

ESTUDO DE UMA JUNÇÃO  
SEMICONDUTOR-LÍQUIDO COM CRISTAIS  
DE TITANATO DE ESTRÔNCIO

Neusa Lopes Sanjurjo

Orientador: Prof.Dr. Milton Abramovich

Agosto de 1979

Aos meus pais  
e ao meu marido

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Milton Abramovich pela orientação e incentivo na elaboração deste trabalho

Ao Prof.Dr. René Brenzikofer e aos colegas José F.Julião e Franco Decker pelas discussões, sugestões e colaboração

A todo o pessoal técnico do Instituto e do grupo de Energia

Aos colegas e amigos

Ao CNPq pelo suporte financeiro

À FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro à pesquisa.

## RESUMO

Neste trabalho foi feita uma célula fotoeletroquímica com semicondutores tipo n de  $\text{SrTiO}_3$  e os resultados foram interpretados. Os cristais de  $\text{SrTiO}_3$  foram dopados em atmosfera de Hidrogênio com tempo e temperatura controlados. Obtivemos para as 4 diferentes dopagens as seguintes curvas: corrente versus tensão, resposta espectral e eficiência versus comprimento de onda. Os resultados obtidos usando o modelo de barreira Schottky estão de acordo com os dados experimentais. Algumas sugestões são apresentadas para outros estudos.

## ABSTRACT

In this work a photoelectrochemical cell has been done using n -  $\text{SrTiO}_3$  semiconductors and the results were interpreted. The  $\text{SrTiO}_3$  crystals were doped in Hydrogen atmosphere with the control of time and temperature. For 4 different doping conditions we obtained the following curves: current versus voltage, spectral response and efficiency versus wavelenght. The results obtained using the Schottky barrier model are in a good agreement with the experimental data. Some suggestions for other studies are presented.

## ÍNDICE

	pg.
Introdução .....	1
Histórico .....	3
Capítulo I - Noções básicas sobre semicondutores..	4
Capítulo II - Barreira Schottky .....	9
junção p-n .....	9
junção semiconductor-metal .....	10
transporte de cargas em equilíbrio...	12
transporte de cargas com potencial aplicado.....	13
transporte de cargas sob iluminação	15
resposta espectral .....	18
Capítulo III - Interface semiconductor-eletrólito....	19
Interface metal-eletrólito .....	20
Interface semiconductor-eletrólito ...	21
Transporte de carga .....	22
Capítulo IV - Parte experimental .....	24
a. Caracterização, corte, limpeza e polimento dos cristais .....	24
b. Preparação dos semicondutores tipo n .....	26
c. Preparação dos cristais para a cé- lula .....	28
d. Montagem da célula .....	29
e. Montagem óptica .....	30
f. Montagem eletrônica .....	31

Capítulo V	- Apresentação dos resultados experi - mentais .....	34
Capítulo VI	- Interpretação dos resultados experi - mentais .....	39
Capítulo VII	- Conclusão e comentários .....	49
Apêndice A	- junção p-n .....	50
Apêndice B	- cálculo da fotocorrente .....	55
Bibliografia	- .....	58

## INTRODUÇÃO

Dentre as diversas fontes de energia existentes, a energia solar tem merecido atenção especial. O seu aproveitamento pode ser feito através de conversão térmica ou direta (elétrica). Parte dos problemas tecnológicos encontrados para a conversão já foram resolvidos, porém outros são objeto atual de pesquisa.

São oferecidas duas opções de dispositivos para a conversão direta: células constituídas de junção sólido-sólido e de junção sólido-líquido. A primeira possui propriedades físicas bastante conhecidas embora seja estudada, enquanto que na segunda não ocorre o mesmo: as propriedades e características de junção sólido-líquido são alvo de investigação atual.

O presente trabalho consiste em investigação de propriedades básicas de células de junção sólido-líquido. Tais células possuem algumas vantagens sobre as de junção sólido-sólido. A junção em estudo supera alguns dos problemas tecnológicos envolvidos para se fazer o contato entre dois sólidos, pelo fato de que ao imergir o sólido no líquido, já estará feita a junção entre ambos. A armazenagem de energia pode acontecer naturalmente pela energia química de produtos fotogerados. A junção sólido-líquido permite que se tenha maior potência luminosa incidente sobre a mesma, pois a fase líquida resfria a fase sólida quando em operação. Além disso, a transparência da fase líquida, faz com que não haja perdas por absorção da potência luminosa incidente. As vantagens deste tipo de junção, residem na baixa eficiência solar, e também nos processos envolvidos que não são conhecidos como na junção sólido-sólido. Cumpre salientar, entre-

tanto, que em protótipos sofisticados desenvolvidos na Bell Labs., já se obteve eficiências de 12%.

