando entre -100 e 0 mV vs Ag/AgCl. Os nanofios apresentam uma superfície altamente rugosa com uma estrutura em camadas.

### 5.3. Nanofios de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ crescidos em PC

#### 5.3.1. Morfologia dos fios

Uma visão geral dos nanofios depositados em policarbonato no modo potenciostático a 0 mV vs Ag/AgCl está representada na Figura 5.7. As amostras depositadas em PC não apresentaram o surgimento de capas na superfície das membranas. Observa-se também a ausência de resíduos em torno dos fios, ao contrário do processo realizado em moldes de alumina. Sob as condições experimentais dadas e variações locais na espessura dos fios, os diâmetros das amostras foram estimados em  $102 \pm 7$  nm e  $30,4 \pm 3,5$  nm. Como os fios podem se quebrar durante o processo de preparação da amostra não há como saber qual comprimento atingem quando crescidos dentro dos canais.

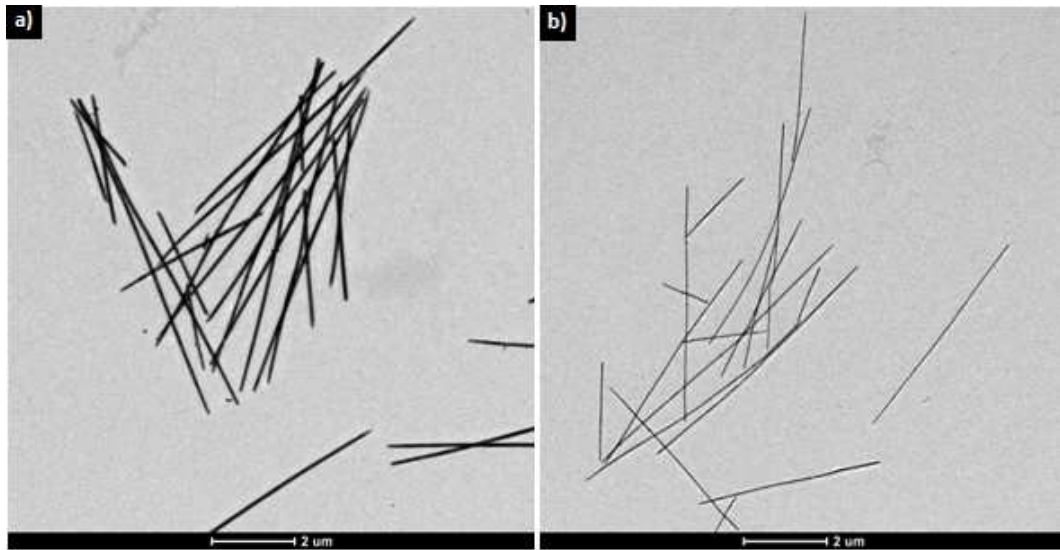


Figura 5.7. Imagens de TEM de campo claro de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ , com diâmetro de aproximadamente a) 100 nm e b) 30 nm sintetizados no modo potenciostático a 0 mV vs Ag/AgCl, com moldes de PC.

Uma imagem de TEM de campo claro dos fios como depositados de ambos os diâmetros é dada na Fig. 5.8. A análise de vários fios individuais indica que os nanofios são densos e contínuos, apesar da existência de alguns fragmentos. Os fios apresentam formato cilíndrico e contornos de superfície lisos ao longo do seu comprimento, apresentando morfologia similar aos nanofios de Bi crescidos em PC cedidos pelo laboratório *GSI*.

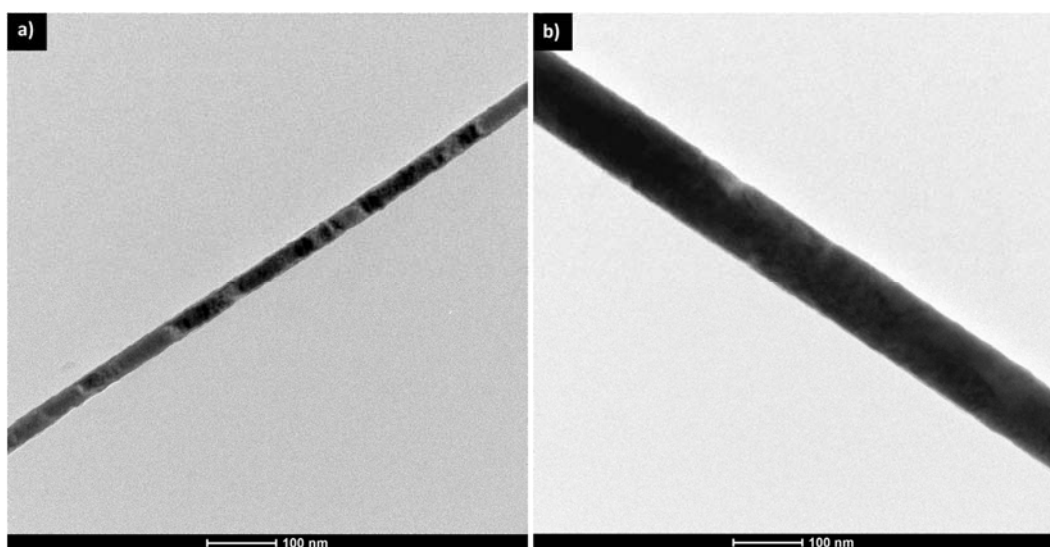


Figura 5.8. Imagens de TEM de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  individuais com diâmetro de aproximadamente a) 34nm e b) 100 nm, correspondentes às amostras representadas na Figura 5.7.

### 5.3.2. Análise da composição e estrutura cristalográfica

Foram empregadas análises de EDS para determinar a influência das condições de deposição na composição das amostras de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$ . Devido ao baixo volume de interação dos nanofios e à contribuição interferente dos substratos para os espectros, a análise de composição foi realizada apenas em aglomerados. Um exemplo de espectro de EDS de um aglomerado de nanofios e a imagem de MEV-FEG correspondente são apresentados na Figura 5.9. Os fios mostrados têm um diâmetro médio de 100 nm e foram depositados à temperatura ambiente com um potencial aplicado de 0mV vs Ag/AgCl.

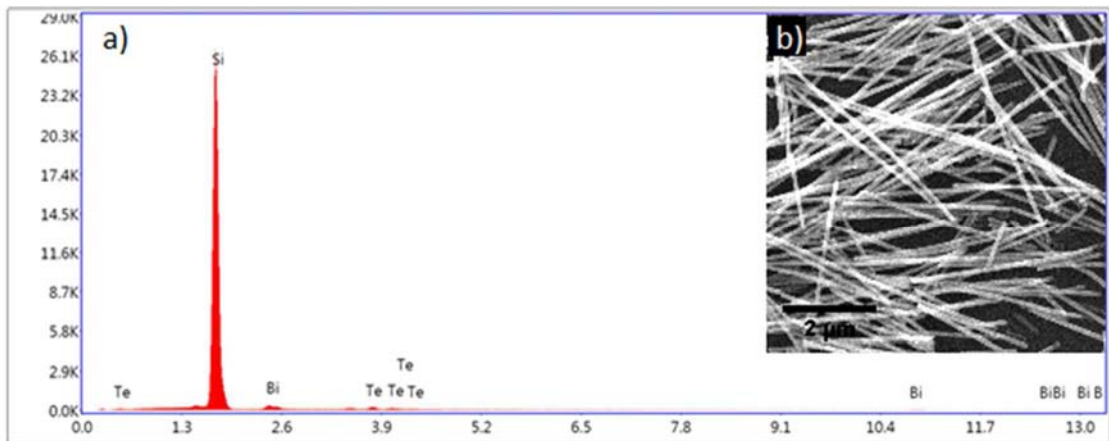


Figura 5.9. a) espectro de EDS de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  e b) imagem de MEV-FEG dos nanofios correspondentes. Na imagem a escala tem um valor de 2  $\mu\text{m}$ .

A amostra da Figura 5.9 exibe uma composição rica em Te (59,07% Te, 40,937% Bi), sendo próxima da estequiométrica. Além disso, apenas o Si do substrato e uma contribuição menor de Al foram identificados nos espectros. A presença de Al é oriunda do porta amostra do microscópio. A composição elementar dos nanofios obtidos em diferentes condições de deposição são dadas na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Percentual médio de Bi e Te nos nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 100 nm para diferentes potenciais obtidas através dos espectros de EDS.  $\Delta\%$  representa a incerteza percentual de Bi e Te nos fios.

Potencial (mV)	Bi%	Te%	$\Delta\%$
- 200	45,46	54,5	1,9
- 100	42,86	56,1	2,0
- 50	41,92	58,4	1,9
0	40,27	59,7	1,8
50	37,50	61,5	1,8

Uma comparação dos resultados indica que a redução do potencial de deposição de 0mV para -200mV aumenta a quantidade de Bi na composição dos fios. Isto está de acordo com os resultados publicados para filmes finos eletrodepositados [48]. A deposição a 0 mV vs Ag / AgCl produz fios com composição próxima à estequiometria. O mesmo comportamento da relação entre o potencial de deposição e a composição das amostras foi observado nos fios com diâmetros menores.

A fim de determinar a estrutura cristalográfica dos fios, as amostras ainda embutidas no policarbonato foram analisadas por DRX. A Figura 5.10 mostra a difração de raios X para os fios de 100 nm de diâmetro, depositados com diferentes potenciais. Os padrões de pó dos compostos BiTe e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e do metal Au estão representados na parte inferior da figura pelas linhas laranja, verde claro e vermelha, respectivamente. Para todas as medições, as intensidades de sinal são dadas em uma escala arbitrária e foram normalizadas de forma que o valor do ponto máximo fosse o mesmo para todos os espectros. A intensidade crescente em ângulos baixos é atribuída a um pico alongado centrado em torno de  $17^\circ$ , que se origina da cristalinidade do policarbonato [69]. Apesar da camada de ouro ter sido removida, ainda é possível que haja resquícios do material. Isso pode ser confirmado pela presença dos planos (2 0 0), (3 1 1) e (2 2 2) do Au em  $2\theta = 44,49^\circ$ ,  $77,66^\circ$  e  $81,81^\circ$ , respectivamente. Por isso, o pico correspondente ao plano (1 0 10) de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $37,87^\circ$ ) não foi considerado para a discussão, pois se sobrepõe com um pico de Au em  $38,29^\circ$ , plano (1 1 1).

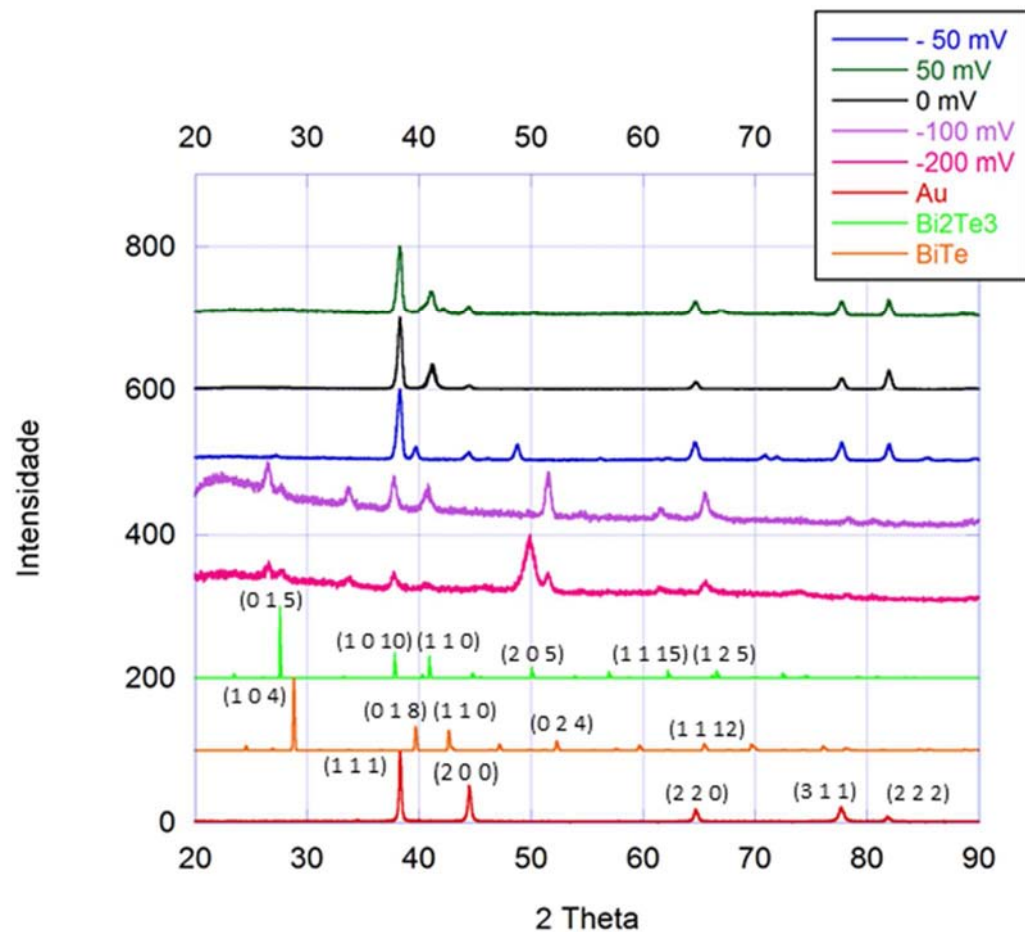


Figura 5.10. Difratograma de Raios X de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  de 100 nm de diâmetro embutidos em policarbonato. Os padrões de pó de Au, BiTe e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  estão representados pelas linhas vermelha, laranja e verde claro, respectivamente.

As análises de DRX das amostras depositadas com potenciais mais negativos indicam a formação dos compostos BiTe e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na mesma amostra. A amostra depositada a  $-50$  mV teve um deslocamento do pico em  $2\theta = 40,97^\circ$  para  $2\theta = 39,73^\circ$  em relação às outras amostras, correspondente ao plano (0 1 8) da estrutura BiTe. As amostras depositadas a  $-100$  e  $-200$  mV exibiram o surgimento de um pico em  $2\theta = 65,53^\circ$ , que também está relacionado a um plano da estrutura BiTe (1 1 12) [53]. A Figura 5.10 mostra que as aplicações de potenciais mais positivos levam a uma redução dos picos em  $2\theta \sim 50,24$  e em  $2\theta \sim 27,63^\circ$  que correspondem aos planos (2 0 5) e (0 1 5) do composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , respectivamente. Além disso, as medidas DRX revelaram um forte pico nos planos (0 1 5) para fios ricos em Bi e uma difração preferencial no plano (1 1 0) ( $40,97^\circ$ ) para os compostos ricos em Te.



Além da difração de raios-X, foram empregadas análises de TEM para determinar as propriedades cristalográficas dos nanofios. As imagens de TEM de campo escuro das amostras (Figura 5.11) mostram grãos distintos ao longo do nanofio, confirmando a estrutura policristalina, indicada pelas análises de DRX. Isso está de acordo com outros trabalhos que relataram a síntese de nanofios de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  por deposição eletroquímica [35], [50]. Como mencionado anteriormente, em comparação com os materiais monocristalinos baseados em  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , estruturas policristalinos exibem maior resistência mecânica, devido à descontinuidade no plano de clivagem e uma condutividade térmica reduzida [34], o que pode melhorar o desempenho termoelétrico do material.

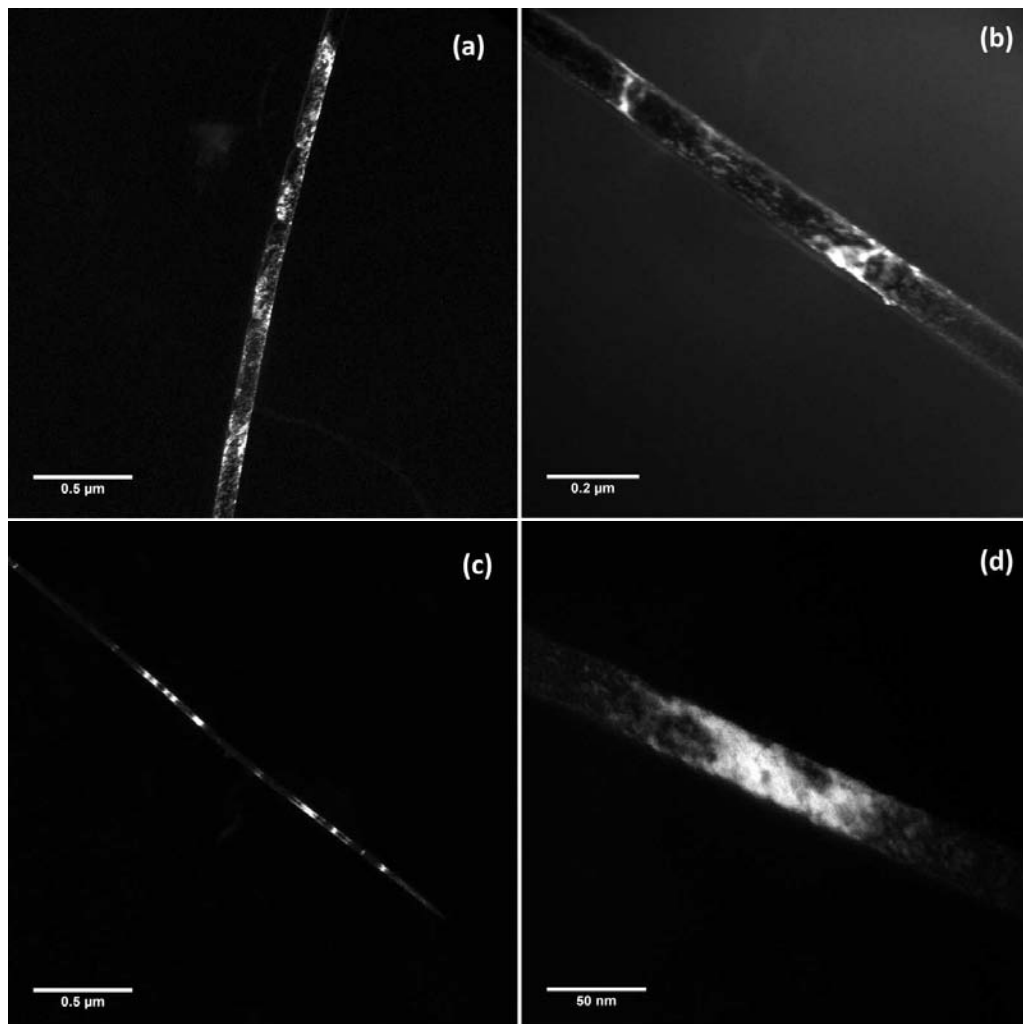


Figura 5.11. Imagens de TEM de campo escuro de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  depositados a 0 mV obtidas selecionando o ponto de difração (a) (0 1 5), (b) (1 1 0), (c) (1 1 0) e (d) (0 1 11). Os fios têm diâmetros próximos de 100 nm (a) e (b) e 30 nm (c) e (d). Os nanofios apresentam uma estrutura policristalina, onde as regiões claras representam os segmentos monocristalinos.

Os nanofios de diâmetro da ordem de 100 nm (Fig. 5.11 a e b) são compostos por cristalitos de não mais que 40 nm de comprimento. Os nanofios depositados nas membranas com poros menores (Fig. 5.11 c e d) geralmente consistem em cristalitos de comprimento maior que o diâmetro do fio. Esses nanofios apresentam segmentos monocristalinos de até 95 nm de comprimento, sendo mais longos em comparação com os fios depositados nos canais maiores. Isso indica uma influência da geometria restrita dos nanocanais no tamanho de grão do nanofio.

Imagens HR-TEM de um nanofio de 98 nm de diâmetro são mostradas na Figura. 5.12, os planos cristalinos exemplificados estão marcados em branco. As imagens foram feitas de dois lados opostos em um mesmo segmento de fio. Os espaçamentos interplanares pertencentes aos planos de rede (0 1 5) (3.2-3.3 Å) e (1 1 0) (2.2 Å) são indicados por linhas brancas. Na figura 5.12 (a) o plano (1 1 0) tem orientação de grão com inclinação de aproximadamente 15° em relação ao eixo central do nanofio, enquanto que na figura 5.12 (b) mostra o plano (0 1 5) com uma inclinação de 70°, o que destaca a natureza policristalina das amostras.

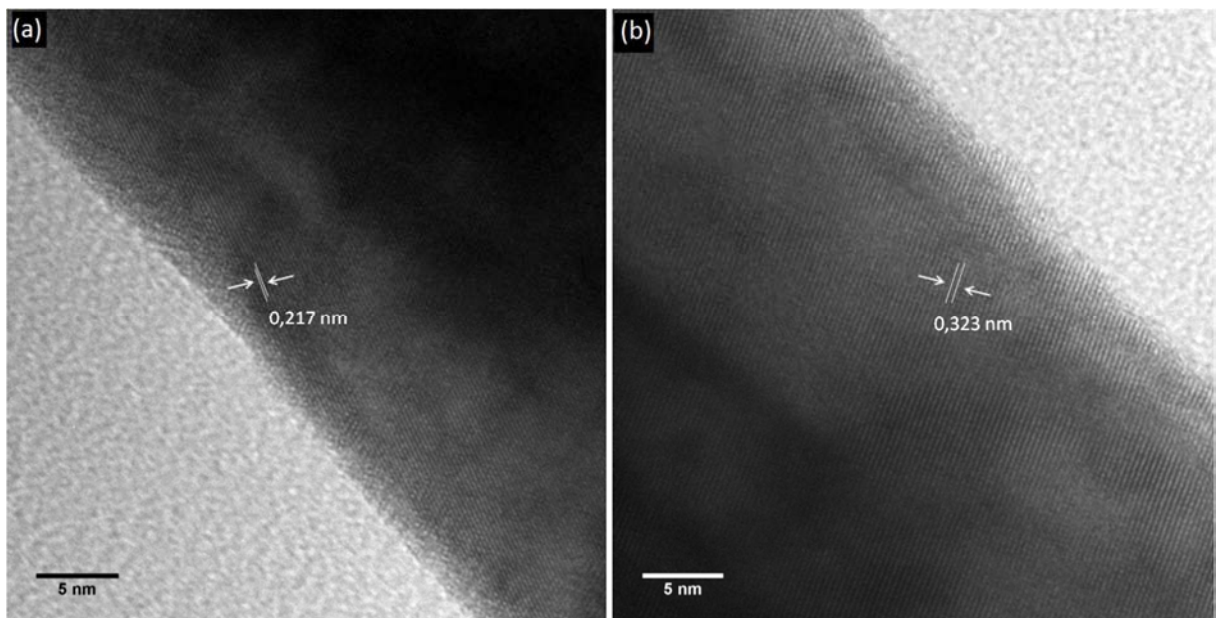


Figura 5.12. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 98 nm. As imagens foram feitas de dois lados opostos do mesmo segmento de fio. Os espaços interplanares extraídos são (a)  $2,17 \pm 0,09 \text{ \AA}$  e (b)  $3,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , com inclinação de (a) 15° e (b) 70° em relação ao eixo central do fio.

