

Este exemplar corresponde à redação final  
da tese defendida pela aluna Neidenêi Gomes Ferreira  
e aprovada pela Comissão julgadora

Campinas 4, 10, '86

Franco Decker

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CdSe: ESTUDOS  
ÓPTICOS "IN-SITU" E CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS.

Neidenêi Gomes Ferreira

Orientador: Prof.Dr. Franco Decker

Tese apresentada no Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" para a obtenção  
do título de Mestre em Física.

Agosto 1986

*A Jorge Luis*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas pela colaboração neste trabalho:

Franco Decker

Maristella Fracastoro-Decker

João Roberto Moro

Márcia C.A. Fantini

Airton Lourenço

Luis Antônio Santiago

Maria Ignez R. Mocarzel

Pessoal da seção de desenho e da oficina de vidro

Ao CPqD-Telebrás (Dr.Massimo Vanzi) pelas fotos de microscopia eletrônica.

Ao CNPq e à FINEP pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho é estudado o fenômeno da refletância para um sistema de três fases eletrólito/filme/substrato, através de medidas realizadas "in-situ" durante a eletrodeposição de um filme semicondutor de CdSe sobre um substrato metálico. O tratamento teórico do fenômeno da refletância é feito a partir das equações de Fresnel. Da análise das curvas experimentais é possível determinar a taxa de crescimento e espessura óptica do filme em cada instante, a eficiência faradaica do processo e a dependência do índice de refração do filme com o comprimento de onda da luz incidente. Análises em Microscopia Eletrônica de Varredura permitem avaliar o fator de rugosidade do substrato e espessura microscópica do filme. Mostra-se também a aplicação deste filme semicondutor como camada fotossensível em células solares fotoeletroquímicas. A caracterização das células é feita por medidas de corrente de curto circuito, fotopotencial, eficiência de conversão sob iluminação policromática e eficiência quântica sob iluminação monocromática.

## ABSTRACT

In this work the reflectance for a three phase system electrolyte/film/substrate is studied through measurements made "in-situ" during the electrodeposition of a CdSe semiconductor film on a metallic substrate. The theoretical treatment of the relectance phenomenon is derived from the Fresnel equations. From the analysis of the experimental data it is possible to establish the growth rate and the optical film thickness at each instant, the Faradaic efficiency of the process and the film refraction in dex dispersion as a function of the wavelength of the incident light. Scanning electron microscopy analysis allows to evaluate the substrate roughness factor and the film microscopic thickness. Moreover, it is shown the use of this semiconductor film as a photosensitive layer in solar photoelectrochemical cells. The cell characterization is made by means of measurements of short circuit current, photopotential, conversion efficiency under poly chromatic light and quantum efficiency under monochromatic light illumination.

# ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - PARTE EXPERIMENTAL .....	3
2.1 - Equipamentos Utilizados.....	3
2.2 - Preparação do Substrato .....	7
2.3 - Preparação do Eletrólito .....	8
2.4 - Condições Experimentais .....	12
3 - ELETRODEPOSIÇÃO DE CdSe e MEDIDAS "IN-SITU" DE REFLE- TÂNCIA .....	13
3.1 - Velocidade ou Taxa de Crescimento Óptico do fil- me .....	15
3.2 - Espessura Óptica, Espessura Coulométrica e Es- pessura Microscópica .....	16
3.3 - Variação de Corrente .....	21
3.4 - Método dos Dois Feixes .....	30
3.5 - Variação do Comprimento de Onda .....	35
3.6 - Medidas de Luz Espalhada .....	41
4 - APLICAÇÕES EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS .....	45
4.1 - Cálculo da Eficiência de Conversão através da Curva IxV .....	50
4.2 - Resposta Espectral .....	55
4.3 - Cálculo do Modo de Transição Óptica e da Ener- gia do "gap" para o Filme de CdSe .....	60

5 - CONCLUSÕES .....	66
APÊNDICE I - Teoria da Refletância a partir das Equações de Fresnel .....	68
APÊNDICE II - Estudo Teórico da Refletância na Variação de Constantes Ópticas em um Sistema de Três Fases .....	82
APÊNDICE III - Tabela do Conjunto de Amostras usadas no Trabalho .....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95
SIMBOLOGIA .....	100

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Camadas finas semicondutoras têm grande importância na indústria eletrônica e para células solares fotovoltaicas podendo ser produzidas de várias formas rapidamente e com grande economia de material.

A eletrodeposição é um método barato e fácil para a formação dessas camadas, uma vez que produz grandes áreas de filme usando apenas reagentes químicos com pureza P.A. Em particular, filmes semicondutores de CdSe eletrodepositados têm sido usados por muitos autores devido à sua aplicação em células solares fotoeletroquímicas [1,2,3].

O grupo de fotoeletroquímica do IFGW da UNICAMP já vem desenvolvendo trabalhos sobre filmes semicondutores de CdSe policristalino pintados ou eletrodepositados a partir de um banho ácido [4, 5] obtendo resultados satisfatórios quanto à eficiência de conversão [6,7].

No presente trabalho, os filmes eletrodepositados de CdSe foram obtidos a partir de um banho levemente alcalino [8], uma vez que tratamos de crescimento em baixas densidades de corrente para obter filmes uniformes e com pequeno grau de rugosidade.

O uso nas experiências eletroquímicas de técnicas ópticas "in-situ" para acompanhar reações que ocorrem na superfície de eletrodos metálicos ou semicondutores tem crescido rapidamente nos últimos anos [9,10]. Devido ao alto grau de uniformidade do filme de CdSe obtido, o enfoque principal do trabalho é a caracterização desse filme através de medidas de refletância especular "in-situ" do sistema eletrólito/filme/substrato durante o crescimento [11,12].

Esta técnica, relativamente fácil em comparação com elipsometria automática [13], nos possibilita determinar cineticamente a espessura do filme e algumas de suas propriedades físicas e químicas. Experiências análogas já foram realizadas por outros autores [12] durante o crescimento anódico de óxidos metálicos. O nosso trabalho, entretanto, é o primeiro que trata desta forma do crescimento de um filme semiconductor não óxido.

O Capítulo 2 descreve a parte experimental. O Capítulo 3 é dedicado à descrição das experiências e à discussão de seus resultados. São determinadas nesse capítulo as espessuras dos filmes por três métodos distintos: espessura óptica, espessura coulométrica e espessura microscópica. É feita uma variação da densidade de corrente durante o crescimento do filme e um estudo sobre a sua influência na eficiência faradaica do processo. Temos ainda no Capítulo 3, o estudo da dispersão do índice de refração do filme na região do "gap" desse semiconductor, bem como a apresentação de um método alternativo para o cálculo do índice de refração do filme em um dado comprimento de onda, ou seja, o método dos dois feixes.

O Capítulo 4 apresenta a aplicação desses filmes semicondutores a células solares fotoeletroquímicas e o cálculo de algumas propriedades do CdSe, como a energia do "gap" e o modo de transição óptica. No Capítulo 5 temos as conclusões que foram obtidas.

O primeiro Apêndice apresenta a teoria da refletância a partir das equações de Fresnel; o segundo trata o estudo teórico da refletância na variação de constantes ópticas em um sistema de três fases; e o último apresenta numa tabela os dados principais relativos à eletrodeposição das amostras usadas nesse trabalho.

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 - Equipamentos Utilizados.

Para eletrodeposição e medidas de refletância "in-situ", usamos uma célula eletroquímica de Pyrex em forma cilíndrica com uma janela de Pyrex circular tendo 1.0 cm de diâmetro. A tampa da célula foi construída de nylon com entrada para três eletrodos: eletrodo de trabalho (substrato de Ti); contra-eletrodo (haste de Cd) e eletrodo de referência (eletrodo saturado de calomelano - SCE), conforme mostrado na Figura 1 a.

Neste trabalho, em algumas medidas usamos o Potenciostato - Galvanostato 173 EGG-PAR para manter uma corrente constante durante o crescimento do filme. A maioria dos experimentos foi feita, entretanto, usando o Polarógrafo 174A EGG-PAR adaptado para funcionar como galvanostato, uma vez que as eletrodeposições foram feitas a corrente constante. A adaptação consiste em ligar entre as saídas dos eletrodos de trabalho e de referência um resistor de 1.0 k $\Omega$ , o que permite transformar a leitura de voltagem (em volts) em leitura de corrente (em mA).

Para medir a variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, usamos um Multímetro Keithley 171 e os sinais foram medidos com um Registrador XT HP-17505A.

O sinal da luz refletida specularmente foi colhido por um detetor de fotodiodo  $E_1$  e amplificado pelo Radiômetro da International Light IL-700. O Lock-In Amplifier da Princeton Applied Research (PAR), modelo 124, foi utilizado para amplificar o sinal de reflexão difusa da amostra, colhido por um detetor de fotodiodo  $E_2$ . Tanto o Lock-In como o Radiômetro foram conectados com o Regis

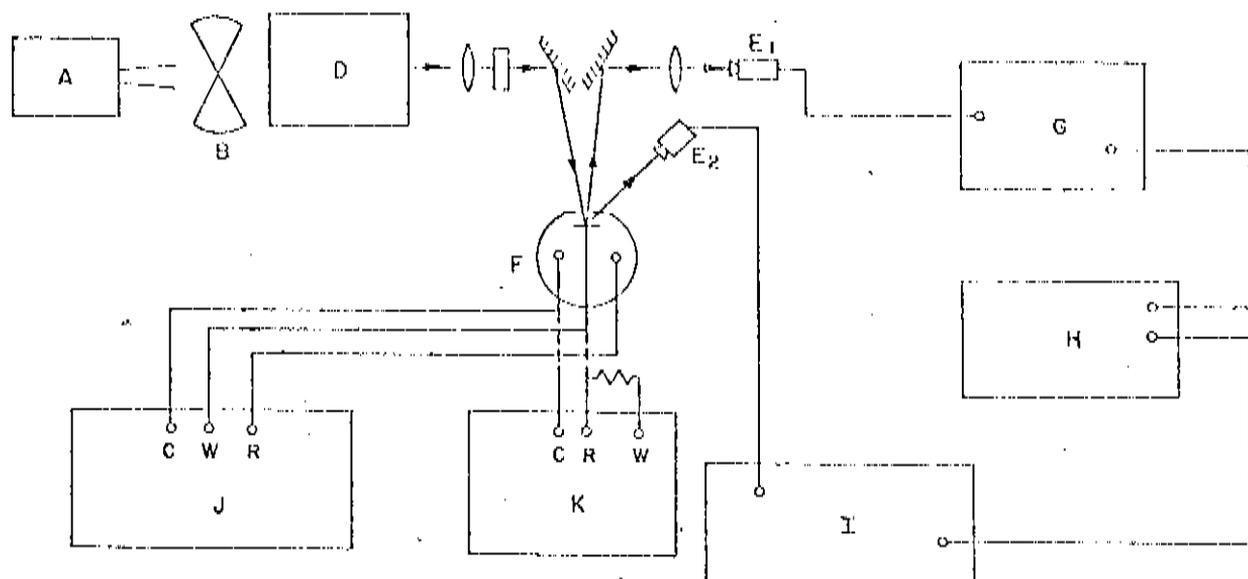


Figura 1-a Diagrama de blocos para a montagem experimental  
 A - Fonte de luz; B - Chopper; D - Monocromador;  
 E<sub>1</sub> - Detetor da reflexão especular; E<sub>2</sub> - Detetor,  
 da reflexão difusa; F - Célula ; G - Radiômetro;  
 H - Registrador; I - Lock-In; J - Potenciostato;  
 K - Polarógrafo; C - Contra-eletrodo; R - eletro  
 do de referência; W = eletrodo de Trabalho.

trador XT HP 7004B conforme diagrama de blocos da Figura 1 a.

O sistema óptico usado para iluminar o filme semiconductor é composto dos seguintes elementos: fonte de luz ORIEL com lâmpada OSRAM halógena de filamento de tungstênio com 150 W de potência; interruptor de feixe de luz da PAR, modelo 192; Monocromador da Jarrel Ash; lentes colimadoras e focalizadoras; filtro e espelhos montado sobre um banco óptico ORIEL.

Para medidas de curvas características de corrente versus tensão das células sob iluminação, foi conectado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo um resistor variável de zero a 10 k $\Omega$ .

As medidas de corrente e tensão foram feitas por Multímetros conectados em série e paralelo com o resistor variável, cujas saídas foram ligadas ao Registrador XY - HP 7004B. A Figura 1.b mostra um esquema da montagem experimental. Nas medidas I x V não foi utilizado o eletrodo de referência. A luz usada para iluminar o eletrodo de trabalho tem como fonte um projetor de slides. O feixe de luz, passando através de um filtro de água resulta em uma densidade de potência de 80 mW/cm<sup>2</sup> na posição em que a amostra semicondutora é colocada.

Nas medidas de resposta espectral dos fotoeletrodos de CdSe, os equipamentos utilizados foram: uma lâmpada de tungstênio de 75 W de potência; Monocromador Spex 1870; Chopper EGG-PAR, modelo 125; Piroradiômetro Laser Precision RK 5100; Amplificador Lock-In EGG-PAR, modelo 124; um Multiplicador-Divisor EGG-PAR, modelo 193 e um Registrador XT - HP 7004B. As medidas foram feitas em condição de curto-circuito graças ao módulo para leitura de corrente PAR, modelo 185, acoplado ao amplificador Lock-In.

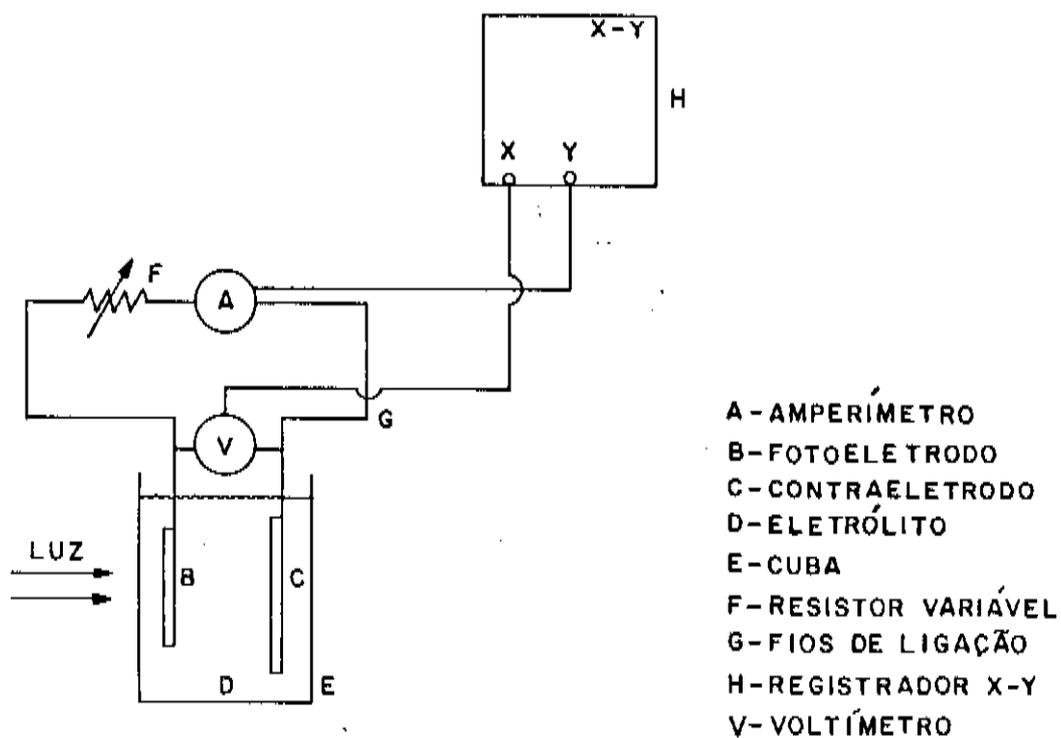


Figura 1-b Esquema experimental para medidas de curvas corrente x tensão (I x V)

## 2.2 - Preparação do Substrato.

O eletrodo de trabalho consistiu de uma placa de titânio laminada com  $1.0 \text{ cm}^2$  de área, suspensa no eletrólito por meio de um cabinho também de titânio. O eletrodo foi fixado na tampa da célula através de um parafuso. Todos os substratos de Ti foram submetidos à abrasão com lixa 600. Após esse tratamento, podemos especificar três tipos de polimento:

### A) Polimento mecânico com abrasivo (BRASSO).

Em seguida a amostra foi lavada no ultrassom com água tri-des<sub>tilada</sub> e acetona P.A. Neste caso obtivemos boa aderência do filme mas a superfície de Ti permaneceu bastante rugosa.

### B) Polimento mecânico com pós de Alumina de granulação desde $5 \mu\text{m}$ até $0.3 \mu\text{m}$ .

A superfície de Ti ficou espelhada. Em seguida, para melhorar a aderência dos filmes as amostras foram imersas em uma solução de  $\text{HF}(2\%)$ ,  $\text{HNO}_3(4\%)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(94\%)$  durante dois segundos.

### C) Eletropolimento [14,15].

O banho usado para eletropolir a amostra consistiu em uma solução contendo 90 ml de álcool etílico, 10 ml de álcool n-butílico, 60 g de cloreto de alumínio anidro e 28 g de cloreto de zinco anidro. Para esse processo usamos um potencial constante entre 20 e 25 volts, durante um intervalo de tempo entre 10 e 15 minutos, agitando a solução. A superfície do Ti ficou espelhada, porém, às vezes, apareceram manchas escuras.

Após a preparação e limpeza da superfície do eletrodo de Ti, a parte posterior do substrato foi isolada com esmalte. Em seguida, o mesmo foi colocado na célula, imerso no eletrólito, de forma que sua superfície tratada refletisse o feixe de luz incidente a-

través da janela da célula.

Nas experiências em que foi usado um substrato de silício opticamente polido, a amostra foi imersa por 30 segundos em ácido fluorídrico (HF) concentrado para remoção da camada de óxido superficial e em seguida lavada com água tri-destilada.

### 2.3 - Preparação do Eletrólito.

Na maioria dos trabalhos que tratam da eletrodeposição de filmes finos de CdSe, o banho usado é uma solução ácida de  $\text{SeO}_4 + \text{CdSO}_4$  [1,4,16,17]. Como banho de eletrodeposição, entretanto, nós usamos um eletrólito alcalino como descrito no trabalho de Cocivera e outros [8]. São preparadas primeiro duas soluções:

1. 15 ml de solução aquosa de seleno-sulfito ( $\text{SeSO}_3^{2-}$ ) contendo 0.06g de selênio em pó (Se) dissolvido numa solução aquosa contendo 1.5 g de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), com pH ajustado em 9.0. Para facilitar a dissolução do Se é usado um aquecimento leve ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) e agitação magnética da solução.
2. 5 ml de solução aquosa de nitrilotriacetato de cádmio contendo 0.095 g de ácido nitrilo triacético ( $(\text{HOCOCH}_2)_3\text{N}$ ) e 0.20 g de cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2 + 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) com pH ajustado em 8.0.

As duas soluções são misturadas em seguida, mantendo o pH em torno de 9.0.

As Figuras 2 e 3 mostram fotografias tiradas no Microscópio Eletrônico de Varredura de filmes de CdSe eletrodepositados sobre o mesmo tipo de substrato de Ti lixado com lixa 600, a partir de dois banhos diferentes. A figura 2 se refere ao filme considerado neste trabalho, ou seja, eletrodepositado a partir do ba

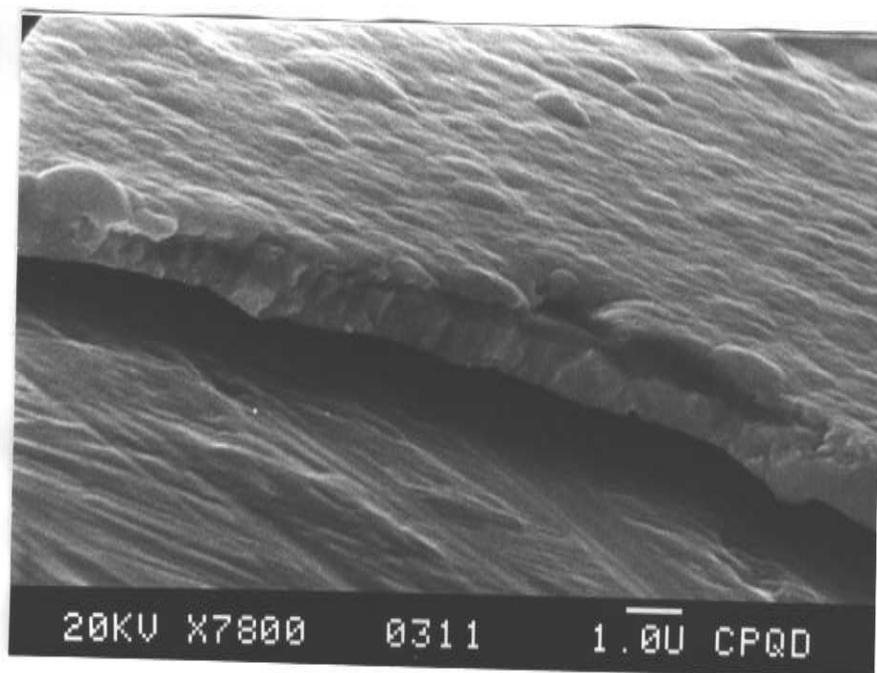


Figura 2 Microfotografia com aumento de 7800x de uma amostra de CdSe eletrodepositada sobre Ti a partir de um banho alcalino com uma densidade de corrente de  $0.12\text{mA}/\text{cm}^2$  durante  $14.52 \times 10^3$  s.

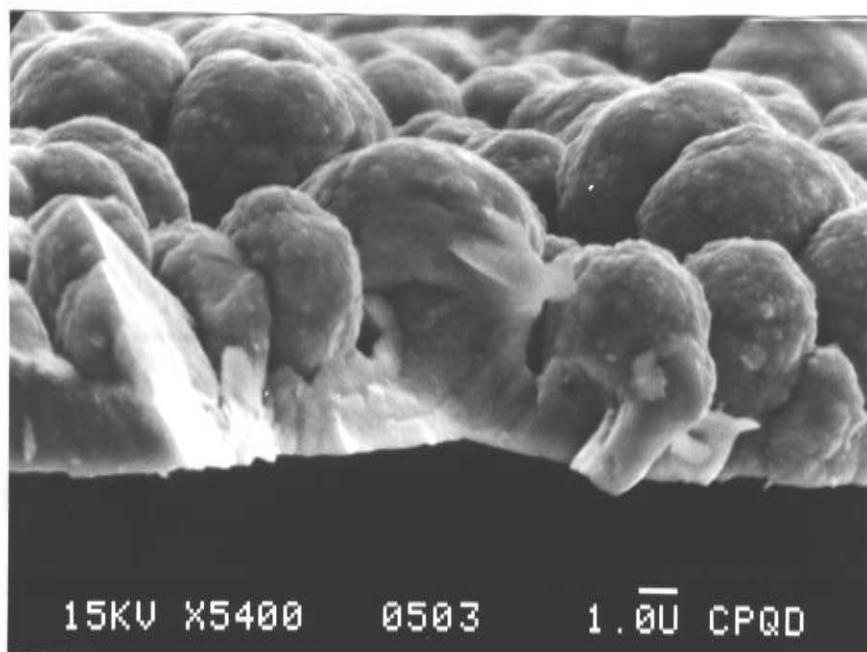


Figura 3 Microfotografia com aumento de 5400x de uma amostra de CdSe eletrodepositada sobre Ti a partir de um banho ácido com uma densidade de corrente de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  durante 900 s.

no alcalino descrito. Usamos, neste caso, uma densidade de corrente de eletrodeposição de  $0.12 \text{ mA/cm}^2$  durante um tempo de  $14.52 \times 10^3$  segundos, resultando em uma densidade de carga transferida de  $1.74 \text{ C/cm}^2$ . A partir da figura, temos uma espessura microscópica  $d_m = 1.3 \text{ } \mu\text{m}$ , que resulta numa taxa média de crescimento para o filme  $v_m = 8.9 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{m/s}$ .

A Figura 3 mostra um filme que foi eletrodepositado a partir de um banho ácido [2,18], com uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$  durante um tempo de  $9.0 \times 10^2$  segundos, resultando numa densidade de carga de  $9 \text{ C/cm}^2$ . Da Figura 3 podemos estimar uma espessura microscópica média  $d_m = 6.0 \text{ } \mu\text{m}$  com uma taxa média de crescimento  $v_m = 7.3 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{m/s}$ .

Observando agora as Figuras 2 e 3 vemos que o filme da Figura 3 é muito rugoso em comparação com o filme da Figura 2 e mostra estruturas semelhantes a couve-flores. Esta morfologia provavelmente é devida à alta taxa de crescimento do filme, aproximadamente 80 vezes superior à taxa de crescimento do filme mostrado na Figura 2. O filme da Figura 3 não é apropriado para medidas ópticas "in-situ", embora seja usado com bons resultados em células fotoeletroquímicas solares [2,3]. A fotografia 2 mostra que o filme eletrodepositado a partir da solução alcalina é suficientemente plano e uniforme para o uso de técnicas ópticas neste trabalho, em particular, as medidas de refletância especular "in-situ".

É importante sublinhar que as nossas análises com microscopia eletrônica indicam que filmes pouco rugosos podem ser mais facilmente obtidos com baixa densidade de corrente. O banho ácido de eletrodeposição, entretanto, não pode ser usado com baixa densidade de corrente porque esta condição favorece a deposição de selênio (Se) atômico invés do que CdSe, o que é prejudicial para as características semicondutoras do filme.

## 2.4 - Condições Experimentais.

Os filmes semicondutores de CdSe foram depositados sob condições galvanostáticas. Na maioria dos casos, durante a eletrodeposição incidimos sobre o eletrodo de trabalho com um feixe de luz monocromática de comprimento de onda  $\lambda = 850$  nm, uma vez que é esperado que CdSe seja transparente nesta região [7]. Entretanto, discutiremos também a seguir casos de crescimento de filmes estudados em diferentes comprimentos de onda. O ângulo de incidência da luz foi  $\phi_1 = 10^\circ$ , e o feixe não foi polarizado. Na maior parte dos experimentos, a densidade de corrente para eletrodeposição ficou num intervalo entre  $0.12$  mA/cm<sup>2</sup> e  $0.24$  mA/cm<sup>2</sup>, resultando em um potencial com relação ao eletrodo de referência (SCE) em torno de  $-1.05$  V. Em alguns casos, entretanto, a densidade de corrente foi aumentada até um valor máximo de  $1.2$  mA/cm<sup>2</sup>.

## CAPÍTULO 3

## ELETRODEPOSIÇÃO DE CdSe E MEDIDAS "IN-SITU" DE REFLETÂNCIA

Das medidas de refletância "in-situ", podemos acompanhar a intensidade da luz refletida em função do tempo durante o processo de eletrodeposição do filme de CdSe.

Em muitos casos, a curva de intensidade refletida apresenta máximos e mínimos de interferência, como esperado para um sistema de três fases (eletrólito/filme/substrato) [19,20]. Na Figura 4, a linha contínua representa uma curva deste tipo onde aparecem com clareza os máximos e mínimos de interferência. Se olharmos a linha tracejada na Figura 4 (que se refere ao mesmo tipo de experimento) vemos que a intensidade refletida decai lentamente para zero. Nem sempre, portanto, os filmes eletrodepositados apresentam o comportamento de um filme fino ideal. Entretanto, a partir do controle de certos parâmetros, como tratamento da superfície do substrato e densidade de corrente de eletrodeposição, podemos conseguir interferogramas reproduzíveis e a partir destes caracterizar o filme durante seu crescimento.

Dos fatores que influenciam os interferogramas estudaremos primeiro a densidade de corrente  $J$  na eletrodeposição e sua influência sobre a taxa de crescimento do filme. Outro ponto importante a ser estudado é o efeito que a variação do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe incidente tem sobre os interferogramas. A partir de um experimento onde vários comprimentos de onda são usados vamos estudar o fenômeno de dispersão do filme.

Inicialmente, consideremos algumas informações que podemos tirar das curvas obtidas experimentalmente.