O entendimento dos processos envolvidos em uma célula de junção sólido-líquido permite uma segunda opção de se ter dispositivos de conversão direta de energia solar. Nosso trabalho consiste numa introdução ao estudo destas junções, desenvolvendo técnicas de preparação e montagem. Os resultados obtidos são também interpretados a luz dos conhecimentos de Estado Sólido e de Eletroquímica.

O capítulo I desta tese, introduz alguns conceitos sobre os semicondutores. O capítulo II trata de uma junção semicondutor-metal que será indispensável na interpretação dos dados deste trabalho. O capítulo III introduz algumas noções básicas de uma interface semicondutor-eletrólito. O quarto capítulo descreve todo o processo realizado desde a preparação de amostras até a montagem eletrônica para o levantamento das curvas experimentais. O capítulo V apresenta os resultados experimentais sem entretanto, interpretá-los. O capítulo VI trata de interpretar os resultados obtidos e finalmente no capítulo VII apresenta-se as conclusões deste trabalho.

## HISTÓRICO.

O estudo dos fotoefeitos nas superfícies dos semicondutores em sistemas eletroquímicos foi iniciado por Becquerel em 1839, que observou uma corrente devido a incidência de luz num eletrodo semicondutor de AgCl [1]. Somente neste século, o estudo deste fenômeno foi retomado. Em 1955, Garret e Brattain realizaram experiências sobre os efeitos da luz no Germânio em contato com alguns eletrólitos, demonstrando a influência direta da constituição eletrônica do sólido nas reações do eletrodo [2]. Em 1960, R. Williams estendeu esse estudo para os semicondutores de CdS, CdSe, CuI, ZnO, ZnS, ZnTe e GaAs [3]. Gerischer a partir de 1960, desenvolveu alguns aspectos teóricos sobre as junções semicondutor-eletrólito destacando-se: reações que ocorrem na superfície dos eletrodos, distribuição elétrica de cargas na interface entre o semicondutor e o eletrólito e transferência de cargas na junção [4-8].

A possibilidade de se utilizar os fotoefeitos em uma célula de junção semicondutor-eletrólito na conversão de energia solar foi cogitada pela primeira vez por Fujishima e Honda [9-10] utilizando um cristal de Rutilo como anodo e um cátodo de Platina imersos em uma solução de KOH. Puderam observar um aumento significativo da corrente elétrica que passava através de um circuito externo o cátodo e o anodo, quando esta era iluminado por radiação ultravioleta, sem que houvesse a decomposição do semicondutor.

As pesquisas atuais de aproveitamento energético de células fotoeletrolíticas estão basicamente dirigidas no sentido de se empregar semicondutores estáveis quando imersos em eletrólito, e que sejam sensíveis à luz visível.

## CAPÍTULO I

## SEMICONDUCTORES

Para se entender o funcionamento de uma célula fotoeletrolítica, vamos introduzir alguns conceitos sobre os semicondutores, junções metal-semicondutor, e finalmente algumas noções básicas de eletroquímica.

Semicondutores são sólidos que tem comportamento isolante a  $T = 0^\circ\text{K}$ , mas que apresentam condutividade elétrica quando submetidos a uma excitação térmica. Esta propriedade foi observada no início do século XIX e confirmada em 1958 com medidas de efeito Hall [11]. Os semicondutores possuem uma resistividade elétrica intermediária entre os isolantes ( $10^{14} < \rho < 10^{22} \Omega\text{cm}$  e os metais ( $\sigma \approx 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ ), compreendendo a faixa de  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  a  $10^9 \Omega\text{cm}$  [12].

As propriedades elétricas de um sólido qualquer estão relacionadas com a sua "estrutura de bandas". Os elétrons em um sólido, da mesma forma que em um átomo, podem ter estados de energia possíveis de permanência e estados não permitidos. Denominaremos de  $E_c$  a energia mínima de um elétron livre e  $E_v$  a máxima energia que pode ter um elétron ligado em um sólido. Os valores possíveis de energia dos elétrons livres formam o que se chama de banda de condução. Abaixo de  $E_v$  estão situados todos os elétrons de valência, e também haverá uma banda de energia chamada de banda de valência. Portanto entre  $E_c$  e  $E_v$  existe uma banda em que nenhum elétron pode se situar, esta é denominada de banda proibida. A diferença entre os valores  $E_c$  e  $E_v$  é dado pelo "gap" de energia,  $E_g$  mostrado na fig. I.1 [13]. O gap de energia para os semicondutores varia de 2,0 a poucos décimos de eV.

