Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida pelo aluno Jorge Luis S. Ferreira e aprovado pela comissão julgadora

Campinas, 26 de agosto Le 1985

haves beele

ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO DO Si-p

Jorge Luis S. Ferreira

Orientador: Prof. Franco Decker

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para a obtenção do título de Mestre em Física. Gostaria de agradecer, nesta ocasião, a colaboração ne<u>s</u> te trabalho das seguintes pessoas:

> Franco Decker Milton Abramovich Carlos V. D'Alkaine Annette Gorestein Airton Lourenço João R. Moro Adnei Melges de Andrade Luis A. Santiago Maria Ignez R. Morkazel Pessoal da seção de desenho e da oficina de vidro.

Ao CNPq e à FINEP pelo suporte financeiro.

Neste trabalho é estudado o comportamento fotoeletroquí mico do Si tipo p em várias soluções aquosas. São analisadas as reações de redução promovidas por elétrons do eletrodo semicondu tor, com luz e na ausência dela. Também é estudada a eletrodepo sição de uma camada metálica sobre este semicondutor. Finalmente, mostramos a aplicação de uma célula fotoeletroquímica com eletro do de Si-p para conversão da energia solar.

ABSTRACT

In this work the photoelectrochemical behavior of ptype Si in various aqueous solutions is studied. Reduction reaction are analyzed, which are promoted by electrons from the semiconducting electrode. Dark reactions are distinguished from reactions which occur under illumination. The electrodeposition of a metal layer onto the semiconductor is studied as well. Finally, we show the use of a photoelectrochemical cell with p-Si as elec trode for solar energy conversion.

INDICE

. •

1.	INTRODUÇÃO	Página 1
2.	PARTE EXPERIMENTAL	3
	2.1. Equipamentos utilizados	3
	2.2. Construção dos eletrodos rotativos	5
	2.3. Preparação dos eletrólitos	7
3.	ESTUDOS DE REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO	9
	3.1. Voltametrias de eletrodos metálicos em soluções	
	aquosas na ausência e na presença de espécies ele	
	troativas	9
	3.2. Resultados para reações das espécies eletroativas	
	em solução com o eletrodo semicondutor	15
	3.2.1. Fe(CN) $\frac{3}{6}$	15
	3.2.2. 2,6 Ag	20
	3.2.3. Fe ³⁺	22
	3.2.4. Ce ⁴⁺	22
	3.2.5. Comentários	25
	3.3. Voltametrias com Si-p em Cu $^{2+}$ (eletrodeposição).	31
	3.4. Voltametrias com Si-p em V $^{2+/3+}$ (célula solar fo	
	toeletroquímica)	43
4.	CONCLUSÕES	46
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

•

1. INTRODUÇÃO

O silício é o material semicondutor mais estudado para aplicações na área da eletrônica. Entretanto, este semicondutor tem sido pouco estudado nos últimos anos do ponto de vista eletroquímico. A maior parte dos trabalhos em eletroquímica referen tes a este semicondutor foi desenvolvido já a algum tempo e encontra-se na literatura russa (1).

Já em trabalhos mais recentes (2,3), o interesse na pe<u>s</u> quisa em fotoeletroquímica está direcionado para outros materiais semicondutores (óxidos semicondutores como TiO₂, WO₃,...; semicondutores dos grupos II-VI como CdS, CdSe,... e dos grupos III-V como GaAs, InP,...).

Nos pareceu ser importante retomar a pesquisa sobre o silício à luz dos atuais conhecimentos sobre fotoeletroquímica de semicondutores. Acreditamos que o nosso estudo acrescentou r<u>e</u> sultados novos àqueles já conhecidos. O caráter deste trabalho enquadra-se na pesquisa de tipo fundamental, procurando entender os mecanismos que regulam a transferência de carga entre o semicondutor e o eletrólito. Entretanto não foi esquecido o aspecto aplicativo desta pesquisa, especialmente no que se refere à fo<u>r</u> mação de contatos metálicos por meio eletroquímico e a conversão da energia solar por via eletroquímica.

O capítulo 2 descreve a parte experimental deste traba

lho. O capítulo 3 é dedicado à descrição das experiências e а discussão de seus resultados. São estudadas neste capítulo, as reações de redução causadas por elétrons da banda de condução (fotogerados) ou da banda de valência do eletrodo de Si tipo p. Também são estudadas as reações de eletrodeposição de um metal e o funcionamento de uma célula solar fotoeletroquímica com este eletrodo semicondutor. O capítulo 4 apresenta as conclusões que foram obtidas. Para complementar o presente trabalho foram incluídos três apêndices: o primeiro dá uma descrição sumária de alguns conceitos de eletroquímica que foram usados neste tra o segundo relaciona brevemente as propriedades da balho; junção semicondutor-eletrólito (S/E); e o último, que apresenta а técnica de eletrodo rotativo utilizada neste trabalho.

2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipamentos utilizados

O potenciostato é um dos aparelhos eletrônicos mais usa dos na Eletroquímica. Sua função é manter o potencial aplicado no eletrodo de trabalho em um valor pré-determinado com relação a um potencial fixo, dado pelo eletrodo de referência. Isto é obtido pela passagem de uma corrente adequada entre o eletrodo de traba lho e o contra-eletrodo. Neste trabalho usamos Potenciostato 0 173 EGG-PAR com interface 179 para o Coulometer; Programador Universal 175 EGG-PAR; Polarografo 174A EGG-PAR; Multimetros Keithley 171 e Registrador XY HP-7046B. O sistema óptico usado para ilumi nar o eletrodo semicondutor é composto dos seguintes elementos: Fonte de luz ORIEL com lâmpada OSRAM halógena de filamento de tungs tênio com 150W de potência; Lentes focalizadoras; filtros neutros de densidade óptica ORIEL; espelhos e vidro difusor.

A célula eletroquímica contém três compartimentos, um para cada eletrodo e separados por uma frita de vidro de média po rosidade para que não haja mistura dos produtos de reação de cada eletrodo. No fundo do compartimento do eletrodo de trabalho háuma janela plana de Pirex para que o eletrodo possa ser iluminado por um feixe vertical. Foram usados uma haste de grafite como contraeletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referên cia. O sistema é esquematizado na Figura 1 por um diagrama de blo cos.



Figura 1 Diagrama de blocos para o sistema: A- célula eletroquí mica - (l) eletrodo de trabalho (semicondutor, metal), (2) eletrodo de referência (SCE), (3) contra - eletrodo (grafite); B- polarógrafo; C- motor; D- controlador de rotação do motor; E- lâmpada; F- registrador XY. O equipamento eletro-mecânico para as experiências com eletrodos rotativos constitui-se de um motor General Electric mon tado em um suporte (Figura 2), de um controlador de rotação do motor e um frequencimetro R-750 Radionave para medidas mais pr<u>e</u> cisas da velocidade de rotação do eletrodo.