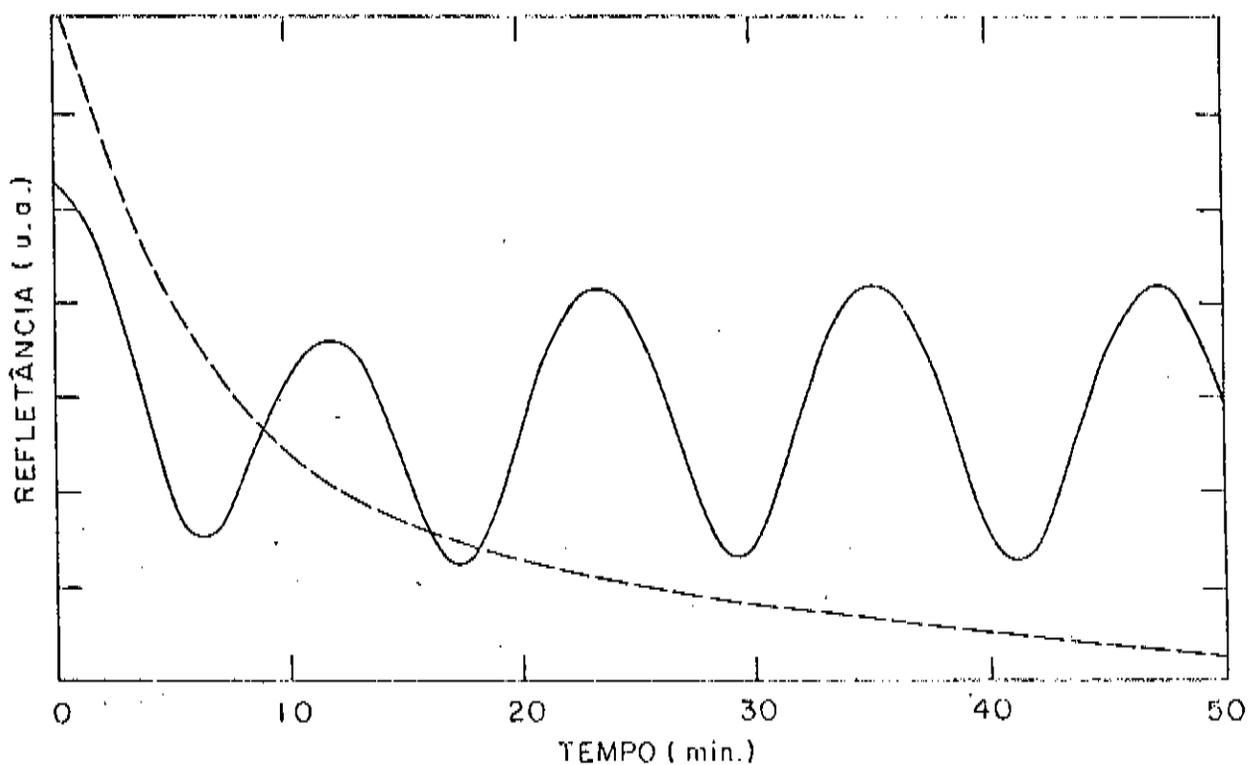


Figura 4 Curvas de refletância especular em função do tempo para duas amostras eletrodepositadas de CdSe. Curva contínua (amostra 1)  $J = 0,24 \text{ mA/cm}^2$ ; curva pontilhada (amostra 18)  $J = 0,60 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\lambda = 850\text{nm}$ .

### 3.1 - Velocidade ou Taxa de Crescimento Óptica do Filme.

Para um sistema de três fases (eletrólito = fase 1; filme semiconductor = fase 2; substrato metálico = fase 3), onde  $n_1 < n_2 < n_3$ , a condição de máximos e mínimos de interferência (veja Apêndice I, equação 22) pode ser escrita:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + 2\beta = 2m\pi \quad (1)$$

com  $m$  inteiro teremos máximos,  $m$  semi-inteiro, mínimos.  $\delta_{12}$  e  $\delta_{23}$  (equações 10a e 10b, Apêndice I) representam as defasagens dependentes apenas das constantes ópticas dos meios 1, 2 e 3.

A diferença de caminho óptico  $\beta$  é dada por:

$$\beta = \frac{2\pi n_2 d \cos \phi_2}{\lambda} \quad (2)$$

onde  $d$  é a espessura do filme,  $n_2$  o índice de refração do filme,  $\phi_2$  o ângulo de refração e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente (veja Figura 25 - Apêndice I).

Substituindo (2) em (1) temos:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 d \cos \phi_2}{\lambda} = 2m\pi \quad (3)$$

Como  $\phi_1 = 10^\circ$ ,  $n_1 = 1.347$  [21],  $n_2 = 2.5$  (valor experimental, veja seção 3.5); a partir da lei de Snell,  $\phi_2 = 5.37^\circ$  o que implica em  $\cos \phi_2 = 0.995$ , um valor muito próximo da unidade. Fazendo  $\cos \phi_2 = 1$  na equação (3):

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 d}{\lambda} = 2m\pi \quad (4)$$

Para dois máximos sucessivos podemos escrever:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 d_1}{\lambda} = 2m\pi \quad (5a)$$

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 d_2}{\lambda} = 2(m+1)\pi \quad (5b)$$

subtraindo (5b) de (5a) temos:

$$2 n_2 (d_2 - d_1) = \lambda$$

$$d_2 - d_1 = \frac{\lambda}{2 n_2} \quad (6)$$

A taxa de crescimento óptica ( $v_{op}$ ) é dada pela variação da espessura do filme ( $d_2 - d_1$ ) num período T. Portanto:

$$v_{op} = \frac{d_2 - d_1}{T}$$

$$v_{op} = \frac{\lambda}{2 n_2 T} \quad (7)$$

### 3.2 - Espessura Óptica, Espessura Coulométrica e Espessura Microscópica.

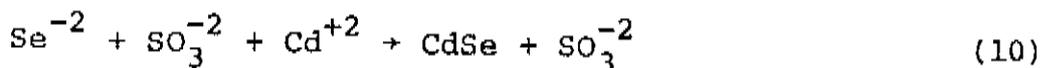
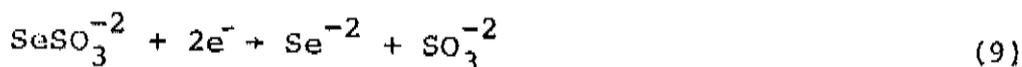
Podemos calcular a espessura óptica ( $d_{op}$ ) de um filme através de seu interferograma. Como da equação (7) temos a taxa de deposição ( $v_{op}$ ), basta multiplicá-la pelo tempo (t) em que o filme foi crescido para obter  $d_{op}$ :

$$d_{op} = v_{op} \cdot t \quad (8)$$

Esta equação só vale para taxas de crescimento constantes.

Consideremos como exemplo um filme de CdSe crescido sobre um substrato de silício monocristalino, que é uma superfície opticamente plana e pode facilmente ser clivado, permitindo assim uma vista em seção do filme por microscopia eletrônica (amostra 23). Para o crescimento desse filme usamos as seguintes condições experimentais: densidade de corrente constante  $J = 0.24 \text{ mA/cm}^2$ , luz incidente monocromática de  $\lambda = 850 \text{ nm}$  durante um tempo de  $3.96 \times 10^3$  segundos. A partir da equação (7) a taxa de crescimento óptica para esse filme foi  $v_{op} = 3.11 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{m/s}$ , resultando em uma espessura óptica  $d_{op} = 1.23 \text{ } \mu\text{m}$ .

Podemos avaliar a espessura do filme por um método independente, a partir da carga transferida durante a eletrodeposição (dc = espessura coulométrica) [22]. Devemos em primeiro lugar conhecer as reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho [23]. Neste caso, no eletrólito considerado temos as reações:



nas quais são usados dois elétrons para cada molécula de CdSe depositada. Lembramos que da lei de Faraday [24] temos:

$$F = \frac{I \cdot t \cdot M}{m_f \cdot N} \quad (11)$$

onde:

$$F = \text{constante de Faraday} = 9.65 \times 10^4 \text{ C/Mol}$$

- $I$  = corrente em Ampères  
 $t$  = tempo em segundos  
 $m_f$  = massa do filme em gramas  
 $N$  = número de elétrons envolvidos na reação  
 $M$  = peso molecular em gramas por mol.

Uma vez que:

$$Q = I \cdot t \quad (12)$$

e

$$m_f = \rho \cdot d_c \cdot S \quad (13)$$

sendo:

- $Q$  = carga em coulombs  
 $\rho$  = densidade do filme em  $g/cm^3$   
 $d_c$  = espessura coulométrica do filme em cm  
 $S = A \cdot R_u$  = área real do filme em  $cm^2$   
 $R_u$  = fator de rugosidade do substrato  
 $A$  = área geométrica do substrato em  $cm^2$

podemos substituir (13) e (12) em (11):

$$F = \frac{Q M}{N \rho d_c R_u A} \quad (14)$$

$$d_c = \frac{Q M}{N F \rho R_u A} \quad (15)$$

Partindo da equação (15) podemos calcular a espessura coulométrica na hipótese que todos os elétrons transferidos sejam aproveitados para a reação de eletrodeposição que nos interessa. Como

isso nem sempre é verdadeiro, definimos como eficiência de corrente ou eficiência faradaica  $Y$  [25] a porcentagem de elétrons transferidos usada na formação de CdSe. Portanto, para que a equação (15) esteja correta, ela deverá conter este fator multiplicativo.

Assim:

$$d_c = \frac{Q M Y}{N F \rho R_u A} \quad (16)$$

Usando dados da literatura,  $\rho = 5.81 \text{ g/cm}^3$  (CdSe monocristal) [26],  $N = 2$  [23],  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/Mol}$  [24],  $M = 191.36 \text{ g/Mol}$  [26] e o valor da densidade de carga calculada experimentalmente para a amostra 23 ( $Q/A = 0.95 \text{ C/cm}^2$ ) e supondo ainda  $Y = 1.0$  e  $R_u = 1.0$ , podemos obter o valor da espessura coulométrica  $d_c = 1.62 \text{ } \mu\text{m}$ .

Vamos agora comparar  $d_{op}$  e  $d_c$  obtidas anteriormente com o valor da espessura observada diretamente com o Microscópio Eletrônico de Varredura. Na Figura 5 temos uma vista lateral do mesmo filme para o qual calculamos  $d_{op}$  e  $d_c$  (amostra 23), onde está indicado o substrato, o filme e um intervalo de separação entre os dois devido ao processo de clivagem do substrato monocristalino de silício. Através da medida direta, tiramos o valor da espessura microscópica do filme,  $d_m = 1.30 \text{ } \mu\text{m}$ .

Dos valores obtidos para  $d_{op}$ ,  $d_c$  e  $d_m$  o mais discrepante é a espessura coulométrica. Isto é provavelmente devido ao fato de que usamos uma eficiência faradaica  $Y = 1.0$  para o cálculo de  $d_c$ . Discutiremos mais tarde esse tópico e veremos que de fato a Eficiência Faradaica média real para as amostras estudadas é inferior à unidade.

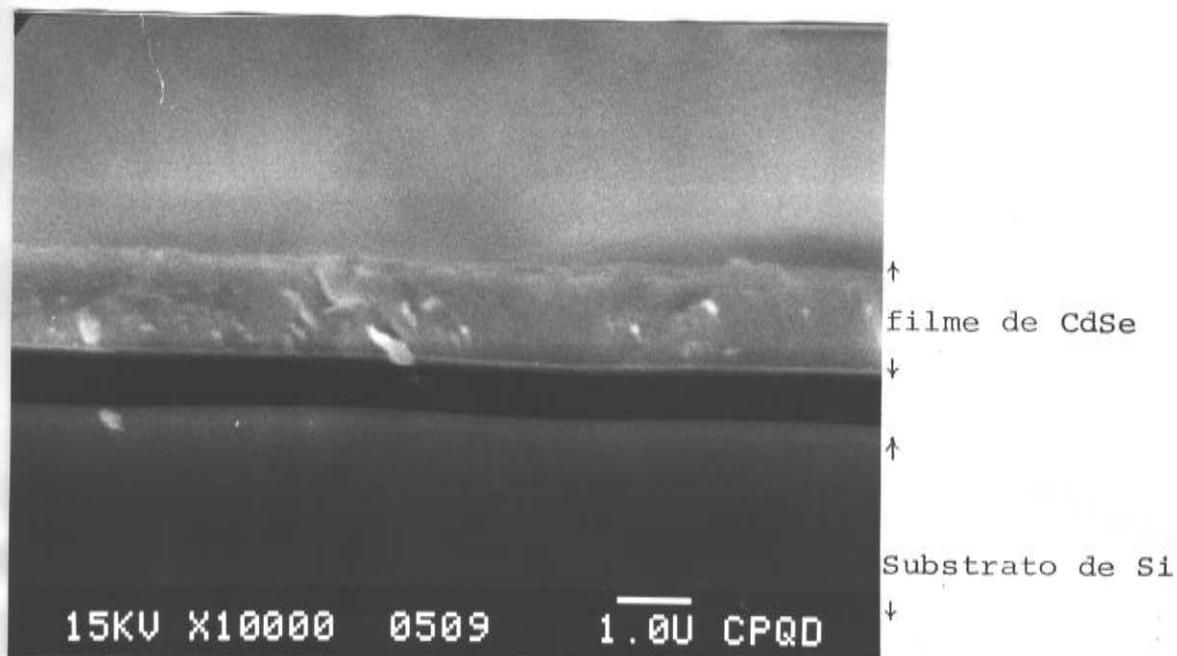


Figura 5 Microfotografia com aumento de 10000x de uma amostra de CdSe eletrodepositada sobre Si (vista lateral da amostra 23).

### 3.3 - Variação de Corrente.

Como foi discutido na introdução do Capítulo 3 para um sistema de três fases, nem sempre uma curva de refletância em função do tempo, apresenta máximos e mínimos de interferência. Vimos também que após o controle de alguns parâmetros obtemos interferogramas com boa reprodutibilidade. Um dos meios que nos permitiu reproduzir os resultados de forma satisfatória foi o controle da densidade de corrente em torno de  $0.12 \text{ mA/cm}^2$ . Uma vez obtida essa reprodutibilidade, o próximo passo foi avaliar o comportamento dos interferogramas quando ocorre uma variação na densidade de corrente de eletrodeposição e estudar como essa variação influencia a eficiência faradaica do processo.

Partindo dos objetivos descritos acima foi feito o seguinte experimento:

Iniciamos o crescimento do filme e aguardamos a ocorrência de máximos e mínimos de interferência, bem diferenciados, para essa dada corrente inicial. Após um certo tempo a densidade de corrente foi alterada para um valor superior ao inicial e novamente aguardamos um período de tempo suficiente para observar máximos e mínimos de interferência. Este procedimento foi repetido até que não mais se observasse na curva de refletância os máximos e mínimos.

A Figura 6 mostra o comportamento da refletância para o sistema ambiente/CdSe/Ti em função do tempo, para uma experiência do tipo descrito no parágrafo anterior.

Da Figura 6 observamos que quanto maior a densidade de corrente, maior é a taxa de crescimento do filme, ou seja, os máximos e mínimos de interferência ocorrem com maior frequência. Outro aspecto importante na Figura 6 é o comportamento do potencial (linha pontilhada na figura). Se olharmos para os pontos de mudança

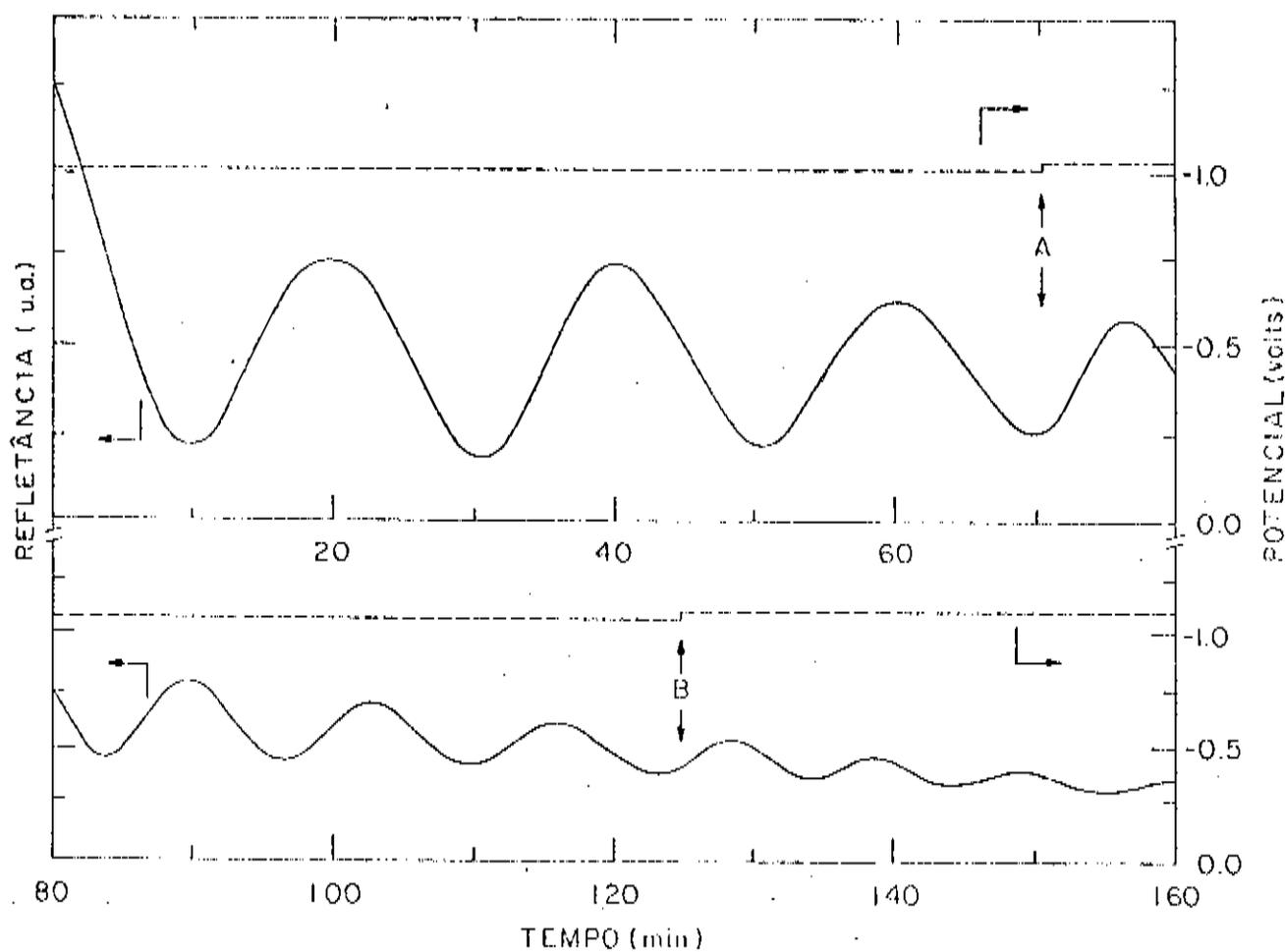


Figura 6 Curva de refletância especular em função do tempo de uma amostra de CdSe eletrodepositada sobre Ti. Densidade de corrente inicial  $0.10 \text{ mA/cm}^2$ ; ponto A -  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ ; ponto B -  $0.20 \text{ mA/cm}^2$ . Linha tracejada = potencial do eletrodo de trabalho vs.SCE,  $\lambda = 850 \text{ nm}$  (amostra 4).

na densidade de corrente, pontos A e B na Figura 6, vemos que embora a variação de  $J$  seja da ordem de 100%, o potencial apresenta uma variação muito pequena em torno de 16mV. Se considerarmos, por exemplo, o crescimento anódico de filmes de Óxido-barreira [12], neste caso a variação do potencial com a espessura do filme é muito mais significativa. Podemos concluir então que o filme de CdSe é bem menos resistivo que os filmes de óxido, apresentando uma resistividade não superior a  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Novamente, da Figura 6 podemos observar que quando o tempo aumenta a amplitude de oscilação diminui. Isso pode ser atribuído ao fato que à medida que o filme cresce sua rugosidade aumenta. Por outro lado, o aumento da densidade de corrente também pode contribuir para tornar a superfície cada vez mais irregular, de forma que a luz espalhada pela amostra se torne cada vez maior, diminuindo portanto a reflexão especular e conseqüentemente a amplitude de oscilação.

Na Figura 7 está representada a ordem dos máximos e mínimos de interferência em função tanto do tempo como da carga transferida para a mesma amostra discutida na Figura 6 (amostra 5).

No gráfico em função do tempo (pontos abertos) observamos que esta dependência é linear e para os três valores de  $J$  considerados a Figura 7 mostra três retas diferentes em função do tempo. Essas retas têm coeficiente angular crescente à medida que  $J$  aumenta. Esse resultado concorda com a observação anterior que quando a densidade de corrente aumenta, o período da curva diminui.

Consideremos agora a dependência em função da carga (pontos cheios). Para as diferentes densidades de corrente analisadas observamos que as três retas têm o mesmo coeficiente angular. Para analisarmos esse comportamento vamos estudar o significado do coeficiente angular da reta obtida em um gráfico ordem de interferência versus carga transferida.

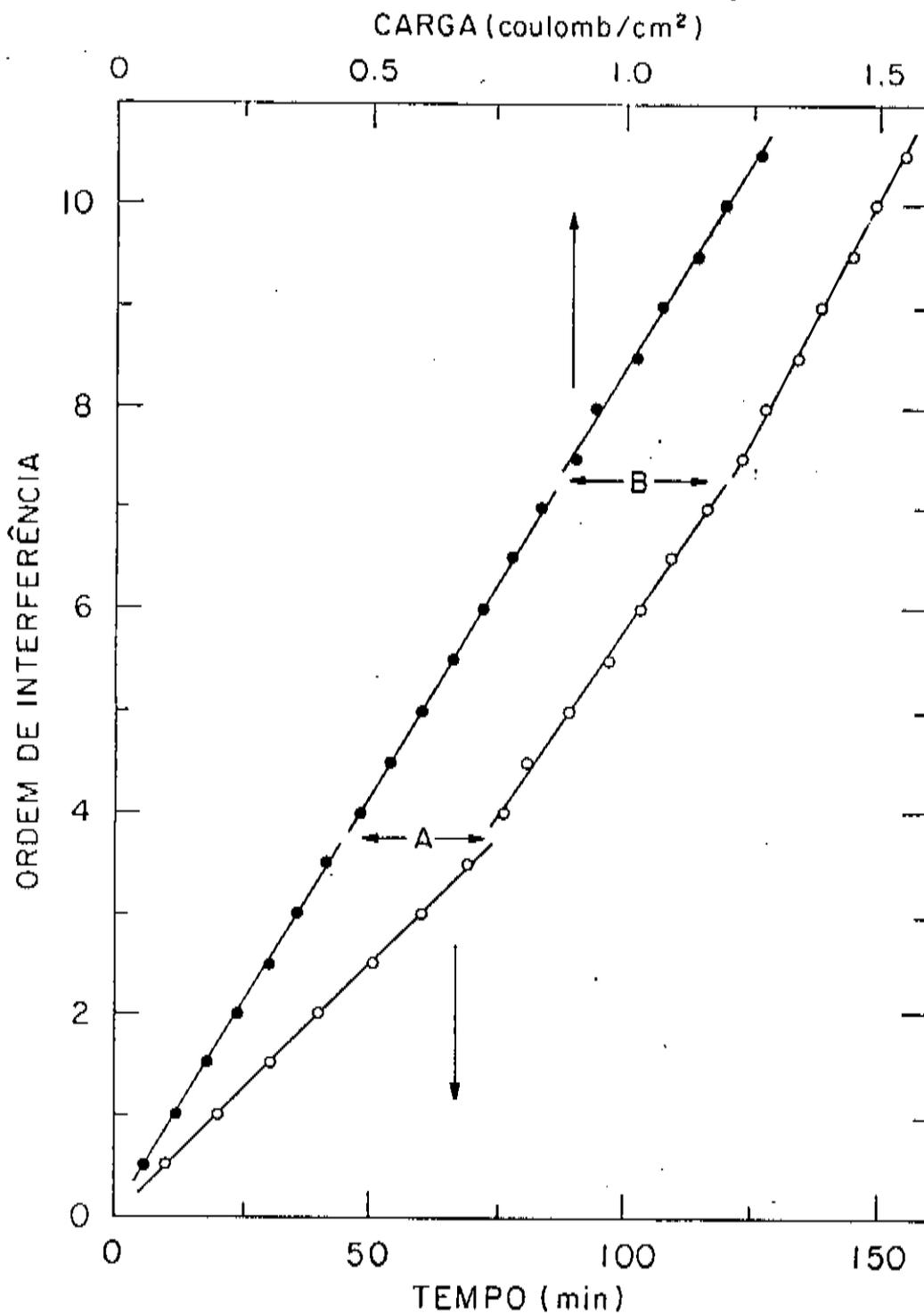


Figura 7 Ordem de interferência em função do tempo (escala inferior) e da carga transferida (escala superior). Densidade de corrente inicial  $0.10 \text{ mA/cm}^2$ ; ponto A -  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ ; ponto B -  $0.20 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\lambda = 850 \text{ nm}$  (amostra 4).

Partindo da condição de máximos e mínimos de interferência, equação (3), e substituindo o valor de  $d = d_c$  dado na equação (16) temos:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 Q M Y \cos \phi_2}{\lambda N F \rho R_u A} = 2m\pi \quad (17)$$

Rearranjando os termos da equação (17):

$$m = \frac{2n_2 M Y \cos \phi_2}{\lambda N F \rho R_u} \cdot \frac{Q}{A} + \frac{\delta_{12} - \delta_{23}}{2\pi} \quad (18)$$

sendo  $m$  a ordem de interferência e  $\phi_2$  o ângulo de refração no filme.

A equação (18) representa a equação da reta obtida no gráfico  $m \times Q$ , mostrada na Figura 7 cujo coeficiente angular é dado por:

$$a = \frac{2n_2 M \cos \phi_2 Y}{\lambda N F \rho R_u} \quad (19)$$

A equação (19) mostra que o coeficiente angular dessa reta representa (a menos de constantes conhecidas) a eficiência faradaica  $Y$  no processo de eletrodeposição. Portanto, como na Figura 7, para os três valores de  $J$  considerados, o coeficiente angular permanece inalterado, podemos deduzir que para os valores de densidade de corrente usados nesse experimento a eficiência faradaica independe da mesma.

A Figura 8 mostra o gráfico de ordem da interferência em função do tempo e da carga transferida, tirado de um experimento análogo ao da Figura 6. Neste caso (amostra 27) consideramos um intervalo de variação de  $J$  maior do que aquele usado no experimento anterior.

Analogamente à Figura 7, na Figura 8 as cinco retas em função do tempo têm coeficiente angular crescente à medida que  $J$  aumenta. Agora, se olharmos para a dependência em função da carga, vemos que a inclinação da reta só permanece constante até  $J = 0.72 \text{ mA/cm}^2$  (ponto C na Figura 8). Voltando às equações (18) e (19) é fácil verificar que o coeficiente angular dessa reta só pode ser alterado pela diminuição da eficiência faradaica  $Y$  ou pelo aumento do coeficiente de rugosidade  $R_u$ . Excluímos a possibilidade que a densidade do filme, e logo seu índice de refração, possam mudar durante o processo.

Considerando  $R_u = 1.0$  e constante durante todo o processo de eletrodeposição, vemos que a partir de valores  $J > 0.72 \text{ mA/cm}^2$   $Y$  depende da densidade de corrente, e como mostra a Figura 8 quando  $J = 1.2 \text{ mA/cm}^2$  o coeficiente angular assume um valor bem menor que o inicial. Podemos então fazer os cálculos da eficiência faradaica em dois intervalos de densidades de corrente distintas, partindo da equação (19) com  $\lambda = 850 \text{ nm}$ ,  $n_2 = 2.5$  e demais constantes conhecidas.

Para  $J < 0.24 \text{ mA/cm}^2$  (ponto B na Figura 8),  $a = 9.26 \text{ C}^{-1} \text{ cm}^2 + Y = 0.93$ . Se tomarmos  $J = 1.2 \text{ mA/cm}^2$  (ponto D na Figura 8) obtemos  $a = 4.50 \text{ C}^{-1} \text{ cm}^2 + Y = 0.45$ .