A Figura 5.13 (a) mostra imagens de HR-TEM de nanofios de 100 nm de diâmetro. Não são observados limites de grão neste segmento e o espaçamento correspondente ao plano (0 1 5) é indicado em branco na imagem. A Figura 5.13.(b) dá uma vista de alta resolução de outro nanofio com diâmetro de 98 nm. Também nesse caso, não foram detectados limites de grão óbvios, apesar dos planos (0 1 5) e (1 1 0) serem identificados. Há uma diferença de aproximadamente 20° entre os planos. Conforme ilustrado pelos dois padrões de difração de elétrons coletados a partir desses fios, comumente encontramos grãos que são orientados ao longo de planos (0 1 5). As imagens de HR-TEM na Figura 5.13 (b) e o seu padrão de difração de elétrons correspondente revelam que ambas as orientações podem aparecer sobrepostas em um mesmo segmento de fio.

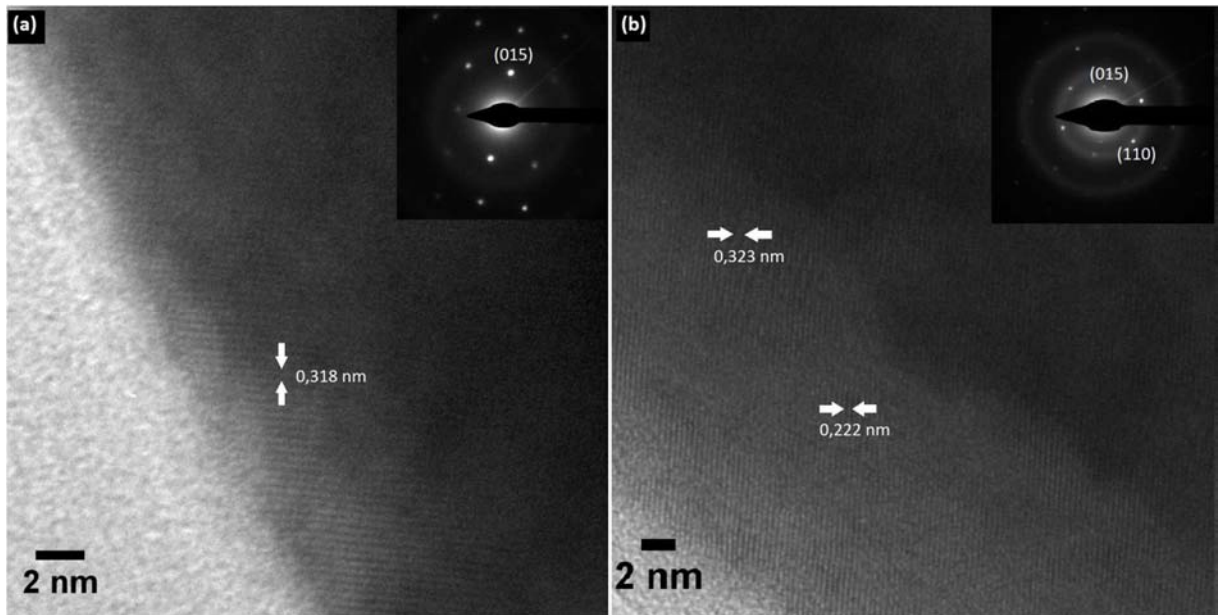


Figura 5.13. Imagens de HR-TEM e suas respectivas difrações de elétrons de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetros da ordem de 100 nm. Os espaçamentos interplanares (a)  $3,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$  e (b)  $3,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$  e  $2,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$  estão representados por setas brancas. As difrações de elétrons mostram os planos (a) (0 1 5) e (b) 0 1 5) e (1 1 0).

Na Fig. 5.14, dois segmentos distintos de um mesmo fio de diâmetro de 30,5 nm são apresentados. Na figura 5.14 (b) o plano (0 1 5) é perpendicular ao eixo do longitudinal do nanofio, enquanto que na imagem 5.14 (a) o plano (1 1 0) tem uma inclinação de 40°, indicando que não há uma orientação preferencial de crescimento. Diferente dos fios de 100 nm, onde dois planos eram identificados ao longo do diâmetro do nanofio (Fig. 5.12), as amostras com diâmetro menor apresentam

tamanho de grão maior do que o diâmetro do fio, o que está de acordo com as análises de TEM feitas no modo de campo escuro.

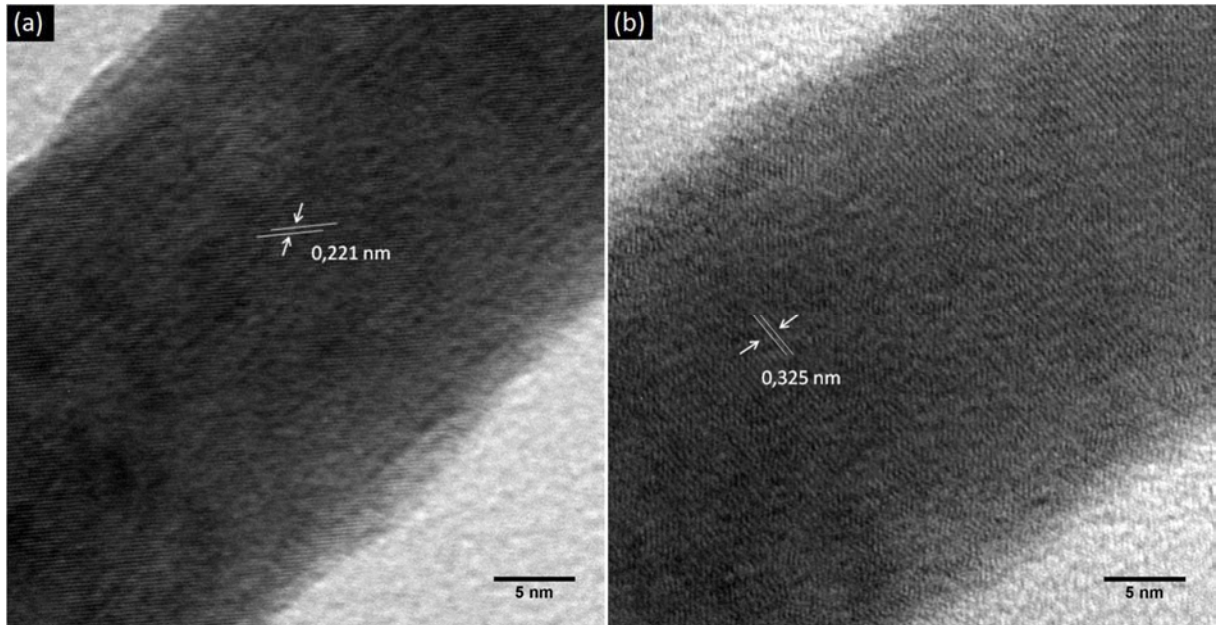


Figura 5.14. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  policristalino com diâmetro de 32,5 nm. As imagens correspondem a dois segmentos distintos de um mesmo nanofio. Os espaçamentos de rede extraídos são (a)  $2,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$  e (b)  $3,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , com inclinações de (a)  $40^\circ$  e (b)  $90^\circ$  em relação ao eixo longitudinal central do nanofio.

A Figura 5.15 mostra imagens de HR-TEM de fios com diâmetros de (a) 31 nm e (b) 33 nm. O segmento monocristalino apresentado na figura 5.15 (a) tem mais de 80 nm de comprimento e se estende por todo o diâmetro do fio. O espaçamento interplanar  $d$  para o plano (1 0 10) foi identificado. O padrão de difração de elétrons na figura 5.15 (b) revela a presença de três planos cristalinos no segmento do fio. Devido aos pequenos espaços interplanares dos planos (1 1 15) e (2 0 5) (1,48 e 1,81  $\text{ \AA}$ , respectivamente) e a sobreposição dos planos, só foi possível identificar o plano (0 1 5) na imagem de alta resolução apresentada na Figura 5.15 (b).

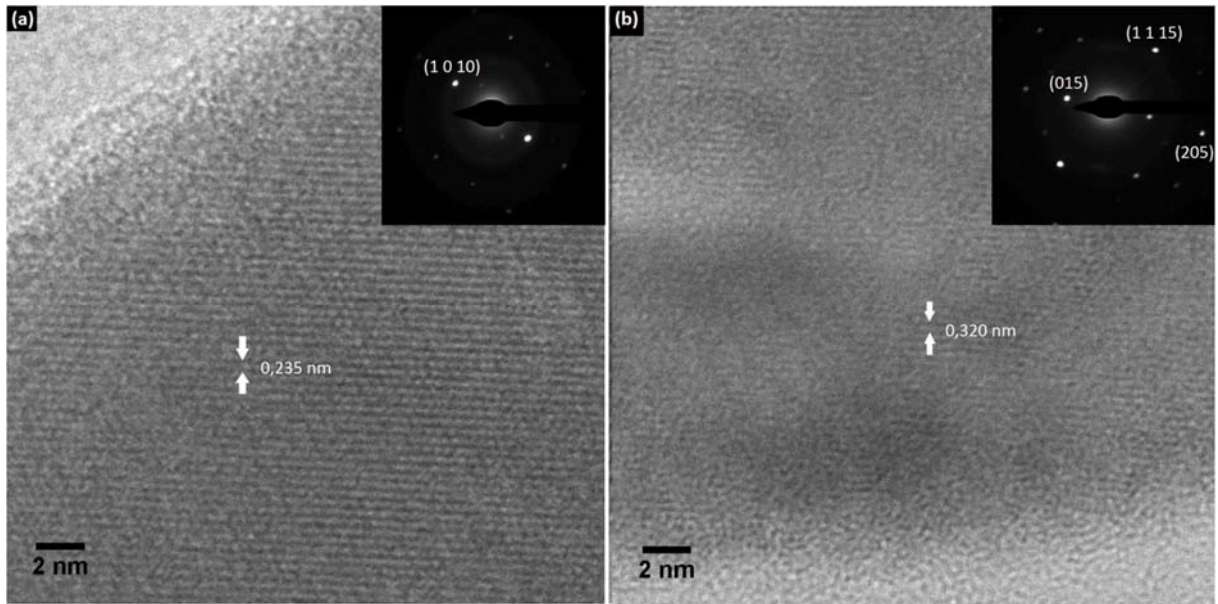


Figura 5.15. Imagens de HR-TEM e suas respectivas difrações de elétrons de nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetros da ordem de 100 nm. Os espaçamentos interplanares (a)  $2,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$  e (b)  $3,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$  estão representados por setas brancas. As difrações de elétrons mostram os planos (a) (0 1 10) e (b) 0 1 5), (2 0 5) e (1 0 10).

Uma visão geral dos espaçamentos interplanares extraídos é dada na tabela 5.3. Os erros experimentais dados são derivados da determinação gráfica das distâncias e da precisão de calibração do sistema TEM. Para comparação, os valores experimentais obtidos por Francombe et al. [25] e do banco de dados do RRUFF<sup>TM</sup> Project [53] foram incluídos. Em todos os casos, os espaçamentos determinados correspondem aos dados conhecidos do material  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na forma massiva.

Tabela 5.3. Espaçamentos interplanares extraídos das análises de HR-TEM e dos padrões de difração, para nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  de diferentes diâmetros, depositados a 0 mV. Para fins de comparação os valores experimentais obtidos por Francombe et al. [25] e do banco de dados do RRUFF<sup>TM</sup> Project [53] foram incluídos

Diâmetro (nm)	Espaços interplanares (Å)			Plano
	HR-TEM	Ref. (25)	Ref. (rruff)	
98	$3.18 \pm 0.04$	3.22	3.2308	(015)
100	$2.20 \pm 0,02$	2.191	2.2030	(110)
100	$3.23 \pm 0,03$	3.22	3.2308	(015)
30,5	$3.26 \pm 0,01$	3.22	3.2308	(015)

30,5	$2.20 \pm 0,01$	2.191	2.2030	(110)
31	$2.36 \pm 0,04$	2.378	2.3757	(1010)
33	$1.81 \pm 0,01$	1.810	1.8201	(205)
33	$3.20 \pm 0,02$	3.22	3.2308	(015)

Em suma, as investigações HR-TEM combinadas com os padrões de difração de elétrons corroboraram as análises de DRX, confirmando que os nanofios são policristalinos. Além disso, todos os fios medidos apresentam forma cilíndrica e contorno de superfície liso, adotando a forma dos nanocanais.

## 6. IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO IÔNICA DOS NANOFIOS

A irradiação iônica vem sendo utilizada há várias décadas como uma técnica para introduzir de forma controlada, modificações nas propriedades físicas dos mais diversos tipos de materiais. O processo é capaz de induzir vários tipos de transformações estruturais no material alvo. Pode-se transformar uma fase cristalina em outra, destruir a ordem cristalina e formar sólidos amorfos, induzir a formação de quase cristais e modificar a estrutura química dos materiais. [55], [56]. Por ser um processo fora do equilíbrio termodinâmico, a implantação iônica permite introduzir concentrações de dopantes além dos limites de solubilidade e é independente do método de crescimento do cristal [57]. A irradiação iônica é uma alternativa única para produzir novos materiais, ligas e compostos metaestáveis, que não são obtidos por reações químicas ou tratamentos térmicos usuais [58].

### 6.1. Dopagem

A dopagem é uma forma de modificar a estrutura de bandas dos materiais e, assim, aprimorar as suas propriedades de transporte. Os métodos tradicionais de dopagem podem ser divididos em três categorias: a dopagem durante o crescimento, dopagem por difusão e implantação de íons. A dopagem de nanomateriais unidimensionais pode ser feita através da introdução de impurezas durante o crescimento, mas esta técnica não permite o controle da concentração de dopantes e a sua reprodutibilidade é difícil de ser alcançada. A dopagem por meio de implantação iônica é uma possível via para modificar as propriedades de transporte de tais materiais e, portanto, adequar seu comportamento termoelétrico [7].

A implantação iônica é amplamente empregada na fabricação de dispositivos semicondutores e para a modificação controlada de propriedades superficiais dos materiais [58]. A implantação iônica é um dos métodos mais

precisos para a dopagem, e, teoricamente, pode ser utilizada para quase todos os elementos [60]. Ela funciona bem para irradiações a altas fluências, permitindo o controle sobre a concentração total de dopantes e perfil de profundidade [50], [51]. Para doses elevadas, as concentrações de impurezas de até  $10^{20}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  (essenciais em muitos dispositivos semicondutores) podem ser rotineiramente alcançadas [60]. Usando este método, podemos adaptar as propriedades dos materiais alvo, incluindo propriedades morfológicas, mecânicas, eletrônicas e ópticas [64].

Para os compostos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a concentração de portadores de carga pode ser ajustada pelo desvio da estequiometria, ou através da dopagem com halogêneos ou metais [2]. Nos compostos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  utilizados como materiais do tipo n, a concentração dos portadores de carga é ajustada através da introdução de uma impureza na rede cristalina. Em materiais de tipo p, a concentração de lacunas pode ser reduzida introduzindo um excesso de átomos de Te na estrutura do material. A tabela 6.1 apresenta grupos de doadores que podem ser considerados para fins de dopagem [9].

Tabela 6.1. Doadores em  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Átomos	Átomos halogêneos	I, Cl, Br
	Átomos metálicos	Cu, Ag, Au, Zn, Cd
Compostos totalmente ou parcialmente dissociados	Haletos metálicos	CuBr, CuBr <sub>2</sub> , AgCl, AgI, Cn, CdBr <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>
	Trihaletos de Sb e Bi	SbI <sub>3</sub> , BiI <sub>3</sub> , SbCl <sub>3</sub> , BiCl <sub>3</sub> , SbBr <sub>3</sub> , BiBr <sub>3</sub>

As ligas à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopadas com Cu são conhecidas por apresentarem um melhor desempenho termoelétrico em comparação com as que têm dopantes mais comuns, como Br e I [65]. Dentre os doadores que podem ser utilizados na dopagem do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  do tipo n, o Cu apresenta um comportamento bastante singular dependendo da sua localização na rede [66]. Quando ele é incorporado na rede como um interstício, localizado entre os átomos de telúrio ligados por interações de van der Waals, ele se comporta como um doador, fornecendo um elétron para a banda de condução [67], por outro lado, o Cu também pode substituir o átomo de Bi, atuando como um aceitador [66]. Embora ambos efeitos da incorporação do Cu tenham sido relatados na literatura [65], [66], [68], [69] a sua origem ainda não é bem compreendida.



Em comparação com os átomos de Au e Ag, o Cu tem raio atômico menor, tendo uma probabilidade maior de ocupar uma posição intersticial e produzir uma distorção abrupta na estrutura da rede [67],[69], o que provoca a redução da condutividade térmica. Deste modo, o Cu pode ser considerado um dos dopantes mais importantes para se conseguir uma ZT elevada em compostos baseados no Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> do tipo n [66].

## 6.2. Interação de íons energéticos com a matéria

### 6.2.1. Processos de perda de energia e perfil de implantação

Ao incidir em um sólido, um feixe de íons desencadeia inúmeros processos físicos de natureza bastante diversa. Pode ocorrer a ejeção de elétrons e átomos da superfície, deslocamentos de átomos no interior do material, emissão de raios-X devido a excitações eletrônicas ou ainda a ionização dos átomos [58]. Os íons energéticos interagem com materiais por colisões com os núcleos e elétrons dos átomos. Nessas colisões, energia e momento são transferidos do íon incidente para as partículas do alvo (núcleo atômico ou elétrons). A transferência gradual de energia dos íons ao alvo resulta num processo de freamento até a completa interrupção de sua trajetória no interior do material, bem como numa mudança na direção inicial de propagação do feixe [70]. A taxa de perda de energia ( $dE/dx$ ) de um íon energético movendo-se através de um sólido é usualmente descrita por dois mecanismos diferentes de perda de energia: (1) colisões nucleares, nas quais a energia é transmitida como movimento de translação para um átomo do alvo como um todo, e (2) colisões eletrônicas, nas quais a partícula móvel excita ou ejeta elétrons atômicos. Assim, a perda de energia total dos íons na amostra pode ser representada por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (6.1)$$

onde os índices representam, respectivamente, a parcela nuclear (n) e eletrônica (e) da taxa total de perda de energia [71].

O poder de freamento nuclear, que é de natureza elástica, está relacionado com colisões atômicas onde predomina a interação coulombiana entre o íon incidente e os átomos do alvo e as interações quânticas devido à interpenetração

das nuvens eletrônicas do sistema íon-alvo. As colisões nucleares podem envolver grandes perdas de energia discretas e deflexão angular significativa da trajetória do íon. Este processo é responsável pela produção de distúrbio de rede e pelo deslocamento de átomos de suas posições originais. No caso mais simples, o átomo deslocado deixa uma vacância e ocupa um sítio intersticial na rede. Este defeito de vacância-interstício é referido como um par Frenkel ou defeito de Frenkel [8]. No processo de freamento eletrônico, que é de natureza inelástica e domina no regime de altas energias dos íons ( $\geq 100$  keV/uma), as interações ocorrem predominantemente com os elétrons do alvo. A perda de energia do íon se dá por processos de excitação eletrônica, ionização, transferência e/ou troca de elétrons com o alvo, etc. As colisões eletrônicas envolvem perdas de energia muito menores por colisão e deflexão desprezível da trajetória iônica.

A importância relativa dos dois mecanismos muda rapidamente com a energia e com o número atômico da partícula: O freamento nuclear predomina para baixas energias e o freamento eletrônico é dominante para altas energias. Esse fenômeno pode ser visto na Figura 6.1, a qual mostra a perda de energia total e de suas componentes eletrônica e nuclear com a energia, para o íon de Au incidindo em Bi, para diferentes energias. As energias de irradiação utilizadas neste trabalho encontram-se na faixa onde o poder de freamento nuclear é dominante.

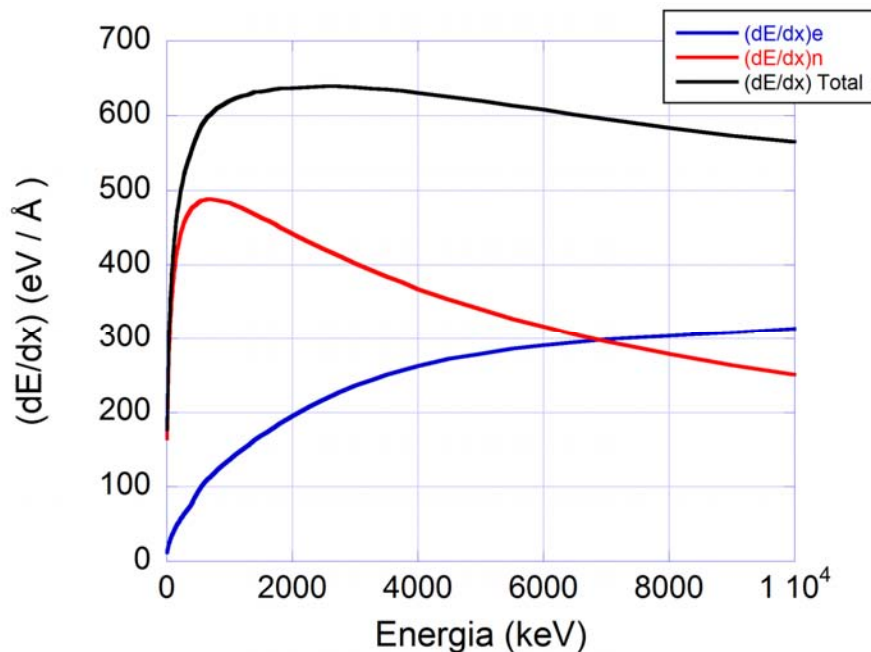


Figura 6.1. Dependência da perda de energia por interações eletrônicas  $(dE/dx)_e$  e nucleares  $(dE/dx)_n$  com a energia de incidência para o íon de Au incidindo em um alvo de Bi.