2.2. Construção dos eletrodos rotativos

As amostras de Si-p monocristalino utilizadas neste tr<u>a</u> balho foram gentilmente cedidas pelo Laboratório de Microel<u>e</u> trônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, onde foram submetidas aos tratamentos de dopagem (nível de dopagem ~ 8×10^{14} átomos cm⁻³); de orientação <100> e de contato ôhmico de alumínio em uma das faces. Através do contato ôhmico o sem<u>i</u> condutor é conectado ao circuito elétrico. Na fabricação de eletrodos rotativos de disco, uma amostra irregular de silício é c<u>o</u> lada em um gabarito. Em seguida os cantos são desgastados em l<u>i</u> xa até se obter a forma circular no tamanho desejado. As amostras padrão são discos com 0.3 cm² de área.

O disco de Si-p é então fixado com cola prata na ponta de um cilindro de latão préviamente torneado e com rosca interna na extremidade oposta à que está sendo colado o disco, para ser acoplado no eixo do motor. O processo de encapsulamento consiste das seguintes etapas: (1) colocar o cilindro no centro de um mo<u>l</u> de; (2) preencher o molde com resina líquida de poliester e após o endurecimento desta; (3) fazer um acabamento da superfície la-



14

c.

Figura 2 Sistema para o eletrodo rotativo: N- motor; W- eixo do motor; E- eletrodo rotativo; Bcontatos elétricos; T- tampa da célula; Gentrada de gás; Q- janela Pyrex; F- frita de vidro; D- torneira de Teflon; C- contra-el<u>e</u> trodo; R- eletrodo de referência; L- lente; O- filtro neutro; M- espelho; S- suporte. teral em um torno mecánico até que esta superfície e o cilindro de latão fiquem concêntricos, para garantir a simetria de rotação do eletrodo; (4) dar na superfície frontal do eletrodo um po limento com lixa e com pó de alumina com o tamanho dos grãos d<u>e</u> crescendo de 15 µm até 0.3 µm (Veja esquema do RDE na Figura 3).

Antes de cada experimento o eletrodo é imerso durante 30 segundos em ácido fluorídrico (HF) concentrado para remoção da camada de óxido superficial e em seguida lavado com água tri--destilada. Após as experiências de eletrodeposição de cobre, é dado um ataque químico em ácido nítrico (HNO₃) diluído para rem<u>o</u> ção de resíduos de cobre presentes na superfície. A seguir o el<u>e</u> trodo é lavado com água tri-destilada e novamente imerso no HF.

2.3. Preparação dos eletrólitos

Os eletrólitos são preparados a partir de reagentes pu ros para análise, comercialmente disponíveis no mercado, e com água tri-destilada. Para a desoxigenação dos eletrólitos é borbu lhado na própria célula nitrogênio ultra-puro (Oxigênio do Brasil S.A.) durante pelo menos 15 minutos antes do começo das exp<u>e</u> riências.

7



. 3.

Figura 3 Esquema de um eletrodo rotativo de disco: Vista lateral - D: disco; L: cilindro de latão; R: resina de poliester. 8

3. RESULTADOS

3.1. Voltametrias de eletrodo de platina em soluções aquosas na ausência e na presença de espécies eletroativas.

Na voltametria simples o potencial aplicado ao eletrodo varia apenas em um sentido, entre valores inicial e final préfixados. Este procedimento será usado no estudo do eletrodo semicondutor de Si tipo p, onde ocorre a formação de óxidos super ficiais em potenciais anódicos. Já na voltametria cíclica, a var redura do potencial termina no ponto de partida, e o ciclo pode ser repetido várias vezes. Nestas voltametrias o potencial varia em função do tempo, com velocidade constante, e a corrente é observada em relação ao potencial.

Na Figura 4 são mostradas voltametrias cíclicas para um eletrodo de Pt imerso em 0.2 M H₂SO₄ sem espécies eletroativas e desoxigenado, mostrando várias estruturas descritas a seguir (4):

- a : redução do próton com desprendimento de hidrogênio molecular.
- b e c : redução do próton com adsorção de hidrogênio at<u>ô</u> mico sobre a superfície da platina com energias de ligação diferentes.
 - d : redução do filme de óxido de platina.
 - a⁺ : oxidação do hidrogênio molecular com formação de prótons.



POTENCIAL / V vs. SCE

Figura 4

Voltamogramas cíclicos com eletrodo de Pt em 0.2 M H₂SO₄ desoxigenado. Velocidade de varredura do potencial: curva contínua 200 mV/s; curva tracejada - 2 mV/s.

CORRENTE /mA

10

- $b^+ e c^+ :$ oxidação de hidrogênio atômico adsorvido na super fície da platina.
 - d^+ : formação de camada monoatômica de óxido de Pt. e^+ : oxidação de H₂O com desprendimento de oxigênio e

liberação de prótons.

É conhecido que a corrente de pico das reações de redu ção e oxidação responsáveis pelo picos b^+ , c^+ , d^+ e b^- , c^- e d⁻ é linearmente proporcional à velocidade de varredura de potencial (4). Esse dado indica que trata-se de reações que mo dificam a composição da primeira camada atômica da superfície do eletrodo. Assim, como uma velocidade de varredura de potencial de 2 mV/s não é possível observar as mesmas estruturas, usando a mesma escala de corrente, que as observadas na varredura de potencial com velocidade de 200 mV/s.

Um dos principais conceitos no estudo das junções sem<u>i</u> condutor-eletrólito é o de potencial eletroquímico. Este, para um metal ou semicondutor é habitualmente identificado com o seu nível de Fermi por unidade de carga (Veja Apêndice II). Para um eletrólito, é o próprio potencial de oxi-redução das espécies presentes. Através de voltametrias cíclicas pode-se obter o potencial eletroquímico dos íons presentes no eletrólito, tomand<u>o</u> se uma média das voltagens que dão a mesma magnitude de correntes catódicas e anódicas.

Deve-se notar que na obtenção dos potenciais redox dos ions est<u>u</u> dados através de voltamogramas cíclicos com eletrodo de platina (Figura 5), a velocidade de varredura de potencial adotada já



Figura 5 Voltamogramas cíclicos com eletrodos de Pt (curva continua para os três primeiros pares redox e tracejada para o Ce^{3+/4+}) e gra fite (curva continua para o par Ce^{3+/4+}). Velocidade de varredura do potencial: 100 mV/s. As setas indicam os valores dos V_{re-} dox. Fe(CN)^{3-/4-} e 2,6 Aq : pH 1 Fe^{2+/3+} e Ce^{3+/4+} : pH 10 12

permite observar os fenômenos de superfície no eletrodo, conforme citado no parágrafo anterior. Entretanto, as magnitudes das correntes de pico observadas para as espécies eletroativas (Figu ra 5) são bem maiores que as correntes de pico do voltamograma mostrado na Figura 4, o que elimina a possibilidade de erro na medida do potencial de oxi-redução.