Dos valores acima obtidos para a eficiência faradaica nesse experimento, podemos concluir que para valores de densidades de corrente superiores a  $0.72 \text{ mA/cm}^2$  outras reações eletroquímicas

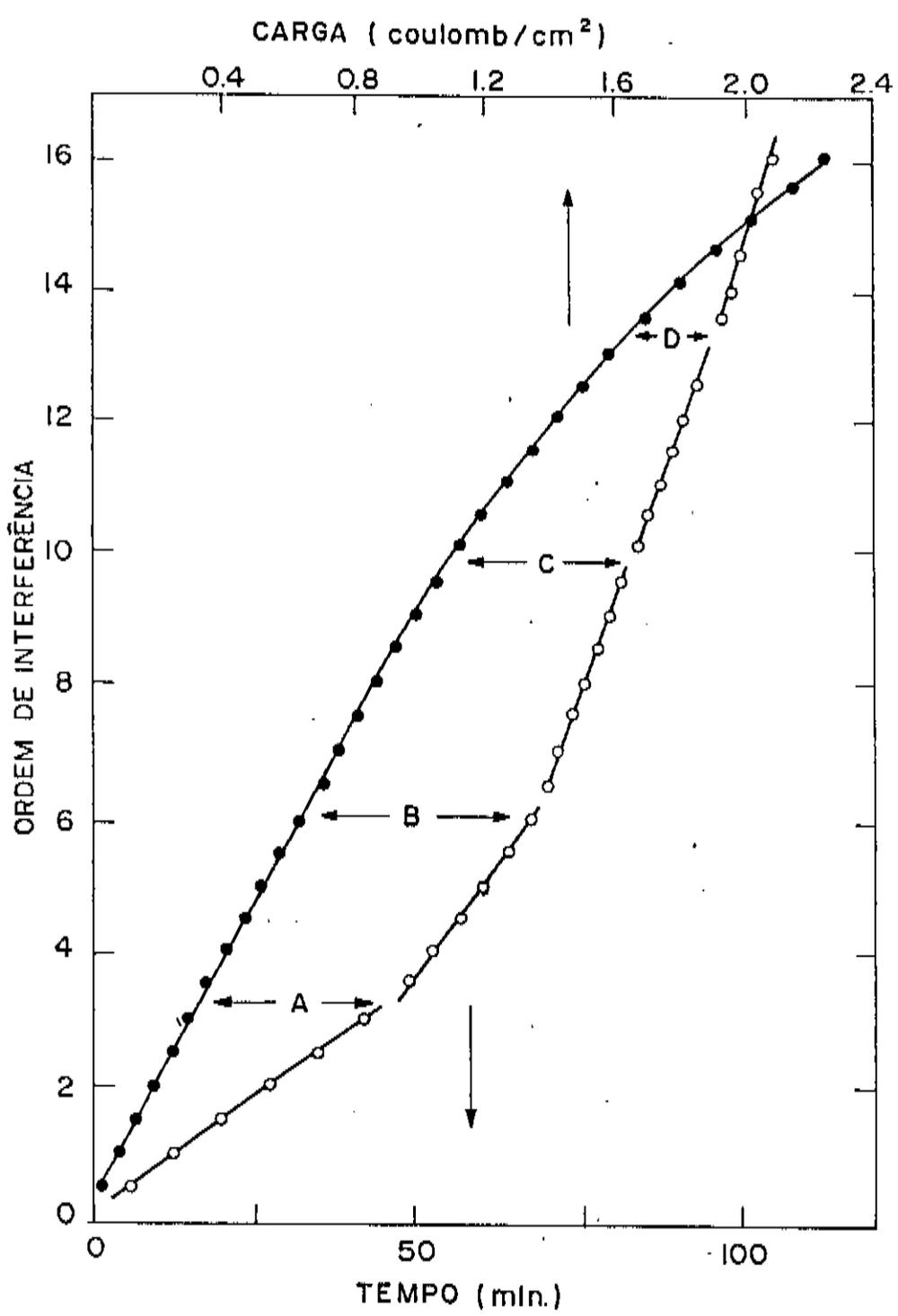


Figura 8 Ordem de interferência em função do tempo (escala inferior) e da carga transferida (escala superior). Densidade de corrente inicial - 0.12 mA/cm<sup>2</sup>; ponto A - 0.24 mA/cm<sup>2</sup>; ponto B - 0.48 mA/cm<sup>2</sup>; ponto C - 0.72 mA/cm<sup>2</sup>; ponto D - 1.20 mA/cm<sup>2</sup>; λ = 850 nm (amostra 27).

passam a ser mais favorecidas, tais como desprendimento de  $H_2$  ou redução de oxigênio.

Como foi visto nas Figuras 7 e 8, o gráfico da ordem de interferência em função da carga transferida apresenta um comportamento linear, cuja equação é dada pela expressão (18).

A Figura 9 mostra um feixe de retas obtidas por regressão linear a partir de gráficos de  $m \times Q$  para um conjunto de 16 amostras. A reta tracejada representa a reta média obtida simplesmente pela média dos coeficientes lineares e angulares das 16 retas do conjunto, cujos valores são  $\bar{a}_{exp} = 7.62 \text{ C}^{-1} \text{ cm}^2$  e  $\bar{b}_{exp} = 0.082$ .

Partindo do valor médio do coeficiente angular e da equação (19) podemos calcular a eficiência faradaica média para esse processo de eletrodeposição. Para uma maior precisão no resultado, consideramos para o cálculo do coeficiente angular médio apenas intervalos de eletrodeposição onde a luz incidente monocromática tem comprimento de onda  $\lambda = 850 \text{ nm}$ , para o qual o índice de refração do filme (como veremos a seguir) é igual a 2.5.

Como  $\phi_1 = 10^\circ$ , usando o índice de refração do eletrólito  $n_1 = 1.347$  [21] e  $n_2 = 2.5$ , aplicando a lei de Snell encontramos o valor de  $\phi_2 = 5.37^\circ$  o que resulta em  $\cos \phi_2 = 0.995$ .

Novamente supondo o coeficiente de rugosidade unitário, sendo:

$$\bar{a}_{exp} = 7.62 \text{ C}^{-1} \text{ cm}^2$$

$$n_2 = 2.5$$

$$M = 191.36 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\cos \phi_2 = 0.995$$

$$\lambda = 850 \text{ nm}$$

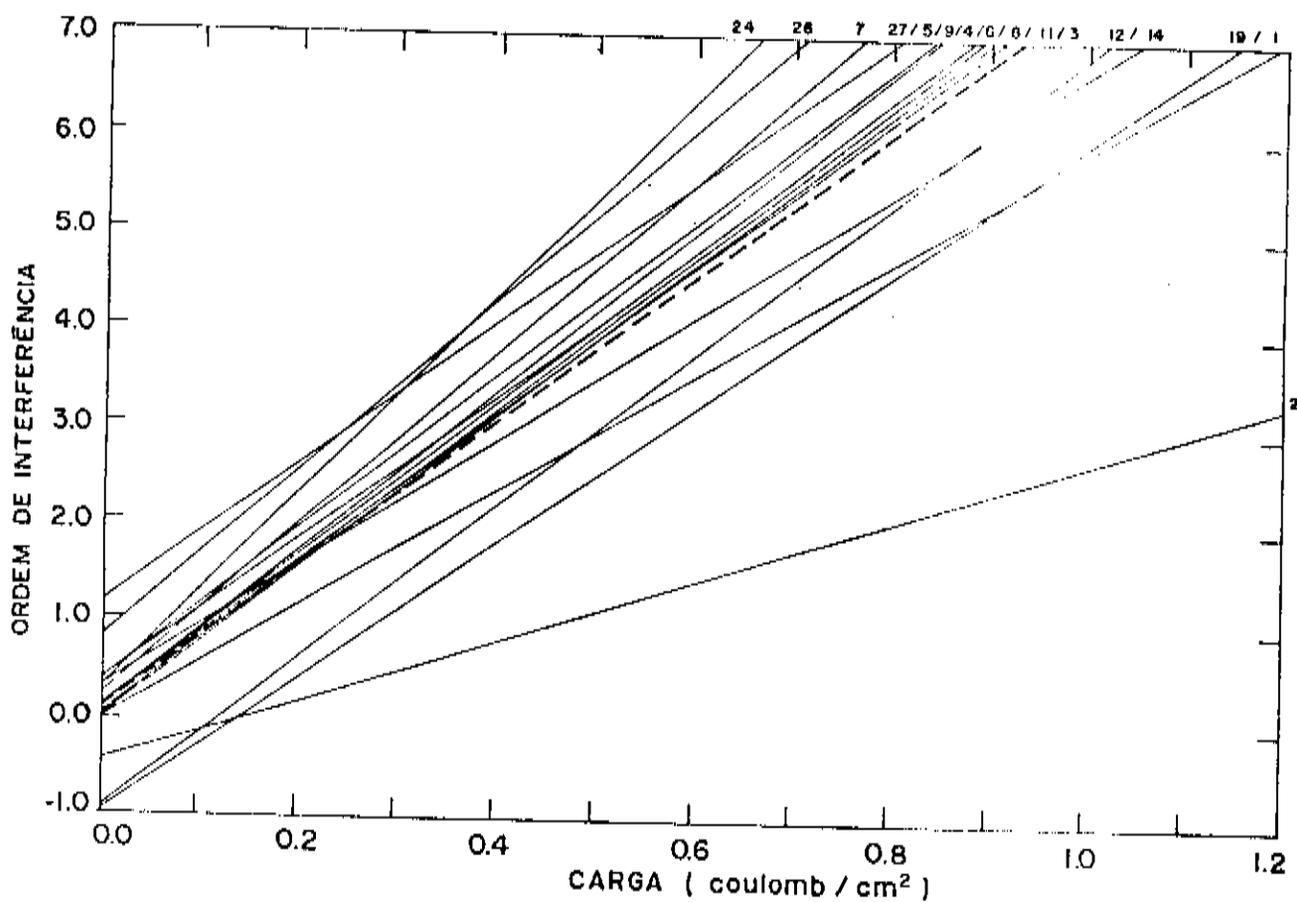


Figura 9 Ordem de interferência em função da carga para um conjunto de 16 amostras (linhas contínuas) e reta experimental média (linha tracejada).

$$N = 2.0$$

$$F = 9.65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\rho = 5.81 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$R_u = 1.0$$

$$A = 1.0 \text{ cm}^2$$

temos:

$$\bar{Y} = \frac{\bar{a}_{\text{exp}} \cdot \lambda N F \rho R_u}{2n_2 M \cos \phi_2} \quad (20)$$

ou seja,

$$\bar{Y} = 0.76$$

Esse valor é ligeiramente inferior ao valor de 0.88 encontrado por Cocivera [8] por método gravimétrico (ou seja, comparando a carga transferida com o próprio peso dos filmes eletrodepositados e supondo a mesma densidade para CdSe que nós supomos). Esta diferença pode ser devida a um fator de rugosidade do substrato  $R_u$  um pouco superior à unidade, ou a outros erros experimentais.

### 3.4 - Método dos Dois Feixes.

Discutiremos a seguir um método experimental para medida "in-situ" do índice de refração do filme, partindo das curvas de refletância obtidas durante seu crescimento [27].

Para essas medidas usamos como fonte de luz um feixe colimado de laser de He-Ne ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) com 1.0 mW de potência e um divisor de feixes, a partir do qual dois feixes incidem sobre a

amostra formando ângulos  $\phi_1 = 0^\circ$  (incidência normal) e  $\phi_1' = 64^\circ$  (polarização perpendicular). A amostra foi colocada dentro de uma célula eletroquímica de Pyrex em forma cilíndrica com três janelas circulares de Pyrex, como mostrado na Figura 10. As respectivas reflexões da amostra foram colhidas por dois detetores ligados a um registrador XT onde foram registrados simultaneamente os máximos e mínimos de interferência dos dois feixes. A densidade de corrente usada para esse processo de eletrodeposição foi de  $0.12 \text{ mA/cm}^2$ .

A Figura 11 mostra um gráfico de ordem de interferência em função do tempo para o experimento citado anteriormente. Como vimos na seção 3.3 (Figuras 6 e 7) esse gráfico é linear. Nesse caso, como temos dois ângulos de incidência diferentes a Figura 11 mostra duas retas com coeficientes diferentes.

Para uma maior precisão nos resultados tomamos três intervalos de tempo (de 12.8min a 42.0 min; de 48.0 min a 80.0 min; de 86.4 min a 124.4 min) para  $\phi_1 = 0^\circ$  bem como para  $\phi_1' = 64^\circ$  e calculamos o coeficiente angular em cada intervalo considerado.

$$\phi_1 = 0^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} a_1 = 0.3367567 \\ a_2 = 0.3422101 \\ a_3 = 0.3601558 \end{array} \right.$$

$$\phi_1' = 64^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} a_1' = 0.3009931 \\ a_2' = 0.3035971 \\ a_3' = 0.3151907 \end{array} \right.$$

Analisemos agora o significado do coeficiente angular das retas  $m \times t$ . Partindo do equação (18) e substituindo  $Q = I \cdot t$  temos:

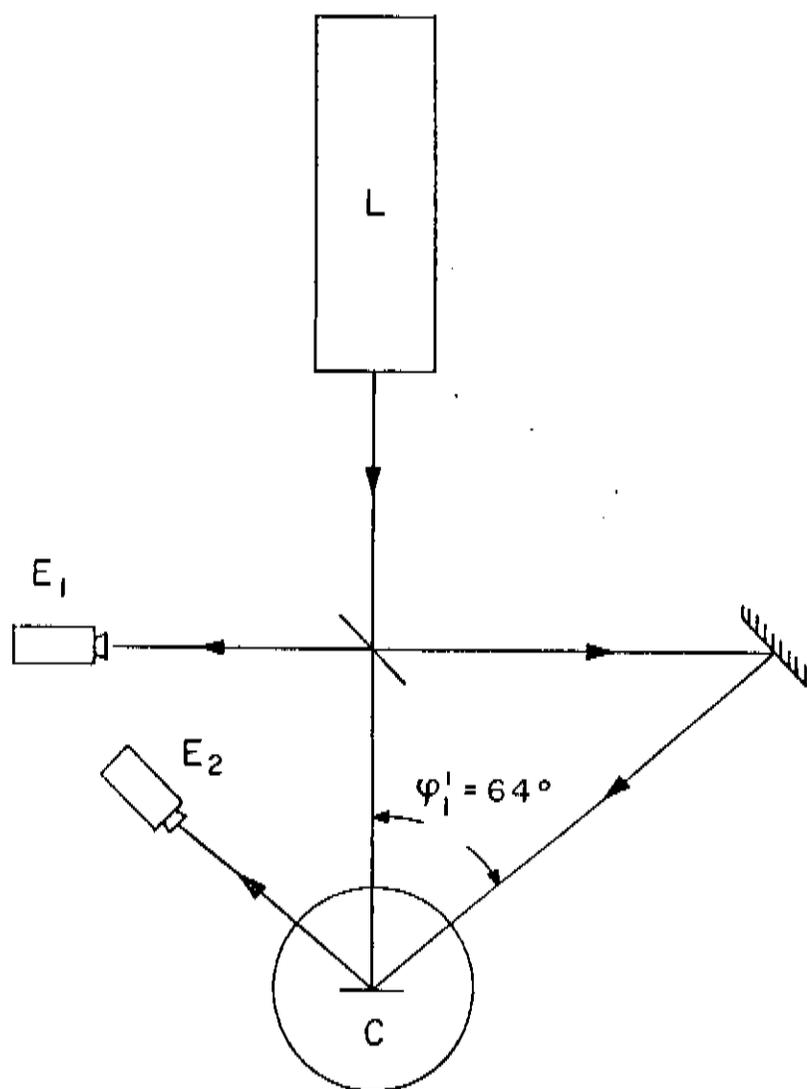


Figura 10 Diagrama da montagem experimental para o método dos dois feixes. L - Laser de He-Ne; C - Célula; E<sub>1</sub> - Detetor de fotodiodo para incidência normal; E<sub>2</sub> - Detetor de fotodiodo para incidência em  $64^\circ$ .

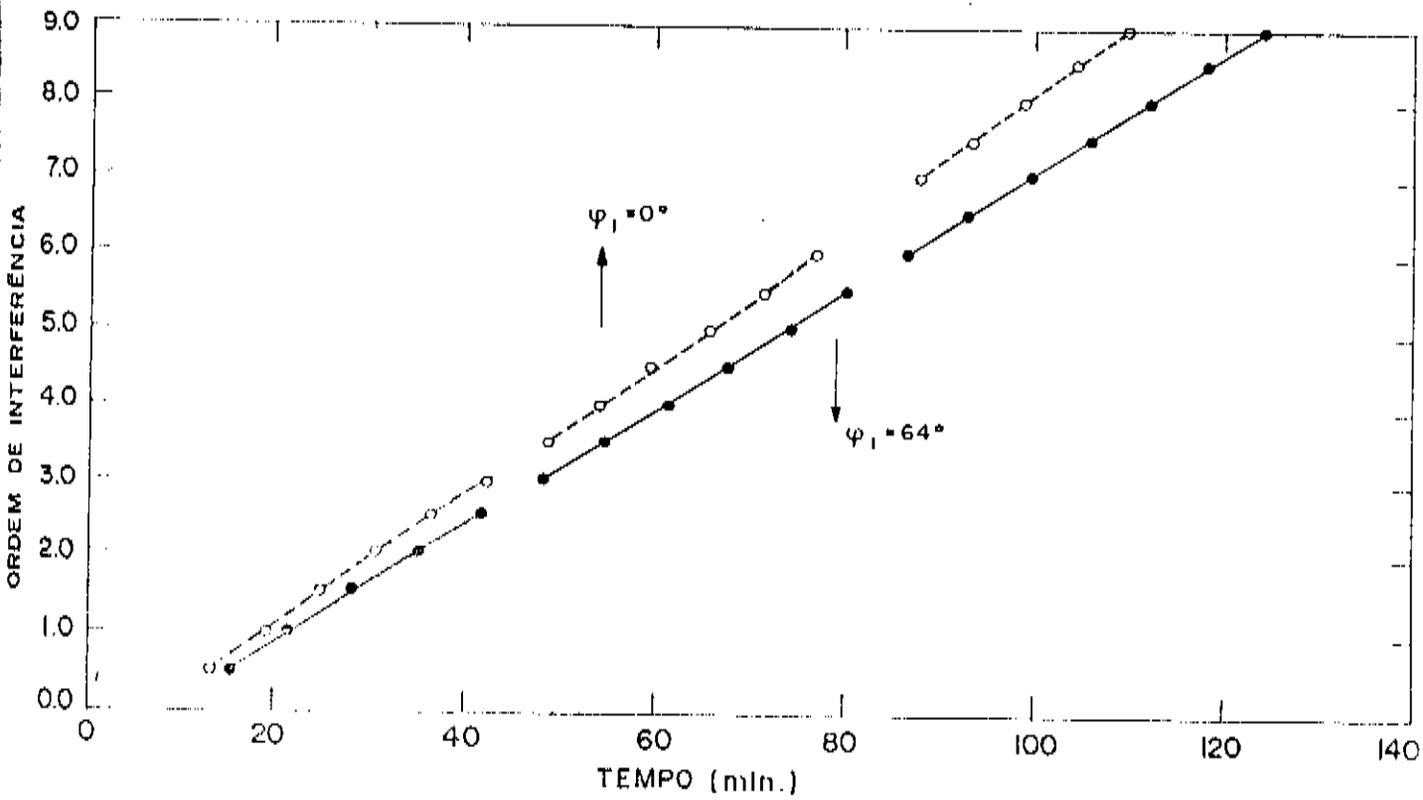


Figura 11 Ordem de interferência em função do tempo relativo ao experimento dos dois feixes,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ .

$$m = \frac{2n_2 M Y I \cos \phi_2}{\lambda N F \rho R_u A} \cdot t + \frac{\delta_{12} - \delta_{23}}{2\pi} \quad (21)$$

A equação (21) representa a equação da reta obtida no gráfico ordem de interferência em função do tempo, na qual o coeficiente angular é dado por:

$$a = \frac{2n_2 M Y I \cos \phi_2}{\lambda N F \rho R_u A} \quad (22)$$

Como as medidas em  $\phi_1 = 0^\circ$  e  $\phi_1 = 64^\circ$  foram simultâneas e sobre a mesma região da amostra o único fator que pode alterar o coeficiente angular das retas na Figura 11 é  $\cos \phi_2$ . Uma vez conhecidos os coeficientes angulares  $a(\phi_1 = 0^\circ)$  e  $a'(\phi_1 = 64^\circ)$  podemos usar a relação:

$$\frac{a'}{a} = \frac{2n_2 I M Y \cos \phi_2'}{\lambda N F \rho R_u A} \cdot \frac{\lambda N F \rho R_u A}{2n_2 I M Y \cos \phi_2} \quad (23)$$

Como  $\phi_1 = 0 \rightarrow \phi_2 = 0$  e  $\cos \phi_2 = 1$ . Portanto para cada um dos três intervalos de tempo considerados obtemos:

$$\frac{a'}{a} = \cos \phi_2'$$

Da equação (24) podemos calcular o valor de  $\phi_2'$ . Aplicando a lei de Snell para os três intervalos de tempo:

$$n_1 \text{ sen } \phi_1 = n_2 \text{ sen } \phi_2 \quad (25)$$

Usando o índice do eletrólito  $n_1 = 1.347$  e fazendo a média dos valores obtidos encontramos em  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ,  $n_2 = 2.56 \pm 0.05$ .

### 3.5 - Variação de Comprimento de Onda.

Discutiremos a seguir a influência da variação do comprimento de onda da luz incidente nas medidas de refletância "in-situ" durante o processo de eletrodeposição. Destas medidas será calculada a variação do índice de refração do filme em função do comprimento de onda, ou seja, a curva de dispersão.

No item anterior mostramos como obter experimentalmente "in-situ" o índice de refração para um dado comprimento de onda. Veremos agora como obter  $n_2(\lambda)$  a partir de medidas de refletância. Na seção 3.4 encontramos o valor de  $n_2 = 2.56$  para  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  (laser de He - Ne). O procedimento seguinte seria encontrar o valor de  $n_2$  em outro comprimento de onda no qual o filme fosse transparente, ou seja,  $\lambda = 850 \text{ nm}$  e a partir desse calcular outros valores de  $n_2$  para comprimentos de onda inferiores, ou pouco superiores ao  $\lambda$  do "gap"  $\lambda_g$ .

Foi feito um experimento (amostra 26) onde a uma densidade de corrente constante  $J = 0.12 \text{ mA/cm}^2$  iniciamos o crescimento de um filme em  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  (comprimento de onda do laser de He - Ne). Após alguns períodos de oscilação o comprimento de onda foi alterado para  $\lambda = 850 \text{ nm}$ , e novamente aguardamos algumas oscilações. Uma vez que a densidade de corrente  $J$  foi mantida constante, supomos uma taxa de crescimento  $v_{op}$  constante para o crescimen-

to desse filme. Para encontrarmos matematicamente a dependência  $n_2(\lambda)$  partimos da equação (3) para dois máximos sucessivos:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 d_1 \cos \phi_2}{\lambda} = 2m\pi \quad (26a)$$

$$\delta_{12} - \delta_{23} + \frac{4\pi n_2 d_2 \cos \phi_2}{\lambda} = 2(m+1)\pi \quad (26b)$$

Subtraindo (26b) de (26a)

$$\frac{2n_2 \cos \phi_2}{\lambda} (d_2 - d_1) = 1 \quad (27)$$

e usando a equação (7)

$$\frac{2n_2 \cos \phi_2 v_{op} T}{\lambda} = 1 \quad (28)$$

Se durante uma mesma experiência variamos  $\lambda$  com  $v_{op}$  constante, teremos outro período  $T'$  para o novo  $\lambda'$ . Portanto da equação (28)

$$\frac{2n_2(\lambda') \cos \phi_2 v_{op} T'}{\lambda'} = 1 \quad (29)$$

e dividindo (29) por (28)

$$\frac{n_2(\lambda')}{n_2(\lambda)} \frac{T'}{T} \frac{\lambda}{\lambda'} = 1 \quad (30)$$

ou seja:

$$n_2(\lambda') = n_2(\lambda) \frac{T}{T'} \frac{\lambda'}{\lambda} \quad (31)$$

Da equação (31) determinamos  $n_2(\lambda')$ , conhecendo  $n_2(\lambda)$ ,  $T$ ,  $T'$ ,  $\lambda$  e  $\lambda'$ . Para o experimento descrito anteriormente  $\lambda' = 850\text{nm}$ ,  $n_2(\lambda') = 2.5$ .

A Figura 12 (amostra 3) mostra um interferograma de um filme crescido com uma densidade de corrente constante  $J = 0.12\text{mA/cm}^2$  onde foi feita a variação de comprimento de onda de luz incidente partindo de um valor inicial  $\lambda = 850\text{ nm}$ .

As flechas A,B,C,D,E e F na Figura 12 indicam os instantes em que ocorreram as mudanças de  $\lambda$ , respectivamente  $\lambda = 900\text{ nm}$  (A);  $\lambda = 950\text{ nm}$  (B);  $\lambda = 1000\text{nm}$  (C);  $\lambda = 700\text{ nm}$  (D);  $\lambda = 750\text{ nm}$ (E);  $\lambda = 850\text{ nm}$  (F).

Observamos na tabela 1 que quanto maior o comprimento de onda  $\lambda$ , maior é o período de oscilação da curva. Quando em F voltamos ao valor de  $\lambda$  inicial (850 nm) o período da curva para esse comprimento de onda é ligeiramente diferente. Conseqüentemente também o índice de refração calculado é diferente. Isso introduz uma incerteza sobre o valor de  $n_2$  que está mostrada na Figura 13.

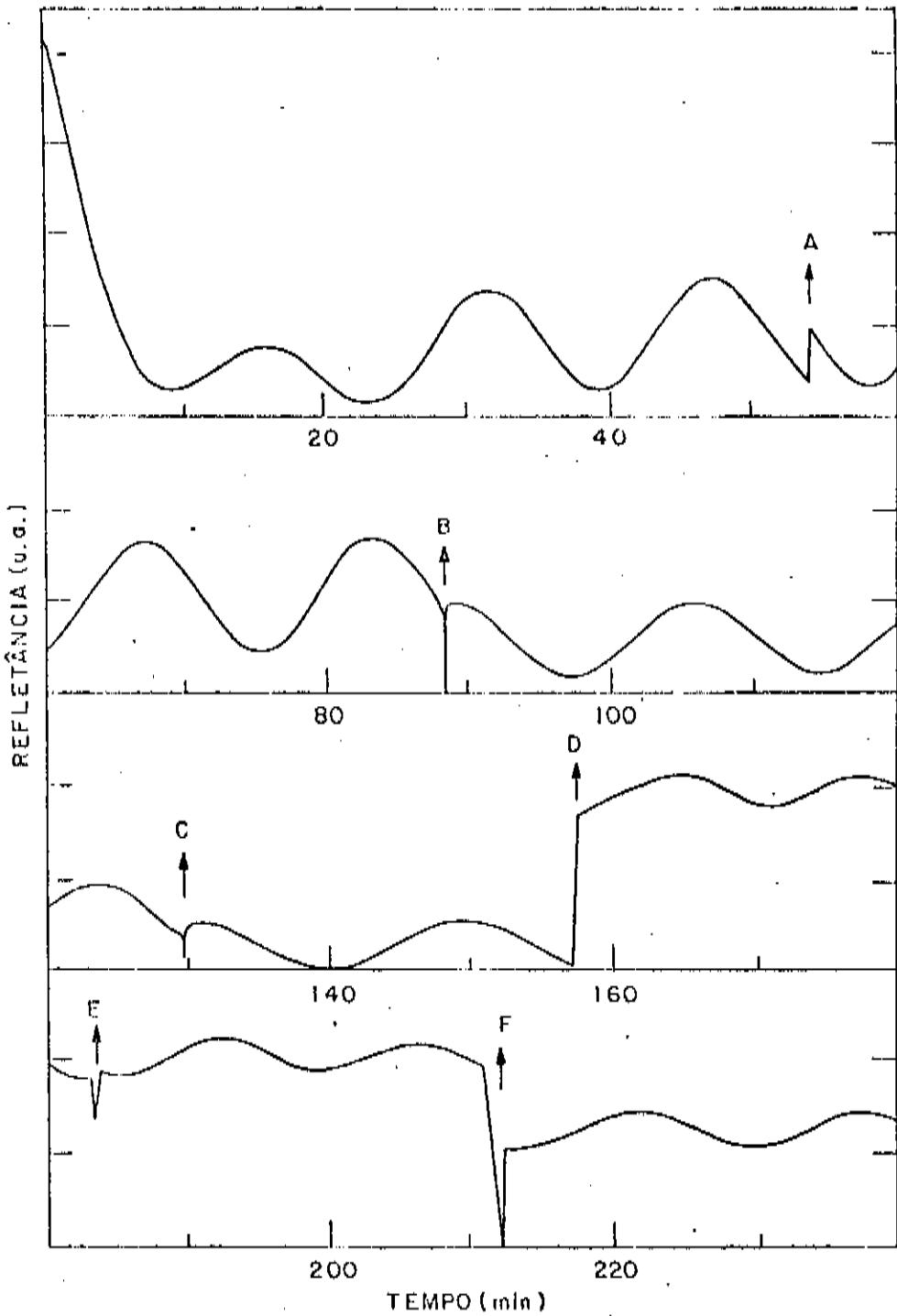


Figura 12 Curva de refletância especular em função do tempo com variação do comprimento de onda da luz incidente,  $\lambda$  inicial - 850nm; ponto A - 900 nm; ponto B - 950 nm; ponto C - 1000 nm; ponto D - 700 nm; ponto E - 750 nm e ponto F - 850 nm (amostra 3).

t(min)	$\lambda$ (nm)	$v_{Op}$ (nm/min)	T(min)	$n_2(\lambda)$
0-54	850	10.66	15.94	2.50
54-88	900	10.66	16.54	2.55
88-130	950	10.66	17.80	2.50
130-157	1000	10.66	18.80	2.49
157-183	700	10.66	12.70	2.58
183-210	750	10.66	13.80	2.55
210-242	850	10.66	15.80	2.52

Tabela 1 - Valores do índice de refração em função de  $\lambda$  para os diferentes intervalos de tempo na Figura 12.