As interações entre um íon energético e os núcleos do alvo podem ser descritas por colisões entre partículas pontuais maciças. Em vista dessa perda de energia ser um processo estatístico, diferentes trajetórias serão percorridas pelos projéteis, sendo que alguns serão freados antes de um dado alcance médio projetado ( $R_p$ ) no alvo, enquanto outros penetrarão mais profundamente. Desta forma, o perfil de concentração em função da profundidade dos íons implantados,  $C(x)$ , é tipicamente gaussiano, podendo ser caracterizado por um alcance médio projetado e um desvio padrão médio ( $\Delta R_p$ ), conforme a equação [70]:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp \left[ - \left( \frac{x-R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

onde  $\Phi$  é a fluência ou dose de íons implantados por unidade de área.

Se no processo de colisão nuclear a transferência de energia para o átomo da rede for inferior ao limiar de deslocamento, o átomo atingido sofre vibrações de grandes amplitudes, sem deixar a sua posição. A energia vibracional do átomo atingido é rapidamente transferida aos vizinhos mais próximos e aparece como uma fonte localizada de calor. Se no processo o íon mover o átomo de seu local de origem, os átomos deslocados podem, por sua vez, deslocar outros átomos do material, criando assim uma cascata de colisões atômicas. Durante o período de tempo em que transcorre essa cascata de colisões, um grande número de átomos são dinamicamente postos em movimento (Figura 6.3). No final da cascata de colisões a energia cinética dos átomos é termalizada e uma distribuição de vacâncias, átomos intersticiais e outros tipos de perturbação estrutural são gerados em torno da trilha iônica pelo material [70]. Posteriormente, pode ocorrer a recombinação dos interstícios com as vacâncias [72], isto é, o material espontaneamente rearranja a estrutura atômica para baixar a energia de superfície, [73]. Dependendo da temperatura do material e íon utilizado, a maioria dos danos de implantação já é removido instantaneamente por este efeito [74]. Se não ocorre a recombinação dos defeitos, à medida que o número de íons incidentes no cristal aumenta, as regiões individuais de desordem começam a sobrepor-se. Em algum momento, uma camada altamente danificada é formada.

O freamento eletrônico, por sua vez, pode gerar uma série de elétrons secundários, formando também uma cascata de interações eletrônicas (Figura 6.2). Esses processos geram quebra de ligações químicas e para altos  $dE/dx$  podem causar um aquecimento local transiente muito elevado (*Thermal Spike*), o qual também gera movimento atômico e defeitos na rede.

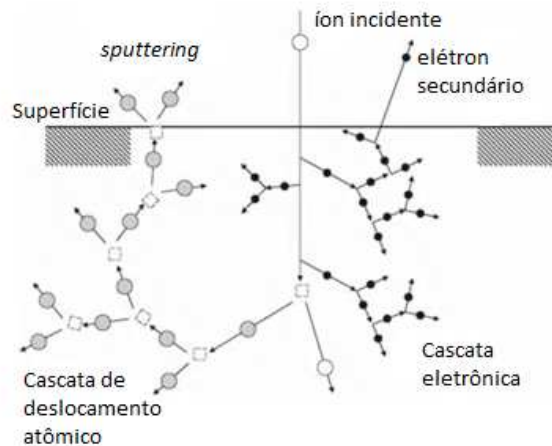


Figura 6.2. Ilustração esquemática de deslocamento atômico e cascata de colisão de elétrons provocada por um íon incidente.

No geral, os tipos e concentrações de defeitos gerados dependem da espécie iônica, energia e fluência do feixe e do material do alvo. Enquanto a baixas fluências os íons apenas introduzem alguns defeitos pontuais; em altas densidades de energia, a estrutura do material irradiado pode ser fortemente afetada. A amorfização completa pode ocorrer em conjunto com mudanças químicas irreversíveis e quantidades significativas de material podem ser removidas por *sputtering* [75].

### 6.2.2. Sputtering

O processo de *sputtering* é a erosão de uma amostra por bombardeamento de partículas energéticas. O processo depende da estrutura e composição do material alvo, dos parâmetros do feixe de íons incidentes e da geometria experimental [8]. O *sputtering* pode ocorrer tanto no regime nuclear quanto no eletrônico. Cada íon de bombardeio transfere energia em colisões aos átomos do alvo, que recuam com energia suficiente para gerar outros espalhamentos (Fig. 6.3).

Os átomos retroespalhados colidem com outros átomos do alvo, criando retroespalhamentos secundários e assim por diante, gerando uma cascata de colisões [76]. O processo de *sputtering* nuclear envolve uma série complexa de colisões envolvendo transferências de energia entre muitos átomos no sólido. Se os átomos retroespalhados nessas condições atingem a superfície com uma energia suficientemente grande para superar a energia de ligação, os átomos são ejetados [8].

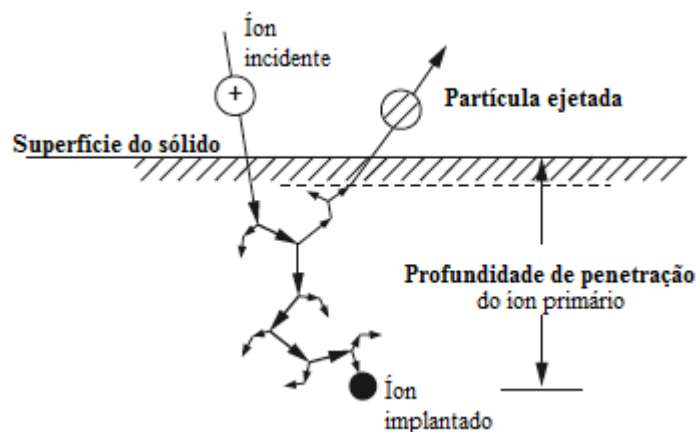


Figura 6.3. Esquema da interação íon/sólido e processo de *sputtering*. Adaptado de [8].

Sigmund resumiu sua teoria dos processos descritos acima em 1981 [77]. Os principais resultados teóricos mostram que o processo de *sputtering* depende do  $dE/dx$  e é inversamente proporcional a energia de ligação superficial, usualmente considerada como sendo a energia de sublimação.

### 6.3. Implantação e irradiação iônica de nanofios

Devido ao pequeno tamanho das nanoestruturas, partículas energéticas podem atravessar completamente os materiais nanoestruturados com uma pequena fração de energia depositada. Isso difere da implantação no material *bulk*, em que a camada que está sujeita a danos do feixe normalmente constitui apenas uma pequena fração do material [8]. Até o momento, a implantação iônica de nanofios não foi investigada de forma significativa e a exploração desta tecnologia de dopagem para nanoestruturas bottom-up ainda é muito limitada.

Quando o íon penetra um alvo extremamente fino, as distâncias entre colisões com íons e elétrons tornam-se significativas [78], [79], pois podem ser comparáveis com a espessura dos materiais nanométricos. Contrariamente aos sistemas *bulk*, onde toda a energia é eventualmente absorvida, o confinamento do sistema em uma ou mais dimensões afeta a dissipação de energia gerada pelos íons [63]. O tamanho finito das nanoestruturas pode afetar a estrutura eletrônica e, portanto, os mecanismos de conversão de excitações eletrônicas para a energia cinética dos átomos [70].

À medida que os tamanhos são reduzidos para dimensões nanométricas, o número de átomos de dopagem em cada parte do dispositivo diminui. Se considerarmos um ponto quântico (um volume de cerca de  $1000 \text{ nm}^3$ ), as concentrações típicas de dopantes em semicondutores de  $10^{18} \text{ íons/cm}^3$ , corresponde apenas a um único átomo dopante no sistema [80]. Dado o pequeno diâmetro dos fios, é crucial escolher a energia de implantação correta para cada íon, para garantir que o intervalo de freamento para os dopantes caia dentro do volume dos nanofios [60]. Energias típicas para dopagem por feixe de íons em nanofios são de algumas centenas de keV ou menos. Energias mais elevadas são raramente usadas, exceto para a dopagem axial ao longo dos nanofios. Nesse regime de energia, os íons perdem a maior parte de sua energia pela interação com os núcleos do alvo.

Como mencionado anteriormente, dependendo da energia transmitida durante a colisão, o átomo do alvo pode ser deslocado do seu local na rede [72], [81] e posteriormente, ocorrer a recombinação [72]. Dhara et al. observou que a ocorrência da recombinação é superior em nanofios quando comparada com filmes do mesmo material [82]. Nanofios e filmes de GaN foram bombardeados com íons de  $\text{Ag}^+$  de 50 keV usando um sistema FIB. Para as mesmas fluências, os autores observaram um menor número de defeitos pontuais no nanofio em relação aos filmes de GaN. Os autores concluíram que, provavelmente, o confinamento geométrico do nanofio (e com isso um aumento da curvatura da superfície) aumenta a difusividade de defeitos pontuais, conduzindo a um aumento da recombinação interstício/vacância. Em um segundo trabalho, Dhara et al analisou nanofios semicondutores de GaN, crescidos pelo método CVD, em substratos de Si, utilizando partículas de Au como catalisadores, a  $900^\circ \text{ C}$  [19]. Os nanofios foram irradiados posteriormente com íons de Ga de 50 keV. A fotoluminescência dos fios

implantados apresentou um desvio para o azul, em comparação com os fios não implantados, o que foi atribuído ao acúmulo de vacâncias de N [19].

A literatura sobre irradiação de nanofios de telureto de bismuto se mostrou bastante escassa, de forma que não foram encontrados trabalhos específicos sobre esses materiais. Apesar disso foram encontrados trabalhos que discutem as alterações causadas pela irradiação em nanofios de Bi [54] e no composto  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.9}$  irradiação [83]. Os efeitos da irradiação de prótons nas propriedades termoelétricas dos nanofios de Bi monocristalinos foram investigados utilizando um dispositivo especialmente fabricado para realizar medidas em um nanofio individual [54]. Os nanofios foram irradiados em energias diferentes e a variação da condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck foi medida. Todos os nanofios exibiram uma diminuição da condutividade elétrica com aumento da energia do próton. Os autores atribuem este fenômeno ao dano induzido pela irradiação na estrutura cristalina. Também se constatou que ZT era determinado predominantemente pela condutividade térmica a energias menores que 17,6 MeV. Para o caso dos nanofios de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.9}$  [83] as propriedades termoelétricas das amostras foram estudadas após a irradiação com feixes de Ga. As amostras irradiadas apresentaram uma redução considerável nas condutividades elétricas e térmicas. Os autores atribuíram essa alteração à criação de defeitos e à formação de uma fase amorfa devido à irradiação

A distribuição de perda de energia em materiais nanométricos pode ser distinta de uma distribuição Gaussiana [70]. Além disso, um número menor de íons é implantado no nanofio [63]. Isto ocorre devido à geometria cilíndrica do nanofio e, portanto, a probabilidade significativa dos íons deixarem o nanofio pela lateral. Para energias mais baixas (dezenas de keV) o alcance dos íons é menor do que o diâmetro do nanofio, de forma que o perfil de implantação é similar ao caso do material massivo. No entanto, para energias mais altas (centenas de keV), quando o alcance dos íons se torna comparável ao diâmetro do nanofio, a fração de íons deixando o nanofio aumenta para cerca de 50% [84].

#### **6.4. Simulações dos perfis de implantação**

Um dos programas mais conhecidos e utilizados para a simulação de processos de interação de íons com a matéria é o *software* SRIM (*Stopping and*

*Range of Ions in Matter*) [85], o qual é um conjunto de programas que calculam diversas características do transporte de íons na matéria, incluindo o TRIM (*TRansport of Ions in Matter*). O TRIM é um programa de computador baseado no método de Monte Carlo que calcula as interações de íons energéticos com alvos amorfos. O programa utiliza várias aproximações físicas para obter uma alta eficiência nos computadores, mantendo uma boa precisão. As duas aproximações mais importantes são (a) usar uma fórmula analítica para determinar as colisões átomo-átomo e (b) usar o conceito de um caminho livre entre colisões, de modo que apenas colisões significativas são avaliadas. Os alvos irradiados no código do TRIM podem ser compostos de um certo número de camadas e assumi-se que tenham uma extensão lateral infinita (filmes finos).

Para uma primeira aproximação, o *software* SRIM-2013 foi utilizado para simular a irradiação do bismuto e do telureto de bismuto com feixes de Au e Cu, com diferentes energias (Figura 6.4 e 6.5).

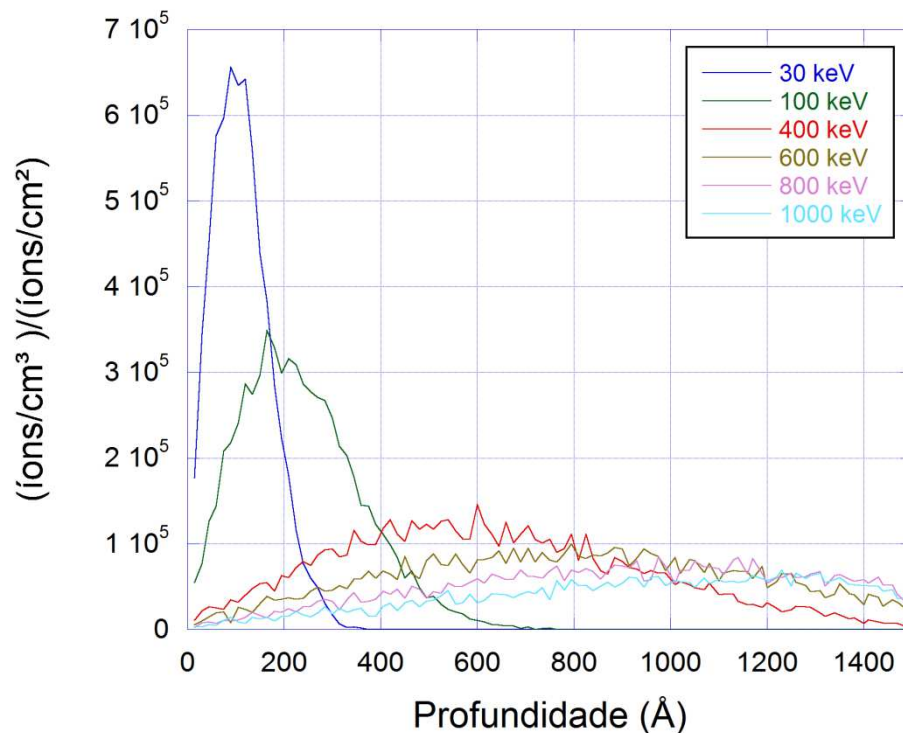


Figura 6.4. Gráfico do alcance dos íons de ouro no Bi para diferentes energias obtidas pelo *software* TRIM



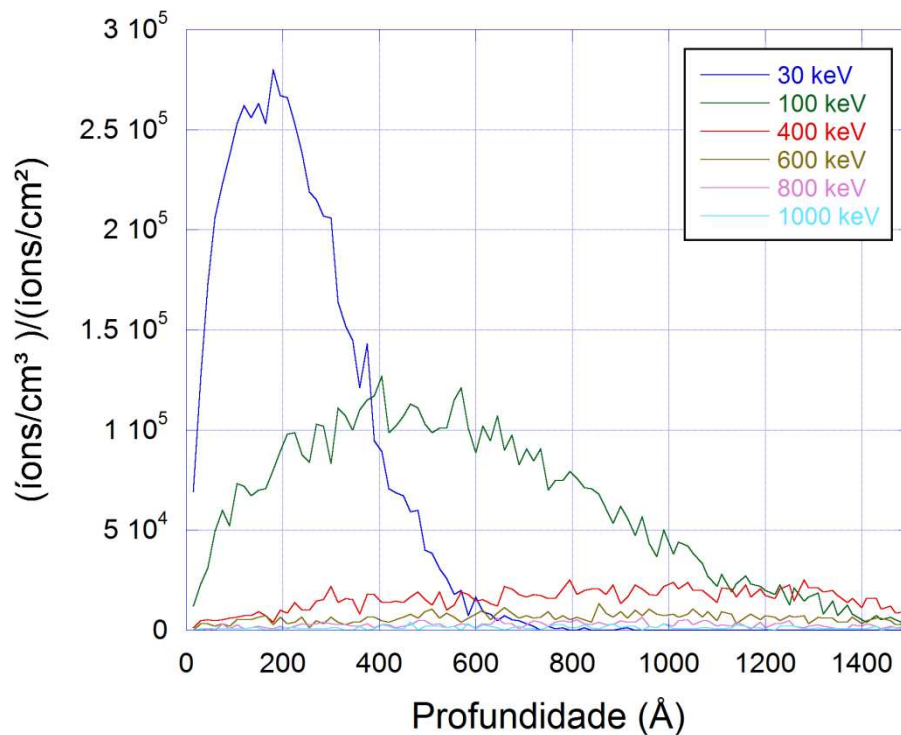


Figura 6.5. Gráfico do alcance dos íons de cobre no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para diferentes energias obtidas pelo *software* TRIM.

As energias para a implantação foram escolhidas de tal forma que a maioria dos íons fossem implantados na região central e que o perfil de implantação fosse o mais próximo possível de uma distribuição gaussiana no interior do fio. As condições que melhor atendem esses requisitos são energias de 30 e 100 keV para a implantação de cobre em nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetros próximos a 30 e 100 nm, respectivamente; e 400 keV para a implantação de Au em nanofios de Bi com diâmetro próximos a 130 nm. A fim de fazer uma comparação entre os processos de implantação e irradiação iônica, também foram realizadas irradiações com feixe de Au de 1 MeV nos nanofios de Bi.

O programa TRIM também permite obtermos dados sobre os danos introduzidos na rede pela incidência dos íons de Cu e Au. A Figura 6.6 exibe o número de vacâncias, recombinações (entre átomos retroespalhados e vacâncias) e deslocamentos gerados pelo processo de irradiação para diferentes configurações experimentais.

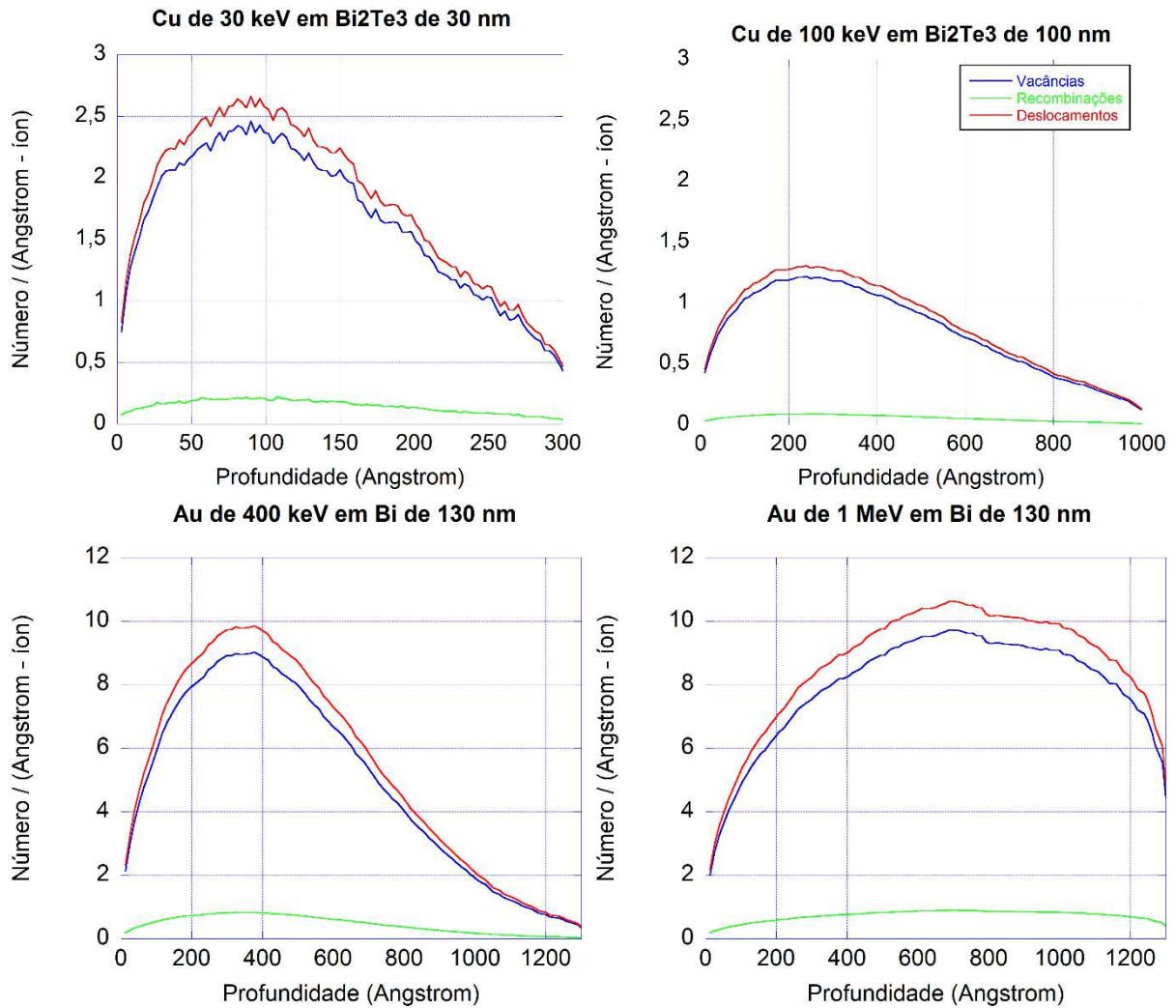


Figura 6.6. Danos induzidos pelo processo de irradiação para diferentes configurações experimentais.

O número de vacâncias, recombinações e deslocamentos estão representados pelas curvas azul, verde e vermelha, respectivamente. O número total de deslocamentos é obtido pela soma das outras duas curvas.

A quantidade de danos gerada pelos íons de Au é maior em comparação com o feixe de Cu. Isso pode ser associado a grande diferença dos valores do poder de freamento nuclear ( $S_n$ ) entre os feixes de Cu e Au. Para os íons de Cu o número de vacâncias e deslocamentos é consideravelmente maior para as irradiações com 30 keV. No caso do feixe de Au com energia de 400 keV, os íons geram uma grande quantidade de deslocamentos na primeira metade do nanofio, região em que a maior parte da energia do íon é depositada. No caso da energia de 1 MeV o alcance dos íons é maior, gerando um número substancial de deslocamentos ao longo de todo o diâmetro do fio.

Durante a irradiação dos nanofios as distâncias entre colisões com íons e elétrons e o tamanho da cascata de colisões tornam-se significativas [78], [79], pois podem ser comparáveis com a dimensão radial da estrutura. Além disso, o volume de interação do íon incidente com o material muda conforme a posição em que ele entra no fio, o que influencia diretamente o perfil de implantação (Figura 6.7).