Os potenciais redox para os três primeiros ions na Fi gura 5, localizam-se em um intervalo de potencial onde ainda não se observa desprendimento de hidrogênio ou oxigênio (conforme po de ser notado na Figura 4). Entretanto, na voltametria do Ce⁴⁺ (Figura 5), o potencial redox desse ion coincide com o potencial onde já ocorre o desprendimento do oxigênio com o eletrodo de Pt, resultando numa sobreposição das correntes de oxidação do Ce⁴⁺ e de oxidação do solvente (curva tracejada). Substituindo-se o eletrodo de Pt por um de grafite é possível separar essas duas ondas, pois o grafite tem sobrepotencial maior que a platina na reação de desprendimento de oxigênio (curva contínua). Também com volta metria cíclica com eletrodo de platina é obtido o potencial redox da reação $Cu^{2+} + 2e^{-2} Cu^{0}$ (Figura 6), para as experiências de eletrodeposição de cobre sobre Si-p. Para potenciais mais ca tódicos que o potencial redox, indicado pela seta, ocorre a depo sição de cobre sobre a Pt. Para potenciais mais anódicos que 0 potencial redox, ocorre a dissolução do cobre.

O potencial redox do par $V^{2+/3+}$ é determinado de forma diferente. Esse par se encontra em alta concentração e é sufic<u>i</u>



Figura 6 Voltamograma cíclico com eletrodo de
Pt em 5mM Cu²⁺. Velocidade de varredura do potencial: 100 mV/s curva
continua: pH ~ 1; curva tracejada;
pH ~ 4.

ente determinar o potencial redox por meio potenciostático. Para isso é utilizado um multimetro de alta impedância, com seus ter minais conectados aos eletrodos de referência e de platina.

3.2. Resultados para reações das espécies eletroativas em solução com o eletrodo semicondutor

Nesta parte do trabalho vamos analisar o comportamento eletroquímico do eletrodo semicondutor, descrito pelos voltamogramas em diferentes condições de iluminação e em vários eletr<u>o</u> litos. Os processos de transferência de cargas na interface sem<u>i</u> condutor-eletrólito ocorrem por meio das bandas de valência ou de condução, dependendo da localização dos potenciais redox dos eletrólitos nos quais o eletrodo é imerso.

3.2.1. Fe(CN)
$$_{6}^{3-}$$
 + e⁻ \neq Fe(CN) $_{6}^{4-}$, pH 10

Na Figura 7 são apresentadas voltametrias simples do eletrodo rotativo de Si-p em um eletrólito contendo ions $Fe(CN)_6^{3-}$. Para prevenir a formação de óxidos superficiais no início das me didas, o eletrodo de Si-p é inicialmente polarizado em -2.0 V e a varredura do potencial, com velocidade de 20 mV/s feita na d<u>i</u> reção anódica.

Na Figura 7, dependendo da intensidade de iluminação no eletrodo, observamos dois patamares de fotocorrente. No escu ro temos corrente praticamente nula. A altura do patamar entre



Figura 7 Voltametrias simples para o Si-p em 10mM Fe(CN)³⁻₆, pH 10: (1) corrente no escuro; (2-4) fotocorrente em diferentes intensi dades de iluminação. Acima, esquema de energias para o semicondutor e o eletrólito, sendo a corrente dada por redução catódica através da extração de elétrons da B.C. -1,2 V e -0,9 V apresenta uma dependência com a raiz quadrada da frequência de rotação, um comportamento típico de processos limitados por difusão, e não aumenta ao aumentar a intensidade da luz. Conforme o tratamento teórico das reações que são contr<u>o</u> ladas por difusão em eletrodos rotativos, a corrente limite vale $i_{lim} \propto f^{1/2}$. Na Figura 8 mostramos este comportamento para duas intensidades de iluminação, com o eletrodo mantido em um potencial fixo.

Com a intensidade de luz de 32 mW/cm² e com frequência de rotação menor ou igual a 16 Hz , a corrente é limitada por transporte de massa (ou seja, pelo número de Ions que chegam à superfície do eletrodo). Para frequências de rotação acima desse valor, a corrente só aumenta se for aumentada a intensidade lumi nosa (ou seja, a corrente é limitada pelo número de elétrons fo togerados). Com 32 mW/cm² o aumento da frequência de rotação ac<u>i</u> ma de 16Hz não afeta a corrente pois não há elétrons em quantida de suficiente para reagir com todos os Ions chegando à interface. Os Ions que não reagem na superfície do eletrodo retornam para a solução e assim o efeito de rotação não é mais sentido.

Entretanto, em condições de iluminação de 63 mW/cm², o número de elétrons fotogerados no semicondutor é suficiente para reagir com todos os ions que difundem através da camada difusio nal no eletrólito*, e a corrente apresenta uma dependência li-

^{*} Lembre-se que a espessura da camada difusional do eletrólito é proporcional à raiz quadrada da velocidade de rotação.



Figura 8

Variação das correntes limites em função da frequência de rotação do eletrodo. Potencial aplicado ao eletrodo: -1.0 V vs. SCE.



- Figura 9 Esquema das correntes iônicas e eletrônicas. No semicondutor, o comprimento total da flexa representa o número total de elétrons fotogerados:
 - (----) número de fotoelétrons que são trans feridos para o eletrólito.
 - (----) número de fotoelétrons que se recombinam ou dão origem à outra reação não limitada por difusão (H₂).

No eletrólito, o comprimento total da flexa representa o número total de ions eletroativos que chegam à superfície do « etrodo pelo mecanismo convectivo-difusional (ver Apêndice 3):

- (----) número de fons que reagem com os foto elétrons.
- (----) número de ions que retornam à solução

near com a raiz quadrada da frequência de rotação até os limites estudados. Concluimos que no patamar entre -1.2 V e -0.9 V somente ocorre a redução dos ions $Fe(CN)_{6}^{3-}$ por elétrons fotogerados. O outro patamar de corrente (em -2.0V) apresenta uma dependência linear com a intensidade de luz e é independente da ve locidade de rotação do eletrodo. Este comportamento indica que está ocorrendo uma reação não limitada pela difusão, e que deve ser a fotólise da água com produção de hidrogênio. De fato, o apa recimento de bolhas na superfície do eletrodo para potenciais mais catódicos que -2.0 V sugerem ser desprendimento de hidrogê nio. Esta reação provavelmente ocorre ao mesmo tempo que a reação de redução do Fe(CN) $_{6}^{3-}$ que, entretanto, contribui para a cor rente total na fração correspondente à corrente limite difusional desta espécie (observada no patamar entre -1.2V e -0.9V). Concluimos portanto que no patamar em -2.0V ocorrem ao mesmo tem po duas reações, uma delas (a do hidrogênio) não sendo limitada pelo transporte de massa.

A interpretação do fenômeno físico de transferência de carga é esclarecida através do esquema mostrado na Figura 9.

3.2.2. 2,6 Aq + e^{-2} 2,6 AqH₂, pH 10

O comportamento da corrente em função do potencial p<u>a</u> ra o Si-p em um eletrólito contendo ions 2,6 Aq (Figura 10), é similar ao apresentado pelos ions $Fe(CN)_6^{3-}$, dispensando assim novos comentários.