Desse experimento, cuja curva de refletância é mostrada na Figura 12, vamos completar nossa análise do comportamento de  $n_2$  em função da variação do comprimento de onda. Como a densidade de corrente é constante, sabemos que a taxa de crescimento é constante. Podemos usar novamente a equação (31), uma vez que em  $\lambda = 850$  nm conhecemos  $n_2 = 2.5$ . Partindo desses valores calculamos todos os  $n_2(\lambda)$  para os comprimentos de onda usados na amostra da Figura 12. A tabela 1 mostra os valores do período T e índice de refração  $n_2$  do filme para os respectivos comprimentos de onda da luz incidente.

Na Figura 13 vemos um gráfico do índice de refração do filme de CdSe em função do comprimento de onda da luz incidente, no qual a linha sólida na figura foi calculada partindo da equação:

$$n_2^2 = A + \frac{B \lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \quad (32)$$

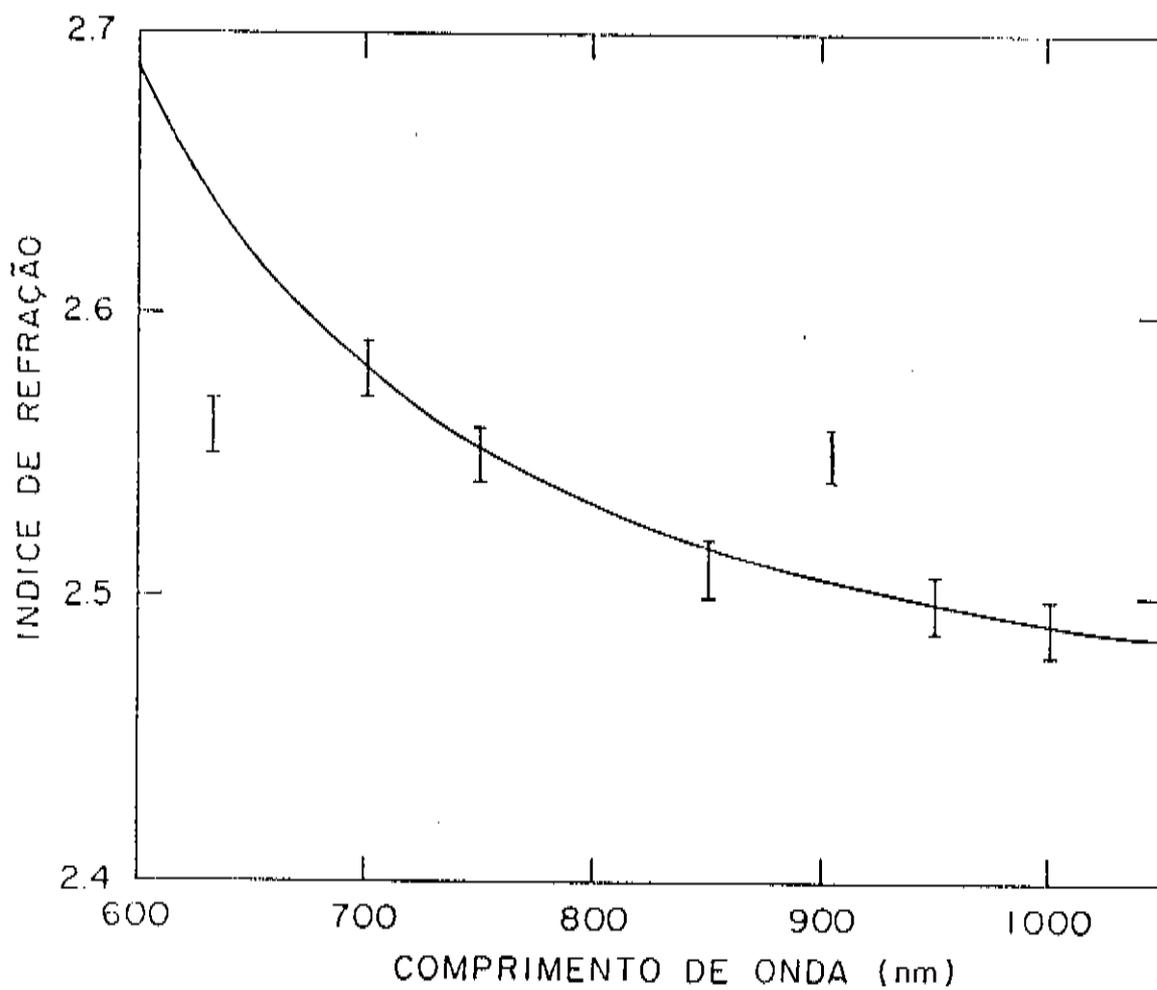


Figura 13 Variação do índice de refração do filme de CdSe com o comprimento de onda da luz incidente.

usada para descrever a dispersão associada com transições de interbandas nos sólidos, para energias do fóton menores que a energia do "gap" [28,29] , onde A, B e  $C^2$  são constantes.

Os valores das constantes na equação (32) que melhor se ajustam aos dados experimentais de  $n_2$  e  $\lambda$  mostrados na tabela 1 são:  $A = 4.96$ ,  $B = 1.0$  e  $C^2 = 0.2$ . O valor da constante dielétrica estática  $\epsilon_\infty$  , dado por  $n_2^2(\lambda \rightarrow \infty) = A + B$  é igual a 5.96 , que está de acordo com os resultados encontrados na literatura [26], os quais estão num intervalo de 5.8 a 6.2 para o CdSe monocristal na temperatura ambiente. O valor de  $n_2$  para  $\lambda = 632.8$  nm está fora da curva na Figura 13, pois o mesmo se encontra na região de absorção do semicondutor e não pode ser ajustado de acordo com a equação (32). O valor de  $n_2$  para  $\lambda = 900$  nm também está fora da região esperada e não foi considerado para os cálculos das constantes de ajuste na equação (32).

Observamos na Figura 13 que o índice de refração diminui para um aumento do comprimento de onda, sendo maior para energias acima daquela do "gap" do semicondutor ( $E_g = 1.67$  eV) onde o filme se torna absorvedor. Este comportamento está de acordo com os estudos ópticos feitos para vários semicondutores, inclusive CdSe [30].

### 3.6 - Luz Espalhada.

Restringimo-nos até o momento à discussão de experiências nas quais foi medida somente a intensidade de luz refletida especularmente pela amostra. Em alguns casos, entretanto, foi medida também a intensidade de luz espalhada (refletância difusa). A medida foi feita "in-situ" por um detetor colocado longe do raio refletido e simultaneamente com a medida de refletância especular (veja Figura 1a). O resultado desta medida está mostrado na Figura 14. A refle-

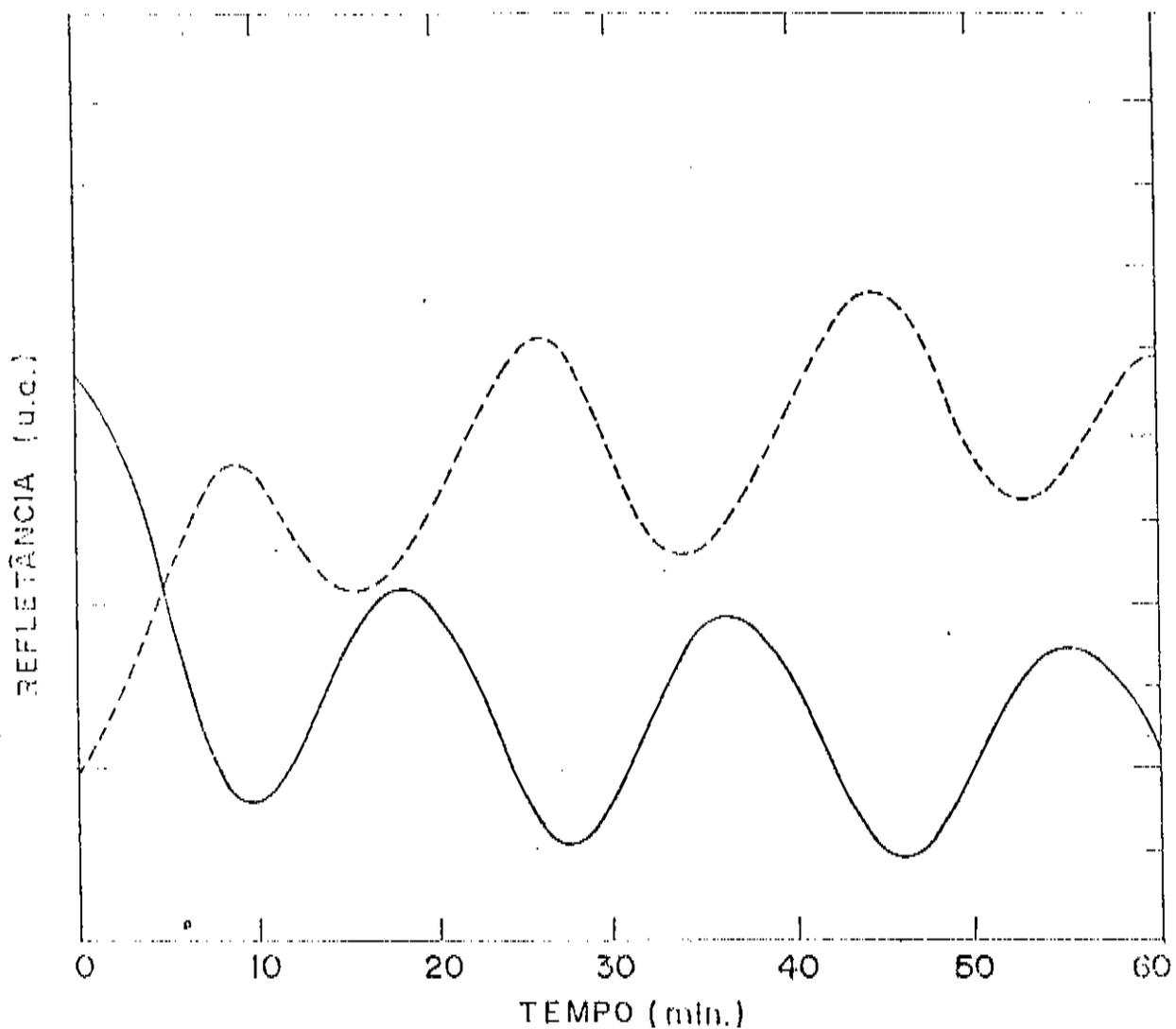


Figura 14 Curvas de refletância em função do tempo de uma amostra de CdSe eletrodepositada sobre Ti. Linha tracejada (reflexão difusa); linha contínua (reflexão especular)  $\lambda = 850 \text{ nm}$  (amostra 8),  $J = 0.12 \text{ mA/cm}^2$ .

tância difusa está representada pela curva tracejada e a refletância especular pela curva contínua. Ambas as curvas oscilam mostrando máximos e mínimos de interferência, apresentando períodos quase idênticos e defasagem próxima a  $180^\circ$ . A refletância difusa está relacionada com a rugosidade tanto do substrato como do próprio filme. Embora o caso da refletância de um filme rugoso sobre um substrato rugoso já tenha sido tratado na literatura [31], não encontramos até agora uma explicação satisfatória pela grande defasagem entre as duas curvas. Recentemente Roos e colaboradores [32, 33] encontraram um fenômeno semelhante na medida "ex-situ" da refletância (especular e difusa) de alguns óxidos metálicos, mas a explicação dos resultados é restrita a considerações sobre conservação de energia do feixe incidente e refletido. Pela análise das curvas de refletância calculadas a partir das equações de Fresnel (Apêndice II, Figuras 27 e 28) podemos também excluir que o efeito observado no nosso caso seja simplesmente o resultado da refletância especular de uma faceta do substrato com orientação diferente. O estudo aprofundado deste fenômeno, entretanto, vai além dos objetivos do presente trabalho. Limitamo-nos a observar que na Figura 14 o valor médio da refletância difusa chega a aumentar três vezes com relação ao valor inicial após 30 minutos de eletrodeposição, sendo que o maior incremento é registrado nos primeiros 10 minutos. Este aumento é acompanhado por um decréscimo simultâneo da reflexão especular. Tudo isso leva à conclusão que o filme é mais rugoso do que o substrato, embora essa rugosidade não chegue ao ponto de cancelar o fenômeno de interferência. Logicamente a rugosidade do filme eletrodepositado também é uma função do tempo de eletrodeposição. Não é estranho que o maior efeito sobre as curvas de refletância seja registrado no estágio inicial do crescimento do filme, quando o fenômeno de nucleação ainda não está concluído e o filme pode ser descrito mais como um conjunto de

grãos separados do que como uma camada uniforme. Os estudos mais recentes de microscopia eletrônica de varredura de nossas amostras também confirmam a rugosidade e a descontinuidade de filmes crescidos com cargas inferiores a  $0.1 \text{ C.cm}^{-2}$ . Atualmente a refle-tância difusa das amostras eletrodepositadas está longe de ser explicada satisfatoriamente e será objeto de nossos estudos no futuro.

## CAPÍTULO 4

## APLICAÇÕES EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

A eletrodeposição é um método barato de produção de filmes semicondutores para aplicação em conversão de energia solar. Este método produz grandes áreas de filme semicondutor usando apenas reagentes químicos com pureza P.A. Por exemplo, filmes finos de CdTe eletrodepositados são usados para células solares fotovoltaicas de heterojunção [34].

Filmes eletrodepositados de CdSe são usados como fotoanodos em células solares de junção semicondutor-eletrólito (SE) dando uma eficiência de conversão solar considerada alta para esse tipo de célula [2,6]. O princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica é análogo àquele de uma célula com barreira Schottky, onde a junção é obtida simplesmente pela imersão de um eletrodo semicondutor em um eletrólito contendo um par de oxidação-redução, [1,35] (solução aquosa de poli-sulfeto).

Quando colocamos em contato um semicondutor (sólido) e um eletrólito (líquido), temos uma interface entre as duas fases diferentes. Os primeiros tratamentos teóricos para as interfaces SE são de Gerischer [35], Brattain e Garrett [36] baseados em parte na teoria das interfaces semicondutor-metal, desenvolvidas por Mott, Schottky e Davydov [37,38,39].

O conceito fundamental para o tratamento dessas interfaces é o de potencial eletroquímico, o qual num metal ou semicondutor em geral é identificado com o nível de Fermi ( $E_F$ ). O potencial eletroquímico de um eletrólito é o potencial redox (ou potencial de oxidação-redução  $V^0$ ) das espécies presentes no eletrólito.

Na Figura 15 temos os diagramas de energia para o n-CdSe e para um eletrólito aquoso contendo o par redox  $S/S^{2-}$ . Notamos que os potenciais eletroquímicos das duas fases ( $E_F/e$  para o semicondutor e  $V^0$  para o eletrólito) são diferentes antes do contato (Figura 15a), mas após o contato tendem ao equilíbrio (Figura 15b). No caso específico da junção n-CdSe -  $S/S^{2-}$  o equilíbrio é alcançado via transferência de elétrons do semicondutor (potencial eletroquímico menor) para o eletrólito (potencial eletroquímico maior) até que os potenciais no interior das duas fases estejam em equilíbrio,  $E_F = eV^0$ . Nestas figuras  $E_V$  e  $E_C$  são respectivamente as energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do n-CdSe e  $E_F$  o seu nível de Fermi. A energia de um elétron do par redox é dada por  $eV^0$ . As bandas de energia do semicondutor se comportam como se fossem fixas na superfície. Deste modo, na junção SE em equilíbrio as bandas do n-CdSe se curvam para cima numa região perto da superfície, devido às posições relativas dos potenciais eletroquímicos das duas fases antes do contato, conforme Figura 15b. Assim sendo, haverá nesta região uma barreira de potencial cuja origem é devida a um acúmulo de cargas positivas fixas no lado do semicondutor e cargas negativas na camada do eletrólito perto da junção. Esta barreira de potencial tem largura da ordem de  $1000 \text{ \AA}$  e é chamada de região de depleção.

A descrição qualitativa do comportamento das células fotoeletroquímicas pode ser dada da seguinte forma.

A luz incidente sobre o semicondutor com energia  $h\nu \gg E_g$  resulta na geração de pares elétrons-buracos (buracos na banda de valência e elétrons da banda de condução) até uma profundidade de aproximadamente  $\alpha^{-1}$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do semicondutor para aquela energia do fóton. Aqueles pares gerados na região de depleção são impulsionados pelo campo elétrico intrínscico. Portanto, no semicondutor tipo n teremos elétrons migrando para o interior

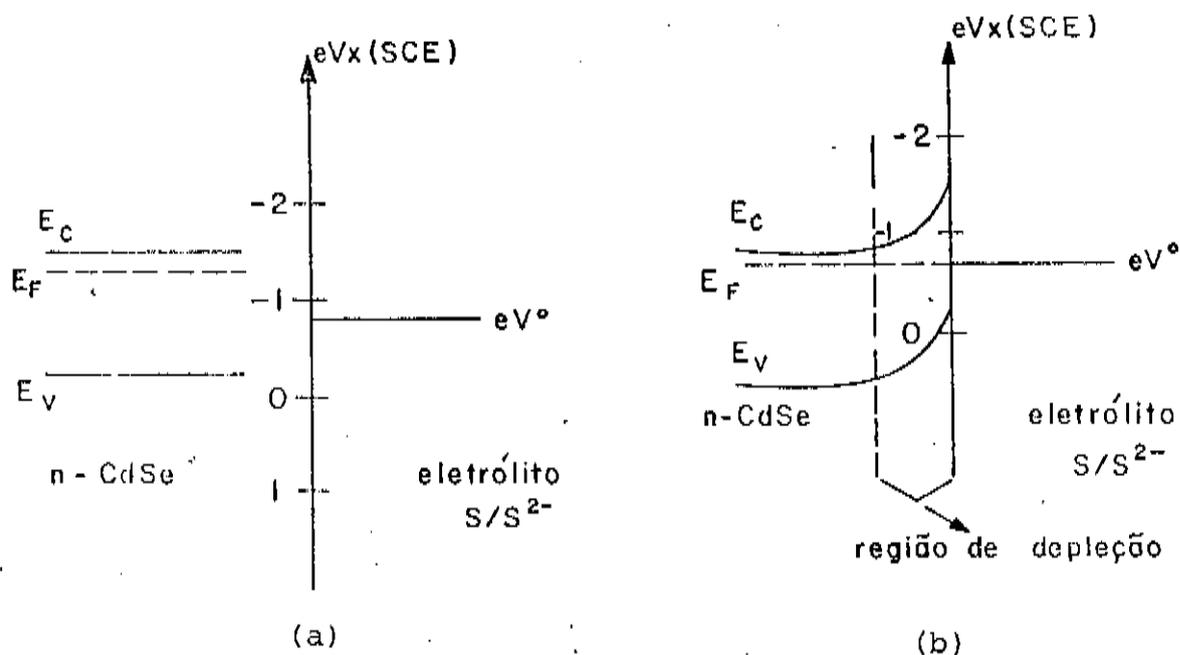


Figura 15 Diagrama de energia para o n-CdSe e um eletrólito contendo o par redox  $\text{S/S}^{2-}$ .

(a) Antes do contato;

(b) Após o contato.

do semicondutor e buracos migrando para a interface semicondutor-eletrólito. No caso ideal os buracos reagirão na interface com as espécies reduzidas do par redox do eletrólito (doadoras de elétrons) e os elétrons poderão ser levados ao catodo por um circuito externo e assim reagirão com as espécies oxidadas do par redox (aceitadoras de elétrons).

Em uma célula fotoeletroquímica, no eletrodo fotosensível (anodo) ocorre uma reação de foto-oxidação:



enquanto que no contra-eletrodo (catodo) temos uma reação de redução:



Deste modo, a reação que ocorre no catodo é inversa da reação que ocorre no anodo e assim nenhuma espécie química é consumida ou formada durante a operação da célula. A carga elétrica total também é conservada. Neste caso, o eletrólito se comporta como um simples condutor de cargas.

Na Figura 16a temos um diagrama de energia para uma célula fotoeletroquímica (CFE) com fotoeletrodo de n-CdSe iluminado com fótons de energia  $h\nu \geq E_g$ , em curto circuito com o contra-eletrodo de CuS, ambos imersos em uma solução que contém o par  $S/S^{2-}$ . A figura mostra também as perdas de energias devidas aos sobrepotenciais ( $\eta_a$  e  $\eta_c$ ) associados com as reações (33) e (34) tanto no anodo (CdSe) como no catodo (CuS).

Na Figura 16b temos o diagrama de energia para o n-CdSe/ $S/S^{2-}$ /CuS iluminado com  $h\nu \geq E_g$  em circuito aberto. Neste caso os elétrons fotogerados acumulam-se no interior do semicondutor,

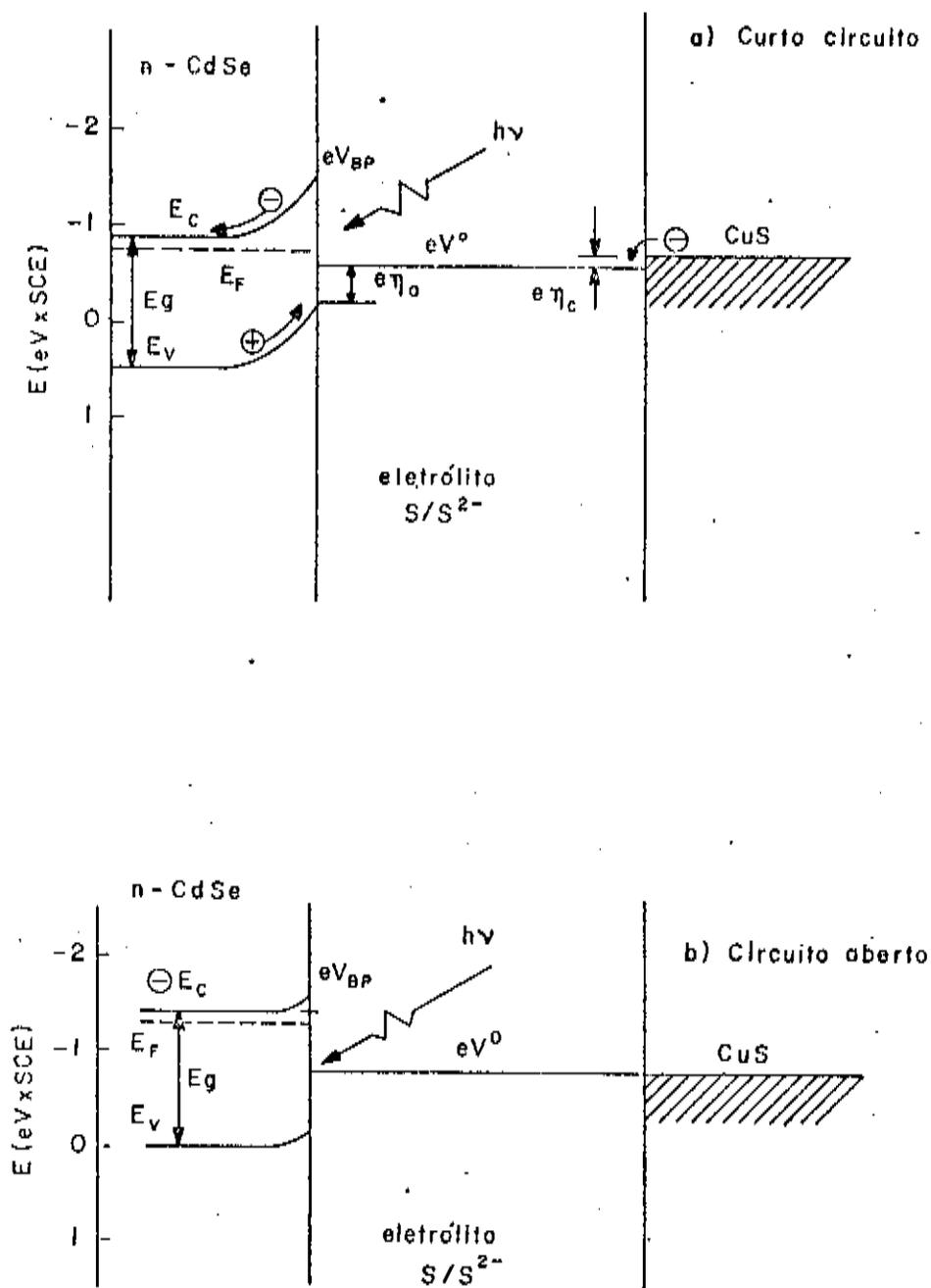


Figura 16

(a) junção SE iluminada na condição de curto circuito

(b) junção SE iluminada na condição de circuito aberto.

enquanto que os buracos reagem na interface SE. Neste caso, temos o levantamento do nível de Fermi e a diminuição da curvatura das bandas. Por outro lado, como a corrente é zero, o potencial do contra-eletródo se alinha perfeitamente ao potencial redox do eletrólito. No equilíbrio  $E_{F,anodo} \approx e V_{Bp}$  e  $E_{F,catodo} = e V^0$ . No caso geral, o potencial máximo de circuito aberto  $V_{ca}$  é dado por:

$$V_{ca} = (E_{F,a} - E_{F,c})/e \approx V_{Bp} - V^0 \quad (35)$$

onde  $V_{Bp}$  é o potencial ao qual o semiconductor deve estar submetido para que as suas bandas até a interface estejam planas. Como consequência, podemos observar que quanto maior for a diferença  $V_{Bp} - V^0$  (altura da barreira de potencial na interface SE), maior poderá ser a tensão de circuito aberto na célula.

#### 4.1 - Cálculo da Eficiência de Conversão através da Curva I x V.

Vamos analisar agora algumas propriedades de um filme de CdSe eletrodepositado de acordo com a técnica referida anteriormente.

O tempo de eletrodeposição para uma amostra típica (amostra 6) foi de  $5,57 \times 10^3$  s com uma densidade de corrente  $J = 0,12$  mA/cm<sup>2</sup> resultando em uma espessura óptica  $d_{op} = 0,90$  μm. A Figura 17 mostra as curvas de densidade de corrente versus voltagem para uma célula fotoeletroquímica, usando como anodo a Amostra 6 de CdSe, como catodo uma haste de CuS e como eletrólito uma solução de poli-sulfeto (2M KOH + 2M Na<sub>2</sub>S + 2M S). Para a iluminação da célula foi usado um simulador de luz solar, resultando numa densidade de potência no eletrodo de 80 mW/cm<sup>2</sup>.