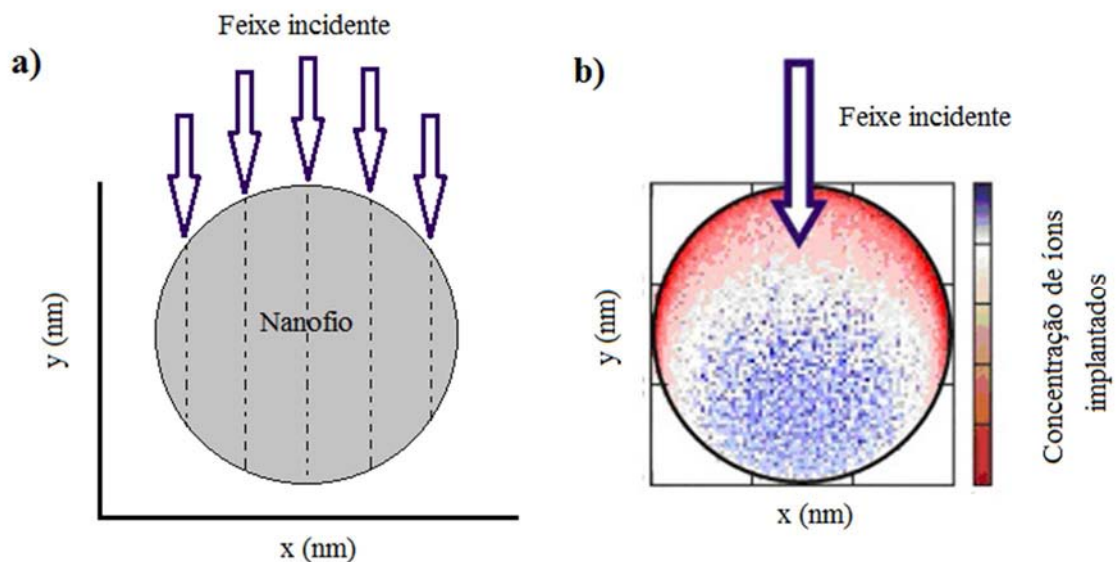


Figura 6.7. Visão da seção transversal do nanofio, considerando uma geometria cilíndrica homogênea. a) Esquema ilustrativo da incidência de íons em um nanofio. As linhas pontilhadas indicam a distância que o íon deveria percorrer para atravessar o nanofio. Devido à geometria cilíndrica o caminho percorrido na região central é maior quando comparado com as bordas. b) Perfil de implantação teórico no interior do nanofio levando em consideração as suas limitações laterais.

Adaptado de [84].

Devido as configurações de irradiação utilizadas pelo TRIM os efeitos causados pela geometria ou limitações laterais do alvo não podem ser simuladas com precisão. Por isso um segundo simulador denominado *Iradina* (*Ion range and damage in nanostructures*) foi utilizado [86]. *Iradina* é um programa de computador para a simulação da irradiação iônica de nanoestruturas. Ele simula o transporte de íons energéticos através da matéria sólida usando a aproximação de colisões binárias e aplicando um algoritmo de transporte de Monte Carlo. O alvo é definido por uma grade retangular tridimensional, permitindo geometrias de alvo quase arbitrárias [87]. O *Iradina* foi originalmente desenvolvido para calcular a distribuição de íons implantados em nanofios semicondutores. É um software livre de código aberto e pode ser usado em diferentes plataformas. É possível estabelecer os

pontos de entrada do feixe de íons no sólido de 3 formas: (1) posições de entrada aleatórias, (2) feixe incidente centrado, (3) posições específicas. Para as simulações deste trabalho foi utilizada a opção aleatória (1). O programa também permite realizar o cálculo do número de partículas ejetadas (*sputtering yield*) a partir de simulações MC. No entanto, o Iradina nunca muda a geometria do nanofio, não considerando as alterações morfológicas e estruturais geradas pela ejeção de material durante o processo de irradiação.

Para a simulação não é necessário representar o nanofio completo. Apenas um disco fino do fio é usado e as condições de contorno periódicas são aplicadas ao longo do eixo do nanofio (direção z) (Figura 6.8). Assim, a simulação implica simetria translacional ao longo do eixo dos nanofios e, portanto, comprimento infinito. Esta é uma boa aproximação, pois o comprimento de um nanofio real é tipicamente 100 vezes maior do que seu diâmetro.

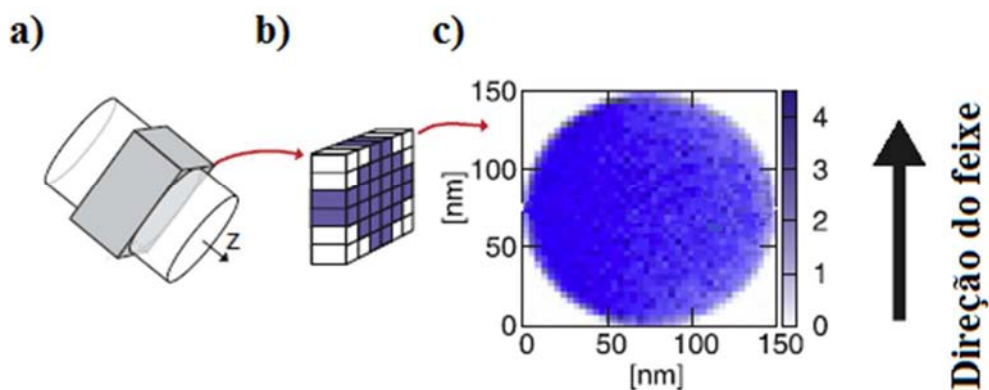


Figura 6.8. (a) Ilustração esquemática da simulação da implantação iônica em nanofios. Somente a caixa cinza indicada na figura é simulada e as condições de contorno periódicas são aplicadas ao longo do eixo do nanofio. (b) O volume de simulação é dividido em células. (c) Distribuição dos íons implantados no nanofio (em unidades arbitrárias). Adaptado de [84].

As irradiações de nanofios de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de 30 e 100 nm com Cu de 30 e 100 keV e de Bi de 130 nm de diâmetro com Au de 400 keV e 1 MeV foram simuladas com base na configuração descrita acima. Os perfis de implantação bidimensionais resultantes são mostrados nas Figuras 6.9 à 6.12.

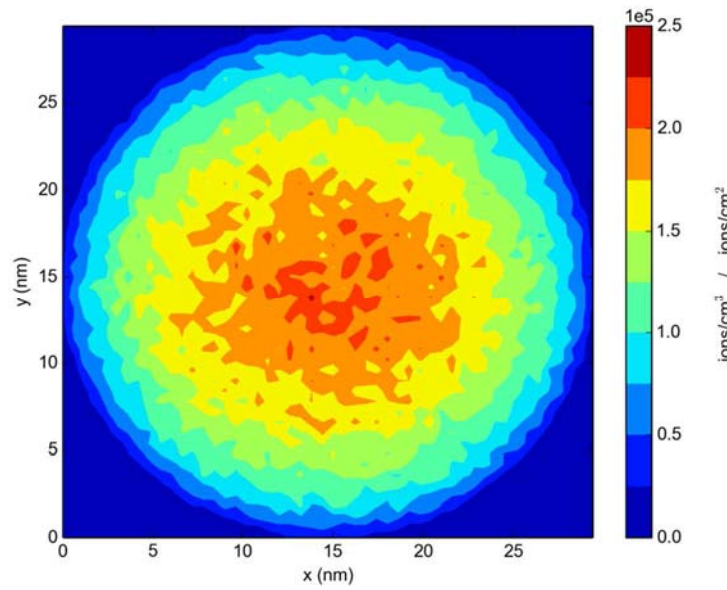


Figura 6.9. Distribuição dos íons de Cu de 30 keV implantados em um nanofio de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 30 nm de diâmetro

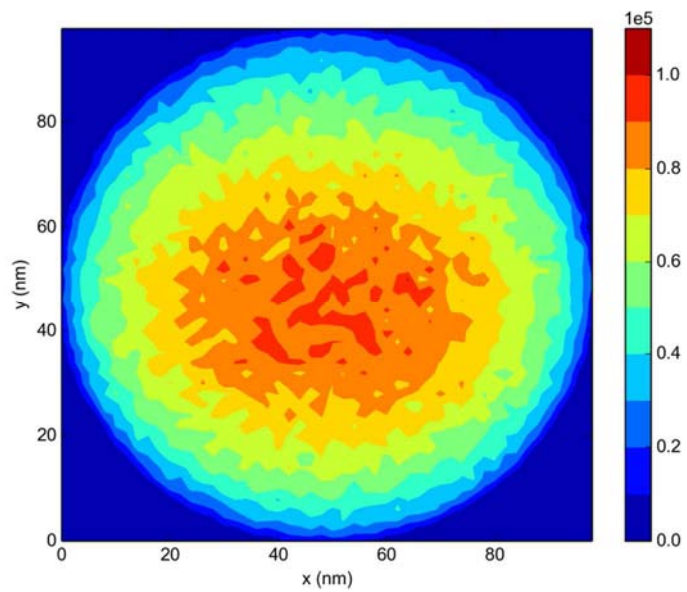


Figura 6.10. Distribuição dos íons de Cu de 100 keV implantados em um nanofio de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 100 nm de diâmetro

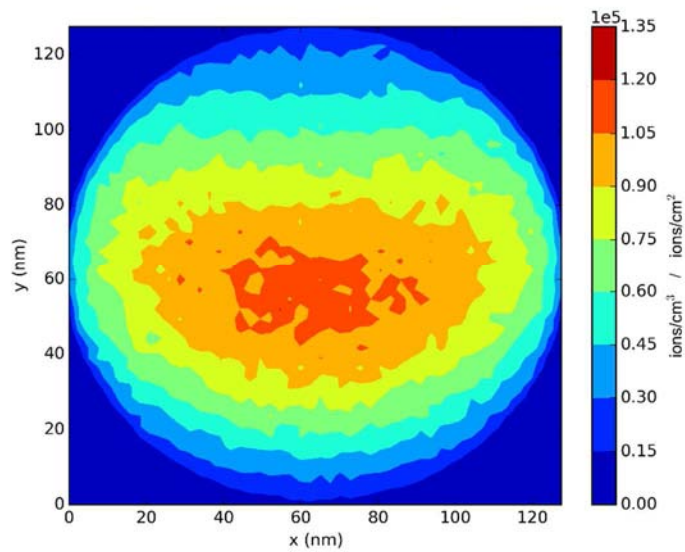


Figura 6.11. Distribuição dos íons de Au de 400 keV em um nanofio de Bi com 130 nm de diâmetro.

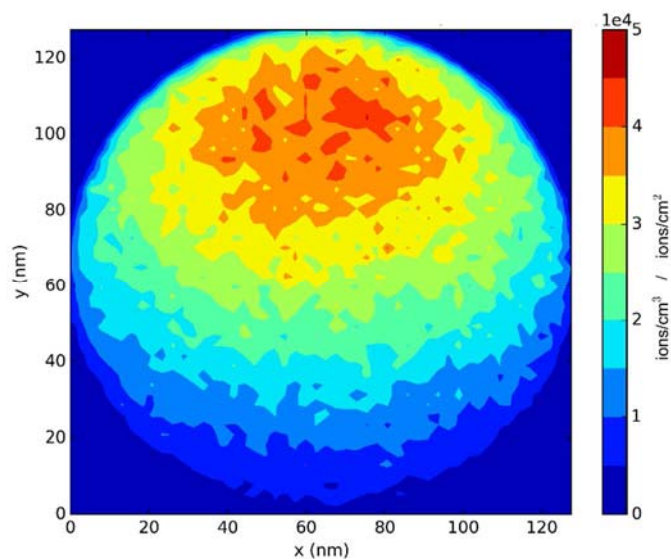


Figura 6.12. Distribuição dos íons de Au de 1 MeV em um nanofio de Bi com 130 nm de diâmetro.

De acordo com as simulações o perfil de implantação para as energias escolhidas está próximo a uma distribuição gaussiana e a maioria dos íons está implantada na região central do nanofio, exceto para a energia de 1 MeV. A concentração de íons implantados representada pela escala de cores à direita é dada na unidade de  $(\text{íons/cm}^3) / (\text{íons/cm}^2)$ , da mesma forma que nas simulações dadas pelo TRIM. De forma que se multiplicarmos este valor pela fluência de irradiação o número de íons implantados por unidade de volume é obtido. As fluências utilizadas neste trabalho foram  $10^{12}$  e  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> para os feixes de cobre

e  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> para os feixes de ouro, o que resulta em implantações de aproximadamente  $10^{17}$ ,  $10^{19}$  e  $10^{20}$  íons/cm<sup>3</sup> ( $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-1}$  íons/nm<sup>3</sup>) nas regiões de maior concentração de dopantes.

### 6.5. Parâmetros da irradiação das amostras

A irradiação das amostras foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), mediante utilização do acelerador Tandetron de 3 MV e do acelerador de 500 kV. Durante as implantações, as amostras foram mantidas em vácuo (aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  torr) e bombardeadas com feixe incidente perpendicular ao eixo longitudinal dos fios. O feixe de íons varre a superfície da amostra de forma homogênea em todo o plano de interesse.

As grades em que os nanofios foram depositados tem 3,05 mm de diâmetro e aproximadamente 15  $\mu$ m de altura. Para realizar as irradiações as amostras foram colocadas em um porta-amostra do tipo sanduíche, constituído por uma base com depressões circulares, onde a amostra é posicionada, e uma máscara com furos circulares de diâmetro de 2 mm, que permite a passagem do feixe (Figura 6.13). A depressão da base é rasa o suficiente para evitar que a amostra se mova. As duas partes são unidas por um sistema de porcas e parafusos.

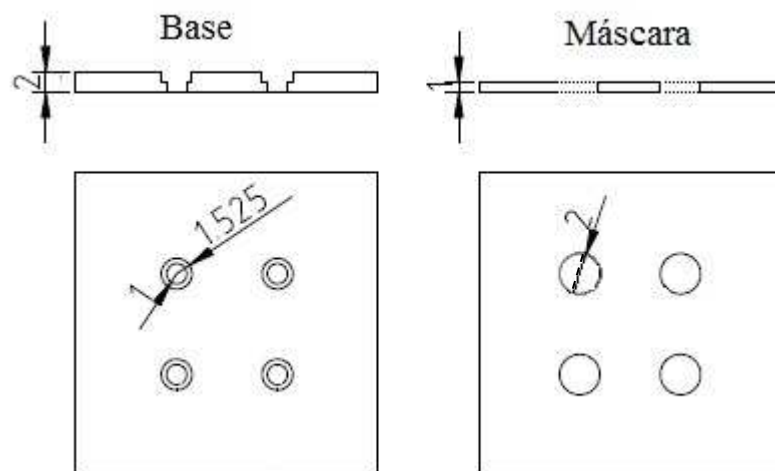


Figura 6.13. Esquema ilustrativo do porta amostra utilizado para a irradiação dos nanofios depositados sobre as grades de TEM. As unidades das medidas no desenho estão em mm.

Os processos de implantação ocorreram acelerador de 500 kV, onde os nanofios foram expostos à irradiação com feixes de Cu e Au com energias que variaram de 30keV a 400 keV e fluências de  $10^{12}$  à  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. As irradiações com Au de 1 MeV ocorreram acelerador Tandetron de 3 MV com fluência constante de  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. A tabela 6.2 apresenta os parâmetros utilizados para a implantação das amostras e as características de cada feixe. O poder de freamento eletrônico e nuclear, bem como o alcance dos íons utilizados e a porcentagem de íons transmitidos (que atravessaram o alvo) obtidos pelo software SRIM 2013 [85] também são apresentados.

Tabela 6.2. Parâmetros utilizados na irradiação iônica dos nanofios de Bi e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> depositados a 0 mV. Também são apresentados os valores do poder de feamento eletrônico (S<sub>e</sub>) e nuclear (S<sub>n</sub>), do alcance médio e porcentagem de íons transmitidos estimados para as respectivas configurações de irradiação. Dados obtidos pelo software SRIM 2013 [85].

Alvo		Características do feixe						
Material	Diâmetro (nm)	Íon	Energia (keV)	S <sub>e</sub> (eV/Å)	S <sub>n</sub> (eV/Å)	Alcance médio (nm)	Íons Transmitidos (%)	Fluência (íons/cm <sup>2</sup> )
Bi	130	Au	400	77.516	476.27	60,1	3,2	$10^{15}$
Bi	130	Au	1000	136.22	483.13	80,6	53,8	$10^{15}$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	100	Cu	100	10.623	93.570	47,8	12,5	$10^{12}$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	100	Cu	100	10.623	93.570	47,8	12,5	$10^{14}$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	Cu	30	5.8167	81.222	15,0	27,1	$10^{12}$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	Cu	30	5.8167	81.222	15,0	27,1	$10^{14}$

Para o regime de energias que foi utilizado neste trabalho as interações nucleares são predominantes. Como comentado previamente na seção 6.3, para a irradiação dos nanofios de bismuto com energia de 1 MeV, onde o alcance dos íons se torna comparável ao diâmetro do nanofio, a fração de íons deixando o nanofio aumenta para cerca de 50% [84].

## 6.6. Efeitos da implantação com feixes de Cu em nanofios de Bi<sub>2+x</sub>Te<sub>3-y</sub>

Nessa seção discutiremos os efeitos da de implantação iônica, com feixes de Cu com energias de 30 e 100 keV e fluências de  $10^{12}$  e  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, na morfologia e estrutura cristalina de nanofios de Bi<sub>2+x</sub>Te<sub>3-y</sub> com diâmetros que variam de 30 a 100 nm. Imagens de campo claro de TEM dos fios com diâmetros médios de



100 nm irradiados com feixe de Cu de 100 keV com fluências de  $10^{12}$  e  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> são mostrados na Figura 6.14. Não foram observadas alterações na morfologia das amostras, de forma que o formato cilíndrico e o contorno de superfície liso foram mantidos. As imagens de HR-TEM (Figura 6.15 e 6.16), contudo indicam o surgimento de regiões amorfas após a implantação (setas brancas). O surgimento de halos no padrão de difração de elétrons também indica o aumento da desordem na rede cristalina.

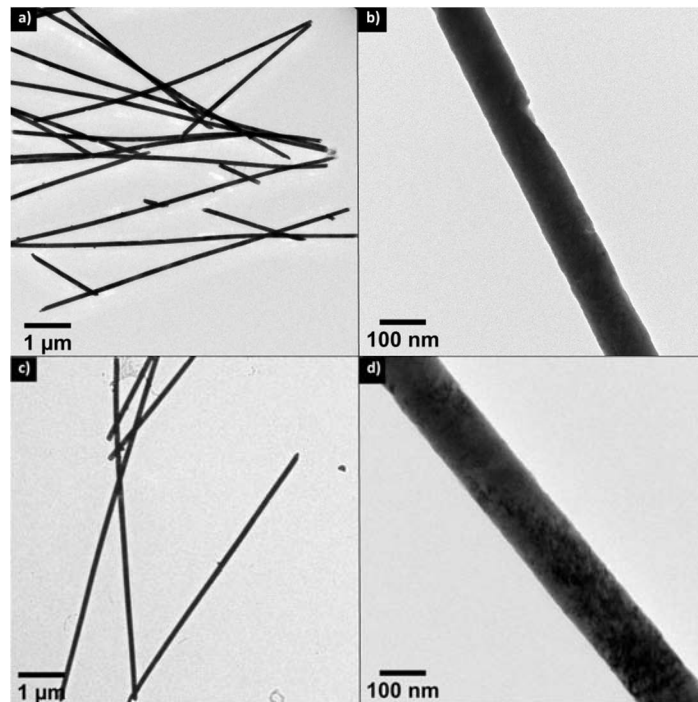


Figura 6.14. Nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de aproximadamente 100 nm implantados com Cu de 100 keV com fluências de a) e b)  $10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup> e c) e d)  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

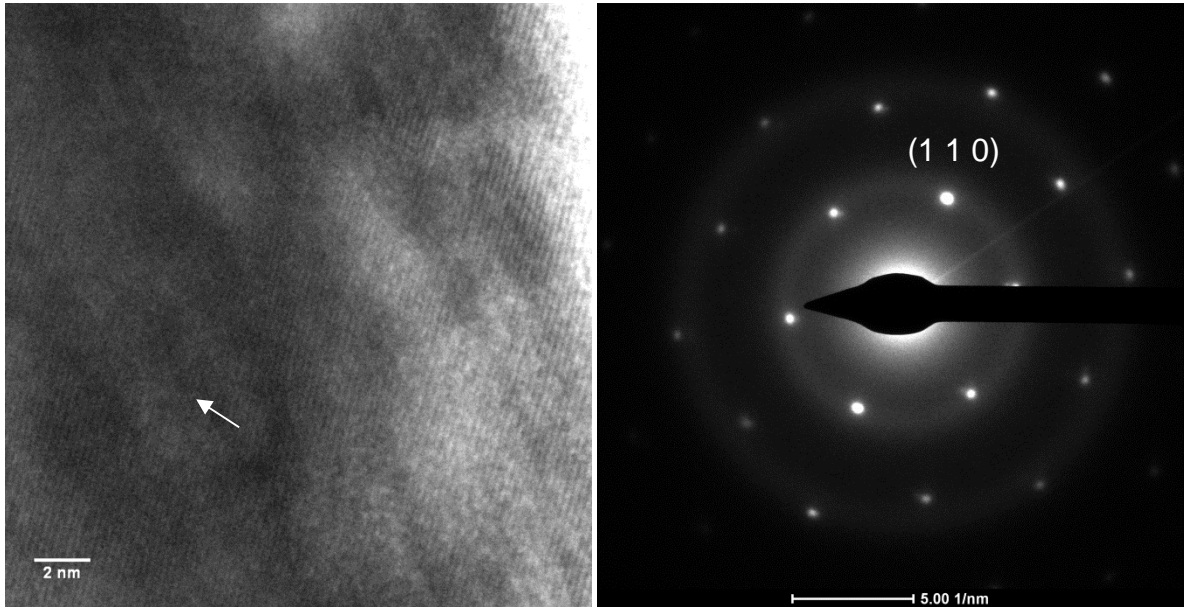


Figura 6.15. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 94 nm irradiado com Cu de 100 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>-</sup>. A região amorfa está indicada pela seta branca. A distância interplanar medida foi de  $2.19 \pm 0,04$  Å, correspondente ao plano (1 1 0) representado no padrão de difração.