į,

Figura 10 Voltametrias simples para o Si-p em 5mM 2,6 Aq, pH 10: (1) corrente no escuro; (2-4) fotocorrentes em diferentes inte<u>n</u> sidades de iluminação. Acima, esquema de energias para o semicondutor e o el<u>e</u> trólito, sendo a corrente dada por el<u>é</u> trons da B.C.

3.2.3. $Fe^{3+} + e^{-} \neq Fe^{2+}$, pH l

O comportamento do Si-p na presença deste fon em solu ção mostra ser análogo ao comportamento nos ions até agora estuda dos. Entretanto, devido ao fato deste ion se encontrar em meio ácido, a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre paralelamente à reação de redução do ion Fe³⁺. São observados patamares de corrente para intensidades de iluminação com valores até 6mW/ cm² (Figura 11). Até essa intensidade de luz, a corrente é limitada pelo número de elétrons fotogerados no semicondutor. Com baixas intensidades de luz, o número de elétrons fotogerados é pequeno, e não é suficiente para reagir com todos os ions Fe³⁺ que chegam à superfície do eletrodo devido à rotação. Sendo assim, o limite difusional não é atingido.

Para intensidades maiores de iluminação, por exemplo 32 mW/cm², o número de elétrons fotogerados é aumentado. No entanto, a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre paralel<u>a</u> mente com a reação de redução do ion Fe³⁺ em todos os potenciais onde aparece a fotocorrente. Consequentemente não são observados dois patamares separados de corrente como ocorre no caso de re<u>a</u> ções em meio alcalino.

3.2.4. $Ce^{4+} + e^{-} \div Ce^{3+}$

A Figura 12 mostra voltametrias simples para o Si-p no escuro em um eletrólito contendo íons Ce^{4+} . Por ser o potencial



1

Figura 11 Voltametrias simples para o Si-p em 10mM Fe³⁺,pH 1:(1) corrente no escuro; (2-4) fotocorrentes em diferentes intensidades de iluminação. À dire<u>i</u> ta, esquema de energias para o sem<u>i</u> condutor e o eletrólito.



Figura 12 Voltametrias simples para o Si-p no escuro, em 10 mM Ce⁴⁺ - pH 1, a diversas frequências de rotação do eletrodo. Incluso o gráfico de Levich- (1) cobre; (2) Si-p. À direita, es quema de energias para o semicondutor e o eletrólito.

redox da reação Ce⁴⁺ + $e^{-} \neq$ Ce³⁺ em torno de 800 mV mais positivo que a posição dos bordos da banda de valência do Si-p, a corrente de redução obtida no escuro é atribuída à extração de elé trons da B.V., fenômeno comumente indicado como injeção de lacu nas. Como a densidade de elétrons de valência na superfície do Si-p aproxima-se à de um metal, o eletrodo semicondutor se comporta de uma maneira semelhante àquela de um eletrodo metálico, no que se refere à transferência de cargas através da interface. Neste caso, portanto, o semicondutor fornece elétrons em quantidade suficiente para reagir com os ions que chegam à superfície do eletrodo devido ao efeito de rotação. Incluso na Figura 12, encontra-se o gráfico da corrente do patamar (ou corrente limite) em função da raiz quadrada da frequência de rotação para ele trodos de Si-p e de Cu, obtendo-se para ambos uma linha reta que, dentro do erro experimental, satisfaz a equação de Levich.

3.2.5. Comentários

Vimos que o Ce⁴⁺ injeta lacunas na banda de valência do Si-p por ser o potencial redox do par em torno de 800 mV mais positivo que essa banda. Embora o potencial redox do par Fe^{2+/3+} também se situe mais positivo que a BV, a injeção de lacunas ocor re em pequena proporção se comparada com a do Ce⁴⁺, como mostra a Figura 13.

O potencial redox do par $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ também se situa em potencial mais positivo (da ordem de 500 mV) que a banda de



Figura 13 Voltametrias simples no escuro para o Si-p - (1) em 10 mM Fe³⁺, pH 1; (2) em 10 mM Ce⁴⁺, pH 1.

valência do Si-p. Entretanto não se observa injeção de lacunas nessa banda, como ocorre na redução do Ion Ce⁴⁺. Acreditamos que a presença de óxidos superficiais impede a observação de co<u>r</u> rente no escuro, para os Ions Fe³⁺ e Fe(CN)³⁻₆. A seguir, descreveremos de maneira qualitativa o efeito que a presença destes óx<u>i</u> dos tem sobre o processo de transferência de carga. Note-se que o óxido sobre o silício está sempre presente mesmo após ataque com HF e polarização em potencial catódico, devido à reatividade do Si em contato com o ar e com a própria solução. Este óxido or<u>i</u> gina uma barreira de potencial entre o eletrodo e o eletrólito, e a transferência de carga (por exemplo a extração de elétrons da B.V.) ocorre por tunelamento através dessa barreira (vide esqu<u>e</u> ma na Figura 14).

A altura da barreira de potencial depende da localização do potencial redox do eletrólito em relação à banda de valên cia. Por ser a altura da barreira para o par Fe $^{2+/3+}$ maior que a para o par $Ce^{3+/4+}$, este último apresenta uma maior corrente de injeção de lacunas que o primeiro. Outro fator limitante para a corrente é a espessura do óxido (ou largura da barreira de poten cial), a qual aparenta uma influência pelo pH da solução. Um in dício de que em moio ácido a espessura do óxido é menor que em meio básico pode ser visto pela corrente no escuro que se apresenta alta no Ce⁴⁺ (meio ácido) e muito pequena no Fe<CN) $_6^{3-}$ (peio básico), embora o potencial redox de ambos os pares seja bem mais positivo do que o ângulo da B.V. do Si.



Figura 14 Esquema das bandas para o Si e SiO₂ (9,19) e para os potenciais redox do $Fe(CN)\frac{3^{-/4^{-}}}{6}$ (pH 10), do Ce^{3+/4+} (pH 1) e do Fe^{2+/3+} (pH 1). A Figura 15 mostra os níveis de energia do Si-p associados com os potenciais redox dos ions, obtidos experimentalme<u>n</u> te através de voltamogramas cíclicos com eletrodo de platina e que estão em concordância com os constantes na literatura (⁵). Neste diagrama as bandas do Si-p são planas, ou seja, elas perm<u>a</u> necem constantes em todo o semicondutor. Os valores dos bordos das bandas são tomados na literatura (9).



Figura 15 Níveis de energia do Si-p (9,19) associados com os potenciais redox dos íons.