A partir das curvas de corrente e tensão podemos avaliar a eficiência de conversão para uma CFE, dada por:

$$\eta = \frac{P_{\text{m\`ax}}}{P_{\text{lum}}} = \frac{V_{\text{m\`ax}} \cdot I_{\text{m\`ax}}}{P_{\text{lum}}} = \frac{V_{\text{ca}} I_{\text{cc}} \cdot ff}{P_{\text{lum}}} \quad (36)$$

onde:

$V_{\text{ca}}$  = potencial de circuito aberto

$I_{\text{cc}}$  = corrente de curto circuito

$P_{\text{m\`ax}}$  = potência elétrica máxima fornecida pela célula

$P_{\text{lum}}$  = potência luminosa incidente no eletrodo

$ff$  = fator de preenchimento da curva

Da Figura 17, curva A, observamos que logo após a eletrode posição a fotocorrente é muito baixa, o que resulta em uma eficiência de conversão muito pequena,  $\eta_A = 0.058\%$ .

Se olharmos agora para a curva B, notamos uma acentuada variação na fotocorrente. Neste caso, a amostra foi submetida a tratamento térmico por 30 minutos no ar a uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , resultando para a curva B uma eficiência  $\eta_B = 0.84\%$ .

Estudos anteriores mostram que o tratamento térmico tem vários efeitos sobre os filmes. Em primeiro lugar, há uma mudança na cristalinidade do CdSe, que aumenta quanto maior for a temperatura de "annealing". A Figura 18 mostra os difratogramas de cinco amostras de CdSe sobre Ti, que foram submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas (curvas A, B, C, D e E). A curva F mostra um padrão de CdSe policristalino. A posição do pico de difração é dada em função do ângulo de incidência  $\theta$ . A distância interplanar  $x$  (que é característica de cada material) pode ser calculada a partir da condição de Bragg uma vez conhecidos  $\theta$  e  $\lambda$ .

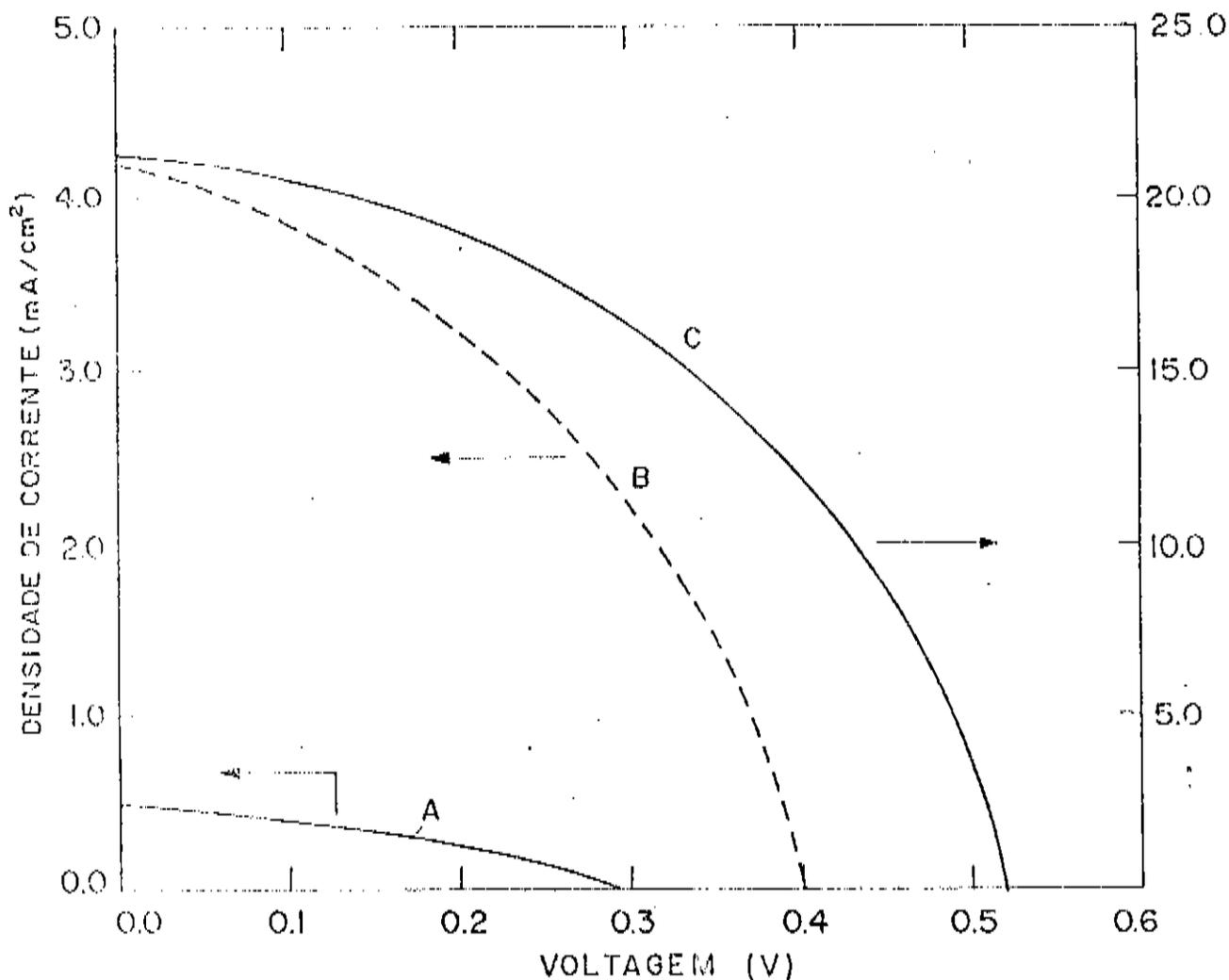


Figura 17 Curvas características  $I \times V$  para uma CFE iluminada com luz branca de  $80 \text{ mW/cm}^2$ .  
 Curva A - amostra 6 após eletrodeposição;  
 Curva B - amostra 6 submetida a "annealing";  
 Curva C - amostra 6 submetida a "annealing" e "fotoetching".

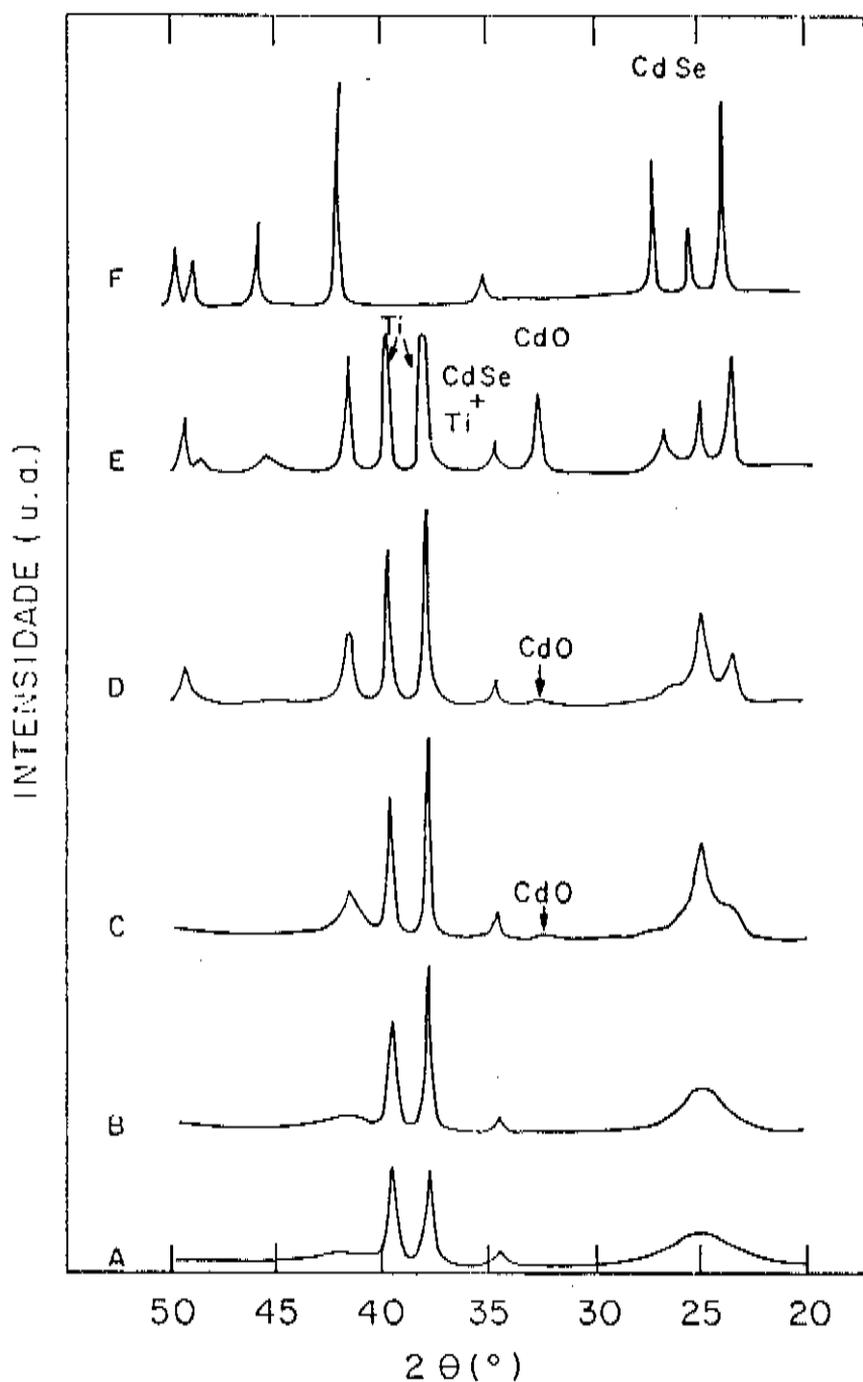


Figura 18 Difratoograma de cinco amostras de CdSe eletrodepositadas nas mesmas condições e tratadas em diferentes temperaturas. Curva A - sem "annealing"; Curva B - 200°C; Curva C - 300°C; Curva D - 400°C; Curva E - 500°C, Curva F - padrão de CdSe policristalino.

O difratograma A mostrado na Figura 18 foi tirado de uma amostra antes do tratamento térmico e observamos um pico bem achatado em  $2\theta = 25^\circ$ , o que mostra um baixo grau de cristalinidade. As cinco amostras analisadas foram depositadas em idênticas condições (densidade de corrente  $J = 0.33 \text{ mA/cm}^2$  em um tempo de  $2.4 \times 10^3 \text{ s}$ ) e foram submetidas a tratamento térmico no ar durante 30 minutos nas respectivas temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  (curva B),  $300^\circ\text{C}$  (curva C),  $400^\circ\text{C}$  (curva D) e  $500^\circ\text{C}$  (curva E) antes da análise de Raios X. Observamos nos difratogramas um gradativo estreitamento do pico em  $2\theta = 25^\circ$  a medida que a temperatura aumenta, provando assim que o "annealing" aumenta a cristalinidade do filme. Após o tratamento de  $500^\circ\text{C}$  os picos já estão bem definidos em relação ao padrão.

O aumento do tamanho do grão cristalino influencia positivamente no desempenho da célula fotoeletroquímica devido à menor ocorrência de recombinação de cargas fotogeradas nas bordas do grão [6] .

Em segundo lugar o recozimento em presença de oxigênio provavelmente introduz níveis de energia que atuam como centro de compensação de cargas. Esses níveis foram estudados por fotoluminescência [40] . Os dois efeitos contribuem para o aumento da eficiência da célula (curvas A e B na Figura 17).

Além do tratamento térmico as amostras de CdSe receberam um tratamento químico ("etching" ou "fotoetching") para melhorar seu desempenho na célula. No nosso caso a amostra 6 de CdSe foi imersa em uma solução ácida e corrosiva de  $0.3 \text{ HNO}_3 + 9.7 \text{ HCl} + 90 \text{ H}_2$  em volume sendo simultaneamente iluminada com aproximadamente  $100 \text{ mW/cm}^2$  de luz branca durante 2 a 3 segundos. Este procedimento é chamado de "fotoetching" e é usado para remover defeitos na superfície do semicondutor, uma vez que a eficiência de conversão

de uma CFE tem uma forte dependência do estado de superfície, onde a junção com o eletrólito é formada. Esses defeitos causam a recombinação dos portadores de carga fotogerados levando a perdas na eficiência quântica da célula, que são particularmente grandes perto da voltagem de circuito aberto, onde a densidade de portadores majoritários é alta [18,41,42].

Observamos portanto, na Figura 17 curva C, que a amostra apresenta um grande aumento na fotocorrente após o "fotoetching", resultando em uma eficiência de conversão  $\eta_c = 6.1\%$ .

As Figuras 19a, 19b mostram fotografias de Microscópio Eletrônico de Varredura de dois filmes de CdSe em diferentes condições. Na Figura 19a o filme está sem "annealing" e sem "fotoetching" vemos apenas uma superfície aparentemente plana e homogênea com rachaduras. Como observado por Cocivera [8] essas rachaduras podem ocorrer tanto durante o processo de eletrodeposição do filme como na secagem do mesmo a temperatura ambiente. Agora se olharmos a Figura 19b que mostra um filme submetido a "annealing" e depois a "fotoetching", notamos a presença de alguns buracos na superfície. Nestes pontos aparentemente houve remoção do material durante esse ataque fotoquímico.

#### 4.2 - Resposta Espectral.

Na Figura 20 temos a resposta espectral corrigida para o mesmo eletrodo da Figura 16 (amostra 6), no intervalo de comprimento de onda de 500 nm a 800 nm. O eletrólito usado na experiência foi o mesmo citado na descrição da Figura 16.

Observamos na Figura 20 que no intervalo de  $500 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$  a fotocorrente é tanto menor quanto menor for o comprimento de onda. Isso é devido à alta absorção do eletrólito nessa re-

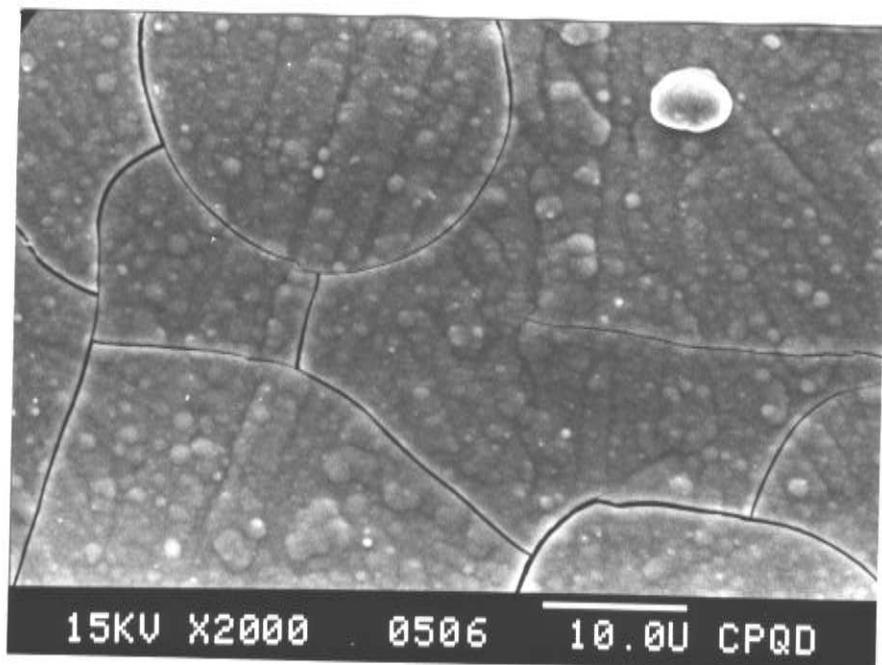


Figura 19-a Fotografia em Microscópio Eletrônico de Varredura de um filme sem "annealing" e sem "fotoetching" (amostra 26).

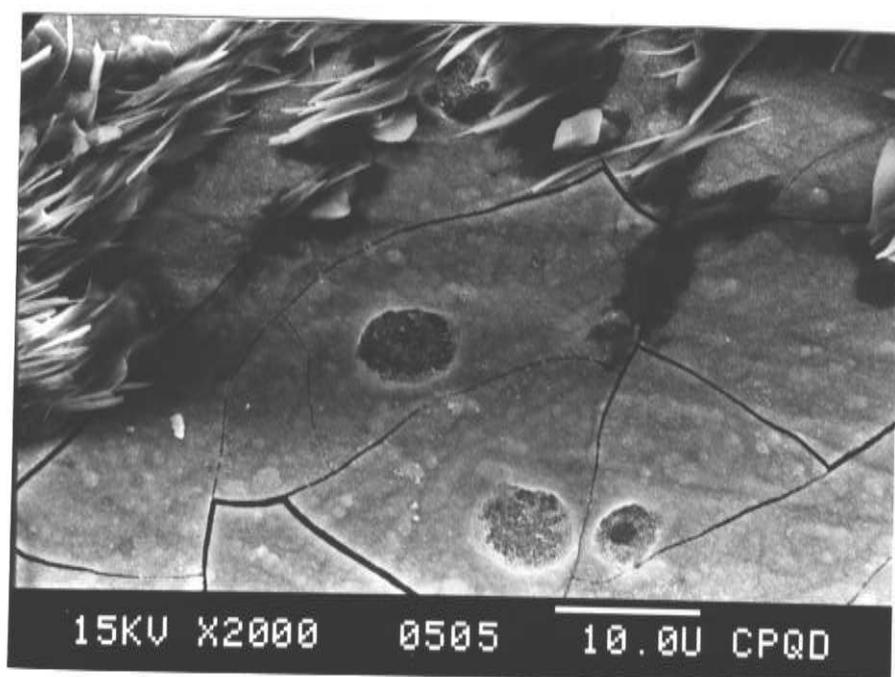


Figura 19-b      Fotografia em Microscópio Eletrônico de Varredura de um filme com "annealing" e com "fotoetching" (amostra 6).

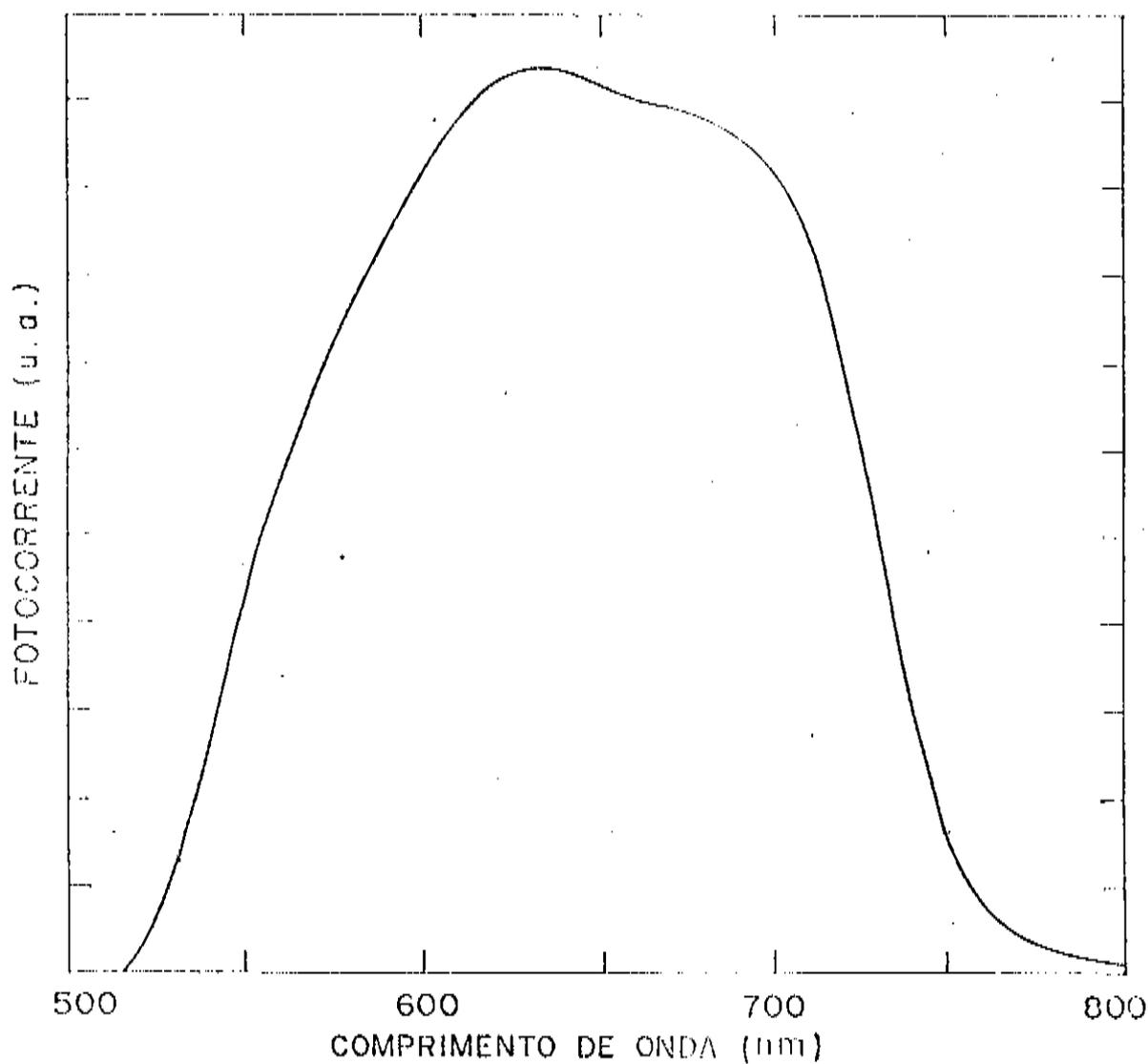


Figura 20 Resposta espectral de um filme de CdSe eletrodepositado sobre Ti na condição de curto circuito (amostra 6 , após "annealing" e "fotoetching").

gião [7]. Para valores entre  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  a fotocorrente é alta, uma vez que a intensidade de luz absorvida pela solução nessa região é mínima. Medidas de fotocorrente em  $632.8 \text{ nm}$  com um laser de He - Ne tendo  $0.9 \text{ mW}$  de potência resultaram em uma fotocorrente média  $I_{CC} = 96 \text{ } \mu\text{A}$ , o que corresponde a uma eficiência quântica  $\eta_q = 21\%$ , não considerando as perdas de luz por reflexão ou absorção de janela e eletrólito.

A eficiência quântica é definida como o número de elétrons coletados por número de fótons incidentes na junção semicondutor-eletrólito [43].

$$\eta_q = \frac{N_{el}}{N_{fot}} = \frac{h \nu}{e} \cdot \frac{I_{CC}}{P_{lum}} \quad (37)$$

sendo  $I_{CC}$  a fotocorrente de curto circuito e  $P_{lum}$  a potência do feixe de luz incidente no semicondutor.

Para  $\lambda > 700 \text{ nm}$ , entretanto, a fotocorrente decai abruptamente uma vez que nesta região o CdSe torna-se transparente e a luz não é mais absorvida pelo filme. A partir da análise da fotocorrente na região de baixa absorção do semicondutor, podemos determinar a energia do "band gap" bem como o modo de transição para esse semicondutor.

#### 4.3 - Cálculo do Modo de Transição Óptica e da Energia do "GAP" para o Filme de CdSe.

Como discutido na introdução do Capítulo 4, para uma função do tipo Schottky ou do tipo semiconductor - eletrólito, a fotocorrente  $I$  pode ser descrita na forma [44,45]:

$$I = e F_0 \left\{ 1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_p} \right\} \quad (38)$$

onde:

$e$  = carga elementar

$F_0 = \frac{P_{lum}}{h \nu}$  = fluxo de fótons no comprimento de onda de iluminação

$\alpha$  = coeficiente de absorção do material

$L_p$  = comprimento de difusão das carga minoritárias

$w$  = espessura da camada de carga espacial dada por:

$$w = w_0 V_d^{1/2} = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0}{e N_d} \right)^{1/2} (V - V_{Bp})^{1/2} \quad (39)$$

sendo:

$N_d$  = densidade de doadores de cargas livres

$\epsilon\epsilon_0$  = constante dielétrica do semiconductor

$V - V_{Bp}$  = diferença de potencial com relação ao potencial de bandas planas

Na região de baixa absorção do semiconductor  $\alpha L_p$  e  $\alpha w$  são ambos muito menores que a unidade e podemos expandir a exponencial na equação (38), e substituindo  $F_0 = P_{lum}/h \nu$  na equação (37) temos:

$$\eta_q = \frac{I}{e F_0} \approx 1 - \frac{1}{1 + \alpha L_p} \quad (40)$$

Como  $\alpha L_p \ll 1$ , podemos escrever:

$$\eta_q \approx \alpha L_p \quad (41)$$

Neste caso,  $\eta_q$  é simplesmente proporcional a  $\alpha$ . Perto da borda de absorção  $\alpha$  pode ser descrito como [44]:

$$\alpha = \frac{G(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (42)$$

sendo  $G$  uma constante. Devido à pequena região de  $h\nu$  considerada, valendo as equações (40) e (41), então a equação (42) pode ser escrita em termos da fotocorrente  $I$ :

$$I = \frac{H(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (43)$$

O número  $n$  do expoente na equação (43) indica o modo de transição óptica para o semiconductor. Se  $n = 1$  temos transição

direta e se  $n = 4$  a transição é indireta. Faremos esse cálculo da seguinte forma:

Tomando a equação (43) e aplicando logarítmo natural dos dois lados temos:

$$\ln(I \cdot h\nu) = n/2 \ln(h\nu - E_g) + \ln H \quad (44)$$

que é a equação da reta  $\ln(I \cdot h\nu)$  versus  $\ln(h\nu - E_g)$ , tendo como coeficiente angular  $a = n/2$  e coeficiente linear  $b = \ln H$  que é uma constante.

A Figura 21 mostra a reta calculada a partir dos valores de fotocorrente tirados da Figura 20 para a amostra 6 usando a equação (44). Para esse cálculo usamos um valor de  $E_g = 1.65\text{eV}$  tirado da literatura [30] que resulta em  $\lambda_g = 752\text{ nm}$ . A tabela 2 mostra os valores usados no gráfico da Fig. 21.

$\lambda$ (nm)	I (u.a)	$\ln(I \cdot h\nu)$	$\ln(h\nu - E_g)$
707.5	19.6	3.54	-2.27
710.0	19.0	3.50	-2.34
712.5	18.4	3.46	-2.41
715.0	17.6	3.42	-2.48
717.5	16.8	3.37	-2.55
720.0	16.0	3.31	-2.66

Tabela 2 - Valores de corrente,  $\ln(I \cdot h\nu)$  e  $\ln(h\nu - E_g)$  para a amostra 6 nos comprimentos de onda considerados (veja Figura 20).