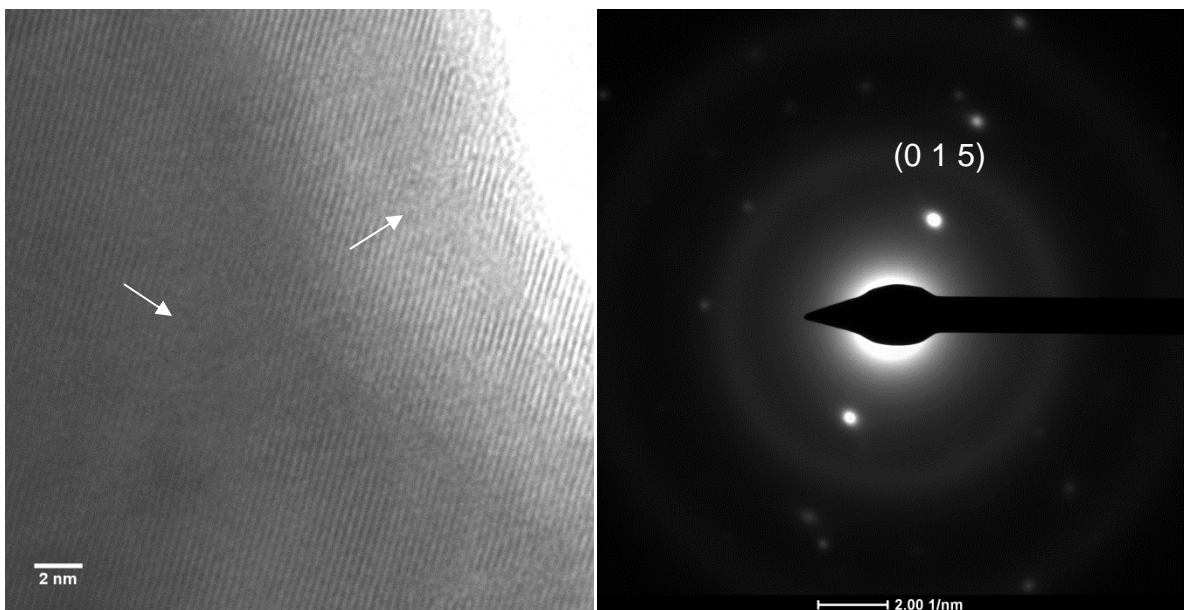


Figura 6.16. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 103 nm, irradiado com íons de Cu de 100 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. As regiões amorfa estão indicadas pelas setas brancas. A distância interplanar medida foi de  $3,21 \pm 0,02$  Å, correspondente ao plano (0 1 5) representado no padrão de difração.

Liu et al. [88] efetuou a dopagem de nanocompósitos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  do tipo n com átomos de Cu, durante o processo de fabricação. Os nanocompósitos foram

obtidos a partir dos pós de Bi, Te, Se e Cu, produzidos através de processos térmicos. Os autores observaram que os compostos de  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  possuem uma fase de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pura e não se observa qualquer orientação preferencial, indicando a aleatoriedade dos grãos. Para os compostos de  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  o limite da solubilidade de Cu em  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  está próximo de  $x = 0,08$  (~1,6%) [89], o que indica o limiar da precipitação do Cu. Conforme discutido anteriormente, a incidência de um feixe de Cu de 30 keV incidindo em  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , a fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, resulta na implantação de  $10^{-2}$  íons/nm<sup>3</sup>. Pela densidade do composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (7,7 g/cm<sup>3</sup>) podemos estimar que a quantidade de átomos de Cu inseridos na estrutura é muito menor do que o limite de solubilidade (menor que 0,2%). Dessa forma, os padrões de difração obtidos neste trabalho indicam uma estrutura de rede típica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e nenhuma fase secundária relacionada ao Cu pôde ser observada.

Os nanofios com diâmetros de 30 nm irradiados com Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup> também não apresentaram alterações morfológicas, como podemos ver na Figura 6.17. As análises de TEM de campo escuro revelaram que as amostras apresentam segmentos cristalinos com tamanhos menores (~40 nm) (Figura 6.17 (direita)). Isto indica uma redução no tamanho de grão em comparação com os nanofios não irradiados. Apesar disso o nanofio ainda apresenta uma estrutura altamente cristalina (Figura 6.18).

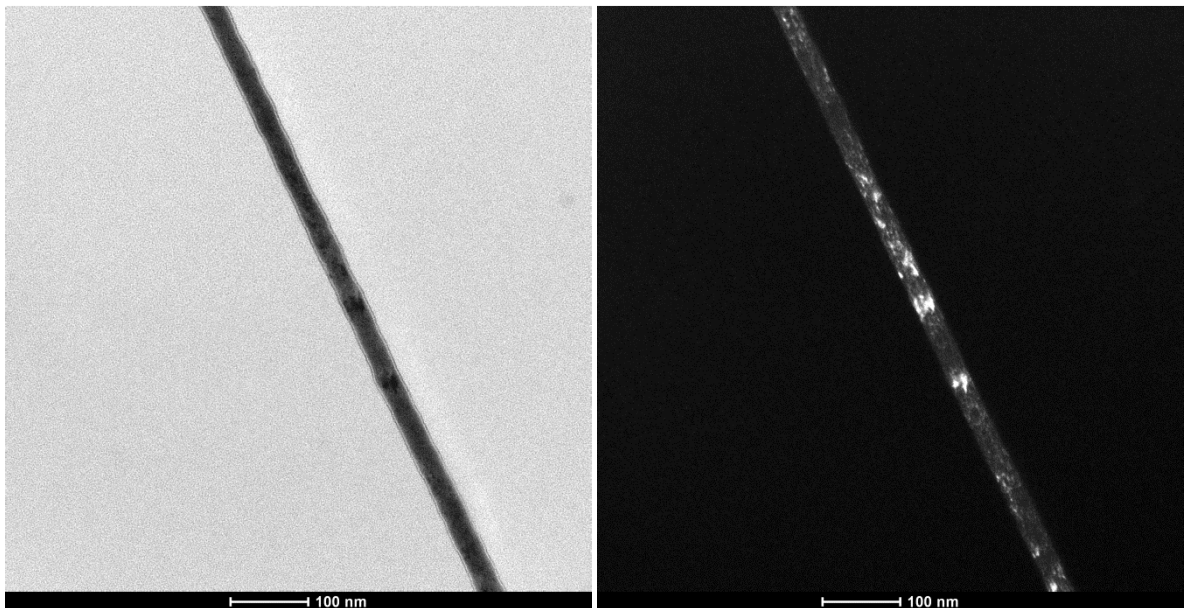


Figura 6.17. Imagens de TEM de a) campo claro e b) campo escuro de nanofios com diâmetro de 30 nm implantados com Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>.

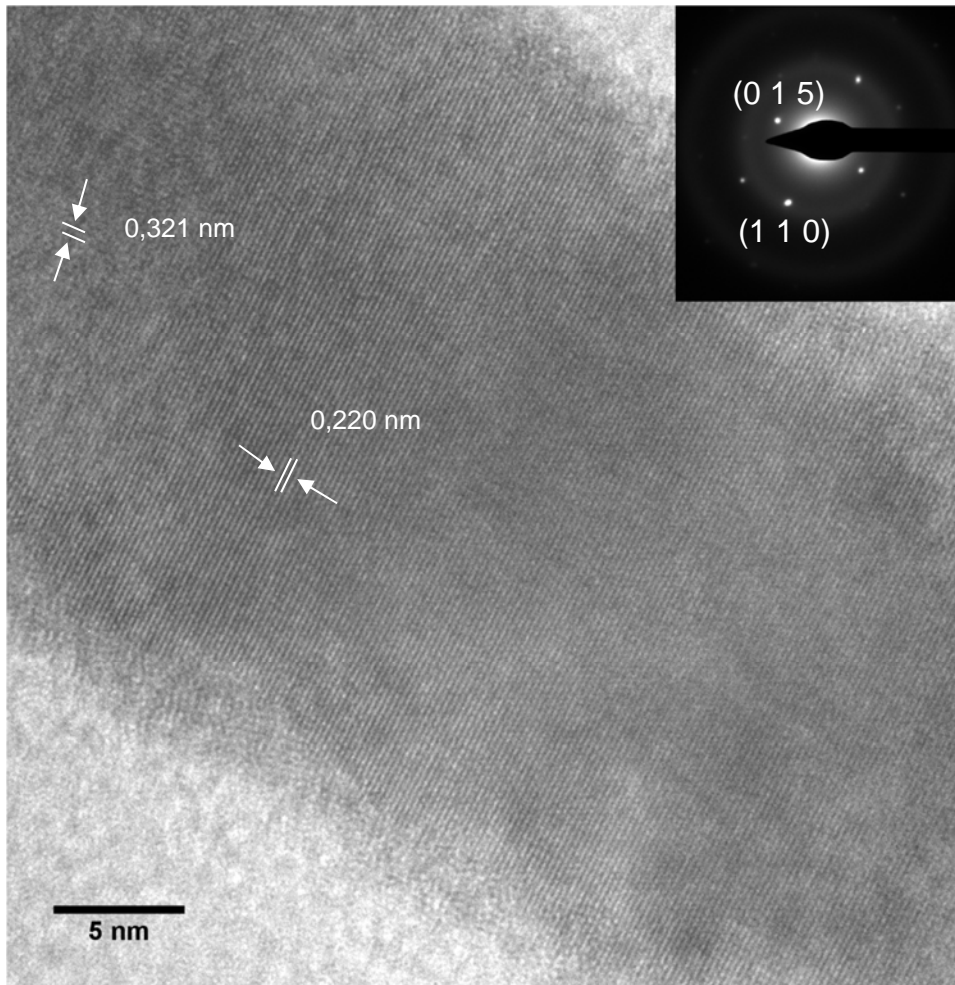


Figura 6.18. Imagem de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 32 nm, irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>. As distancias interplanares correspondem aos planos (0 1 5) ( $3.21 \pm 0,03$  Å) e (1 1 0) ( $2.20 \pm 0,01$  Å) representados no padrão de difração.

Assim como nos nanofios com diâmetros maiores, as amostras irradiadas com diâmetro próximo a 30 nm apresentaram espaçamentos interplanares e padrões de difrações correspondentes a estrutura do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Figura 6.19).

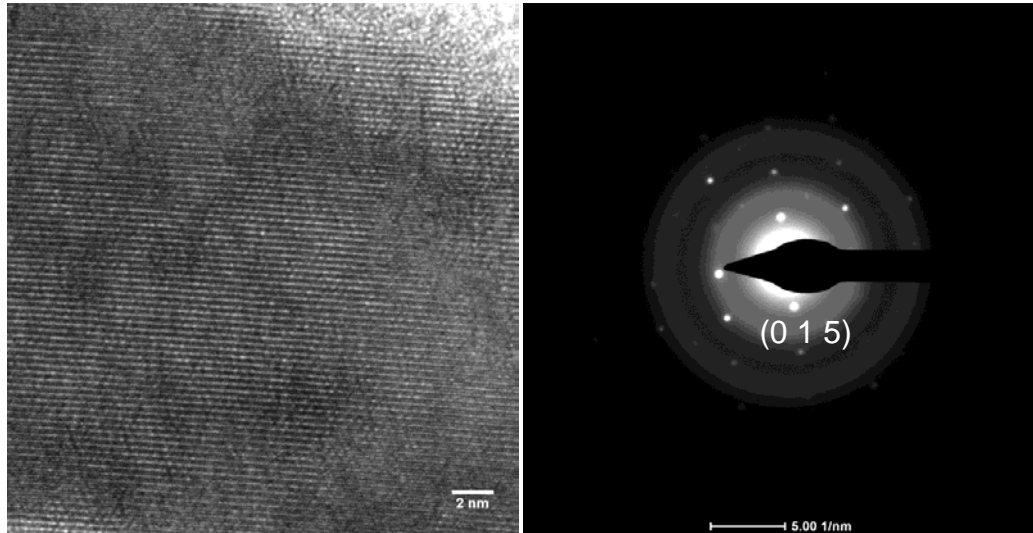


Figura 6.19. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 28 nm, irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>. A imagem à esquerda apresenta uma distância interplanar de  $3.23 \pm 0,03$  Å. A imagem à esquerda mostra a difração de elétrons correspondente, exemplificando o plano (0 1 5).

A Figura 6.20 mostra imagens de campo claro de nanofios irradiados com Cu de 30 keV a uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Nesse caso o nanofio exibe uma drástica mudança morfológica, adquirindo uma rugosidade superficial pronunciada, o que não foi observado para os nanofios com aproximadamente 100 nm de diâmetro irradiados com a mesma fluência. As amostras irradiadas sob essas condições exibem uma grande variação de espessura ao longo do fio, apresentando valores de diâmetro mínimos de 7 nm e máximos de 26 nm. Como discutido no capítulo anterior, o feixe de Cu de 30 keV gera um número maior de deslocamentos atômicos, resultando no aumento da mobilidade atômica. Esse pode ser um dos fatores que influenciam a evolução da rugosidade superficial dos nanofios.

O movimento atômico induzido pela passagem do íon pode resultar na ejeção de moléculas da superfície do material e/ou transporte de massa para a superfície. O processo de *sputtering esperado* é pequeno para estas condições de irradiação, 3,52 e 6,47 átomos/íon para os átomos de Bi e Te, respectivamente. (Dados obtidos pelo SRIM 2013). Dessa forma, a formação de protuberâncias e vales na superfície do fio pode ser atribuída aos deslocamentos atômicos induzidos pelos íons incidentes. Uma possível explicação para esse fenômeno é a existência de zonas preferenciais de aglomeração dos átomos durante sua movimentação dentro do material e conseqüentemente a formação de vales e elevações no contorno do fio.

Apesar da drástica mudança morfológica, o nanofio ainda apresenta um alto grau de cristalinidade, de forma que os planos cristalinos acompanham a rugosidade do contorno do nanofio. Também são observadas regiões amorfas em meio aos planos cristalinos, como pode ser visto na Figura 6.21.

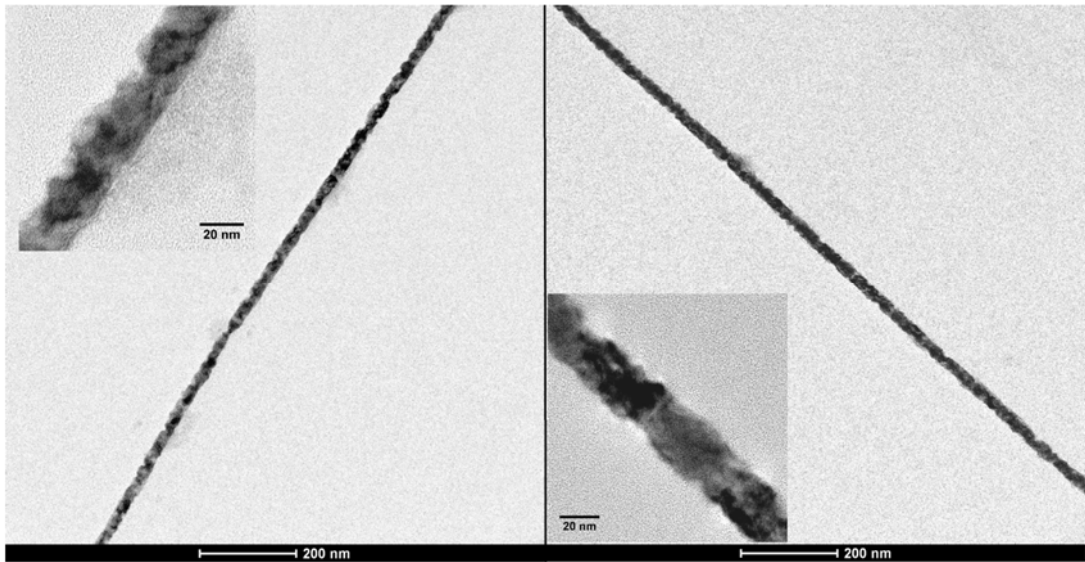


Figura 6.20. Imagens de TEM de campo claro de nanofios implantados com Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

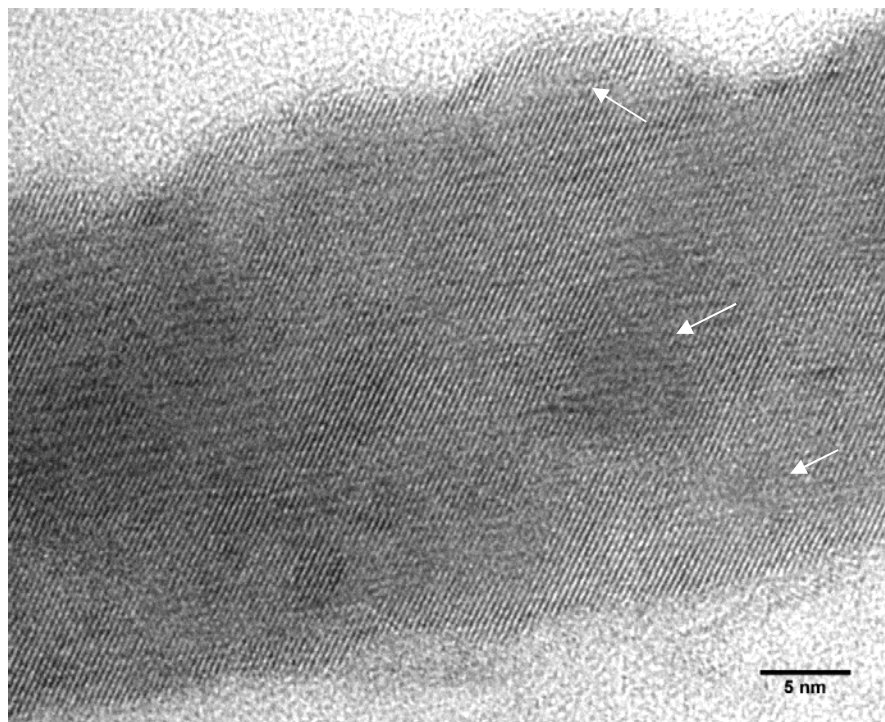


Figura 6.21. Imagens de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Os planos cristalográficos identificados são correspondentes ao plano (0 1 5) ( $3.20 \pm 0,04$  Å). As setas brancas indicam as regiões de desordem.

As condutividades térmicas de nanofios individuais monocristalinos de Bi [54] foram medidas antes e depois da irradiação com prótons de 17.2 MeV e fluência de  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>. Para este regime de energia as interações eletrônicas se tornam mais significativas do que as nucleares. Neste caso, também não foram observadas alterações na superfície dos nanofios. As análises de TEM de um nanofio individual, tal como crescido, revela uma estrutura monocristalina. Por outro lado, o nanofio de Bi irradiado por prótons apresenta uma destruição da rede cristalinidade, representada por vários defeitos, tais como contornos de grãos, defeitos pontuais e regiões amorfas locais, que provavelmente foram geradas pelo impacto dos prótons de alta energia. A condutividade térmica diminuiu substancialmente e a estrutura cristalina foi significativamente destruída após a exposição ao feixe, indicando que o transporte térmico através de um nanofio de Bi é suprimido devido à destruição da rede cristalina induzida pela irradiação. Os nanofios implantados com Cu também apresentaram regiões amorfas e um aumento na desordem da estrutura cristalina. É possível que a introdução de defeitos na rede resulte no espalhamento preferencial de fótons, alterando as propriedades de transporte dos nanofios. Se a condutividade elétrica não for prejudicada é possível aprimorar as características termoelétricas do material.

Os padrões de difração não apresentaram a presença de Cu ordenado na estrutura cristalina. Da mesma forma que nas outras amostras os espaçamentos interplanares determinados correspondem aos dados conhecidos do material Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> na forma massiva. A Figura 6.22 apresenta um padrão de difração do plano (1 1 0) e a imagem de HR-TEM correspondente.

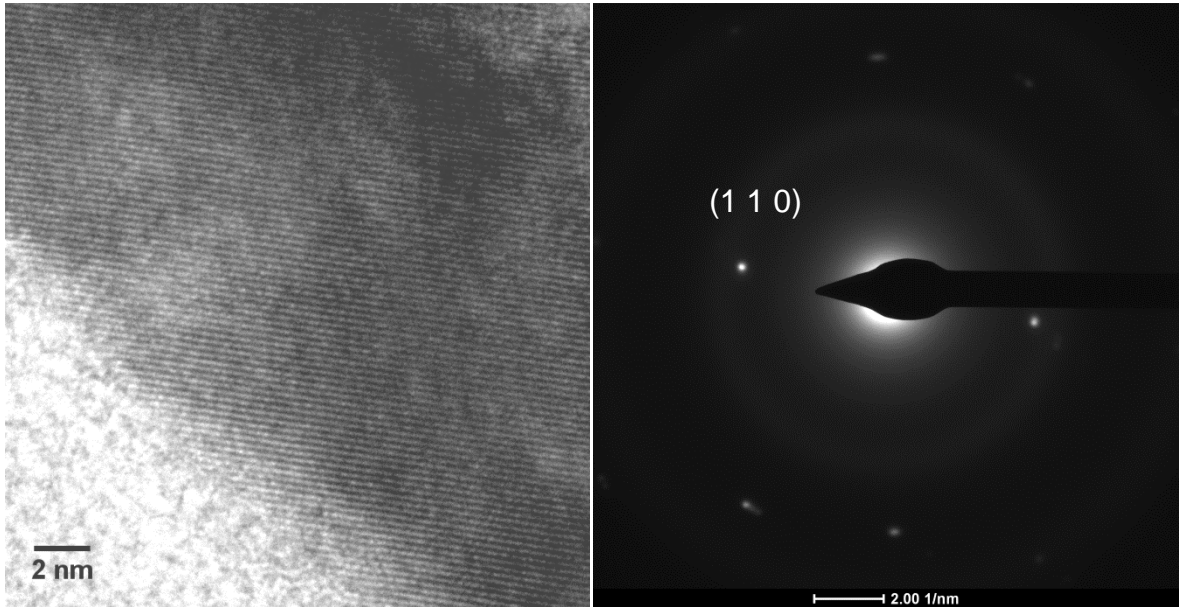


Figura 6.22. Imagem de HR-TEM de um nanofio de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 28 nm, irradiado com íons de Cu de 30 keV com uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. A imagem à esquerda apresenta uma distância interplanar de  $2,17 \pm 0,03$  Å. A imagem à direita mostra a difração de elétrons correspondente, exemplificando o plano (1 1 0).