3.3. Voltametrias com Si-p em Cu²⁺ (eletrodeposição)

A formação de filmes de cobre sobre Si-p pode ser feita por eletrodeposição a partir de um banho contendo os ions do metal. Estes ions são reduzidos ao estado de valência zero na su perfície do eletrodo, quando este é polarizado em um potencial conveniente. Este potencial deve ser escolhido de uma forma tal que só ocorra a redução dos ions metálicos, sem haver outras rea ções de redução ao mesmo tempo. Após um estudo das voltametrias do Si-p nos banhos de eletrodeposição e nos eletrólitos suporte, análogo aos estudos feitos na parte 3.2 deste trabalho, é escolhido o valor de -0.7V vs. SCE para o potencial de eletrodeposição do cobre. A Figura 16 mostra a deposição do cobre sobre 0 eletrodo de Si-p, imerso em 5mM Cu²⁺ e polarizado em -0.7V dura<u>n</u> te quatro minutos.

O potencial redox da reação $Cu^{2+} + 2e^{-} \neq Cu^{\circ}$ obtido por voltametria cíclica de um fio de platina nos mesmos banhos de eletrodeposição da Figura 16 , localiza-se no intervalo da banda proibida do Si-p. Veja-se o diagrama de energia da Figura 15. Portanto, a eletrodeposição de cobre sobre o Si-p só é possível com a incidência de luz no eletrodo. De fato, não se observa deposição sem luz, pois a corrente no escuro é praticamente nula para que isso aconteça. Sendo assim, a redução dos ions Cu^{2+} é feita pela captura de elétrons fotogerados da banda de condução do semicondutor. A aderência obtida para esse filme é pobre e e<u>s</u> te fato pode ser atribuído à camada de óxido entre o silício e o



ŝ



Deposição e dissolução de um filme de cobre em Si-p em 5 mM Cu²⁺, pH l (el<u>e</u> trólito suporte: H_2SO_4). Curva tracejada - pico de dissolução do cobre em um eletrodo de Pt (Veja Figura 6). In tensidade de iluminação: 20 mW/cm². filme. Já nos referimos anteriormente que o óxido está sempre presente na superfície do silício, mesmo após este ter sido atacado quimicamente com HF e polarizado catodicamente.

Para verificar que tipo de junção é formada entre o fil me de cobre e o silício adota-se o seguinte procedimento: após a deposição do filme de cobre, o eletrodo é retirado do banho de deposição e posto a secar. Em seguida são feitos, por pressão, os contatos elétricos. Um contato é feito no lado do filme e o outro ao próprio eixo cilíndrico do eletrodo. A curva corrente-potencial é levantada (Figura 17) fazendo-se uma varredura de potencial, com velocidade constante. Para isso é utilizado o polarógrafo com eletrodo de referência e contra-eletrodo em curto circuito. Observa-se que a curva é típica de uma junção retificadora.

É adotada aqui a convenção de que na polarização direta ("forward") o potencial tem valores positivos, e na polarização reversa ("reverse") valores negativos. Na polarização reversa, há um aumento da altura da barreira de potencial, para as la cunas vindo do semicondutor para o metal e a corrente tende a um valor de saturação. Na polarização direta, diminui a altura da barreira de potencial para as lacunas vindo do semicondutor para o metal. Assim, o valor da corrente cresce rapidamente com o au mento da voltagem.

A incidência de luz no semicondutor através do filme metálico gera pares elétron-lacuna, aumentando a corrente de sa



Figura 17 Teste de ohmicidade para o filme de cobre eletrodepositado - curva contínua: 5 mM Cu²⁺, pH \vdash (eletr<u>ó</u> lito suporte: H₂SO₄); curva trac<u>e</u> jada: 5mM Cu²⁺, pH 4 (eletrólito suporte: (NH₄)₂ SO₄). E- escuro; L- com luz.

turação. O diodo formado entre o Si-p e o filme de cobre é carac terizado por uma pequena barreira de potencial e uma pequena re sistência paralela. A existência da resistência paralela é con firmada pela observação feita por nos de que ocorre deposição de cobre no escuro mas somente nas bordas do eletrodo. As correntes responsáveis pelo fenômeno mostram a existência de caminhos de fuga entre o contato ôhmico e o contato bloqueante eletrodepositado. A altura da barreira de potencial entre o Si e o metal pode também ser avaliada a partir da comparação entre os picos de dissolução do filme do mesmo metal sobre Pt e sobre Si (ver Figu 16). A separação entre os picos, da ordem de 300 mV, corres ra ponde aproximadamente à altura da barreira entre semicondutor е metal (6). Este valor está em acordo com a altura da barreira deduzida pela posição dos níveis de energia mostrada na Figura 15.

Reportando-nos novamente à Figura 16, vemos que decorridos quatro minutos depositando cobre sobre o Si-p, a foto corrente cai para um valor pequeno. Este decaimento da fotocorren te em relação ao valor inicial desta se deve evidentemente ao f<u>a</u> to de que o filme metálico ao ser depositado somente permite a uma fração da luz incidente de ser transmitida até o semicondutor. Uma análise quantitativa deste fenômeno será mostrada mais adiante, quando nos referirmos às propriedades ópticas do filme.

Para que o filme metálico possa ser rapidamente dissol vido são necessárias duas condições. A primeira é a de que o po tencial aplicado ao eletrodo deve ser maior que o potencial r<u>e</u> dox do par $\operatorname{Cu}^{2+/0}$, pois para potenciais mais catódicos que este, ainda prevalece a reação de deposição do metal. A segunda condição é a de que o potencial aplicado ao eletrodo tenha um valor maior ou pelo menos igual ao potencial de bandas planas pois, p<u>a</u> ra o filme ser dissolvido, deve haver transferência de lacunas do semicondutor para o metal (oxidação do cobre). A barreira de potencial impede que aconteça essa transferência e assim, a apl<u>i</u> cação de um potencial no semicondutor que torne as bandas planas, possibilita que ocorra a reação de oxidação.

Para retirar eletroquimicamente o filme de Cu foi esco lhido a técnica de voltametria simples (com velocidade 20mVs⁻¹ ou 200mVs⁻¹) a partir do potencial de deposição. A varredura de potencial no sentido anódico deve continuar até que seja completado o pico de dissolução (ou "stripping"). Devido à reação de di<u>s</u> solução do filme a corrente cresce rapidamente até que não haja mais cobre (ou os resíduos tenham se passivado), com a corrente decrescendo de valor até se tornar nula.

Os valores das cargas de deposição e dissolução são conhecidos pelo cálculo das áreas sobas curvas do gráfico corrente vs. tempo, como o mostrado na Figura 16. Entretanto, esse cálculo é poupado se nas experiências for usado um coulômetro, aparelho que fornece uma leitura direta dos valores das cargas catódicas e anódicas. Seguindo o mesmo procedimento utilizado na Figura 16 (deposição e sucessiva dissolução do filme) com tempos de deposição a partir de 25 segundos, e aumentados a cada no va deposição, obtém-se uma relação entre as cargas catódica e anó

dica. Essa relação, definida como Eficiência Faradaica, indica que fração do filme depositado está sendo dissolvida na hipótese que as cargas medidas só se refiram às reações de deposição e de dissolução do metal. A Figura 18 mostra essa relação entre as cargas, com o eletrodo de Si-p polarizado em -0.7 V na deposição de cobre.