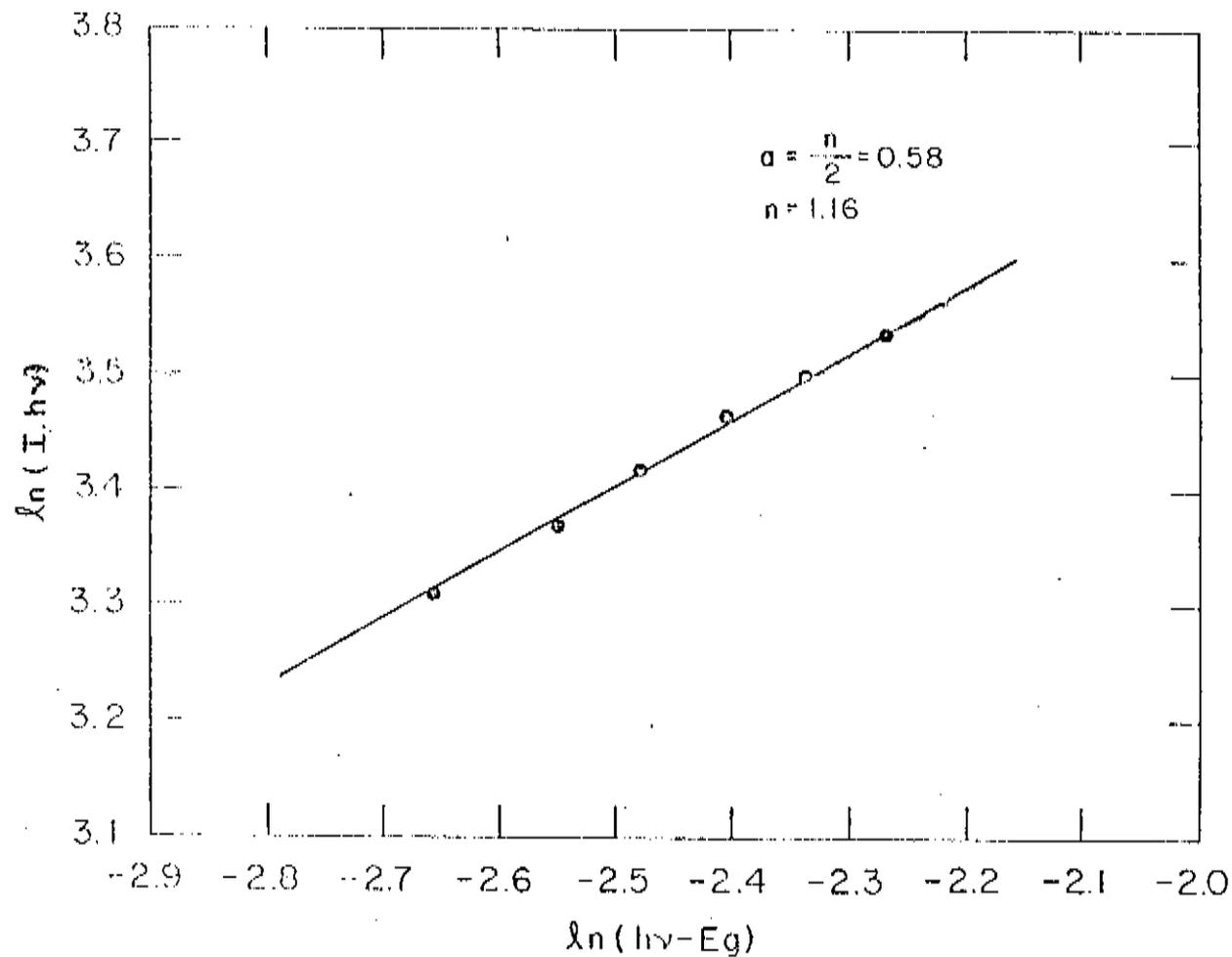


Figura 21. Comportamento linear do  $\ln(I \cdot h\nu)$  x  $\ln(h\nu - E_g)$  para a amostra 6 de CdSe. A inclinação da reta indica a transiçao direta para o CdSe.

Portanto, usando regressão linear para os pontos da tabela 2 traçamos a reta da Figura 21 e encontramos  $a = 0.58$  o que resulta em  $n = 1.16$ . Da literatura sabemos que o CdSe possui "gap" direto; desta forma o valor encontrado experimentalmente está de acordo com o esperado.

Podemos agora usar a equação (43) para determinar  $E_g$  uma vez conhecido  $I^2$  e fazendo  $n = 1$ . A Figura 22 mostra um gráfico de  $I^2$  em função do comprimento de onda (calculado a partir da Figura 21) na região em que o CdSe é pouco absorvedor. Encontramos um intervalo em que  $I^2$  é linearmente proporcional a  $\lambda$ . Extrapolando a reta traçada neste intervalo para  $I^2 = 0$  encontramos o valor do comprimento de onda correspondente ao "gap" do filme semiconductor em estudo. Como  $\lambda_g = 742.5$  nm,  $E_g = 1.67$ eV, que comparado com o valor da literatura usado para o cálculo do modo de transição óptica [30] é um resultado bem próximo.

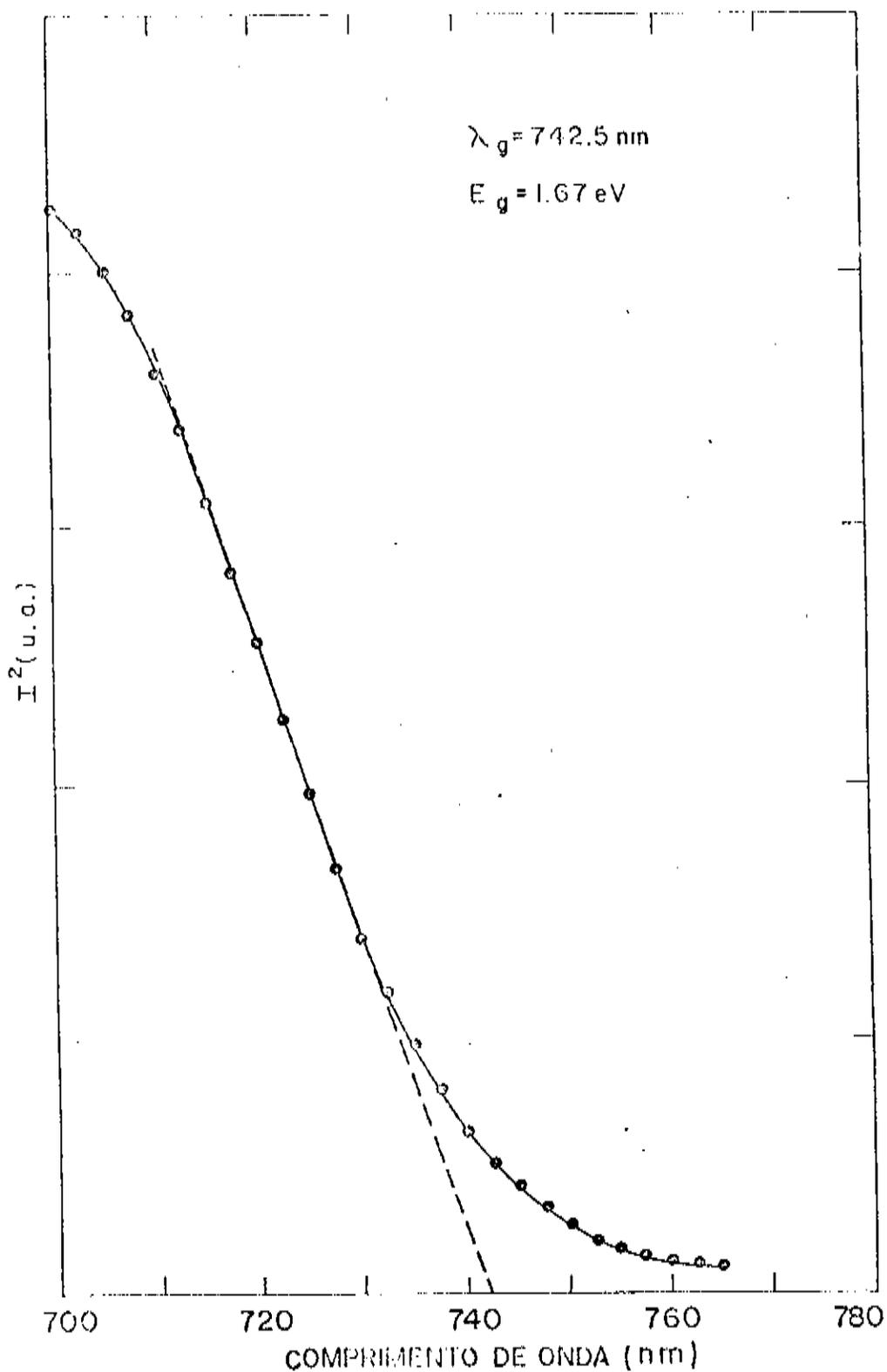


Figura 22      Comportamento de  $I^2 \times \lambda$  para a amostra  
 6 de CdSe. A intersecção com o eixo de  
 comprimento de onda indica o valor de  $\lambda_g$ .

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi estudar um filme semicondutor de CdSe sob dois aspectos:

1 - Estudo do seu crescimento por eletrodeposição e caracterização de algumas de suas propriedades físicas e químicas utilizando medidas de refletância "in-situ";

2 - Aplicação em células solares fotoeletroquímicas.

Em primeiro lugar as medidas de refletância "in-situ" permitem avaliar cineticamente tanto a taxa de crescimento como a espessura óptica do filme. Esta avaliação é muito importante uma vez que, para aplicação em muitos dispositivos de filmes finos semicondutores, pode ser necessário conhecer estes dados durante o próprio processo de crescimento para poder interrompê-lo no instante desejado.

Concluimos também que o cálculo da eficiência faradaica possibilita escolher qual o melhor intervalo de densidade de corrente para fazer o crescimento do filme, de forma que um maior número de elétrons transferidos seja aproveitado na formação de CdSe.

Outro aspecto importante desse método é a medida do índice de refração em um dado comprimento de onda como também a sua dispersão na região do "gap". Esta medida não pode evidentemente ser tão precisa quanto outras feitas "ex-situ", ou seja, com o filme retirado do banho e seco. Por outro lado, é importante que a medida seja feita "in-situ", porque muitas vezes pode ocorrer a inclu

são do solvente durante a eletrodeposição ou outros fenômenos que levam a uma considerável variação do índice de refração medido. Como os valores obtidos não diferem muito daqueles encontrados na literatura para o CdSe, concluímos que os nossos filmes são muito compactos.

As medidas de refletância "in-situ" poderão ser usadas para acompanhar o crescimento de vários tipos de filme desde que estes não sejam muito rugosos ou porosos. Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes de CdSe obtidos nesse trabalho apresentam boa uniformidade e um grau de rugosidade aceitável para o uso dessa técnica.

Em segundo lugar foi feita a caracterização desses filmes quando usados como eletrodos fotossensíveis em células solares fotoeletroquímicas. Para aquelas amostras testadas nesse tipo de célula foi verificado que os filmes crescidos em baixa densidade de corrente ( $0.12 \text{ mA/cm}^2$ ), e com espessura em torno de  $1.0 \mu\text{m}$  apresentam boa eficiência de conversão após tratamentos térmicos e fotoquímicos (6.0%). Embora não se tenha feito um estudo sistemático, esses resultados concordam com os fornecidos por Cocivera [8], cujos melhores resultados foram apresentados por filmes crescidos a densidades de corrente inferiores a  $0.50 \text{ mA/cm}^2$ .

Medidas de raios X confirmaram que o filme eletrodepositado é CdSe, embora microcristalino, e que o tratamento térmico leva a um aumento da cristalinidade do mesmo. As medidas fotoeletroquímicas com iluminação monocromática também confirmaram que o filme é um semicondutor com "gap" direto localizado na energia esperada para o CdSe. A eletrodeposição do CdSe continua sendo investigada nos laboratórios de Fotoeletroquímica da UNICAMP, tanto sobre substratos metálicos como sobre substratos de vidro condutor, na intenção de produzir filmes eficientes e de grande superfície para conversão da energia solar.

## APÊNDICE I

## TEORIA DA REFLETÂNCIA A PARTIR DAS EQUAÇÕES DE FRESNEL

## 1.1 - Refletância de um Sistema de Duas Fases.

Consideremos primeiro um sistema de duas fases semi-infinitas (ambiente e substrato), sendo as duas por simplicidade transparentes [19]. Os índices de refração são respectivamente  $n_1$ ,  $n_2$  e a interface entre as duas fases é iluminada por uma onda plana eletromagnética incidente com ângulo  $\phi_1$ .

Na Figura 23  $E_{1\perp}^+$ ,  $E_{1\parallel}^+$ ,  $E_{1\perp}^-$  e  $E_{1\parallel}^-$  representam respectivamente as componentes do campo elétrico perpendiculares e paralelas ao plano de incidência para os raios incidentes e refletidos no meio 1 e  $E_{2\perp}^+$ ,  $E_{2\parallel}^+$  as componentes perpendiculares e paralelas do campo para o raio transmitido no meio 2.

A solução da equação de onda que descreve a propagação de uma onda plana eletromagnética através de um meio é dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (I.1)$$

Os coeficientes de reflexão de Fresnel [46] na interface entre as duas fases contínuas são definidos como a razão das amplitudes complexas dos vetores campo elétrico das ondas refletida e incidente:

$$r_{\parallel} = E_{1\parallel}^- / E_{1\parallel}^+ \quad (I.2a)$$

$$r_{\perp} = E_{1\perp}^- / E_{1\perp}^+ \quad (I.2b)$$

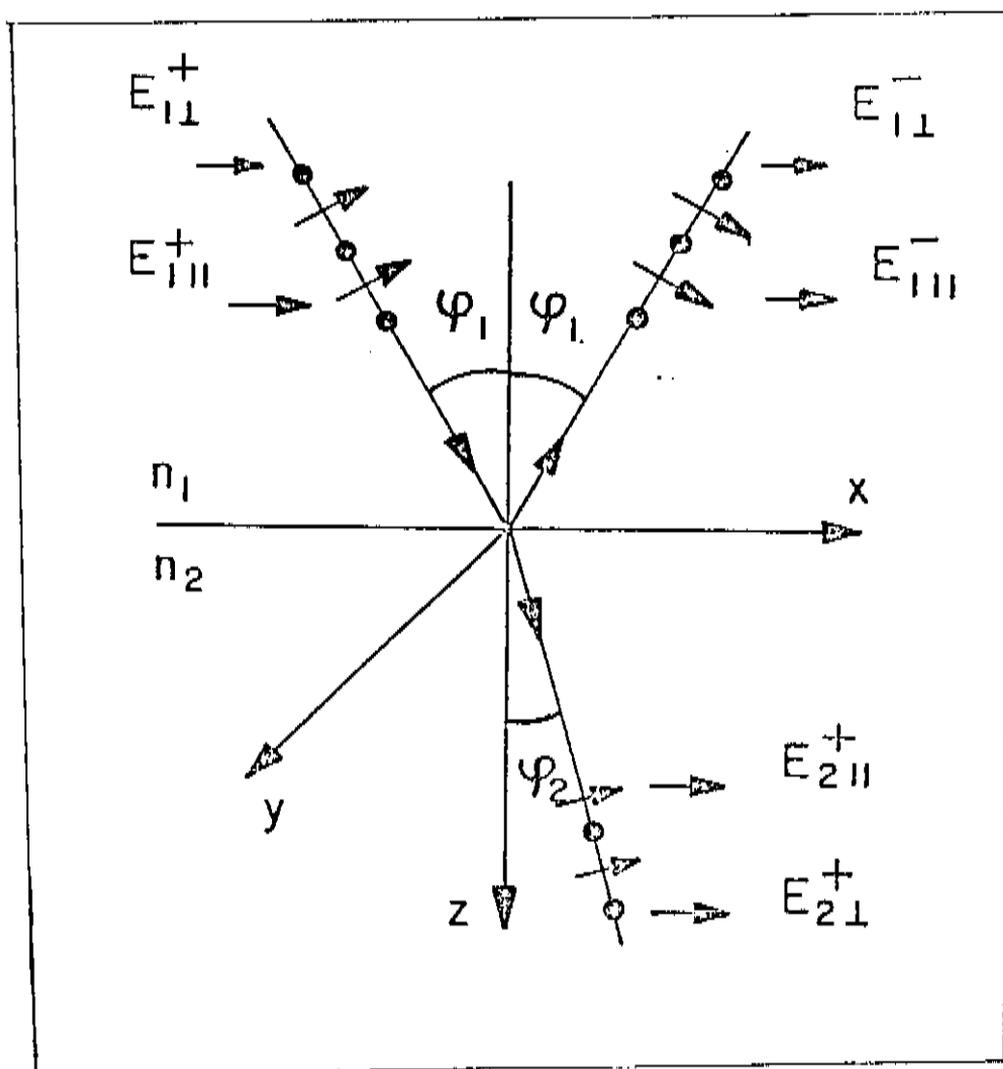


Figura 23 Fenômeno da refletância de um sistema de duas fases.

enquanto a refletância, ou seja, a razão entre a intensidade de onda refletida e a intensidade de onda incidente, que é uma grandeza que podemos medir experimentalmente, é definida como:

$$R_{\parallel} = I_{\parallel}^{-} / I_{\parallel}^{+} = |r_{\parallel}|^2 \quad (I.3a)$$

$$R_{\perp} = I_{\perp}^{-} / I_{\perp}^{+} = |r_{\perp}|^2 \quad (I.3b)$$

Os coeficientes de reflexão de Fresnel na interface entre duas fases  $j$  e  $k$  para polarização perpendicular e paralela são ligados às propriedades eletromagnéticas das duas fases da seguinte forma:

$$r_{jk\perp} = \frac{\mu_k \hat{\xi}_j - \mu_j \hat{\xi}_k}{\mu_k \hat{\xi}_j + \mu_j \hat{\xi}_k} \quad (I.4a)$$

$$r_{jk\parallel} = \frac{\hat{\epsilon}_k \hat{\xi}_j - \hat{\epsilon}_j \hat{\xi}_k}{\hat{\epsilon}_k \hat{\xi}_j + \hat{\epsilon}_j \hat{\xi}_k} \quad (I.4b)$$

onde  $\mu_j$ ,  $\mu_k$ ,  $\hat{\epsilon}_j$ ,  $\hat{\epsilon}_k$  são respectivamente as permeabilidades magnéticas e as constantes dielétricas (complexas) das fases  $j$  e  $k$  e onde  $\hat{\xi}_j$  contém as dependências angulares.

$$\hat{\xi}_j = \hat{n}_j \cos \phi_j = (\hat{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 \phi_1)^{1/2} \quad (I.5)$$

$\phi_1$  e  $n_1$  são quantidades reais, respectivamente o ângulo de incidência e o índice de refração da fase ambiente, enquanto  $\hat{n}_j$  é o índice de refração (complexo) da fase  $j$ , e  $\phi_j$ , também complexo (se a fase  $j$  é absorvedora), é o ângulo de refração na fase  $j$ .

É de uso comum escrever:

$$\hat{n}_j = n_j - iK_j \quad (\text{I.6})$$

onde  $n_j$  é o índice de refração do meio  $j$  e  $K_j$  é denominado coeficiente de extinção.

A constante dielétrica complexa da fase  $j$  pode ser escrita como:

$$\hat{\epsilon}_j = \epsilon'_j - i \epsilon''_j \quad (\text{I.7})$$

Se escrevermos o índice de refração complexo em termos da permeabilidade magnética e da constante dielétrica do material

$$\hat{n}_j = (\mu_j \hat{\epsilon}_j)^{1/2} \quad (\text{I.8})$$

então

$$\epsilon'_j = (n_j^2 - K_j^2) / \mu_j \quad (\text{I.9a})$$

$$\epsilon''_j = 2n_j K_j / \mu_j \quad (\text{I.9b})$$

A permeabilidade magnética pode geralmente ser tomada como unitária, para um intervalo de frequência óptica. Na onda refletida em cada interface  $jk$ , além da variação na amplitude da onda, acontece uma diferença de fase  $\delta_{jk}$  dependente apenas das constantes

Ópticas dos meios j e k:

$$\delta_{jk\perp} = \operatorname{tg}^{-1} \left[ \frac{\operatorname{Im} (r_{jk\perp})}{\operatorname{Re} (r_{jk\perp})} \right] \quad (\text{I.10a})$$

$$\delta_{jk\parallel} = \operatorname{tg}^{-1} \left[ \frac{\operatorname{Im} (r_{jk\parallel})}{\operatorname{Re} (r_{jk\parallel})} \right] \quad (\text{I.10b})$$

A partir agora das equações (I.4a) e (I.4b) para o sistema de duas fases podemos calcular a refletância em função de quaisquer valores dos índices de refração dos meios j e k e do ângulo de incidência. Para incidência normal ( $\phi_1 = 0^\circ$ )  $r_{\perp} = r_{\parallel}$ ; o que dá diretamente neste caso  $R_{\perp} = R_{\parallel}$ . Se  $\phi_1 = 0^\circ$  e os dois meios são transparentes podemos calcular a partir de (I.4a) e (I.4b) a expressão da refletância em função dos índices de refração:

$$\xi_1 = n_1 \quad , \quad \xi_2 = n_2 \quad , \quad \mu_1 = \mu_2 = 1$$

$$|r_{12\parallel}|^2 = |r_{12\perp}|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{I.11})$$

$$R_{\parallel} = R_{\perp} = |r_{12}|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{I.12})$$

Agora se considerarmos o meio 1 transparente e o meio 2 absorvedor ( $K_2 \neq 0$ ), temos  $n_1$  real e  $n_2$  complexo dado por:  
 $\tilde{n}_2 = n_2 - iK_2$ . Novamente das equações (I.4a) e (I.4b):

$$\xi_1 = n_1, \mu_1 = \mu_2 = 1, \hat{\xi}_2 = n_2 - iK_2$$

$$r_{12 \parallel} = r_{12 \perp} = \frac{n_1 - n_2 + iK_2}{n_1 + n_2 - iK_2} \quad (\text{I.13})$$

$$\therefore R_{\parallel} = R_{\perp} = |r_{12}|^2 = r_{12} \cdot r_{12}^*$$

Portanto, a expressão para refletância fica:

$$R_{\parallel} = R_{\perp} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + K_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + K_2^2} \quad (\text{I.14})$$

Para incidência não perpendicular as expressões exatas para as refletâncias são muito complicadas e usamos aproximações. Por exemplo, para  $n_1 = 1.0$  e  $n_2 + K_2 \gg 1.0$ , o que é o caso de muitos materiais absorvedores, particularmente metais na região do visível, as refletâncias se reduzem a [19]:

$$R_{\parallel} = \frac{(n_2^2 + K_2^2) \cos^2 \phi_1 - 2n_2 \cos \phi_1 + 1}{(n_2^2 + K_2^2) \cos^2 \phi_1 + 2n_2 \cos \phi_1 + 1} \quad (\text{I.15a})$$

$$R_{\perp} = \frac{(n_2^2 + K_2^2) - 2n_2 \cos \phi_1 + \cos^2 \phi_1}{(n_2^2 + K_2^2) + 2n_2 \cos \phi_1 + \cos^2 \phi_1} \quad (\text{I.15b})$$

Analisando as Figuras 24a e 24b, vejamos o que ocorre para a refletância de um sistema de duas fases. Na figura 24a é

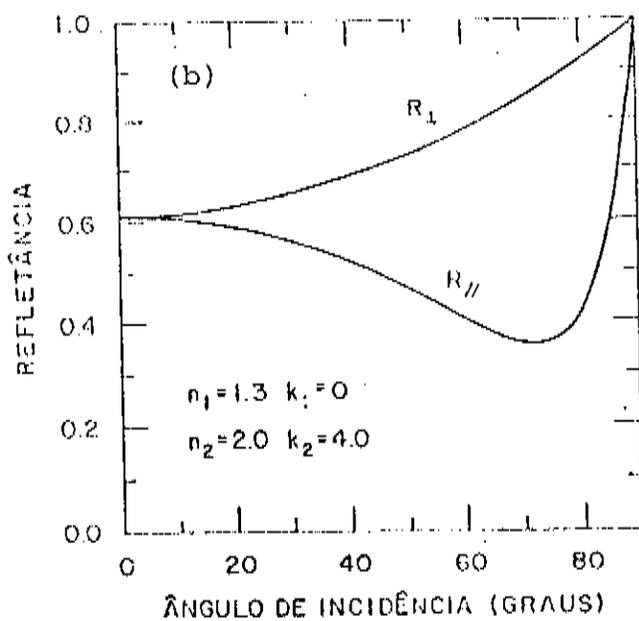
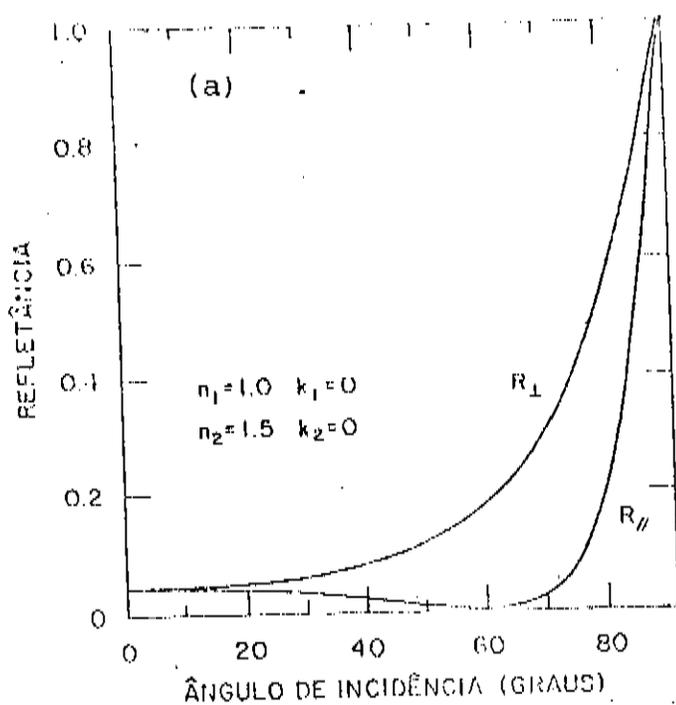


Figura 24 Refletância para a polarização paralela e perpendicular em função do ângulo de incidência.

(a) interface ar-vidro

(b) interface ar-metal.

mostrado o caso de dois meios transparentes ( $K_1 = K_2 = 0$ ). À medida que muda o ângulo de incidência sobre a interface,  $R_{\perp}$  aumenta monotonicamente de seu valor mínimo em  $\phi_1 = 0^\circ$  até a unidade quando  $\phi_1 = 90^\circ$ , enquanto  $R_{\parallel}$  exibe um mínimo (onde seu valor é nulo) em correspondência ao ângulo  $\phi_B$  e depois também cresce até a unidade ( $R_{\parallel}(90^\circ) = 1$ ).

O ângulo  $\phi_B$  é conhecido como "Ângulo de Brewster" [47].

Para a interface 1 - 2,  $\phi_{1B}$  é dado pela relação:

$$\operatorname{tg} \phi_{1B} = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{I.16})$$

Na Figura 24b que descreve o caso da refletância de um metal ( $K_2 \neq 0$ ), observamos um comportamento análogo ao caso anterior para a refletância perpendicular bem como para a refletância paralela. Embora  $R_{\parallel}$  aqui também exiba um mínimo, diferentemente do caso anterior esse mínimo não é nulo.

O ângulo em que ocorre esse mínimo é chamado de "Ângulo de Pseudo-Brewster" ou "Ângulo Principal" [48].

## 1.2 - Refletância de um Sistema de Três Fases.

Como uma aproximação do sistema real, consideremos agora um sistema de três fases 1,2,3 sendo:

1 - Eletrólito

2 - Filme

3 - Substrato

onde o filme é ideal, ou seja, tem espessura uniforme e interfaces perfeitamente planas e paralelas.

Para um sistema de três fases, os coeficientes de Fresnel [46] das equações (I.4a) e (I.4b) ficam:

$$r_{123\perp} = \frac{r_{12\perp} + r_{23\perp} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12\perp} r_{23\perp} e^{-2i\beta}} \quad (\text{I.17a})$$

$$r_{123\parallel} = \frac{r_{12\parallel} + r_{23\parallel} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12\parallel} r_{23\parallel} e^{-2i\beta}} \quad (\text{I.17b})$$

onde  $\beta$  é a mudança de fase do feixe quando este atravessa o filme de espessura  $d$ , dado por:

$$\beta = \frac{2\pi \bar{n}_2 d \cos \phi_2}{\lambda} \quad (\text{I.18})$$

e  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo da luz incidente.

No caso em que não há filme ( $d = 0$ ), nas equações (I.17a) e (I.17b) para  $\beta = 0$   $r_{13\perp} = r_{13\parallel} = r_{13}$  (incidência normal), portanto:

$$r_{13} = \frac{r_{12} + r_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} \quad (\text{I.19})$$

Assim para a refletância do sistema de duas fases  $R_{13\perp} = R_{13\parallel} = R_{13}$ , portanto:

$$R_{13} = |r_{13}|^2 = R_{\perp, \parallel} \quad (d=0) \quad (\text{I.20})$$

e para o sistema de três fases  $r_{123\perp} = r_{123\parallel} = r_{123}$  (incidência normal), assim:

$$R_{123\perp} = R_{123\parallel} = |r_{123}|^2 = R_{\perp, \parallel} \quad (d) \quad (\text{I.21})$$

Na figura 25 consideremos o sistema de três fases no caso particular  $n_1 < n_2 < n_3$ .