### 6.7. Efeitos da irradiação com feixes de Au em nanofios de Bi

Na Figura 6.23 são mostradas imagens de TEM de campo claro de nanofios de bismuto irradiados com Au de 400 keV e 1 MeV, com fluência de  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Após a irradiação as amostras adquiriram uma superfície altamente corroída, levando à formação de protuberâncias e vales na superfície dos nanofios. Ainda que o aumento da rugosidade tenha ocorrido para os nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  de 30 nm implantados com Cu de 30 keV com fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, este fenômeno é mais intenso para as irradiações com feixes de Au.



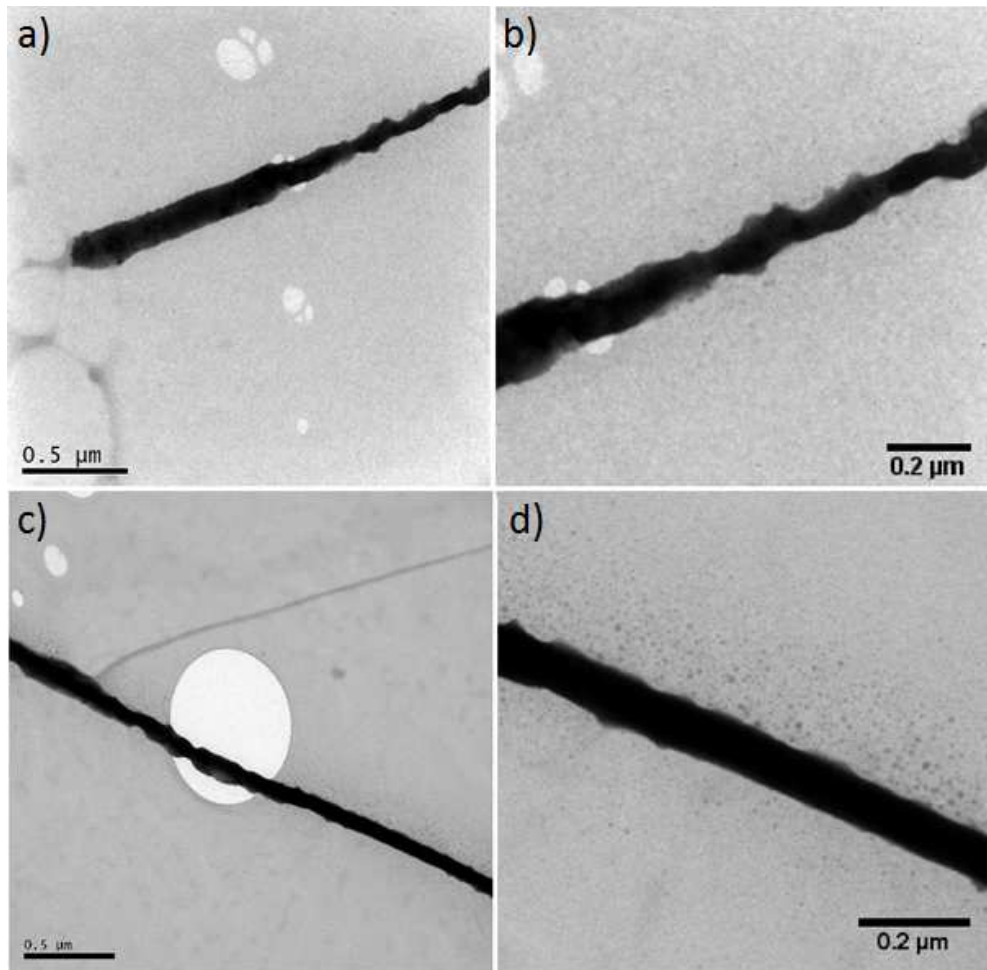


Figura 6.23. Imagens de TEM de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au com energias de a) e b) 400 keV e c) e d) 1 MeV.

Ambas as irradiações com Au de 400 keV e 1 MeV podem provocar a ruptura do fio (Figura 6.24). Contudo para o feixe de 1 MeV observou-se adicionalmente a perfuração no material (Figura 6.25). É interessante notar que as regiões dos nanofios localizadas sobre os buracos do filme (*holey carbon*) sofrem um processo de erosão muito maior do que as regiões sobre o filme de carbono. É provável que nanofios autossustentáveis sofram uma degradação maior quando expostos aos feixes iônicos do que aqueles que estiverem sustentados por um substrato.

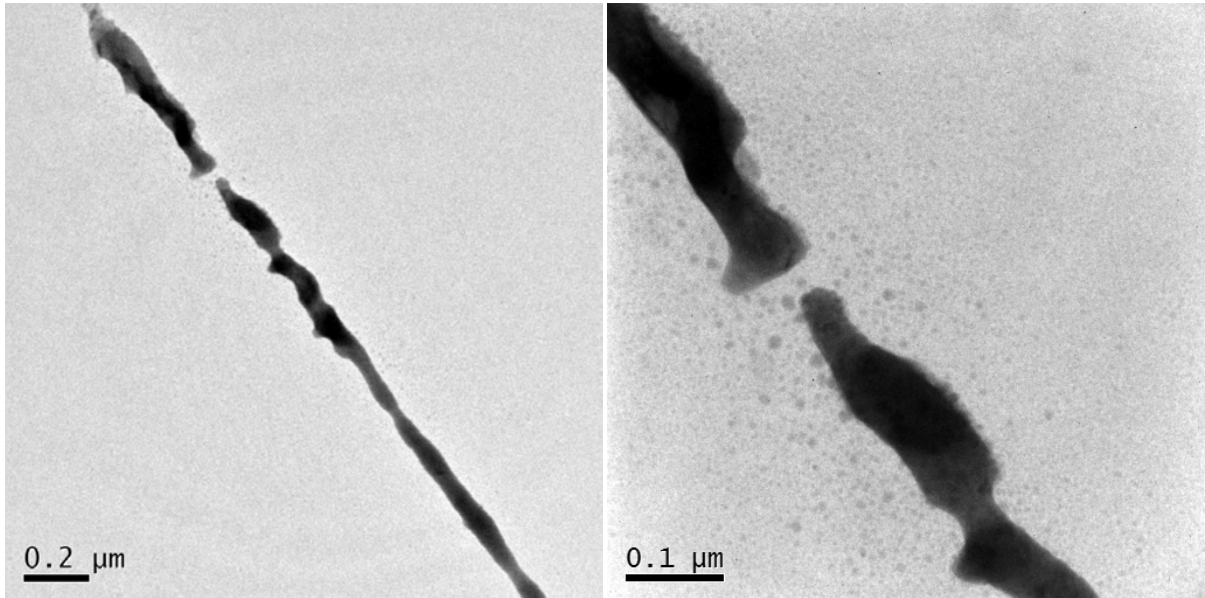


Figura 6.24. Imagens de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au de 400 keV.

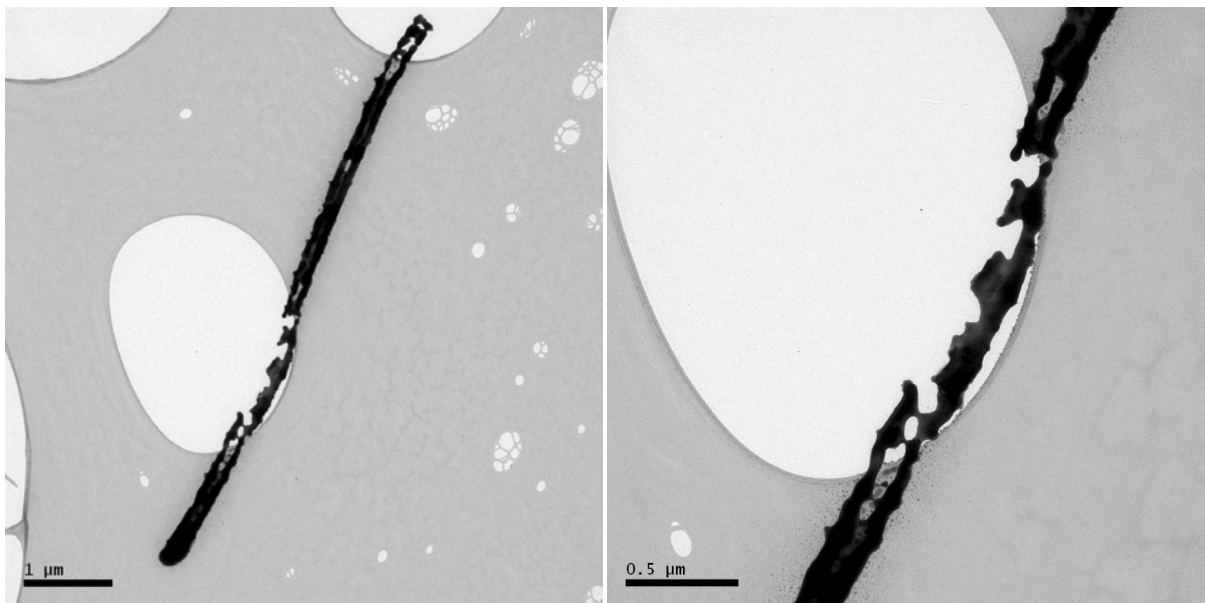


Figura 6.25. Imagens de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au de 1 MeV.

O poder de freamento do Au em bismuto para as energias de 400 keV e 1 MeV são bastante similares, sendo 5,53 keV/nm ( $S_e = 0,77$  keV/nm +  $S_n = 4,76$  keV/nm) para o feixe de 400 keV e 6,19 keV/nm ( $S_e = 1,36$  keV/nm +  $S_n = 4,83$  keV/nm) para o feixe de 1 MeV. Supondo que, para as condições de irradiação utilizadas neste trabalho, o número de íons incidentes em  $1 \text{ nm}^2$  é igual à 10 (lembrando que a fluência utilizada durante a irradiação foi de  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> ou 10 íons/nm<sup>2</sup>), é possível estimar o volume de material afetado pelo feixe de íons e a dimensão das cascatas de colisão geradas, através das simulações do programa

TRIM (Figura 6.26). A área de  $1 \text{ nm}^2$  foi escolhida a fim de ser a condição mais próxima a da simulação, onde os íons incidem sempre no mesmo ponto.

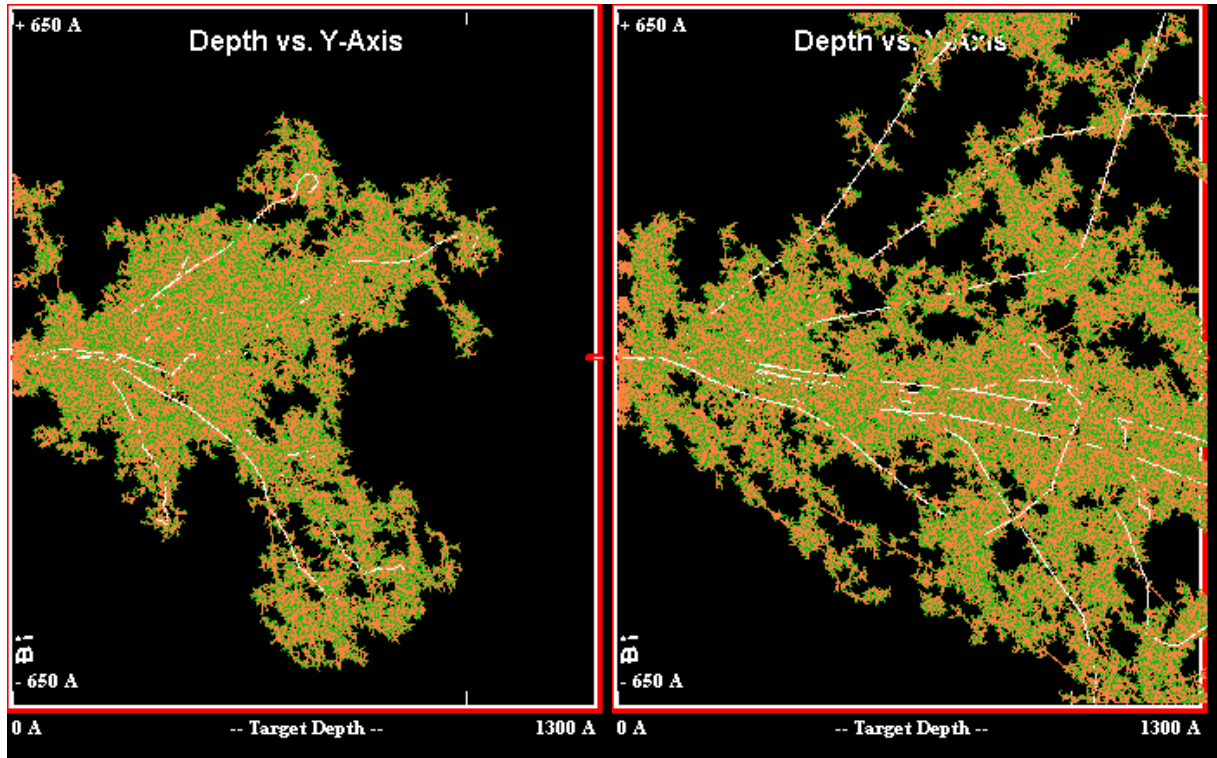


Figura 6.26. Cascata de colisões para 10 íons de Au com energias de 400 keV (esquerda) e 1 MeV (direita) incidindo em uma camada de Bi com espessura igual à 130 nm. A imagem obtida representa a sobreposição das cascatas geradas pelos íons incidentes.

Na Figura 6.26 os pontos brancos indicam as vacâncias criadas pela interação do íon incidente com um átomo do alvo. Os átomos de Bi retroespalhados dão origem as cascatas de colisão, indicada pelos aglomerados de pontos verdes e marrons, onde cada ponto indica uma vacância gerada pela interação entre os íons de Bi do próprio material. Como a simulação está representada em dois eixos, algumas deflexões podem não ser aparentes. Podemos afirmar de forma qualitativa que a cascata de interações é maior para os íons de 1 MeV, de forma que uma quantidade maior de material é afetada pelo processo de irradiação. Além disso, os íons de 400 keV param dentro do material, depositando a maior parte de sua energia ao redor da região central do fio. Já os íons de 1 MeV atravessam o nanofio, sendo que em torno de 50% do feixe é transmitido. Os valores obtidos pelo programa TRIM indicam que a energia média com que os íons deixam o nanofio é de 400 keV, ou seja, há uma deposição de energia de 600 keV ao longo de sua trajetória dentro do

material. Considerando que a outra metade do feixe depositou toda sua energia dentro do fio, podemos estimar uma média da energia total depositada em 800 keV, ao longo de todo o diâmetro do fio. Por essa aproximação percebemos que o  $dE/dx$  é bastante similar para os dois feixes iônicos, supondo que os íons com energia de 400 keV percorrem pouco mais da metade do diâmetro do fio. Dessa forma, as diferenças entre os feixes de 1 MeV e de 400 keV são o volume de material do alvo que interage com o feixe, o tamanho da cascata de colisões e o alcance dos íons.

Outro fator que devemos considerar é o processo de *sputtering*. Quando a amostra é atingida pelos íons, os átomos de bismuto ganham mobilidade podendo ser ejetados do nanofio. Observa-se claramente nas imagens de TEM o aparecimento de material redepositado ao redor do nanofio, sobre o filme de carbono. Quando comparamos as Figuras 6.23 b) e d) é evidente que a quantidade de material depositado ao redor do nanofio é maior para as amostras irradiadas com 1MeV. Apesar disso, os valores de *sputtering yield* obtidos pelo TRIM para os dois feixes são muito próximos (18 e 17 átomos/íon para as energias de 400 keV e 1 MeV, respectivamente). Porém neste caso também é preciso levar em consideração o alcance dos íons de Au no bismuto.

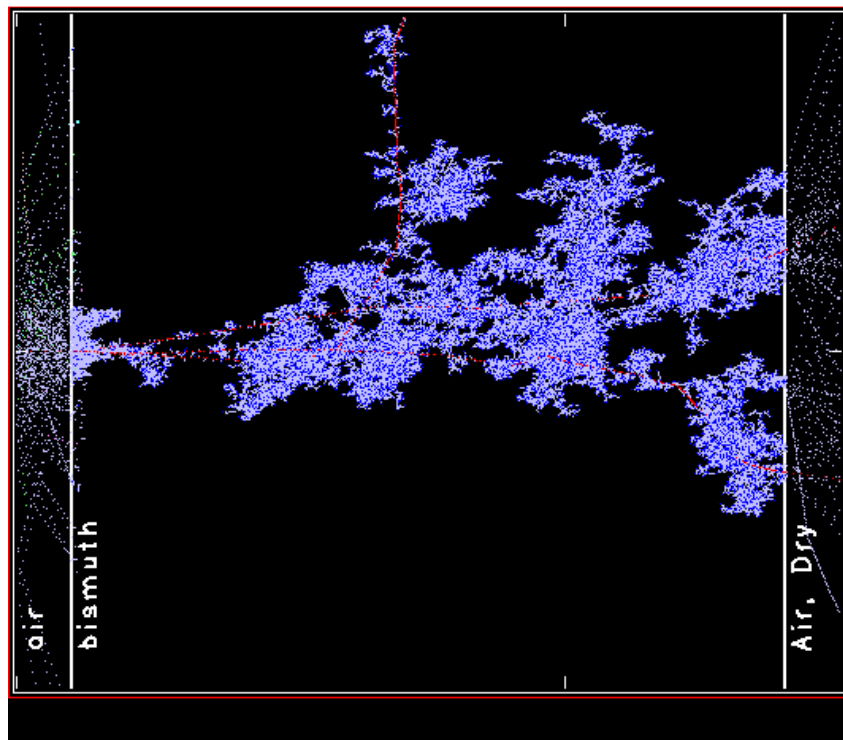


Figura 6.27. Simulação do processo de *sputtering* para três íons incidentes de Au em uma camada de Bi com 130 nm de espessura. A fim de possibilitar a visualização do processo de *sputtering*, foram adicionadas duas camadas de ar nas duas superfícies do material.

Quando o íon de Au com energia de 1 MeV penetra no nanofio, ele provoca o *sputtering* tanto na superfície de entrada quanto na de saída, como é demonstrado na Figura 6.27. Como os cálculos feitos pelo programa TRIM só consideram os íons ejetados na superfície de entrada do íon, os valores de *sputtering yield* obtidos para o feixe de 1 MeV não podem ser utilizados para os nanofios irradiados sob estas condições.

Também é interessante notar que o material redepositado sobre o filme de carbono aparece na forma de nanopartículas (Figura 6.28), o que não foi observado nas amostras irradiadas com Cu. As nanopartículas apresentam diâmetros que variam de 1 a 15 nm de diâmetro. Não foi possível determinar se as nanopartículas foram formadas por nucleação sobre a grade, ou se o material é ejetado do fio neste formato. Essa questão deverá ser investigada em trabalhos futuros.

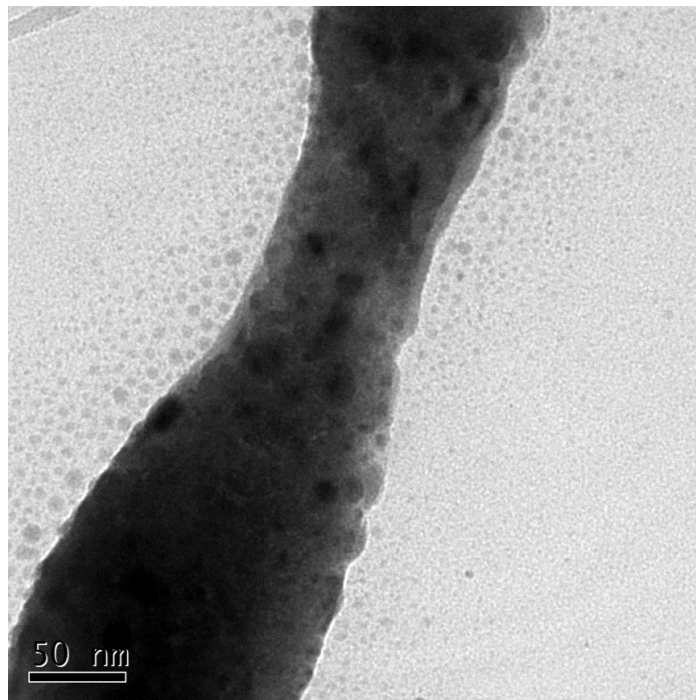


Figura 6.28. Imagem de campo claro de nanofios de Bi irradiados com Au de 400 keV. As nanopartículas em volta do nanofio são oriundas do processo de *sputtering*.

Outro fenômeno observado após a irradiação das amostras é a alteração estrutural dos nanofios. As análises de TEM de campo claro indicam a formação de estruturas circulares ao longo do segmento fio, tanto para as irradiações com 400 keV quanto para as de 1MeV. A Figura 6.29 mostra um exemplo destas estruturas. Através do padrão de difração de elétrons podemos identificar o aumento da

desordem na rede cristalina provocado pelo processo de irradiação. Este tipo de padrão também foi observado nas amostras irradiadas com Cu, apesar da desordem estrutural gerada pelo íon de Au ser maior. As análises de HR-TEM (Figura 6.30) revelam a formação de clusters cristalinos de formato circular envoltos em material amorfo. A presença de halos no padrão de difração indicando uma estrutura policristalina provavelmente é originado pela presença de nanocristais com orientações cristalinas randômicas.

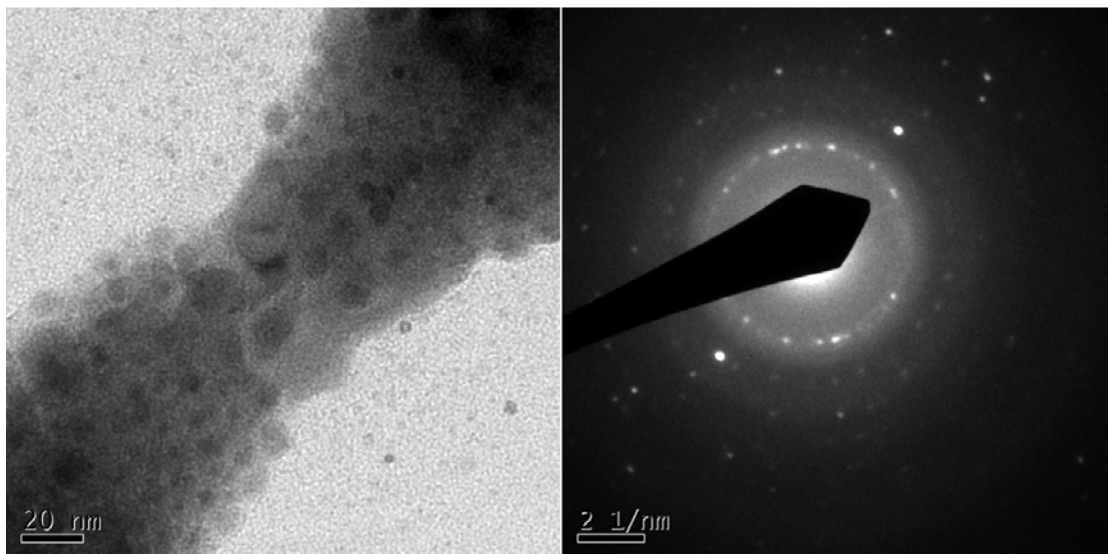


Figura 6.29. Imagem de TEM de campo claro das estruturas esféricas formadas no nanofio (esquerda) e o padrão de difração de elétrons correspondente (direita).