Ainda em relação à Figura 18, a adição de um complexante para o cobre (0.5 M (NH₄)₂SO₄ - pH 4) possibilita uma me lhor eficiência na dissolução do filme (curva l) do que no banho com ausência do complexante (curva 4). Porém para o banho de de posição sem o complexante, o aumento da velocidade de varredura do potencial de 20 mV s⁻¹ para 200 mV s⁻¹ (curva 2) também perm<u>i</u> te alcançar uma melhor eficiência faradaica. As duas experiências mostram que a passivação do filme de cobre, ou seja, a formação de óxido de cobre insolúvel, é o principal responsável pela incompleta dissolução do filme eletrodepositado. Outros fenômenos de menor importância podem entretanto ser responsáveis pelo fato da eficiência faradaica não ser exatamente 100%. Podemos 🛛 citar por exemplo a curva 3, onde o banho possui o complexante porém em pH 1. Não é obtida uma eficiência faradaica tão boa quanto em pH 4 provavelmente devido à maior concentração de ions H⁺. É 0 que verificaremos a seguir.

Examinaremos nesta parte, a influência da reação de formação de hidrogênio que ocorre paralelamente ao processo de deposição do cobre no silício. Essa reação pode ser considerada



Figura 18 Eficiência Faradaica para o Si-p em: (1) 5 mM Cu²⁺, pH ~ 4 (eletrólito su porte: $(NH_4)_2 SO_4$), v= 20 mV/s; (2) 5 mM Cu²⁺, pH ~ 1 (eletrólito suporte: H_2SO_4), v= 200 mV/s; (3) 5 mM Cu²⁺, pH ~ 1 (eletrólito suporte: $(NH_4)_2 SO_4$), v= 20 mV/s; (4) 5 mM Cu²⁺, pH ~ 1 (eletrólito suporte: $(NH_4)_2 SO_4$), v= 20 mV/s; (4) 5 mM Cu²⁺, pH ~ 1 (eletrólito suporte: $H_2 SO_4$), v= 20 mV/s. Intensidade de luz: 20 mW/cm².

como uma reação catódica parasita, no sentido de que a carga catódica total medida não reage unicamente com os ions de cobre pa ra dar origem ao filme depositado, como também involve uma parce la para a produção de hidrogênio. Para afirmarmos isso, comparamos a voltametria simples do Si-p em 0.2 M H_2SO_4 e, nessa mesma solução e sob a mesma intensidade de luz, a voltametria simples do Si-p com um filme de cobre eletrodepositado durante 25 segun dos. Vê-se que não só há uma diminuição da fotocorrente de saturação devido à presença do filme atuando como um filtro atenua dor, como também há um deslocamento da curva para o lado anódico, indicando que o cobre é melhor catalisador para o desprendi mento do hidrogênio que o silício (Figura 19). Podemos concluir desse resultado que a formação de hidrogênio ocorre simultaneamen te com a reação de deposição de cobre, e este fato também é res ponsável pela menor eficiência faradaica medida nas soluções mais ácidas (15).

Podemos estudar algumas das características ópticas do filme de cobre eletrodepositado no Si-p, em particular o seu coe ficiente de absorção.

Utilizamos a equação que relaciona intensidade de luz transmitida e a espessura do filme:

$$I = I_{o} e^{-\alpha x}$$
(1)

É conhecido que a fotocorrente em um fotodiodo semicon



Figura 19 Voltametrias simples em 0.2 M H₂SO₄, pH 1: (1) Si-p; (2) Si-p com filme fino de cobre eletrodepositado sobre a superfície (poten cial de deposição: - 0.7 V). Intensidade de luz: 100 mW/cm².

dutor em polarização reversa é proporcional à intensidade de luz incidente. Assumimos que esta proporcionalidade vale também no nosso caso. Assim, podemos relacionar diretamente a fotocorrente obtida após o crescimento do filme com a espessura deste. A espes sura média do filme depositado é calculada usando a equação

$$Q = nFW/M$$
(2)

que pode ser posta na forma

$$h = \frac{\frac{QC}{nF} M}{Ad}$$
(3)

supondo que não há reações parasitas no processo de deposição, ou seja, que a carga catódica medida é totalmente convertida em filme.

Para um tempo de deposição em torno de 4 minutos, que é o maior tempo por nós adotado, a espessura média do filme depo sitado é da ordem de 0.22 µm. Colocando então os valores da foto corrente e espessura do filme na outra forma da equação (1), ou seja:

$$\ln I = -\alpha x + \ln I_{\alpha} \tag{4}$$

onde os símbolos têm o mesmo significado que a equação (1), obt<u>e</u> mos a Figura 20.

Do coeficiente angular da reta obtida na Figura 20 é achado o valor para o coeficiente de absorção valendo $\alpha=5,4 \times 10^4$ cm⁻¹. Este valor evidentemente tem que ser comparado com um va-



Figura 20 Gráfico ln (fotocorrente) vs. espes sura do filme de cobre.

42

lor médio dos coeficientes de absorção do cobre no visível, sendo que as experiências foram feitas com luz branca e não monocro mática. Considerando o valor 0,6 x 10^{-4} cm como sendo o comprimento de onda médio para a luz branca usada, achamos na literatu ra (7) um valor de 68 x 10^4 cm⁻¹ para o coeficiente de absor ção do cobre nesse comprimento de onda. Nessa comparação, é óbvio que as aproximações feitas para a escolha do comprimento de onda médio e para o cálculo da espessura média do filme, contribuem para a discrepância entre os valores de α obtidos. Na nossa opinião, entretanto, a não homogeneidade do filme é em grande parte responsável pelo baixo valor do coeficiente de absorção obtido experimentalmente. É conhecido (8) que o crescimento eletroquí mico dos filmes metálicos ocorre por nucleação e leva à formação de dentritos. O filme resultante é quase sempre longe de ser um filme homogêneo e de espessura uniforme, como foi suposto na equa ção 4.

Temos a expectativa de encontrar resultados mais concordantes em futuras experiências, através da otimização de todos os parâmetros experimentais como por exemplo a utilização de luz monocromática, a utilização de um eletrodo sem rotação e um pol<u>i</u> mento adequado do eletrodo semicondutor.

3.4.
$$v^{3+} + e^{-} \neq v^{2+}$$
, pH l

O eletrólito contendo o par redox $v^{2+/3+}$ em concentr<u>a</u> ção da ordem de lM é apropriado para ser usado em uma célula de conversão de energia luminosa em elétrica (9). Devido ao seu p<u>o</u> tencial redox (-0,46 V vs. SCE) estar localizado próximo à banda de condução do Si-p, espera-se que a reação ocorra através dos elétrons da banda de condução do semicondutor e que o fotopote<u>n</u> cial seja elevado. Definimos aqui fotopotencial como sendo a d<u>i</u> ferença de potencial entre o semicondutor iluminado e o contra--eletrodo metálico (que se supõe alinhado ao potencial redox) em condição de corrente nula.