Acontecem reflexões nas duas interfaces: para cada reflexão existe uma defasagem  $\delta_{ij}$  que depende apenas das constantes ópticas dos meios  $i$  e  $j$  de cada interface. Também existe uma defasagem entre os dois raios devido à diferença de caminho óptico  $\beta$  dada pela equação (I.18). A condição de máximo e mínimo para a intensidade de luz refletida é dada por:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + 2\beta = \pm 2m\pi \quad (\text{I.22})$$

Quando  $m$  for inteiro teremos máximos, se  $m$  semi-inteiro teremos mínimos.

Nas Figuras 26a e 26b temos a variação da defasagem  $\delta_{ij}$  com o ângulo de incidência para diferentes valores do coeficiente de extinção, para as polarizações paralela e perpendicular.

Consideremos um sistema de três fases, onde os meios 1 e 2 são transparentes ( $K_1 = K_2 = 0$ ) e o meio 3 é absorvedor ( $K_3 \neq 0$ ), sendo  $n_1 < n_2 < n_3$ . Figura 26a mostra a defasagem  $\delta_{ij}$  que um raio de luz sofre na interface entre dois meios  $i$  e  $j$ , em função do ângulo de incidência do meio  $i$ . Se os dois meios forem transparentes, podemos observar que  $\delta_{\parallel}$  tem inicialmente o valor

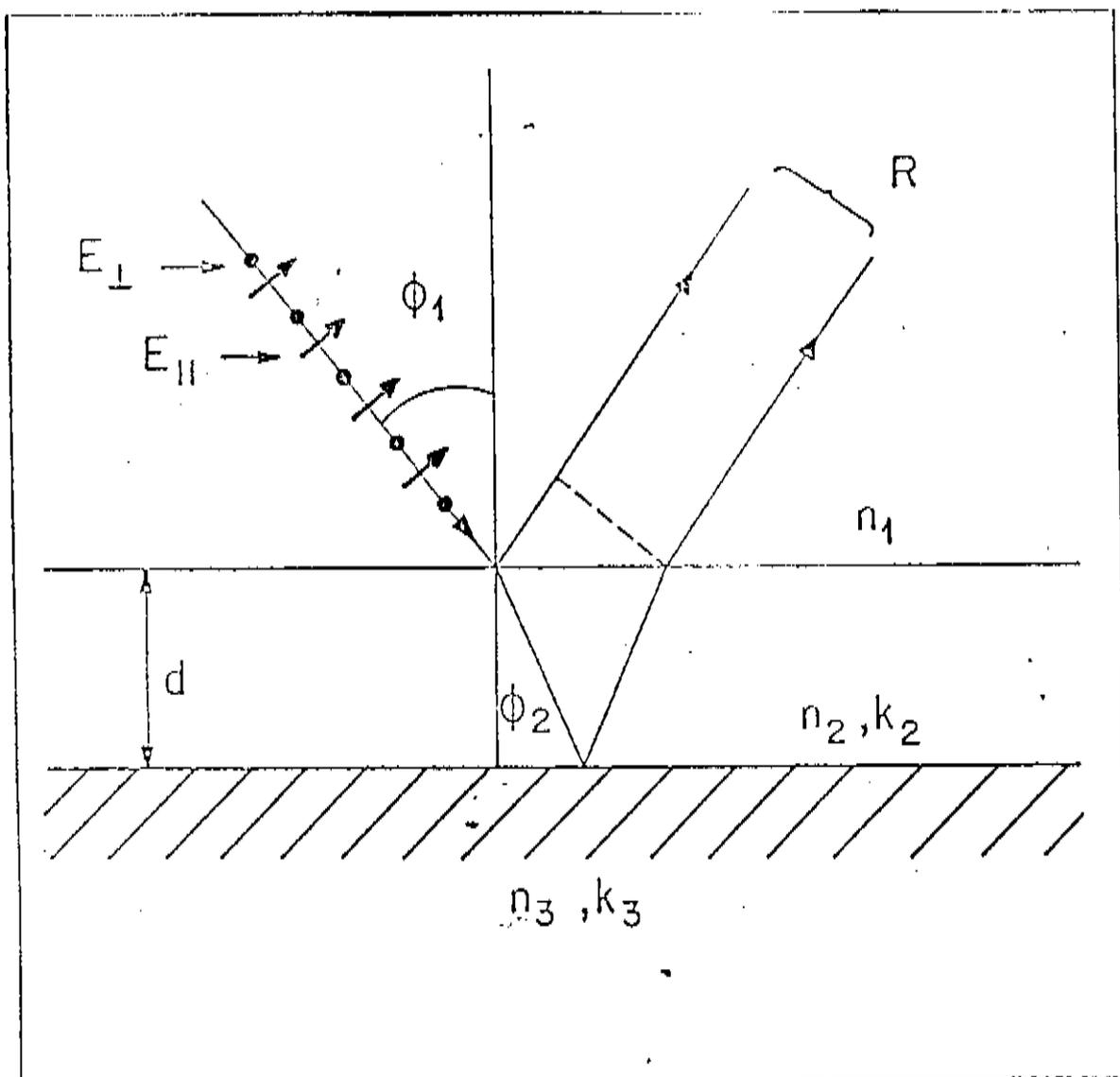


Figura 25 Fenômeno da refletância em um sistema de três fases com filme ideal.

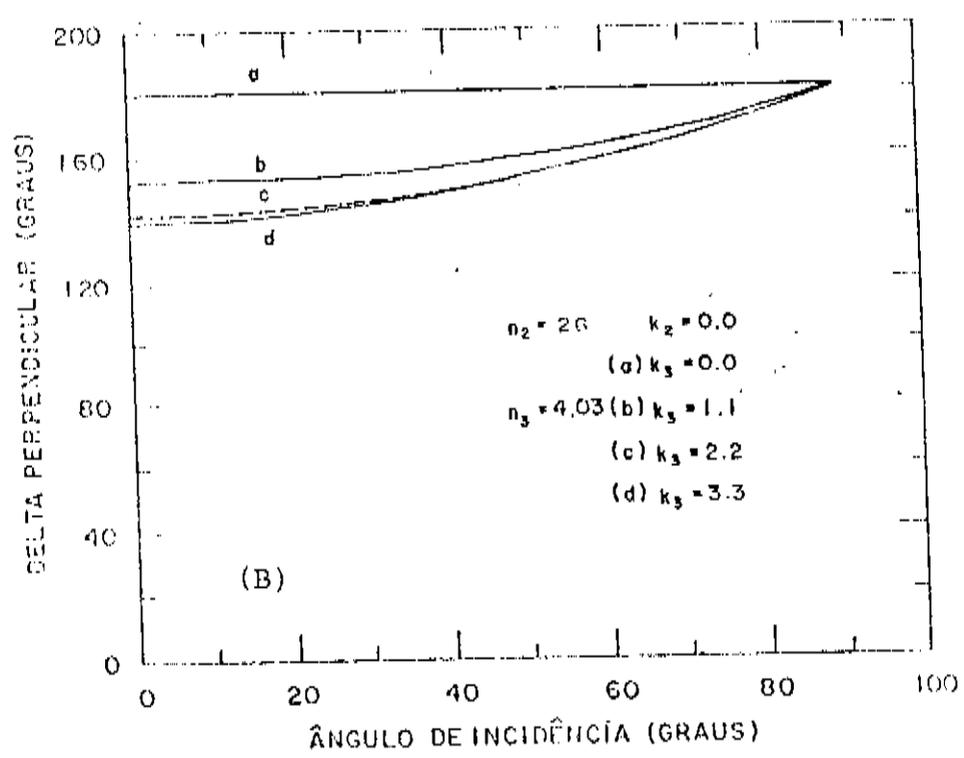
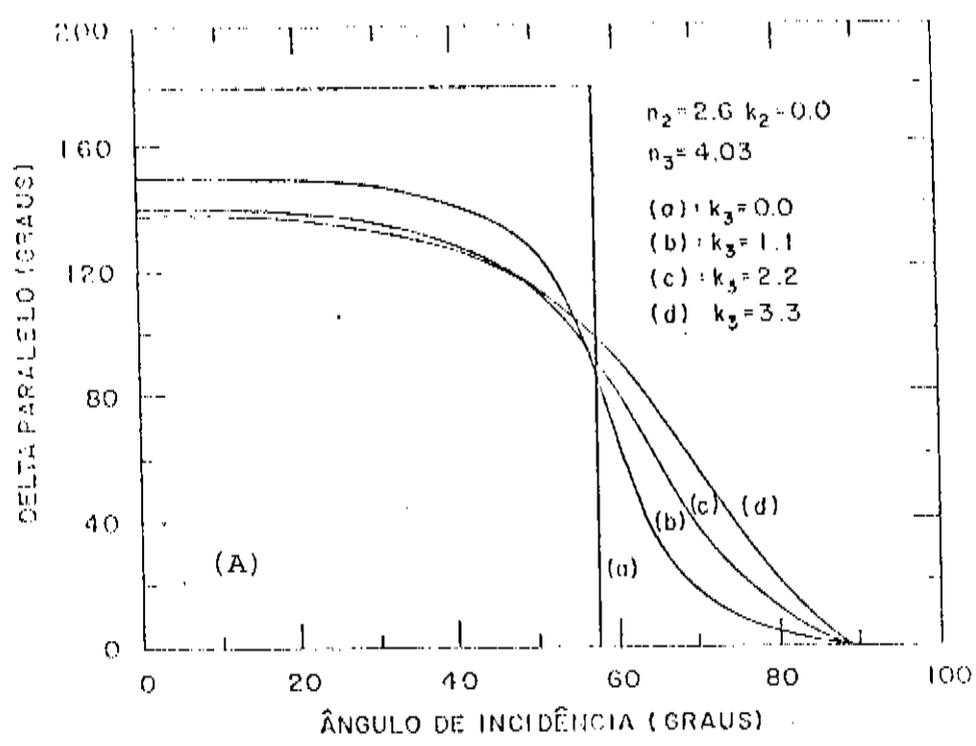


Figura 26 Variação da defasagem  $\delta_{ij}$  com o ângulo de incidência para diferentes valores do coeficiente de extinção.  
(A) polarização paralela  
(B) polarização perpendicular

$\pi$ ; no "Ângulo de Brewster" cai abruptamente para zero e continua nulo. Assim, na interface entre os meios 1 e 2, transparentes, o comportamento de  $\delta_{12\parallel}$  é o seguinte:

$$\text{Se } \phi_1 < \phi_{1B} \rightarrow \delta_{12\parallel} = \pi \quad (\text{I.23a})$$

$$\text{Se } \phi_1 > \phi_{1B} \rightarrow \delta_{12\parallel} = 0 \quad (\text{I.23b})$$

onde  $\phi_{1B}$  é o "Ângulo de Brewster" da primeira interface.

Vejamos agora o que ocorre para  $\delta_{23\parallel}$ . Como o meio 3 é absorvedor, precisamos observar as curvas para  $K_3 \neq 0$ : elas se iniciam em um valor tanto menor quanto maior for o valor de  $K_3$  e vão também para zero como no caso anterior, mas de uma forma mais suave e contínua. Na segunda interface, entre os meios 2 e 3, o ângulo de incidência  $\phi_2$  é dado pela lei de Snell:

$$n_1 \text{ sen } \phi_1 = n_2 \text{ sen } \phi_2 \quad (\text{I.24})$$

Pelos valores das constantes ópticas [26] dos meios que constituem o nosso sistema ( $n_1 = 1.347$ ,  $K_1 = 0$ ,  $n_2 = 2.6$ ,  $K_2 = 0$ ,  $n_3 = 4.03$ ) é imediato verificar que mesmo quando  $\phi_1 \approx 90^\circ$ ,  $\phi_2 \approx 30^\circ$ . Nesta região ( $0^\circ \lesssim \phi_2 \lesssim 30^\circ$ ) a Figura 26a mostra que a defasagem  $\delta_{23}$  é aproximadamente constante e igual a  $\pi$  se  $K_3$  for pequeno.

Na Figura 26b temos o caso de polarização perpendicular. Nesta situação não há, como no caso anterior, um salto da defasagem. Observando a figura vemos que no caso de dois meios transparentes ( $K_1 = K_2 = 0$ )  $\delta_{12}$  é sempre  $\pi$  no intervalo  $0^\circ < \phi_1 < 90^\circ$ .

Como anteriormente, se o meio 3 é absorvedor ( $K_3 \neq 0$ ), vejamos o que ocorre com  $\delta_{23}$ . Para incidência perpendicular podemos observar que quanto maior o valor de  $K_3$  mais  $\delta_{23}$  se afasta do valor  $\pi$ , mas todas as curvas crescem monotonicamente até o valor  $\pi$  quando o ângulo de incidência tende a  $90^\circ$ . Portanto, não se observa para polarização perpendicular uma inversão abrupta nas defasagens  $\delta_{12}$  ou  $\delta_{23}$  no intervalo de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ .

## APÊNDICE II

### ESTUDO TEÓRICO DA REFLETÂNCIA NA VARIAÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS EM UM SISTEMA DE TRÊS FASES.

#### 11.1 - Variação da Refletância com o Ângulo de Incidência.

Podemos usar as considerações feitas no Apêndice I para discutir o comportamento da refletância de um sistema de três fases, ( $R_{11} - R_0$  e  $R_1 - R_0$  onde  $R_0$  é a refletância na ausência do filme) em função da espessura do filme para valores diferentes do ângulo de incidência.

Observemos a Figura 27 [49] onde há variação de  $R_1 - R_0$  em função de  $d/\lambda$  para polarização perpendicular com valores diferentes do ângulo de incidência  $\phi_1$ , no caso de um filme transparente ( $K_2 = 0$ ). Estamos considerando um sistema eletrólito/filme/substrato, com  $n_1 < n_2 < n_3$  sendo o meio 3 um metal.

Analisemos o que ocorre no ponto  $d/\lambda = 0$ . Da Figura 27 vemos que neste ponto os dois raios interferem construtivamente, mas olhando para o primeiro máximo, vemos que o mesmo tem amplitude maior que no ponto  $d/\lambda = 0$ . Isto pode ser explicado da seguinte forma. Como  $n_1 < n_2$  e os meios 1 e 2 são transparentes vemos da Figura 26b que na passagem do raio pela interface 1 - 2 há uma mudança de fase de  $\pi$ . Na segunda interface  $n_2 < n_3$ , mas o meio 3 é um metal ( $K_3 = 3.3$ ) e novamente da Figura 26b observamos que há uma mudança de fase de  $\approx 0.8\pi$ . Como  $d/\lambda = 0$ ,  $\beta = 0$  e da equação (I.22), temos :  $\pi - 0.8\pi + 0 = 0.2\pi$ .

Portanto verificamos com boa aproximação uma interferência construtiva, e devido a defasagem  $\delta_{23}$  não ser exatamente  $\pi$  podemos dizer que no ponto  $d/\lambda = 0$  ocorre um quase máximo. Observamos também da Figura 26b que à medida que  $\phi_1$  aumenta, o período da curva aumenta. De fato, se  $\phi_1$  aumenta,  $\phi_2$  também aumenta, e conseqüentemente na ex

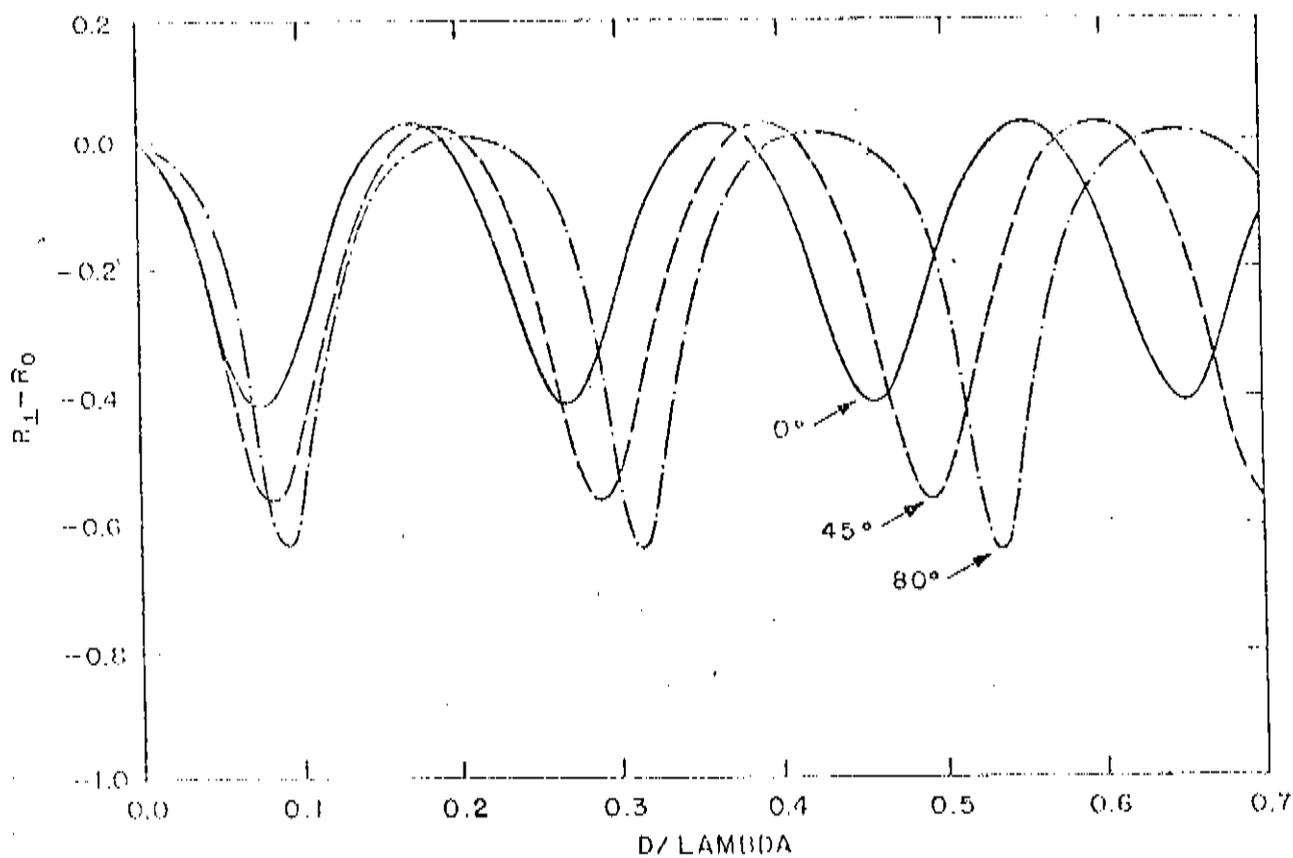


Figura 27 Variação da refletância com a espessura do filme para diferentes valores do ângulo de incidência  $\phi_1$  (polarização perpendicular).  $n_1 = 1.347$ ,  $n_2 = 26$ ;  $n_3 = 4.03$   
 $K_3 = 3,30$ .

pressão  $\beta = 2\pi n_2/\lambda d \cos \phi_2$ ,  $\cos \phi_2$  diminui; para manter constante a relação  $\delta_{12} - \delta_{23} + 2\beta = \pm 2m\pi$ , ou seja, para  $\beta$  não variar,  $d/\lambda$  deve aumentar; então quanto maior o valor de  $\phi_1$  maior será o período da curva.

A Figura 28 mostra a variação da refletância com a espessura do filme em função do ângulo de incidência para polarização paralela. Nesta figura vemos que seu comportamento em relação ao período é análogo ao observado nas curvas de refletância perpendicular: para um aumento de  $\phi_1$  há um aumento no período da curva pela mesma razão exposta para o caso de polarização perpendicular.

O que ocorre no ponto  $d/\lambda = 0$ ? De acordo com o que foi explicado anteriormente para a Figura 27, este é um ponto de interferência construtiva e realmente isso ocorre na Figura 28, mas somente para alguns valores de  $\phi_1$ , ou seja, para valores de  $\phi_1 < \phi_{1B}$ . Vejamos o que ocorre se  $\phi_1 > \phi_{1B}$ : neste caso, no ponto  $d/\lambda = 0$  passamos a ter interferência destrutiva. Novamente estamos no caso  $n_1 < n_2 < n_3$  com os meios 1 e 2 transparentes ( $K_1 = K_2 = 0$ ) e o meio 3 absorvedor, um metal ( $K_3 = 3.3$ ). Como  $d/\lambda = 0$ ,  $\beta = 0$ : da Figura 26a vemos que a defasagem  $\delta_{12}$  para  $\phi_1 > \phi_{1B}$  é nula e que mesmo para grandes valores de  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  permanece entre  $0^\circ < \phi_2 < 30^\circ$ ; então  $\delta_{23}$  nesse intervalo, para o caso  $K_3 = 3.3$ , tem um valor praticamente constante em torno de  $\approx 0.8\pi$ . Novamente, substituindo na equação (36):

$$\delta_{12} = 0, \quad \delta_{23} \approx 0.8\pi, \quad \beta = 0$$

$$\therefore 0 - 0.8\pi = -0.8\pi \approx -\pi$$

O resultado obtido está mais próximo de um número ímpar

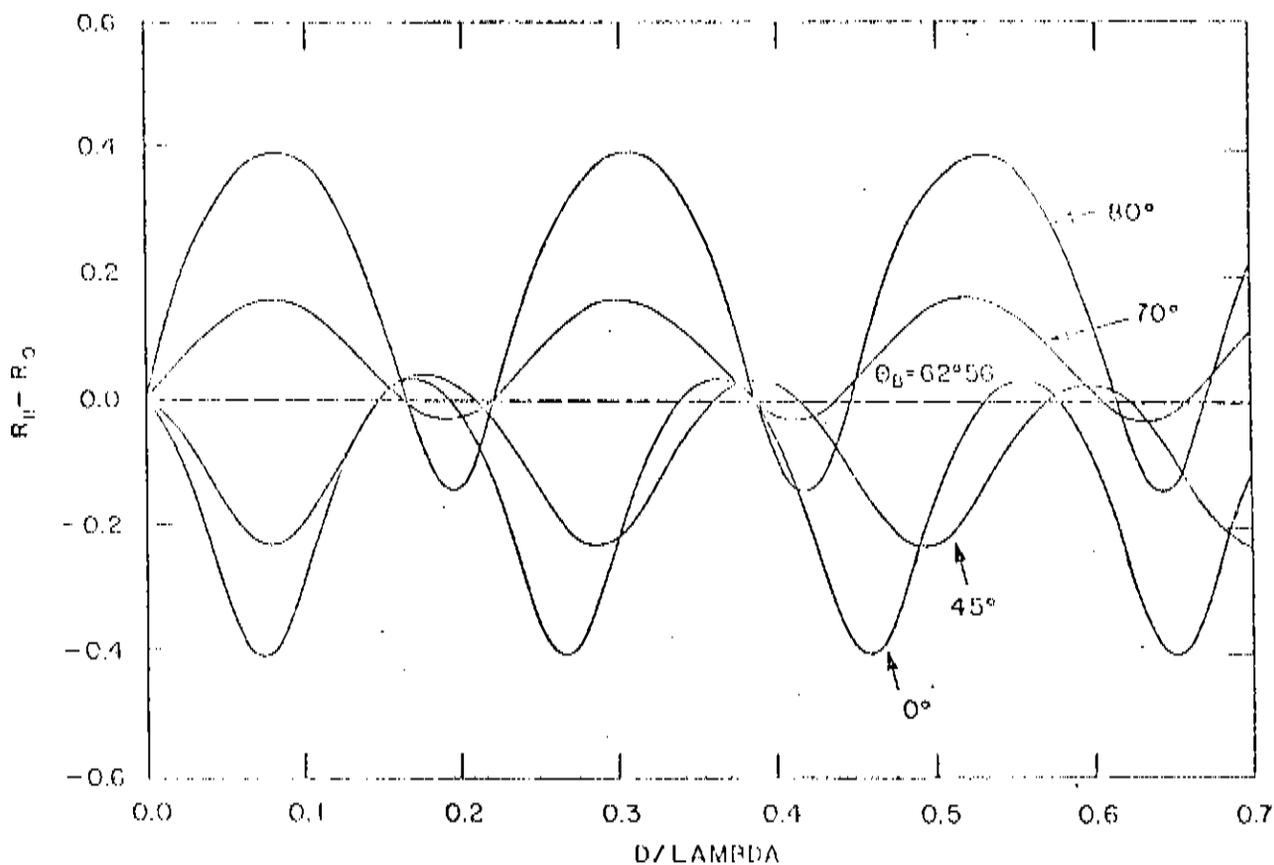


Figura 28 Variação da refletância com a espessura do filme para diferentes valores do ângulo de incidência  $\phi_1$  (polarização paralela).  
 $n_1 = 1.347$ ,  $n_2 = 2.6$ ,  $n_3 = 4.03$   
 $k_3 = 3.3$ .

de  $\pi$  do que de um número par de  $\pi$ , ou seja, está mais próximo de uma condição de mínimo. Portanto, para ângulos de incidência  $\phi_1 > \phi_{1B}$  o ponto  $d/\lambda = 0$  representa um quase mínimo de interferência.

## 11.2 - Variação da Refletância com a Espessura do Filme em Função do Coeficiente de Extinção do Mesmo.

Na Figura 29 [49] podemos observar a variação da refletância do sistema eletrólito/filme/substrato com a variação do coeficiente de extinção  $K_2$  do filme para  $\phi_1 = 0^\circ$  (incidência normal).

Para essa figura e também para as seguintes  $R - R_0$  representa a diferença entre  $R$ , que é a refletância do sistema de três fases, e  $R_0$ , a refletância na ausência do filme, respectivamente equações (I-21) e (I.20).

Para  $K_2 = 0$  o filme é totalmente transparente. Neste caso, vemos que a amplitude das oscilações permanece constante durante o crescimento do filme. À medida que  $K_2$  aumenta, a amplitude de oscilação vai diminuindo devido ao absorvimento de luz no filme. Quando  $K_2$  assume valores muito grandes, como seriano caso de filmes metálicos, a partir de certos valores da espessura o substrato não é mais atingido pela luz, pois toda a luz transmitida no filme é absorvida antes que ocorra a reflexão na segunda interface, assim só o filme reflete ou absorve. Isso faz com que a refletância tenda rapidamente a um valor constante para grandes valores de  $K_2$ , como por exemplo, pode-se ver na Figura 29 para o caso  $K_2 = 3.0$ . Uma vez que o substrato não é mais atingido, não podemos observar o fenômeno de interferência.

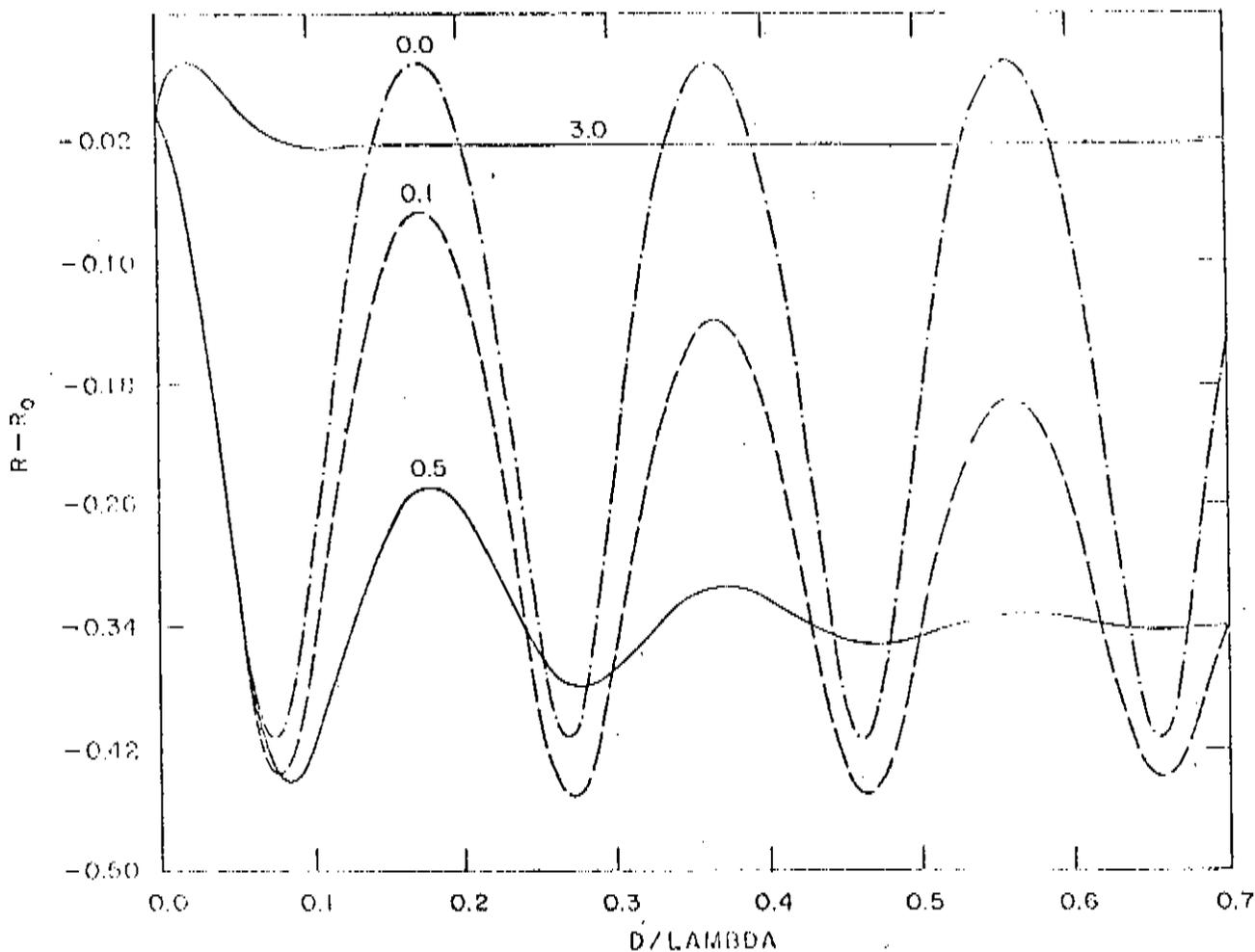


Figura 29 Variação da refletância com a espessura do filme para diferentes valores do coeficiente de extinção do mesmo ( $K_2$ ).  $n_1 = 1.347$ ;  $n_2 = 2.6$ ,  $n_3 = 4.03$ ,  $K_3 = 3.3$ .