Ao se excitar um elétron da banda de valência, deixará uma região na rede cristalina antes por ele ocupada, chamada de buraco possuindo carga positiva.

A característica mais importante de qualquer semicondutor a uma determinada temperatura  $T$ , é a concentração (número de portadores por unidade de volume) de elétrons  $n_c$  na banda de condução e a concentração de buracos  $p_v$  na banda de valência.

Supondo que a densidade de níveis na banda de condução é  $g_c(E)$  e  $g_v(E)$  na banda de valência, e que a condução é devido aos elétrons na banda de condução e aos buracos na banda de valência, as concentrações de portadores são dadas por:

$$n_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (I.1)$$

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{E_v} dE g_v(E) \frac{1}{\exp\left[\frac{(E-E_F)}{k_B T}\right] + 1} \quad (I.2)$$

onde o termo  $f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E-E_F)}{k_B T}\right] + 1}$  é a função distribuição

de Fermi-Dirac,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $E_F$  é a energia de Fermi.

Quando  $T=0$  e  $E < E_F$ , teremos  $f(E)=1$ , quando  $T=0$  e  $E > E_F$ ,  $f(E)=0$ . Isto significa que todos os estados abaixo da energia de Fermi estão ocupados pelos elétrons e que os estados acima do nível de Fermi estão vazios. Portanto, a energia de Fermi é a energia máxima possível para os elétrons a  $T=0^{\circ}\text{K}$ .

Para  $T > 0$ , quando  $E = E_F$ ,  $f(E) = 1/2$ , neste caso o nível de Fermi é o nível de energia cuja probabilidade de que esteja ocupado é igual a 0.5. Portanto pode ou não haver estados ocupados tanto acima quanto abaixo de  $E_F$ .

Resolvendo as integrais (I.1) e (I.2) os valores das concentrações de portadores serão:

$$n_c(T) = N_c(T) e^{-\frac{(E_c - E_F)}{k_B T}} \quad (I.3)$$

$$p_v(T) = P_v(T) e^{-(E_F - E_v)/k_B T} \quad (I.4)$$

onde  $N_c(T)$  e  $P_v(T)$  são chamados de densidade efetiva de estados na banda de condução e de valência respectivamente,  $E_c$  e  $E_v$  as energias mínima das bandas de condução e de valência [12].

A expressão resultante do produto de (I.3) e (I.4) é conhecida como "lei de ação das massas":

$$n_i^2 = n_c p_v = N_c P_v e^{-(E_c - E_v)/k_B T} N_c P_v e^{-E_g/k_B T} \quad (I.5)$$

Quando  $n_c = p_v$  o semiconductor é chamado de intrínseco, neste caso, ele não contém impurezas:

$$n_i = [N_c P_v]^{1/2} e^{-E_g/2k_B T} \quad (I.6)$$

Igualando (I.3) e (I.4) temos:

$$E_F = E_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \ln \left( \frac{P_v}{N_c} \right) \quad (I.7)$$