Na Figura 21 está mostrada a fotocorrente da célula Si $p/V^{2+/3+}/Pt$ em função da diferença de potencial entre os dois el<u>e</u> trodos.

Para essa célula, a fotocorrente de curto circuito é ll mA/cm², o fotopotencial de 0,46V e a potência máxima (em 8mA/ cm²) é 2.2 mW/cm² e apresentando nesse ponto uma eficiência de conversão de 2.2%.

Observa-se que a fotocorrente obtida é bem abaixo da fotocorrente esperada por uma fotocélula de Si com essa intensidade de luz. Esse fato é devido à atenuação da luz por causa da solução, que apresenta uma cor preta. Observa-se também que a cur va na Figura 21 apresenta uma grande histerese e esse fato se de ve ao crescimento de óxido sobre a superfície do Si quando o po tencial se aproxima do potencial de corrente zero. Esta histerese compromete a eficiência de conversão da célula e pode ser su primida evitando de atingir os potenciais mais anódicos, onde ocorre a formação de óxido.



Figura 21 Curva fotocorrente - potencial para o Si-p em ~1M $v^{2+/3+}$. Intensidade de iluminação: 100 mW/cm².

4. CONCLUSÃO

Do estudo das reações de redução catódica com eletrodo de Si-p, chegamos às seguintes conclusões:

1) A redução dos ions $Fe(CN)_{6}^{3-}$ 2,6 Aq, Fe^{3+} e Cu²⁺ ocorre principalmente através de elétrons na banda de condução do semicondutor;

 A redução dos ions Ce⁴⁺ ocorre principalmente através de elétrons da banda de valência do semicondutor (injeção de lacunas).

As reações que ocorrem através de elétrons da banda de condução são indicadas para a construção de uma célula solar fo toeletroquímica, e a eficiência de conversão desta em princípio será tanto mais alta quanto mais perto do ângulo da banda de con dução for localizado o nível de Fermi da solução. Este é o caso do par redox $V^{2+/3+}$.

Estudamos a formação de filmes metálicos e mostramos que a fotoeletrodeposição do cobre é um processo que pode ocorrer com eficiência faradaica próxima de 100%. Potenciais eletroquímicos e eletrodos de referência

A eletroquímica estuda as reações químicas nas quais há pelo menos um processo envolvendo transferência de elétrons entre um eletrólito e um eletrodo. O eletrólito pode ser uma so lução aquosa de um sistema redox, o qual geralmente consiste de ions de um mesmo elemento ou composto mas em diferentes estados de oxidação. Estes ions podem ser transferidos reversivelmente de seus estados reduzidos (red) para os estados oxidados (ox), por um processo de transferência de elétrons que ocorre com o eletrodo

$$Ox + ne^{-\gamma} red$$
 (A1)

A reação de redução consiste na transferência de n el<u>é</u> trons do eletrodo à espécie eletroativa. A reação inversa chama--se oxidação. O conjunto formado pelas espécies Red e Ox chama--se par redox. Tal sistema redox é caracterizado por seu potencial redox.

Este potencial, entretanto, só pode ser medido com relação a um outro potencial, escolhido como referência. Este, na da mais é do que um indicador de uma reação conhecida e que tem um potencial constante e bem determinado. Exemplos de eletrodos de referência são o eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) e o eletrodo de Calomelano saturado (SCE), os quais são respectivamente, indicadores das reações:

$$H^{+} + e^{-} \div 1/2 H_{2}$$
 (A2)

e

$$Hg_2 Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Hg + 2 Cl^{-}$$
(A3)

Os valores dos potenciais das reações eletroquímicas são usualmente medidos usando o potencial do NHE como referência. Veja-se, por exemplo, os valores dos potenciais para reação em meio aguoso e temperatura de 25°C (11). Deve-se notar que o po tencial do eletrodo padrão de hidrogênio tem, por sua vez, como referência o nível do vácuo. Portanto, esse potencial corresponde à energia por unidade de carga necessária para transferir um elétron do sistema redox no eletrólito para o nível do vácuo. А diferença de potencial entre o potencial do NHE e o potencial de um elétron livre no vácuo é da ordem de -4,5V (12). O potencial do SCE com relação ao potencial do NHE é aproximadamente iqual a + 0.24 V. Ambas as escalas são dadas na Figura 22. Então, usando esse esquema, os níveis de energia correspondentes a qualquer par redox dado pode ser relacionado com os níveis de energia das ban das de valência e de condução do eletrodo semicond tor. Informações adicionais sobre eletrodos de referência podem ser encontradas (13,14).



Figura 22 Comparação entre as escalas de energia (em eV) e eletroquímicas (NHE e SCE) em volts.

•

APÊNDICE TI

A interface semicondutor-eletrólito

Será discutido brevemente aqui, o que acontece quando um semicondutor é posto em contato com um eletrólito e quando il<u>u</u> minado. É dada a seguir uma descrição qualitativa desses eventos, no intuito de fornecer dados para discussões posteriores. Os processos envolvidos podem ser ilustrados esquematicamente por diagramas dos níveis de energia da interface semicondutor-eletr<u>ó</u> lito (Figura 23).

Λ Figura 23.a mostra os níveis de energia de um semi condutor do tipo p e do eletrólito antes de serem postos em contato. É conveniente identificar esses níveis de energia de modo as propriedades eletrônicas do semicondutor possam ser rela que cionadas com os potenciais redox do eletrólito. Para o semicondu tor, o potencial químico dos elétrons é dado pelo nível de Fermi. Este valor depende da escolha tomada gomo estado de referência para a energia dos clétrons. Usualmente, é adotado como zero а energia do elétron livre no vácuo. Para o eletrólito o potencial químico dos elétrons é determinado pelo potencial do par redox presente no eletrólito. Este potencial redox é identificado COM o nível de Fermi do eletrólito. Nota-se que o potencial redox se encontra na mesma escala de energia que a usada para o semicondu tor, ambos referidos à energia do elétron no vácuo. Esta compara ção é possível desde que a diferença em energia de um elétron li



Figura 23

Representação da formação da junção entre um semicondutor do tipo p e uma solução contendo um par redox O/R. (a) antes do contato no escuro. (b) após o contato (no escuro) e em equilíbrio eletrostático. (c) junção sob iluminação. (d) junção no escuro, mas com_o_pot<u>en</u>cial redox mais positivo que a B.V. (injeção de lacunas).

vec so vácuo e de um elétron no fundo da banda de condução, defi nida afinidade eletrônica, é bem conhecida para lo semicondutor estadado. A imersão do semicondutor no eletrólito (Figura -23.b) é acompanhada de uma redistribuição de cargas elétricas na super fície do semicondutor e no eletrólito, até que seja atingido -1000equilíbrio entre os níveis de Permi do sólido e do sistema redex. lsto acentece una vez que os níveis de Farmi nas duas fases inão coincidem antes do contato. O equilíbrio eletrostático é alcança do pela passagem de portadores majoritários do semicondutor para o eletrólito. Como resultado da distribuição de cargas na interface S/E, há o aparecimento de um campo elétrico na região ime diatamente abaixo da superfície do seccicondutor (região de deple ção-RD). Isso é mostrado esquematicamente por um curvatura das bandas de valência e de condução na região próxima à superfície do cietrodo exposta ao eletrólito, originando uma região espacial de cargas.