### II.3 - Variação da Refletância com a Espessura do Filme em Função do Índice de Refração do Mesmo.

A Figura 30a [19] mostra a variação da refletância com a espessura óptica do filme para vários valores do índice de refração do mesmo. Por simplicidade trataremos primeiro o caso do subtrato transparente ( $n_3 = 1.5$ ,  $K_3 = 0$ ).

Se observarmos a Figura 30a vemos que podemos estudar vários casos:

1 - Para valores:  $n_3 \lesssim n_2 \lesssim n_1$

$$R_{\min} = \left( \frac{n_2^2 - n_1 n_3}{n_2^2 + n_1 n_3} \right)^2 \quad (\text{II.1a})$$

e

$$R_{\max} = \left( \frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2 \quad (\text{II.1b})$$

2 - Para valores:  $n_3 \gtrsim n_2 \gtrsim n_1$

$$R_{\min} = \left( \frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2 \quad (\text{II.2a})$$

$$R_{\max} = \left( \frac{n_2^2 - n_1 n_3}{n_2^2 + n_1 n_3} \right)^2 \quad (\text{II.2b})$$

Se considerarmos a função  $|\Delta R| = |R_{\text{máx}} - R_{\text{mín}}|$  vemos que tanto para os casos (1) como para os casos (2) a função é a mesma.

Analisando o comportamento de  $|\Delta R|$  em função de  $n_2$ , podemos ver que esta função tem valor nulo para  $n_2 = n_1$  e para  $n_2 = n_3$ , ou seja, há um máximo entre esses valores, dado por  $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$  (caso em que o filme pode constituir uma camada antirefletora); depois  $|\Delta R|$  cresce monotonicamente para  $n_2 > n_3$ . Como no intervalo  $n_1 < n_2 < n_3$  a função  $|\Delta R|$  tem um máximo, isto significa na Figura 30a que existem dois valores de  $n_2$  que correspondem à mesma refletância.

Para valores  $n_2 > n_3 > n_1$  (acima da linha pontilhada da Figura 30a), como  $|\Delta R|$  fica cada vez maior à medida que  $n_2$  aumenta, podemos dizer que a amplitude da refletância aumenta sempre com o valor de  $n_2$ .

Trataremos agora o caso para substratos metálicos [50]. A Figura 30b mostra a refletância de um sistema eletrólito/filme/substrato, para alguns valores do índice de refração do filme. Estamos interessados na variação de  $R_{\text{mín}}$  porque queremos saber se existe (como no caso de substrato transparente) um valor de  $n_2$  tal que  $R_{\text{mín}}$  seja nulo. A condição para o mínimo de refletância é:

$$\delta_{12} - \delta_{23} + 2\beta = 2m\pi \quad (\text{II.3})$$

onde  $m$  é semi-inteiro e  $\delta_{12} = \pi$  (pois  $n_1 < n_2$ ,  $K_1 = K_2 = 0$ ). Considerando o primeiro mínimo:

$$\pi - \delta_{23} + 2\beta = \pi \quad \rightarrow \quad 2\beta = \delta_{23} = \text{tg}^{-1} \left[ \frac{\text{Im } r_{23}}{\text{Re } r_{23}} \right] \quad (\text{II.4})$$

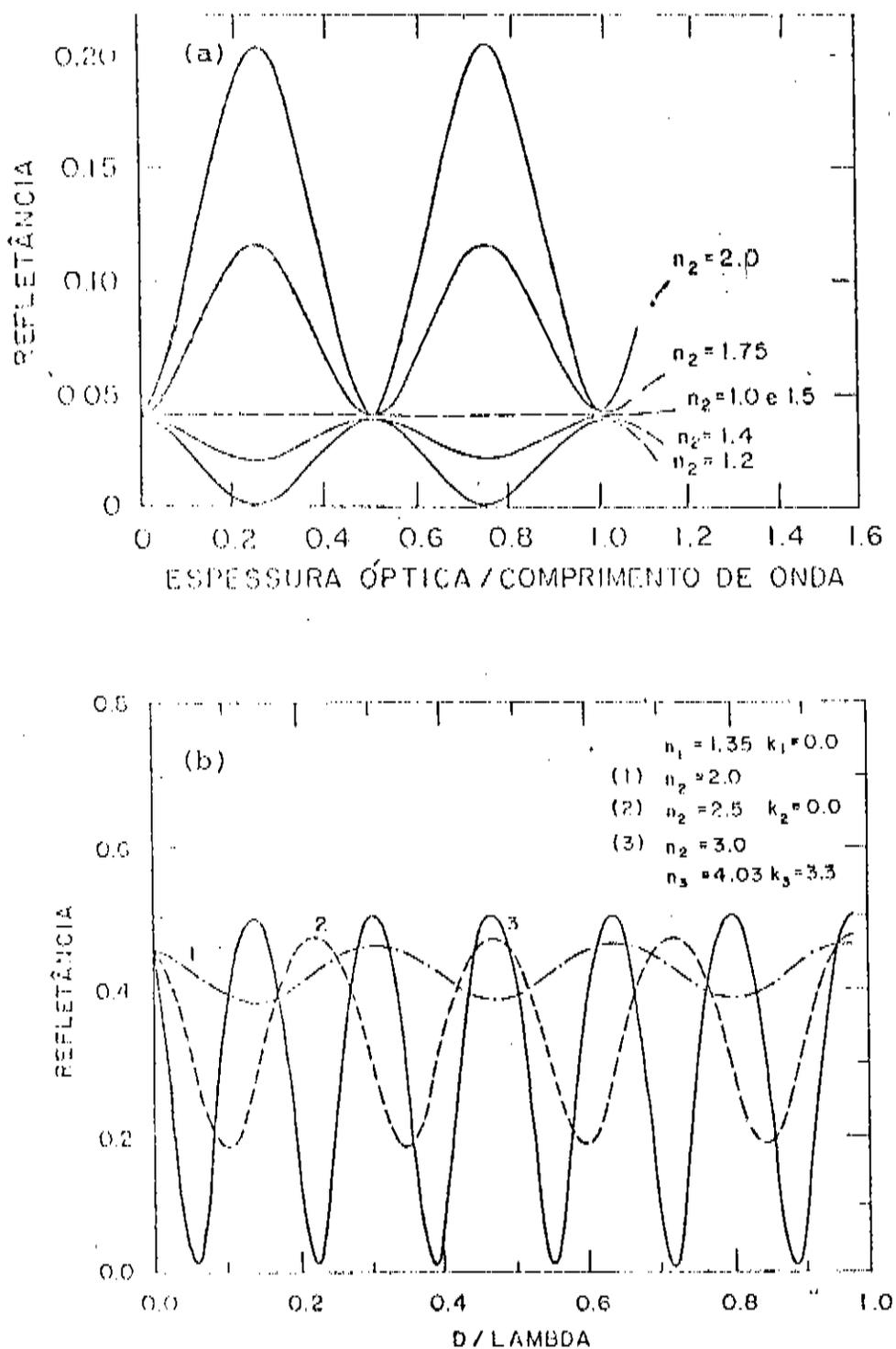


Figura 30

Variação da refletância com a espessura do filme em função do índice de refração do mesmo -

(a) para um substrato transparente

(b) para um substrato metálico.

Substituindo esta expressão na equação:

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}} \right| \quad (\text{II.5})$$

temos, depois de alguns cálculos:

$$R_{\min} = \frac{(|r_{12}| - |r_{23}|)^2}{(1 - |r_{12}| |r_{23}|)^2} \quad (\text{II.6})$$

Portanto, vemos que neste caso também é possível ter re fletância mínima igual a zero; a condição para que isso ocorra é:

$$|r_{12}| = |r_{23}| \quad (\text{II.7})$$

Substituindo as expressões de  $r_{12}$  e  $r_{23}$  em função das constantes ópticas dos meios envolvidos, obtemos que a condição de refletância mínima nula corresponde a um filme de Índice  $n_2$  dado por:

$$n_2 = \frac{n_1 (n_3^2 + K_3^2 - n_1 n_3)}{(n_3 - n_1)} \quad (\text{II.8})$$

Pode-se verificar imediatamente que, para o caso  $K_3=0$ , esta condição se reduz à relação conhecida  $n_2^2 = n_1 n_3$  (caso de substrato transparente). Para os valores de  $n_1, n_3$  e  $K_3$  do nosso sistema, teríamos  $n_2 = 3.3$ .

## APÊNDICE III

TABELA DO CONJUNTO DE AMOSTRAS USADAS NO TRABALHO

Amostra	Comentário	$t$ (s)	$I$ (mA)	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$A$ ( $\text{cm}^2$ )	$T$ (s)	$Q/A$ ( $\text{C}/\text{cm}^2$ )	$d_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{op}$ ( $\mu\text{m}$ )										
1	lixa 600-Brasso	$3.60 \times 10^3$	0.24	0.85	1.0	$7.08 \times 10^2$	0.864	1.47	0.87										
2	lixa 600-Brasso	$4.18 \times 10^3$	0.30	0.85	1.0	$9.12 \times 10^2$	1.250	2.12	0.78										
3	lixa 600-Brasso Variação de $\lambda$	$14.52 \times 10^3$	0.12	0.85	1.0	$9.56 \times 10^2$	1.742	2.96	2.47										
				0.90		$9.92 \times 10^2$													
				0.95		$10.68 \times 10^2$													
				1.00		$11.28 \times 10^2$													
				0.70		$7.62 \times 10^2$													
				0.75		$8.28 \times 10^2$													
0.85	$9.48 \times 10^2$																		
4	lixa 600 Variação de $I$	$8.21 \times 10^3$	0.10	0.85	1.0	$12.65 \times 10^2$	1.125	1.91	1.50										
			0.15																
			0.20																
5	lixa 600 Variação de $I$	$9.77 \times 10^3$	0.10	0.85	1.0	$11.90 \times 10^2$	1.360	2.31	1.89										
			0.15			$8.06 \times 10^2$													
			0.20			$6.36 \times 10^2$													
6	lixa 600	$5.57 \times 10^3$	0.12	0.85	1.0	$10.53 \times 10^2$	0.668	1.14	0.90										
										7	Eletropolida Variação de $I$	$8.06 \times 10^3$	0.12	0.85	1.0	$9.24 \times 10^2$	1.392	2.36	2.09
													0.18			$6.19 \times 10^2$			
0.24	$4.87 \times 10^2$																		
8	Polida "Etching" fraco	$3.37 \times 10^3$	0.12	0.85	1.0	$10.85 \times 10^2$	0.404	0.69	0.53										
9	Polida "Etching" fraco	$2.97 \times 10^3$	0.24	0.85	1.0	$5.14 \times 10^2$	0.713	1.21	0.98										
10	Polida "Etching" fraco	$2.84 \times 10^3$	0.10	0.85	1.0	-	0.284	0.48	-										
11	lixa 600	$3.55 \times 10^3$	0.24	0.84	1.0	$5.33 \times 10^2$	0.852	1.45	1.13										
12	lixa 600 "Etching" forte	$3.80 \times 10^3$	0.12	0.85	1.0	$10.47 \times 10^2$	0.456	0.72	0.62										
13	lixa 600	$3.50 \times 10^3$	0.18	0.85	1.0	-	0.630	1.07	-										

Amostra	Comentário	t(s)	I(mA)	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	A( $\text{cm}^2$ )	T(s)	Q/A(C/ $\text{cm}^2$ )	$d_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{op}$ ( $\mu\text{m}$ )
14	lixa 600	$2.04 \times 10^3$	0.35	0.85	1.0	$4.32 \times 10^2$	0.714	1.21	0.80
15	sobre silício	$3.50 \times 10^3$	0.18	0.85	0.5	$2.16 \times 10^2$	1.261	2.14	2.75
16	sobre silício	$3.65 \times 10^3$	0.12	0.85	0.5	-	0.875	1.49	-
17	Ti evaporado em vidro	$1.8 \times 10^3$	0.12	0.85	3.0	-	0.072	0.12	-
18	Ti evaporado em vidro "etching" fraco	$5.6 \times 10^3$	0.18	0.85	3.0	-	0.335	0.57	-
19	Ti evaporado em vidro	$7.08 \times 10^3$	0.36	0.85	3.0	$11.60 \times 10^2$	0.849	1.44	1.04
20	Ti evaporado em vidro "etching" fraco	$2.88 \times 10^3$	0.36	0.85	3.0	$13.20 \times 10^2$	0.345	0.59	0.37
21	Aço Inox	$6.90 \times 10^3$	0.48	0.85	4.0	$10.25 \times 10^2$	0.838	1.42	1.14
22	sobre silício	$0.6 \times 10^3$	0.06	0.85	0.5	-	0.432	0.73	-
23	sobre silício	$3.96 \times 10^3$	0.12	0.85	0.5	$5.46 \times 10^2$	0.950	1.62	1.23
24	lixa 600 Variação de I	$5.18 \times 10^3$	0.50 3.00	0.85	10.0	$15.51 \times 10^2$ $3.6 \times 10^2$	0.625	1.06	1.10
25	lixa 600	$3.6 \times 10^3$	3.50	0.85	10.0	-	1.260	2.14	-
26	lixa 600 Variação de $\lambda$	$8.43 \times 10^3$	0.12	0.633 0.85 0.90	1.0	$6.77 \times 10^2$ $9.32 \times 10^2$ $10.11 \times 10^2$	1.010	1.72	1.51
27	lixa 600 Variação de I	$6.25 \times 10^3$	0.12 0.24 0.48 0.72 1.20	0.85	1.0	$11.88 \times 10^2$ $4.56 \times 10^2$ $2.32 \times 10^2$ $2.04 \times 10^2$ $1.74 \times 10^2$	2.290	3.90	2.71

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.Hodes, J.Manassen and D.Cahen  
Nature, 261 (1976) 403
- [2] M.Tomkiewicz, I Ling and W.S.Parsons  
J.Electrochem. Soc., 129 (1982) 2016
- [3] G.Hodes, J.Manassen, S.Neagu, D.Cahen and Y.Mirovsky  
Thin Solid Films, 90 (1982) 433
- [4] H.Gobrecht, H.D.Liess and A.Tausend  
Ber. Bunsenges. Phys.Chem, 67 (1963) 67
- [5] J.Manassen, G. Hodes and D.Cahen  
J.Electrochem Soc., 124 (1977a) 532
- [6] M.Abramovich, M.J.P.Brasil, F.Decker, J.R.Moro,  
P.Motisque, N.Müller and P.Salvador  
J.Solid State Chemistry, 59 (1985) 1
- [7] F.Decker, M.F.Decker, J.P.Moro and P.Motisque  
Aceito para publicação no Solar Cells.
- [8] M.Cocivera, A.Darkowski and B.Love  
J.Electrochem. Soc., 131 (1984) 2514
- [9] T.Kuwana  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 77 (1973) 858
- [10] Rolf H.Muller  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering  
Vol. 9 - Wiley Interscience Publication - 1973
- [11] M.F.Decker, J.L.S.Ferreira, N.V.Gomes and F.Decker  
Aceito para publicação no Thin Solid Films

- [12] A.E. Stebbens and L.L. Sheir  
J.Electrochem. Soc., 108 (1961) 30
- [13] D.E. Aspnes  
Applications of Surface Science, 22/23 (1985) 792
- [14] Colin J. Smithells, "Metals Reference Book"  
Vol. 1 - pg.326 - Butterworths - 1967
- [15] L.Arsov et al.,  
C.R.Acad.Sci.Paris t.279, série C p.485 (1974)
- [16] G.J.Houston, J.F. Mc Cann and D.Haneman,  
J.Electroanal. Chem., 134, (1982) 37
- [17] R.A. Boudrean and R.D. Rauh  
Sol. En. Mats., 7 (1982) 385
- [18] J.R.Moro  
Tese de Doutorado - FEC - UNICAMP (1986)
- [19] O.S.Heavens  
"Optical Properties of Thin Solid Films"  
Dover Publications, Inc. New York - 1965
- [20] George Hass and Alan P. Bradford  
J.Opt. Society of America, 47 (1957) 125
- [21] S.A. Planas, medidas de índice de refração de líquidos  
com refratômetro de Abbe, trabalho não publicado.
- [22] L.M. Peter  
Surface Science, 101 (1980) 162
- [23] M.Skylas Kazacos and B.Miller  
J.Electrochem. Soc., 127 (1980) 2378

- [24] C.W.Davies - "Electrochemistry"  
Philosophical Library Inc.  
New York - 1967 - pg.02
- [25] E.Gileadi, E.Kirowa - Eisner  
J.Penciner, in "Interfacial Electrochemistry"  
Addison - Wesley Publ. Co., 1975 pg.142
- [26] Landolt-Börnstein  
"Physics of II - VI and I - VII Compounds", Vol.17(b)  
Springer - Verlag - 1982 pags.443,202,218 e 453.
- [27] F.Decker, M.F.Decker, G.Zotti and G.Mengoli  
Electrochimica Acta, 30 (1985) 1147
- [28] D.T.F.Marple  
J.Appl. Phys., 35 (1964) 539
- [29] D.T.F. Marple and H. Ehrenreich  
Phys.Rev. Lett., 8 (1962) 87
- [30] G.K.M. Thutupalli, S.G.Tomlin  
J.Appl. Phys. D, 9 (1976) 1639
- [31] I.Ohlídal, K.Navrátíl and F.Lukes  
J,Optical Society of America,61 (1971) 1630
- [32] A.Roos, M.Bergkvist and C.G. Ribbing  
Thin Solid Films, 125 (1985) 221
- [33] A.Roos and C.G.Ribbing  
Physics Letters, 108A (1985) 225
- [34] B.M. Basol  
J.Appl. Phys.,55 (1984) 601

- [35] H.Gerischer - "Topics in Applied Physics",  
Solar Energy Conversion vol.31  
Editor: B.O. Seraphin, Springer-Verlag, 1979; pg.115
- [36] W.H.Brattain and C.G.B.Garret  
Bell System Tech. J., 34 (1955) 129
- [37] N.F.Mott  
Proc. R.Soc., A171 (1939) 27
- [38] W.Schottky  
Z.Physik, 113 (1939)367
- [39] D.Davydov  
J.Phys.USSR, 1 (1939) 167
- [40] M.J.S.P.Brasil - Tese de Mestrado  
IFGW - UNICAMP (1985)
- [41] R.Tenne and G.Hodes  
Surface Science, 135 (1983) 453
- [42] N.Müller, M.Abramovich, F.Decker, F.Iikawa and P.Motisuke  
J.Electrochem Society, 131 (1984) 9
- [43] J.L. Desplat  
J.Appl. Phys., 47 (1976) 5102
- [44] Jacques I. Pankove  
"Optical Processes in Semiconductors"  
Dover Publications, Inc.  
New York - 1971
- [45] Y. Mirovsky , R.Tenne, G.Hodes and D.Cahen  
Thin Solid Films, 91 (1982) 349

(through)

- [46] J.D.E. Mc Intyre and D.E.Aspnes  
Surface Science, 24 (1971) 417
- [47] Max Born and Emil Wolf  
"Principles of Optics" - Fifth Edition  
Pergamon Press - 1975
- [48] S.P.F. Humphreys - Owen  
Proc.Phys.Soc.London 77 (1961) 949  
(ver também: Isaac Hernández Calderón-  
Tese de Doutorado - IFGW - UNICAMP - 1981)
- [49] F.Decker, J.L.S. Ferreira, M.F.Decker e N.V.Gomes  
Anais do V Simp.Bras.Eletroquímica e Eletroanalítica,pg.268
- [50] M.F. Decker - comunicação pessoal.

## SIMBOLOGIA

- $\text{\AA}$  = angstrom  
 $A$  = área geométrica do substrato  
 $a$  = coeficiente angular  
 $\bar{a}_{\text{exp}}$  = coeficiente angular experimental médio  
 $\bar{b}_{\text{exp}}$  = coeficiente linear experimental médio  
 $C$  = Coulomb  
 $\text{CFE}$  = célula fotoeletroquímica  
 $\text{cm}$  = centímetro  
 $d$  = espessura do filme  
 $d_c$  = espessura coulométrica do filme  
 $d_m$  = espessura microscópica do filme  
 $d_{\text{op}}$  = espessura óptica do filme  
 $\vec{E}$  = vetor campo elétrico  
 $\vec{E}_0$  = amplitude do vetor campo elétrico  
 $E_{j\perp}^+$  = componente perpendicular do campo elétrico para o raio incidente no meio  $j$   
 $E_{j\parallel}^+$  = componente paralela do campo elétrico para o raio incidente no meio  $j$   
 $E_{j\perp}^-$  = componente perpendicular do campo elétrico para o raio refletido no meio  $j$   
 $E_{j\parallel}^-$  = componente paralela do campo elétrico para o raio refletido no meio  $j$   
 $E_c$  = energia da banda de condução  
 $E_F$  = energia do nível de Fermi  
 $E_{F,a}$  = energia do nível de Fermi do anodo

- $E_{F,c}$  = energia do nível de Fermi do catodo  
 $E_g$  = energia do "band gap"  
 $E_v$  = energia da banda de valência  
 $e$  = carga elementar =  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$   
 $F$  = constante de Faraday =  $9.65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$   
 $F_0$  = fluxo de fótons no comprimento de onda de iluminação  
 $ff$  = fator de preenchimento da curva  
 $g$  = gramas  
 $h$  = constante de Planck =  $6.63 \times 10^{-34} \text{ Joule.S}$   
 $I$  = corrente ou fotocorrente  
 $I_{cc}$  = corrente de curto circuito  
 $I_{m\acute{a}x}$  = corrente máxima  
 $I_{\perp}^{-}$  = intensidade de onda refletida para polarização perpendicular  
 $I_{\parallel}^{-}$  = intensidade da onda refletida para polarização paralela  
 $I_{\perp}^{+}$  = intensidade da onda incidente para polarização perpendicular  
 $I_{\parallel}^{+}$  = intensidade da onda incidente para polarização paralela  
 $J$  = densidade de corrente  
 $K_j$  = coeficiente de extinção do meio  $j$   
 $\vec{k}$  = vetor de onda  
 $L_p$  = comprimento de difusão das cargas minoritárias  
 $M$  = peso molecular  
 $m$  = ordem de interferência  
 $\text{mA}$  = miliampere

$m_f$  = massa do filme

$ml$  = mililitro

$mV$  = milivolt

$mW$  = miliwatt

$N$  = número de elétrons da reação

$N_d$  = densidade de doadores de cargas livres

$N_{el}$  = número de fótons coletados

$N_{fot}$  = número de fótons incidentes

$n_j$  = índice de refração do meio  $j$

$\hat{n}_j$  = índice de refração complexo do meio  $j$

$nm$  = nanometro

$P_{m\acute{a}x}$  = potência elétrica máxima fornecida pela célula

$P_{lum}$  = potência luminosa incidente

$Q$  = carga

$R$  = refletância do sistema de três fases

$R_0 = R_{13}$  = refletância na ausência de filme

$R_{\perp}$  = refletância para polarização perpendicular

$R_{\parallel}$  = refletância para polarização paralela

$R_{13\perp}$  = refletância na ausência de filme para polarização perpendicular

$R_{13\parallel}$  = refletância na ausência de filme para polarização paralela

$R_{123\perp}$  = refletância do sistema de três fases para polarização perpendicular

$R_{123\parallel}$  = refletância do sistema de três fases para polarização paralela

- $R_{\text{máx}}$  = valor máximo da refletância no sistema de três fases  
 $R_{\text{mín}}$  = valor mínimo da refletância no sistema de três fases  
 $R_u$  = fator de rugosidade do substrato  
 $r_{\perp}$  = coeficiente de reflexão de Fresnel para polarização perpendicular  
 $r_{\parallel}$  = coeficiente de reflexão de Fresnel para polarização paralela  
 $r_{\perp 123}$  = coeficiente de reflexão de Fresnel do sistema de três fases para polarização perpendicular  
 $r_{\parallel 123}$  = coeficiente de reflexão de Fresnel do sistema de três fases para polarização paralela  
 $r_{ij\perp}$  = coeficiente de reflexão de Fresnel dos meios  $i$  e  $j$  para polarização perpendicular  
 $r_{ij\parallel}$  = coeficiente de reflexão de Fresnel dos meios  $i$  e  $j$  para polarização paralela  
 $\vec{r}$  = vetor deslocamento  
 $S$  = área real do filme  
 $s$  = segundo  
 $SE$  = interface semicondutor-eletrólito  
 $T$  = período de oscilação  
 $t$  = tempo  
 $V$  = voltagem em Volts  
 $V^0$  = potencial de oxiredução  
 $V_{Bp}$  = potencial de banda plana  
 $V_{ca}$  = potencial de circuito aberto  
 $v_{op}$  = taxa de crescimento óptica

- $v_m$  = taxa de crescimento microscópica  
 $x$  = distância interplanar  
 $Y$  = eficiência faradaica  
 $\bar{Y}$  = eficiência faradaica média  
 $W$  = Watt  
 $w$  = espessura da camada de carga potencial  
 $w_o$  = espessura da camada de carga espacial para diferença de potencial aplicada de 1.0V  
 $\alpha$  = coeficiente de absorção do material  
 $\beta$  = diferença de caminho óptico  
 $\delta_{ij}$  = defasagem nos meios i e j  
 $\delta_{ij\perp}$  = defasagem nos meios i e j para polarização perpendicular  
 $\delta_{ij\parallel}$  = defasagem nos meios i e j para polarização paralela  
 $\epsilon_o$  = constante de permissividade =  $8.85 \times 10^{-12}$  farad/m  
 $\epsilon\epsilon_o$  = constante dielétrica do semiconductor  
 $\hat{\epsilon}_j$  = constante dielétrica complexa do meio j  
 $\eta$  = eficiência de conversão da célula  
 $\eta_a$  = sobrepotencial no anodo  
 $\eta_c$  = sobrepotencial no catodo  
 $\eta_q$  = eficiência quântica  
 $\theta$  = ângulo de Bragg  
 $\lambda$  = comprimento de onda da luz incidente  
 $\lambda_g$  = comprimento de onda do "gap"  
 $\mu_j$  = permeabilidade magnética do meio j  
 $\mu_m$  = micrometro

- $\nu$  = frequência do fóton
- $\xi_j$  = dependência angular complexa no meio j
- $\rho$  = densidade do filme
- $\phi_j$  = ângulo de incidência no meio j
- $\phi_B$  = ângulo de Brewster
- $\phi_{1B}$  = ângulo de Brewster na interface 1-2
- $\Omega$  = ohm
- $\omega$  = frequência angular