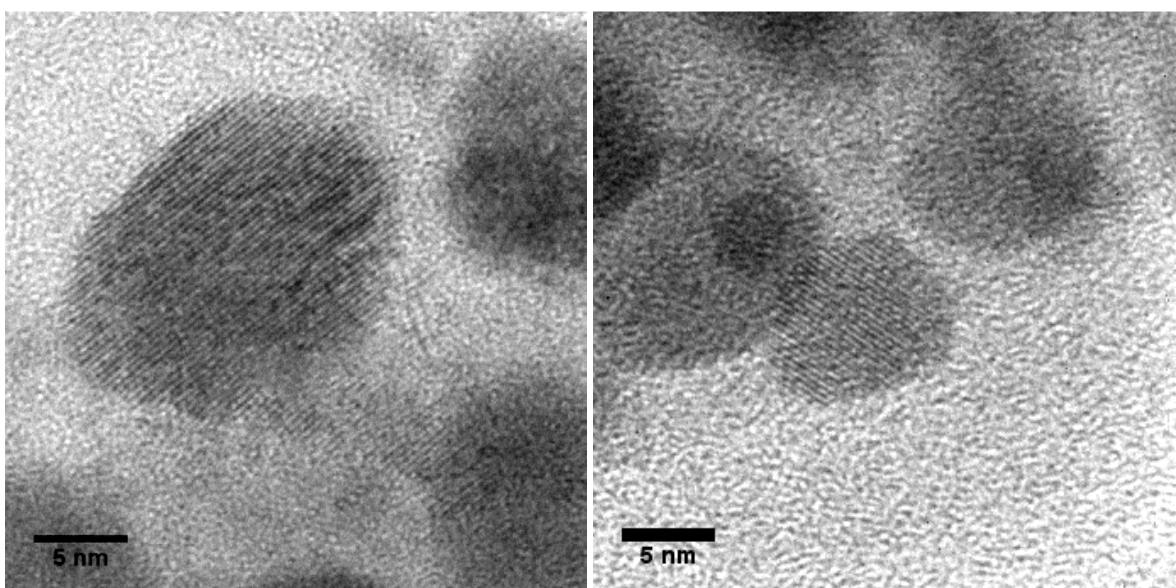


Figura 6.30. Imagens de HR-TEM do nanofio de Bi irradiados com Au. As imagens mostram as estruturas cristalinas de formato circular envoltas por uma fase amorfa. A distância interplanar extraída foi  $2,26 \pm 0,1 \text{ \AA}$ , que pode ser atribuída ao plano (0 -1 1) ( $d= 2.2728 \text{ \AA}$ )

Apesar de não ser possível determinar se os clusters são um resquício do cristal que havia previamente ou se foi o resultado da recristalização da fase amorfa, acredita-se que a formação destas estruturas seja oriunda da reordenação dos átomos após o processo de irradiação. Durante o processo de recristalização os átomos irão se rearranjar a fim de atingir um estado de equilíbrio (entropia é maximizada e energia livre é minimizada) e gerar uma estrutura estável [90]. Para isso os materiais tendem a minimizar, como possível, a área de superfície total, sendo que a forma geométrica que tem a menor energia livre de superfície é a esfera [91]. Isso pode ser observado na formação de nanopartículas cristalinas em um meio amorfo [92].

A indução da amorfização em nanofios pela irradiação iônica já foi relatada previamente na literatura. Análises estruturais de nanofios de Si implantados com íons de Ge de 45 keV [93] revelaram a presença de uma interface cristal/amorfo dentro do nanofio como consequência da irradiação. Entretanto, ao invés da formação de estruturas cristalinas circulares, os autores relataram o surgimento de segmentos monocristalinos de algumas dezenas de nm. A deformação da estrutura cristalina de nanofios de Ge foi observada após a implantação de íons de Ga de 30 keV [94]. O processo de amorfização iniciou com fluências da ordem de  $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e aumentou gradualmente até que o nanofio foi completamente amorfizado após a irradiação com  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Ao contrário do que foi observado para as irradiações dos nanofios de bismuto com feixes de ouro, os autores não relataram alterações na morfologia dos nanofios nem o surgimento de nanopartículas. Provavelmente essa diferença está relacionada com os valores de freamento nuclear, que é aproximadamente 4 vezes maior para os íons de Au sob as condições descritas nesta dissertação. Em ambos os trabalhos, as energias e fluências dos feixes aplicados são menores do que as utilizadas neste trabalho, porém o processo de amorfização é consideravelmente mais forte. Um modelo de *thermal Spike* foi proposto pelos autores para explicar o processo de amorfização [95]. A fim de obter uma melhor compreensão sobre a evolução das mudanças morfológicas e estruturais dos nanofios devido à irradiação, um estudo mais aprofundado sobre os processos envolvidos precisa ser desenvolvido.

## 7. CONCLUSÕES

Neste trabalho nanofios de Bi e  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  foram obtidos por deposição eletroquímica, a partir de uma solução aquosa de Bi e Te. As alterações na morfologia, composição e estrutura das amostras foram estudadas em função dos parâmetros de deposição. Além disso, os efeitos da irradiação iônica em nanofios com feixe de íons de Cu e Au com energias que variaram de 30 keV a 1 MeV também foram investigados.

Observamos diferenças importantes nas características dos nanofios formados, dependendo do procedimento de deposição. As capas crescidas no topo das membranas apresentam uma estrutura tipo folha, similar ao que foi reportada para o comportamento de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzidos por eletrodeposição. Os fios depositados no modo potenciostático são cilíndricos e apresentam uma superfície lisa, enquanto que os nanofios depositados no modo pulsado apresentaram uma superfície altamente rugosa com uma estrutura em camadas. Apesar de não explorarmos esse fenômeno neste trabalho, percebe-se um grande potencial de obter nanofios com estruturas específicas. Também é possível controlar a estequiometria do material que compõem o nanofio através da variação do potencial aplicado durante a deposição. Compostos ricos em Bi são obtidos a -200 mV e nanofios quase estequiométricos são obtidos a 0 mV. As medidas DRX revelaram uma estrutura policristalina, com um forte pico nos planos (0 1 5) para fios ricos em Bi e uma difração preferencial (1 1 0) para os compostos ricos em Te. As investigações de HR-TEM combinadas com os padrões de difração de elétrons para as amostras depositadas a 0 mV, indicam a presença de espaçamentos interplanares correspondentes aos dados conhecidos do material  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na forma massiva. Os padrões de difração extraídos dos nanofios cedidos pelo Laboratório GSI também confirmam a existência de uma fase cristalina, correspondente à estrutura do Bi. Os nanofios depositados nas membranas com poros menores apresentam segmentos monocristalinos mais longos em comparação com os fios



depositados nos canais maiores. Isso indica uma influência da geometria restrita dos nanocanais no tamanho de grão do nanofio.

Também foi possível notar que as amostras sofrem diferentes tipos de modificações estruturais e morfológicas, dependendo dos parâmetros de irradiação. Os nanofios de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-y}$  com diâmetro de 100 nm irradiados com Cu de 100 keV com fluências de  $10^{12}$  e  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e com diâmetro de 30 nm irradiados com Cu de 30 keV a uma fluência de  $10^{12}$  não apresentaram alterações na morfologia das amostras. Os nanofios com diâmetro menor irradiados com Cu de 30 keV a uma fluência de  $10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> adquiriram uma rugosidade superficial pronunciada. Este fenômeno pode ser atribuído aos deslocamentos atômicos induzidos pelos íons incidentes. Apesar da drástica mudança morfológica, o nanofio ainda apresenta um alto grau de cristalinidade, de forma que os planos cristalinos acompanham a rugosidade do contorno do nanofio. Após as irradiações com Cu a estrutura cristalina das amostras foi mantida, apesar da presença de algumas regiões amorfas ao longo dos fios e um aumento na desordem da rede. Segundo a literatura, a introdução desses tipos de defeitos na rede cristalina dos nanofios pode diminuir a condutividade térmica dos nanofios, aprimorando as propriedades termoelétricas do material.

No caso das amostras irradiadas com Au, os nanofios de Bi adquiriram uma superfície altamente erodida. O aumento da rugosidade dos nanofios pode ser atribuída a combinação do processo de *sputtering* com a mobilidade atômica causada pela irradiação iônica. Ambas as irradiações com Au de 400 keV e 1 MeV podem provocar a ruptura do fio. Contudo para o feixe de 1 MeV observou-se adicionalmente a perfuração do material. Esse fenômeno pode estar relacionado com as diferenças entre as duas energias, em relação ao volume de material que interage com os íons de Au e ao tamanho da cascata de colisões e ao alcance dos íons. Além disso, quando o íon de Au com energia de 1 MeV penetra no nanofio, ele provoca o *sputtering* tanto na superfície de entrada quanto na de saída, o que difere das outras situações de irradiação, onde o *sputtering* ocorre apenas em uma das superfícies. É interessante notar que o material redepositado sobre o filme de carbono aparece na forma de nanopartículas, o que não foi observado nas amostras irradiadas com Cu. Não foi possível determinar se as nanopartículas foram formadas por nucleação sobre a grade, ou se o material é ejetado do fio neste formato.

Com relação à estrutura cristalina, as análises de HR-TEM e de difração de elétrons revelam a formação de clusters cristalinos de formato circular envoltos em material amorfo. A amorfização da estrutura cristalina de nanofios por irradiação iônica já foi observada anteriormente, porém não há relatos da formação de estruturas cristalinas circulares. Uma possível explicação é a tendência dos átomos se reorganizarem de forma a minimizar a energia do sistema, por isso formaram clusters esféricos, a qual é a forma geométrica que tem a menor energia livre de superfície.

Em resumo, a implantação com íons pesados, no caso Au, danifica a integridade física dos nanofios, resultando em um forte processo de erosão e amorfização da estrutura cristalina. É provável que a formação de estruturas circulares cristalinas embutidos em material amorfo irá diminuir tanto a condutividade térmica, quanto a condutividade elétrica, o que não é desejado do ponto de vista termoelétrico. Em princípio a implantação com íons leves parece ser a melhor alternativa. Além de ser uma forma de alterar a estrutura de bandas pela adição de impurezas, é possível introduzir defeitos na rede cristalina, gerando o espalhamento preferencial de fônons e mantendo uma estrutura policristalina. Se o transporte elétrico do material não for prejudicado pela introdução de defeitos, é possível aprimorar as propriedades termoelétricas do material.

## 8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Há uma série de possibilidades para investigações futuras. Em princípio, deseja-se estudar de forma detalhada a degradação dos nanofios em função da fluência de irradiação, acompanhando a evolução do processo para fluências de  $10^{12}$  à  $10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>. Simultaneamente, pretende-se investigar os efeitos da irradiação por meio de simulações por dinâmica molecular (MD), a fim de estabelecer de forma sistemática a dependência da morfologia e estrutura das amostras com os parâmetros de irradiação, bem como estudar os mecanismos envolvidos no processo. Espera-se também, realizar comparações dos efeitos da irradiação iônica em nanofios e filmes finos.

Propõe-se ainda, investigar o efeito da dopagem nas propriedades termoelétricas em arranjos de (fios embutidos nas matrizes poliméricas) e em nanofios individuais, empregando a litografia para o desenvolvimento de um dispositivo de quatro pontos que forneça uma medição da condutividade elétrica de forma confiável, bem como medições precisas do coeficiente Seebeck das amostras. Além disso abordagens secundárias como *Atomic Force Microscopy* (AFM) para caracterização elétrica e morfológica do fio individual e sonda de quatro pontas para medidas de impedância elétricas dos fios embutidos na matriz polimérica, também podem ser empregadas.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, P. M. Chaikin, G. D. Mahan, J. O. Sofo, G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, C. Wood, M. G. Kanatzidis, D. Chung, R. T. Littleton, T. M. Tritt, J. W. Kolis, D. R. Ketchum, N. D. Lowhorn, M. B. Korzenski, K. F. Hsu, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, R. J. Gambino, D. M. Rowe, G. Min, L. Kuznestsov, T. C. Harman, and T. M. Tritt, "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View," *MRS Bull.*, vol. 31, no. 03, pp. 188–198, Mar. 2006.
- [2] G. Min and D. M. Rowe, "Thermoelectric Handbook: Macro to Nano," *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano*, p. 11, 2006.
- [3] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, no. 19, pp. 12727–12731, 1993.
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 24, pp. 16631–16634, Jun. 1993.
- [5] R. B. Dingle, "The Electrical Conductivity of Thin Wires," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 201, no. 1067, pp. 545–560, May 1950.
- [6] "Hicks, Dresselhaus - Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor - 1993.pdf." .
- [7] W. Q. Li, X. H. Xiao, A. L. Stepanov, Z. G. Dai, W. Wu, G. X. Cai, F. Ren, and C. Z. Jiang, "The ion implantation-induced properties of one-dimensional nanomaterials," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 175, 2013.
- [8] M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [9] *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. 2005.
- [10] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Berlin Heidelberg, 2001, p. 293.

- [11] R. Franz and G. Wiedemann, "Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 165, no. 8, pp. 497–531, 1853.
- [12] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008.
- [13] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, "When thermoelectrics reached the nanoscale," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. July, pp. 471–473, 2013.
- [14] F. Völklein, M. Schmitt, T. W. Cornelius, O. Picht, S. Müller, and R. Neumann, "Microchip for the Measurement of Seebeck Coefficients of Single Nanowires," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1109–1115, Feb. 2009.
- [15] J. J. Cha, K. J. Koski, and Y. Cui, "Topological insulator nanostructures," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 15–25, Feb. 2013.
- [16] M. Z. Hasan and C. L. Kane, "Colloquium: Topological insulators," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, Nov. 2010.
- [17] C. L. Kane, "Condensed matter: An insulator with a twist," *Nat. Phys.*, vol. 4, no. 5, pp. 348–349, May 2008.
- [18] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, "Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 13, pp. 2794–2809, Apr. 2000.
- [19] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, Y. F. Chen, C. W. Hsu, L. C. Chen, H. M. Lin, and C. C. Chen, "Blueshift of yellow luminescence band in self-ion-implanted n-GaN nanowire," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 18, p. 3486, Feb. 2004.
- [20] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials.," *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 168–71, Jan. 2008.
- [21] I. K. Ng, K. Y. Kok, C. Z. C. A. Rahman, T. F. Choo, and N. U. Saidin, "Bismuth Telluride Based Nanowires for Thermoelectric Power Generation," *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 2, pp. 533–537, 2016.
- [22] W. Lu and C. M. Lieber, "Semiconductor nanowires," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 21, pp. R387–R406, Nov. 2006.
- [23] Y. Wu, H. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, and P. Yang, "Inorganic semiconductor nanowires: rational growth, assembly, and novel properties.," *Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 1260–8, Mar. 2002.
- [24] A. A. Talin, L. L. Hunter, F. Léonard, and B. Rokad, "Large area, dense silicon nanowire array chemical sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, p. 153102, Oct. 2006.

- [25] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors.," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 379–84, May 2007.
- [26] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, and S. Karim, "Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 114307, Dec. 2006.
- [27] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, G. Fahsold, R. Lovrincic, A. Pucci, and S. Karim, "Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 103114, 2006.
- [28] A. Majumdar, "Materials science. Thermoelectricity in semiconductor nanostructures.," *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 777–8, Feb. 2004.
- [29] Y.-M. Lin, X. Sun, and M. S. Dresselhaus<sup>1,2</sup>, "Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 7, pp. 4610–4623, Aug. 2000.
- [30] J. Kim and W. Lee, "Semimetal to semiconductor transition and polymer electrolyte gate modulation in single-crystalline bismuth nanowires," *Nanoscale*, vol. 9, no. 2, pp. 923–929, 2017.
- [31] O. Rabin, Y. M. Lin, and M. S. Dresselhaus, "Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> nanowires by carrier pocket alignment," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 1, pp. 81–83, 2001.
- [32] M. Hong, T. C. Chasapis, Z.-G. Chen, L. Yang, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder, and J. Zou, "*n*-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> Nanoplates with Enhanced Thermoelectric Efficiency Driven by Wide-Frequency Phonon Scatterings and Synergistic Carrier Scatterings," *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4719–4727, Apr. 2016.
- [33] D. Park, S. Park, K. Jeong, H.-S. Jeong, J. Y. Song, and M.-H. Cho, "Thermal and Electrical Conduction of Single-crystal Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanostructures grown using a one step process.," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 19132, Jan. 2016.
- [34] S. Li, H. M. A. Soliman, J. Zhou, M. S. Toprak, M. Muhammed, D. Platzek, P. Ziolkowski, and E. Müller, "Effects of Annealing and Doping on Nanostructured Bismuth Telluride Thick Films," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4403–4410, Jul. 2008.
- [35] O. Picht, S. Müller, I. Alber, M. Rauber, J. Lensch-Falk, D. L. Medlin, R. Neumann, and M. E. Toimil-Molares, "Tuning the Geometrical and Crystallographic Characteristics of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanowires by Electrodeposition in Ion-Track Membranes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5367–5375, Mar. 2012.
- [36] † Amy L. Prieto, † Melissa S. Sander, † Marisol S. Martín-González, ‡ Ronald Gronsky, ‡ and Timothy Sands, and † Angelica M. Stacy\*, "Electrodeposition of Ordered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanowire Arrays," 2001.

- [37] M. E. Toimil Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, and J. Vetter, "Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 62–65, Jan. 2001.
- [38] M. . Zheng, L. . Zhang, G. . Li, and W. . Shen, "Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 123–128, Sep. 2002.
- [39] M. E. Toimil Molares, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, C. Trautmann, and J. Vetter, "Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 185, no. 1–4, pp. 192–197, Dec. 2001.
- [40] S. Müller, C. Schötz, and O. Picht, "Electrochemical Synthesis of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> Nanowires with Simultaneous Control on Size, Composition, and Surface Roughness," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 615–621, 2012.
- [41] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, Mar. 2003.
- [42] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, and J. M. Lecuire, "Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3053–3060, 2007.
- [43] P. Magri, C. Boulanger, and J.-M. Lecuire, "Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 5, pp. 773–779, 1996.
- [44] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, and S. Furuta, "The composition and conductivity of electrodeposited Bi□Te alloy films," *Thin Solid Films*, vol. 240, no. 1, pp. 70–72, 1994.
- [45] S. Wen, R. R. Corderman, F. Seker, A.-P. Zhang, L. Denault, and M. L. Blohm, "Kinetics and Initial Stages of Bismuth Telluride Electrodeposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 9, p. C595, 2006.
- [46] M. S. Martín-González, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, "Insights into the Electrodeposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 11, p. C546, 2002.
- [47] Y. Miyazaki and T. Kajitani, "Preparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films by electrodeposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 229, no. 1, pp. 542–546, 2001.
- [48] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, and J. M. Lecuire, "Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric

- acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters," *J. Cryst. Growth*, vol. 277, no. 1, pp. 274–283, 2005.
- [49] S. Li, M. S. Toprak, H. M. A. Soliman, J. Zhou, M. Muhammed, D. Platzek, and E. Müller, "Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 3627–3633, Aug. 2006.
- [50] C. Frantz, N. Stein, Y. Zhang, E. Bouzy, O. Picht, M. E. Toimil-Molares, and C. Boulanger, "Electrodeposition of bismuth telluride nanowires with controlled composition in polycarbonate membranes," *Electrochim. Acta*, vol. 69, pp. 30–37, 2012.
- [51] J. Lee, S. Farhangfar, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gösele, and K. Nielsch, "Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 36, p. 365701, Sep. 2008.
- [52] J. M. Schultz, J. P. McHugh, and W. A. Tiller, "Effects of Heavy Deformation and Annealing on the Electrical Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 8, pp. 2443–2450, Aug. 1962.
- [53] "The RRUFF™ Project - Tellurobismuthite." [Online]. Available: <http://rruff.info/chem=Bi,Te/display=default/R060948>.
- [54] T. Chang, J. Kim, M.-J. Song, and W. Lee, "Proton irradiation effects on the thermoelectric properties in single-crystalline Bi nanowires," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 5, p. 057101, May 2015.
- [55] M. Nastasi and J. W. Mayer, "Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation," *Mater. Sci. Reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–51, 1991.
- [56] M. Nastasi and J. W. Mayer, "Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 12, no. 1, pp. 1–52, 1994.
- [57] C. Borschel, M. E. Messing, M. T. Borgström, W. Paschoal, J. Wallentin, S. Kumar, K. Mergenthaler, K. Deppert, C. M. Canali, H. Pettersson, L. Samuelson, and C. Ronning, "A New Route toward Semiconductor Nanospintronics: Highly Mn-Doped GaAs Nanowires Realized by Ion-Implantation under Dynamic Annealing Conditions," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3935–3940, Sep. 2011.
- [58] *Ion Implantation and Beam Processing*. 2014.
- [59] J. W. Roh, D. H. Ko, J. Kang, M. K. Lee, J. H. Lee, C. W. Lee, K. H. Lee, J.-S. Noh, and W. Lee, "Proton irradiation effects on thermal transport in individual single-crystalline Bi nanowires," *Phys. status solidi*, vol. 210, no. 7, pp. 1438–1441, Jul. 2013.