Se um elétron livre for injetado nessa região, o campo elétrico presente fará com que o elétron se dirija para a super fície; e se for uma lacona, esta se moverá para o interior do semicondutor. É possível intervir externamente e alterar o entor tamento das bandas. Aplicando um potencial pesitivo com relação ao potencial de equilíbrio de remicondutor tipo p, a altura da barreira de potencial irá diminuir e eventualmente até desaparecer. Essa última condição (de) teção igual a zero) é conhecida c<u>o</u> mo potencial de bandas achatedas. Nosse caso, não há campo elétrico e há uma carga líquida nula na região espacial. A iluminação do semicondutor (Figura 23.c) mostra o se guinte efeito: fótons com energia maior que a banda profibida são absorvidos no semicondutor. Na região de depleção os pares elêtrons-lacunas são separados devido à presença do campo elétrico. Os portadores minoritários (no caso, elétrons) movem-se em dir<u>e</u> ção à superfície e são injetados no eletrólito para produzir uma reação de redução catódica. Os portadores majoritários (lacunas) deslocam-se para o interior do semicondutor e, através de um cir cuito externo, chegam ao contato ohmico do semicondutor onde recombinam-se com elétrons que são extraídos do contra-eletrodo (onde ocorre uma reação de oxidação). A aplicação de um potenc<u>i</u> al catódico provoca um aumento no campo elétrico na região de depleção, favorecendo o fluxo da fotocorrente.

Outro caso que pode ocorrer (Figura 23,d) é quando o potencial redox se localiza mais positivo que a banda de valência do semicondutor. Sesse caso, ocorre extração de elétrons « a BV, fenômeno cos amente denominado injeção de lacunas. Essa reação ocor re no escuro.

APÉNDICE III

O eletrodo rotativo de disco

Neste apôndice, daremos uma breve descrição da técnica utilizada neste trabalho. O eletrodo rotativo de disco foi dese<u>n</u> volvido seguindo a solução matemática dada por Levich (16) das equações hidrodinâmicas que descrevem a taxa de transferência de uma substância na solução para a superfície do eletrodo. A geome tria do eletrodo rotativo permite um controle hidrodinâmico pre ciso do fluxo da solução, sendo possível distinguir as correntes controladas pelo fluxo convectivo-difusional das correntes associadas a outros fenômenos.

Se um eletrólito superte contém uma espécie eletroati va A, a reação (i) ecorrerá no disco se um potencial co: enien te for aplicado.

Nesse caso, a corrente resultante (denominada corrente limite) para o eletrodo rotativo de disco é dada pela equação(ii).

$$i_{1im} = 0.6025 \, n \, F \, A \, D_{o}^{2/3} v^{-1/6} \, \omega^{1/2} \, c^{O}$$
 (ii)

Esta equação prevê que a corrente limite deve ser proporcional à raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo que se relaciona com processos limitados por transferência de massa. O tra tamento setemático detalhado para se chegar à essa equação pode ser obtido no próprio livro de Levich (16) ou, por exemplo, nas referências (17, 18).

A Figura 24 representa a corrente no disco vs. potencial que pode ser obtida para o processo da equação 2 em um el<u>e</u> trólito suporte contendo inicialmente somente a espécie A em so lução. Um aumento na frequência de rotação do eletrodo provoca um consequente aumento do patamar de corrente limitada por dif<u>u</u> são. Detalhes da construção do eletrodo rotativo de disco são dados no capítulo 2.

O objetivo deste apêndice se resumiu em apresentar, de uma forma suscinta, apenas as principais propriedades da téc nica de eletrodos rotativos que foram mais usados neste trabalho. Esta técnica é muito mais ampla e maiores informações rel<u>a</u> cionadas a ela podem ser obtidas na literatura já citada .



Pigura 24 Curva corrente-potencial para um eletrodo rotativo de disco em uma solução contendo a espécie A.

- 11. LATIMER, W.M. Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions, Prentice-Hall Inc., New York (1952).
- 12. TOMKTEWICZ, M.; FAY, H. Appl. Phys., 18, 1-28 (1979).
- 13. SAWYER, D.T.; ROBERTS, J.L. <u>Experimental Electrochemistry for</u> Chemists, Wiley & Sons, New York (1974).
- 14. GHEADI, E.; KIROWA-ETSNER, E.; PENCINER, J. Unterfacial Electrochemistry, Addison Wesley, London (1975).
- 35. BOCARSLY, A.B.; BOOKBINDER, D.C.; DOMINEY, R.N.; LEWIS, N.S.; WRIGHTON, M.S. J. Am. Chem. Soc., 102, 3383 (1980).
- 16. LEV:CH, V.G. Physico-Chemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962).
- 17. ALBERY, W.L.; HITCHMAN, M.L. Ring-Disk Electrodes, Claredon, Oxford (1971).
- 18. BRUCKENSTEIN, S.; MILLER, B. Accounts of Chemical Research, 10, 54 (1977).
- 19 Sze,S.M.; Phisics of Semiconductor Devices, Wiley-Intersciences, New York (1969).

GLOSSARIO DE SÍMBOLOS

А	área do eletrodo (cm ²)
Λ	លាច្រចិត្ ខ
α	coeficiente de absorção
вC	banda de condução do servicondutor
БV	banda de valência
$\mathrm{BC}^{\mathrm{OX}}$	banda de condução do ôxido
BVOX	banda de valência
co	concentração das espécies (mol/em ³)
сm	centímetro
Do	coeficiente de difusão do fon (cm^2/s)
d	densidade
\mathbb{E}_{F}	nīvel de Permi
F	constante de Faraday
f	frequência de notação (Hz)
Hiz.	Hertz
h	energia do ióton (eV)
i lim	corrente limite
T O	intensidade de luz incadente
T	intensidade de luz transmitida
min	minuto
М	molaridade o número de moles
,πM	mili-molaridade
լ <u>ս</u> պ /	micron
n	rumero de eletions
1911.E	eletrodo padrao de hidrogenio
ν	viscosidade cinematica do eletrolito (cm /s)
Οх,Ο	espécie oxidada
Q _C	carga catódica
R⊖d,R	espécie reduzida
RD	megião de depleção

- RDE cletrodo rotativo de disco
 - s segundos
- SCE eletrodo de calomelano saturado
- S/E interface semicondutor-eletrólito

 v_{redox} potencial redox

- V = volts
- v velocidade de varredura do potencial
- W Watt
- ω velocidade angular de rotação (cm⁻¹)
- x espessura do filme