- [60] A. Colli, A. Fasoli, C. Ronning, S. Pisana, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, "Ion beam doping of silicon nanowires.," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2188–93, Aug. 2008.
- [61] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, T. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, and S. H. Christiansen, "Axial p-n junctions realized in silicon nanowires by ion implantation.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1341–4, Apr. 2009.
- [62] J. Mayer, *Electronic materials science : for integrated circuits in Si and GaAs*. New York: Macmillan Publ. Co., 1990.
- [63] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, "Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 7, p. 071301, Apr. 2010.
- [64] W. Hauffe, "J. F. Ziegler (ed). Handbook of ION IMPLANTATION TECHNOLOGY. North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., 1992. 700 S. 307 Abb. 28 Tab. ISBN 0-444-89735-6," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 28, no. 7, pp. 978–978, 1993.
- [65] S. Fujimoto, S. Sano, and T. Kajitani, "Protections of the aging of n-type Bi–Te thermoelectric materials doped with Cu or Cu-halide," *J. Alloys Compd.*, vol. 443, no. 1–2, pp. 182–190, Sep. 2007.
- [66] M. Jeong, J.-Y. Tak, S. Lee, W.-S. Seo, H. K. Cho, and Y. S. Lim, "Effects of Cu incorporation as an acceptor on the thermoelectric transport properties of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 213–219, Mar. 2017.
- [67] J. L. Cui, L. D. Mao, W. Yang, X. B. Xu, D. Y. Chen, and W. J. Xiu, "Thermoelectric properties of Cu-doped n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}-(\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3)_{0.1}(x=0-0.2)$  alloys," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 12, pp. 3583–3587, Dec. 2007.
- [68] J. L. Cui, W. J. Xiu, L. D. Mao, P. Z. Ying, L. Jiang, and X. Qian, "Thermoelectric properties of Ag-doped n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}-(\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3)_{0.1}(x=0-0.4)$  alloys prepared by spark plasma sintering," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 3, pp. 1158–1162, Mar. 2007.
- [69] Z.-G. Chen, L. Yang, S. Ma, L. Cheng, G. Han, Z. Zhang, and J. Zou, "Paramagnetic Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 5, p. 053105, Feb. 2014.
- [70] R. Hellborg, H. J. Whitlow, and Y. Zhang, *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [71] *Ion Implantation Science and Technology 2e*. 2012.

- [72] Q. Yang, D. J. O'Connor, and Z. Wang, "Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 61, no. 2, pp. 149–155, Aug. 1991.
- [73] C. B. Duke, "Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds," *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1237–1260, Jan. 1996.
- [74] F. Schiettekatte, "Fast Monte Carlo for ion beam analysis simulations," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 8, pp. 1880–1885, Apr. 2008.
- [75] D. Kunder, E. Baer, M. Sekowski, P. Pichler, and M. Rommel, "Simulation of focused ion beam etching by coupling a topography simulator and a Monte-Carlo sputtering yield simulator," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 1597–1599, May 2010.
- [76] P. Sigmund, *Particle penetration and radiation effects: general aspects and stopping of swift point charges*. Springer, 2008, p. 437.
- [77] P. Sigmund, "Sputtering by ion bombardment theoretical concepts," Springer Berlin Heidelberg, 1981, pp. 9–71.
- [78] T. T. Järvi, J. A. Pakarinen, A. Kuronen, and K. Nordlund, "Enhanced sputtering from nanoparticles and thin films: Size effects," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 82, no. 2, p. 26002, Apr. 2008.
- [79] A. Klimmer, P. Ziemann, J. Biskupek, U. Kaiser, and M. Flesch, "Size-dependent effect of ion bombardment on Au nanoparticles on top of various substrates: Thermodynamically dominated capillary forces versus sputtering," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 15, p. 155427, Apr. 2009.
- [80] D. N. Jamieson, V. Chan, F. E. Hudson, S. E. Andresen, C. Yang, T. Hopf, S. M. Hearne, C. I. Pakes, S. Praver, E. Gauja, A. S. Dzurak, and R. G. Clark, "Quantum effects in ion implanted devices," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 249, no. 1, pp. 221–225, 2006.
- [81] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, "Irradiation effects in carbon nanotubes," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 216, pp. 355–366, Feb. 2004.
- [82] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, L. C. Chen, C. W. Hsu, H. M. Lin, and C. C. Chen, "Enhanced dynamic annealing in Ga<sup>+</sup> ion-implanted GaN nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, p. 451, Jan. 2003.
- [83] C.-H. Chien, P.-C. Lee, W.-H. Tsai, C.-H. Lin, C.-H. Lee, and Y.-Y. Chen, "In-situ Observation of Size and Irradiation Effects on Thermoelectric Properties of Bi-Sb-Te Nanowire in FIB Trimming.," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 23672, 2016.

- [84] C. Borschel and C. Ronning, "Ion beam irradiation of nanostructures – A 3D Monte Carlo simulation code," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 269, no. 19, pp. 2133–2138, Oct. 2011.
- [85] "James Ziegler - SRIM & TRIM." [Online]. Available: <http://www.srim.org/>.
- [86] "Iradina." [Online]. Available: <http://www.iradina.de/ira/index.php?id=download>. [Accessed: 12-Mar-2017].
- [87] W. Möller, "TRI3DYN – Collisional computer simulation of the dynamic evolution of 3-dimensional nanostructures under ion irradiation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 322, pp. 23–33, Mar. 2014.
- [88] W.-S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, "Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  Nanocomposites," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 577–587, Jul. 2011.
- [89] M.-K. Han, K. Ahn, H. Kim, J.-S. Rhyee, and S.-J. Kim, "Formation of Cu nanoparticles in layered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and their effect on ZT enhancement," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 30, p. 11365, 2011.
- [90] G. A. Mansoori, *Principles of Nanotechnology*. WORLD SCIENTIFIC, 2005.
- [91] W. D. Callister, *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons, 2007, p. 22.
- [92] C. C. Koch, *Nanostructured materials : processing, properties, and applications*. William Andrew Pub, 2007, p. 760.
- [93] E. F. Pecora, A. Irrera, S. Boninelli, L. Romano, C. Spinella, and F. Priolo, "Nanoscale amorphization, bending and recrystallization in silicon nanowires," *Appl. Phys. A*, vol. 102, no. 1, pp. 13–19, Sep. 2010.
- [94] L. Romano, N. G. Rudawski, M. R. Holzworth, K. S. Jones, S. G. Choi, and S. T. Picraux, "Nanoscale manipulation of Ge nanowires by ion irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 114316, Dec. 2009.
- [95] C. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, and M. Toulemonde, "Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 6, p. 065302, Feb. 2012.
- [1] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, P. M. Chaikin, G. D. Mahan, J. O. Sofo, G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, C. Wood, M. G. Kanatzidis, D. Chung, R. T. Littleton, T. M. Tritt, J. W. Kolis, D. R. Ketchum, N. D. Lowhorn, M. B. Korzenski, K. F. Hsu, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A.

- Borshchevsky, M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, R. J. Gambino, D. M. Rowe, G. Min, L. Kuznestsov, T. C. Harman, and T. M. Tritt, "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View," *MRS Bull.*, vol. 31, no. 03, pp. 188–198, Mar. 2006.
- [2] G. Min and D. M. Rowe, "Thermoelectric Handbook: Macro to Nano," *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano*, p. 11, 2006.
- [3] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, no. 19, pp. 12727–12731, 1993.
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 24, pp. 16631–16634, Jun. 1993.
- [5] R. B. Dingle, "The Electrical Conductivity of Thin Wires," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 201, no. 1067, pp. 545–560, May 1950.
- [6] "Hicks, Dresselhaus - Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor - 1993.pdf." .
- [7] W. Q. Li, X. H. Xiao, A. L. Stepanov, Z. G. Dai, W. Wu, G. X. Cai, F. Ren, and C. Z. Jiang, "The ion implantation-induced properties of one-dimensional nanomaterials," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 175, 2013.
- [8] M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [9] *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. 2005.
- [10] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Berlin Heidelberg, 2001, p. 293.
- [11] R. Franz and G. Wiedemann, "Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 165, no. 8, pp. 497–531, 1853.
- [12] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008.
- [13] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, "When thermoelectrics reached the nanoscale," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. July, pp. 471–473, 2013.
- [14] F. Völklein, M. Schmitt, T. W. Cornelius, O. Picht, S. Müller, and R. Neumann, "Microchip for the Measurement of Seebeck Coefficients of Single Nanowires," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1109–1115, Feb. 2009.
- [15] J. J. Cha, K. J. Koski, and Y. Cui, "Topological insulator nanostructures," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 15–25, Feb. 2013.

- [16] M. Z. Hasan and C. L. Kane, "Colloquium: Topological insulators," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, Nov. 2010.
- [17] C. L. Kane, "Condensed matter: An insulator with a twist," *Nat. Phys.*, vol. 4, no. 5, pp. 348–349, May 2008.
- [18] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, "Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 13, pp. 2794–2809, Apr. 2000.
- [19] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, Y. F. Chen, C. W. Hsu, L. C. Chen, H. M. Lin, and C. C. Chen, "Blueshift of yellow luminescence band in self-ion-implanted n-GaN nanowire," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 18, p. 3486, Feb. 2004.
- [20] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials.," *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 168–71, Jan. 2008.
- [21] I. K. Ng, K. Y. Kok, C. Z. C. A. Rahman, T. F. Choo, and N. U. Saidin, "Bismuth Telluride Based Nanowires for Thermoelectric Power Generation," *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 2, pp. 533–537, 2016.
- [22] W. Lu and C. M. Lieber, "Semiconductor nanowires," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 21, pp. R387–R406, Nov. 2006.
- [23] Y. Wu, H. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, and P. Yang, "Inorganic semiconductor nanowires: rational growth, assembly, and novel properties.," *Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 1260–8, Mar. 2002.
- [24] A. A. Talin, L. L. Hunter, F. Léonard, and B. Rokad, "Large area, dense silicon nanowire array chemical sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, p. 153102, Oct. 2006.
- [25] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors.," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 379–84, May 2007.
- [26] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molaes, R. Neumann, and S. Karim, "Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 114307, Dec. 2006.
- [27] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molaes, R. Neumann, G. Fahsold, R. Lovrincic, A. Pucci, and S. Karim, "Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 103114, 2006.
- [28] A. Majumdar, "Materials science. Thermoelectricity in semiconductor nanostructures.," *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 777–8, Feb. 2004.

- [29] Y.-M. Lin, X. Sun, and M. S. Dresselhaus<sup>1,2</sup>, “Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 7, pp. 4610–4623, Aug. 2000.
- [30] J. Kim and W. Lee, “Semimetal to semiconductor transition and polymer electrolyte gate modulation in single-crystalline bismuth nanowires,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 2, pp. 923–929, 2017.
- [31] O. Rabin, Y. M. Lin, and M. S. Dresselhaus, “Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> nanowires by carrier pocket alignment,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 1, pp. 81–83, 2001.
- [32] M. Hong, T. C. Chasapis, Z.-G. Chen, L. Yang, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder, and J. Zou, “*n*-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> Nanoplates with Enhanced Thermoelectric Efficiency Driven by Wide-Frequency Phonon Scatterings and Synergistic Carrier Scatterings,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4719–4727, Apr. 2016.
- [33] D. Park, S. Park, K. Jeong, H.-S. Jeong, J. Y. Song, and M.-H. Cho, “Thermal and Electrical Conduction of Single-crystal Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanostructures grown using a one step process.,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 19132, Jan. 2016.
- [34] S. Li, H. M. A. Soliman, J. Zhou, M. S. Toprak, M. Muhammed, D. Platzek, P. Ziolkowski, and E. Müller, “Effects of Annealing and Doping on Nanostructured Bismuth Telluride Thick Films,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4403–4410, Jul. 2008.
- [35] O. Picht, S. Müller, I. Alber, M. Rauber, J. Lensch-Falk, D. L. Medlin, R. Neumann, and M. E. Toimil-Molares, “Tuning the Geometrical and Crystallographic Characteristics of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanowires by Electrodeposition in Ion-Track Membranes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5367–5375, Mar. 2012.
- [36] † Amy L. Prieto, † Melissa S. Sander, † Marisol S. Martín-González, ‡ Ronald Gronsky, ‡ and Timothy Sands, and † Angelica M. Stacy\*, “Electrodeposition of Ordered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanowire Arrays,” 2001.
- [37] M. E. Toimil Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, and J. Vetter, “Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 62–65, Jan. 2001.
- [38] M. . Zheng, L. . Zhang, G. . Li, and W. . Shen, “Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 123–128, Sep. 2002.
- [39] M. E. Toimil Molares, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, C. Trautmann, and J. Vetter, “Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires,” *Nucl. Instruments*

- Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 185, no. 1–4, pp. 192–197, Dec. 2001.
- [40] S. Müller, C. Schötz, and O. Picht, “Electrochemical Synthesis of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> Nanowires with Simultaneous Control on Size, Composition, and Surface Roughness,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 615–621, 2012.
- [41] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, “One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, Mar. 2003.
- [42] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, and J. M. Lecuire, “Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3053–3060, 2007.
- [43] P. Magri, C. Boulanger, and J.-M. Lecuire, “Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films,” *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 5, pp. 773–779, 1996.
- [44] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, and S. Furuta, “The composition and conductivity of electrodeposited Bi□Te alloy films,” *Thin Solid Films*, vol. 240, no. 1, pp. 70–72, 1994.
- [45] S. Wen, R. R. Corderman, F. Seker, A.-P. Zhang, L. Denault, and M. L. Blohm, “Kinetics and Initial Stages of Bismuth Telluride Electrodeposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 9, p. C595, 2006.
- [46] M. S. Martín-González, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, “Insights into the Electrodeposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 11, p. C546, 2002.
- [47] Y. Miyazaki and T. Kajitani, “Preparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films by electrodeposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 229, no. 1, pp. 542–546, 2001.
- [48] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, and J. M. Lecuire, “Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters,” *J. Cryst. Growth*, vol. 277, no. 1, pp. 274–283, 2005.
- [49] S. Li, M. S. Toprak, H. M. A. Soliman, J. Zhou, M. Muhammed, D. Platzek, and E. Müller, “Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 3627–3633, Aug. 2006.
- [50] C. Frantz, N. Stein, Y. Zhang, E. Bouzy, O. Picht, M. E. Toimil-Molares, and C. Boulanger, “Electrodeposition of bismuth telluride nanowires with controlled composition in polycarbonate membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 69, pp. 30–37, 2012.

- [51] J. Lee, S. Farhangfar, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gösele, and K. Nielsch, "Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 36, p. 365701, Sep. 2008.
- [52] J. M. Schultz, J. P. McHugh, and W. A. Tiller, "Effects of Heavy Deformation and Annealing on the Electrical Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 8, pp. 2443–2450, Aug. 1962.
- [53] "The RRUFF™ Project - Tellurobismuthite." [Online]. Available: [http://rruff.info/chem=Bi, Te/display=default/R060948](http://rruff.info/chem=Bi,Te/display=default/R060948).
- [54] T. Chang, J. Kim, M.-J. Song, and W. Lee, "Proton irradiation effects on the thermoelectric properties in single-crystalline Bi nanowires," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 5, p. 057101, May 2015.
- [55] M. Nastasi and J. W. Mayer, "Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation," *Mater. Sci. Reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–51, 1991.
- [56] M. Nastasi and J. W. Mayer, "Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 12, no. 1, pp. 1–52, 1994.
- [57] C. Borschel, M. E. Messing, M. T. Borgström, W. Paschoal, J. Wallentin, S. Kumar, K. Mergenthaler, K. Deppert, C. M. Canali, H. Pettersson, L. Samuelson, and C. Ronning, "A New Route toward Semiconductor Nanospintronics: Highly Mn-Doped GaAs Nanowires Realized by Ion-Implantation under Dynamic Annealing Conditions," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3935–3940, Sep. 2011.
- [58] *Ion Implantation and Beam Processing*. 2014.
- [59] J. W. Roh, D. H. Ko, J. Kang, M. K. Lee, J. H. Lee, C. W. Lee, K. H. Lee, J.-S. Noh, and W. Lee, "Proton irradiation effects on thermal transport in individual single-crystalline Bi nanowires," *Phys. status solidi*, vol. 210, no. 7, pp. 1438–1441, Jul. 2013.
- [60] A. Colli, A. Fasoli, C. Ronning, S. Pisana, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, "Ion beam doping of silicon nanowires.," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2188–93, Aug. 2008.
- [61] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, T. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, and S. H. Christiansen, "Axial p-n junctions realized in silicon nanowires by ion implantation.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1341–4, Apr. 2009.
- [62] J. Mayer, *Electronic materials science : for integrated circuits in Si and GaAs*. New York: Macmillan Publ. Co., 1990.



- [63] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, "Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 7, p. 071301, Apr. 2010.
- [64] W. Hauffe, "J. F. Ziegler (ed). Handbook of ION IMPLANTATION TECHNOLOGY. North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., 1992. 700 S. 307 Abb. 28 Tab. ISBN 0-444-89735-6," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 28, no. 7, pp. 978–978, 1993.
- [65] S. Fujimoto, S. Sano, and T. Kajitani, "Protections of the aging of n-type Bi–Te thermoelectric materials doped with Cu or Cu-halide," *J. Alloys Compd.*, vol. 443, no. 1–2, pp. 182–190, Sep. 2007.
- [66] M. Jeong, J.-Y. Tak, S. Lee, W.-S. Seo, H. K. Cho, and Y. S. Lim, "Effects of Cu incorporation as an acceptor on the thermoelectric transport properties of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 213–219, Mar. 2017.
- [67] J. L. Cui, L. D. Mao, W. Yang, X. B. Xu, D. Y. Chen, and W. J. Xiu, "Thermoelectric properties of Cu-doped n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}$ – $(\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3)_{0.1}$  ( $x=0$ – $0.2$ ) alloys," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 12, pp. 3583–3587, Dec. 2007.
- [68] J. L. Cui, W. J. Xiu, L. D. Mao, P. Z. Ying, L. Jiang, and X. Qian, "Thermoelectric properties of Ag-doped n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}$ – $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3)_{0.1}$  ( $x=0$ – $0.4$ ) alloys prepared by spark plasma sintering," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 3, pp. 1158–1162, Mar. 2007.
- [69] Z.-G. Chen, L. Yang, S. Ma, L. Cheng, G. Han, Z. Zhang, and J. Zou, "Paramagnetic Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 5, p. 053105, Feb. 2014.
- [70] R. Hellborg, H. J. Whitlow, and Y. Zhang, *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [71] *Ion Implantation Science and Technology 2e*. 2012.
- [72] Q. Yang, D. J. O'Connor, and Z. Wang, "Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 61, no. 2, pp. 149–155, Aug. 1991.
- [73] C. B. Duke, "Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds," *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1237–1260, Jan. 1996.
- [74] F. Schiettekatte, "Fast Monte Carlo for ion beam analysis simulations," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 8, pp. 1880–1885, Apr. 2008.

- [75] D. Kunder, E. Baer, M. Sekowski, P. Pichler, and M. Rommel, "Simulation of focused ion beam etching by coupling a topography simulator and a Monte-Carlo sputtering yield simulator," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 1597–1599, May 2010.
- [76] P. Sigmund, *Particle penetration and radiation effects : general aspects and stopping of swift point charges*. Springer, 2008, p. 437.
- [77] P. Sigmund, "Sputtering by ion bombardment theoretical concepts," Springer Berlin Heidelberg, 1981, pp. 9–71.
- [78] T. T. Järvi, J. A. Pakarinen, A. Kuronen, and K. Nordlund, "Enhanced sputtering from nanoparticles and thin films: Size effects," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 82, no. 2, p. 26002, Apr. 2008.
- [79] A. Klimmer, P. Ziemann, J. Biskupek, U. Kaiser, and M. Flesch, "Size-dependent effect of ion bombardment on Au nanoparticles on top of various substrates: Thermodynamically dominated capillary forces versus sputtering," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 15, p. 155427, Apr. 2009.
- [80] D. N. Jamieson, V. Chan, F. E. Hudson, S. E. Andresen, C. Yang, T. Hopf, S. M. Hearne, C. I. Pakes, S. Praver, E. Gauja, A. S. Dzurak, and R. G. Clark, "Quantum effects in ion implanted devices," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 249, no. 1, pp. 221–225, 2006.
- [81] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, "Irradiation effects in carbon nanotubes," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 216, pp. 355–366, Feb. 2004.
- [82] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, L. C. Chen, C. W. Hsu, H. M. Lin, and C. C. Chen, "Enhanced dynamic annealing in Ga[<sup>+</sup>] ion-implanted GaN nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, p. 451, Jan. 2003.
- [83] C.-H. Chien, P.-C. Lee, W.-H. Tsai, C.-H. Lin, C.-H. Lee, and Y.-Y. Chen, "In-situ Observation of Size and Irradiation Effects on Thermoelectric Properties of Bi-Sb-Te Nanowire in FIB Trimming," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 23672, 2016.
- [84] C. Borschel and C. Ronning, "Ion beam irradiation of nanostructures – A 3D Monte Carlo simulation code," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 269, no. 19, pp. 2133–2138, Oct. 2011.
- [85] "James Ziegler - SRIM & TRIM." [Online]. Available: <http://www.srim.org/>.
- [86] "Iradina." [Online]. Available: <http://www.iradina.de/ira/index.php?id=download>. [Accessed: 12-Mar-2017].
- [87] W. Möller, "TRI3DYN – Collisional computer simulation of the dynamic evolution of 3-dimensional nanostructures under ion irradiation," *Nucl.*

*Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 322, pp. 23–33, Mar. 2014.

- [88] W.-S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, "Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  Nanocomposites," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 577–587, Jul. 2011.
- [89] M.-K. Han, K. Ahn, H. Kim, J.-S. Rhyee, and S.-J. Kim, "Formation of Cu nanoparticles in layered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and their effect on ZT enhancement," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 30, p. 11365, 2011.
- [90] G. A. Mansoori, *Principles of Nanotechnology*. WORLD SCIENTIFIC, 2005.
- [91] W. D. Callister, *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons, 2007, p. 22.
- [92] C. C. Koch, *Nanostructured materials : processing, properties, and applications*. William Andrew Pub, 2007, p. 760.
- [93] E. F. Pecora, A. Irrera, S. Boninelli, L. Romano, C. Spinella, and F. Priolo, "Nanoscale amorphization, bending and recrystallization in silicon nanowires," *Appl. Phys. A*, vol. 102, no. 1, pp. 13–19, Sep. 2010.
- [94] L. Romano, N. G. Rudawski, M. R. Holzworth, K. S. Jones, S. G. Choi, and S. T. Picraux, "Nanoscale manipulation of Ge nanowires by ion irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 114316, Dec. 2009.
- [95] C. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, and M. Toulemonde, "Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 6, p. 065302, Feb. 2012.