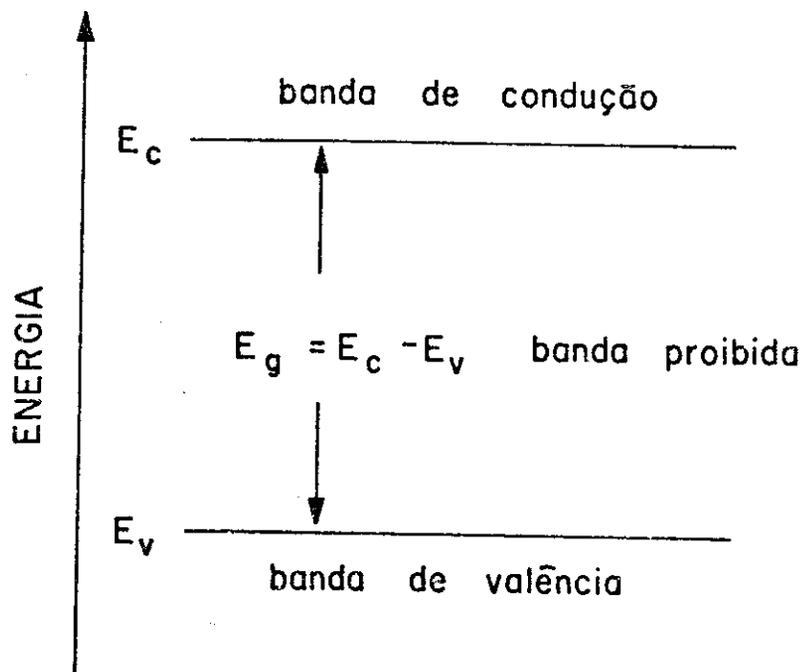


Fig. I.1

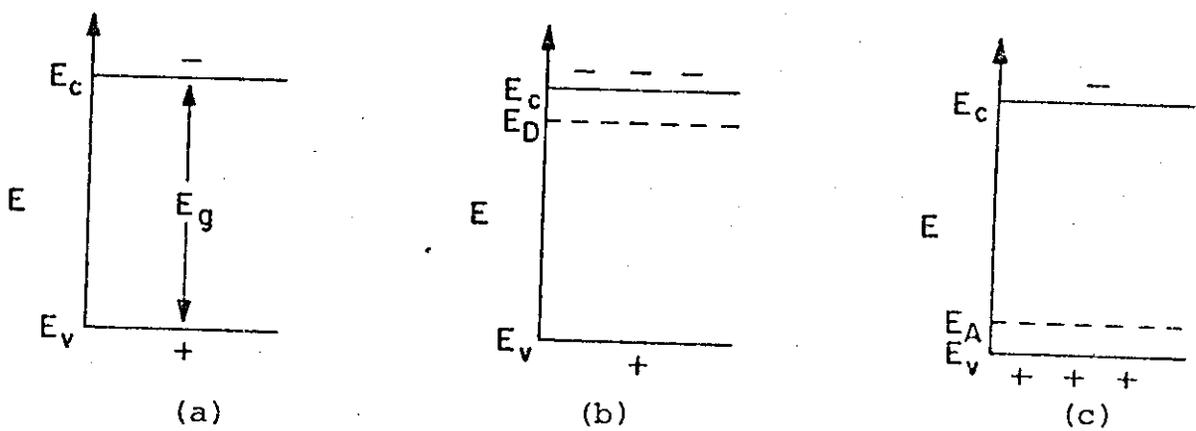


Fig. I.2 - (a)- semicondutor intrínseco, (b)- semicondutor extrínseco tipo n, (c)- semicondutor extrínseco tipo p

Para o caso de um semiconductor extrínseco, a densidade de eletrons e buracos em suas respectivas bandas de condução e de valência não são iguais:

$$n_c - p_v = \Delta n \neq 0 \tag{I.8}$$

Na banda de condução teremos um termo adicional  $N_D$ , que é a concentração de impurezas doadoras; o mesmo ocorre na banda de valência com  $N_A$ , que é a concentração de impurezas aceitadoras. Podemos escrever que:

$$n_c - N_D = p_v - N_A \quad \text{ou} \quad n_c - p_v = N_D - N_A \tag{I.9}$$

Para calcular as densidades de cargas no semiconductor extrínseco utilizamos o produto  $n_i^2 = n_c p_v$  e teremos:

$$\begin{cases} n_c \\ p_v \end{cases} = \frac{1}{2} [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} \pm \frac{1}{2} \Delta n \tag{I.10}$$

Para um semiconductor tipo-n,  $|N_D - N_A| \gg n_i$  e  $N_D \gg N_A$ , a densidade de cargas na banda de condução  $n_{cn}$  e de valência  $p_{vn}$  será:

$$\begin{cases} n_{cn} \approx N_D \\ p_{vn} = \frac{n_i^2}{n_c} \approx \frac{n_i^2}{N_D} \end{cases} \tag{I.11}$$

$$e \ E_F = E_C + k_B T \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) \tag{I.12}$$

Analogamente para um semiconductor tipo p,  $|N_A - N_D| \gg n_i$  e  $N_A \gg N_D$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{op} \approx N_A \\ n_{cp} \approx \frac{n_i^2}{N_A} \end{array} \right. \quad (I.13)$$

$$E_F = E_V + k_B T \ln \left( \frac{p}{N_A} \right) \quad (I.14)$$

A fig. I.2 apresenta os diagramas de banda de energia para o caso do semiconductor intrínseco e extrínseco.

## CAPÍTULO II

## BARREIRA SCHOTTKY

Diversos fenômenos que ocorrem em uma interface semicondutor-eletrólito são semelhantes aos de uma junção semicondutor-metal, também conhecida como barreira Schottky. Por isto, se fará uma análise do comportamento da barreira, que será posteriormente aplicado na compreensão da junção semicondutor-eletrólito.

Antes de apresentar os resultados da barreira Schottky, introduziremos alguns resultados de junção p-n. O conhecimento de como se comporta tal junção, facilita a compreensão dos fenômenos, e simplifica muitos cálculos que são feitos para a barreira.

Ao se colocar um semicondutor tipo p e um tipo n em contato, suas configurações iniciais não serão mantidas: elétrons se difundirão do lado n para o lado p e os buracos do lado n para o "bulk" do semicondutor. O mesmo ocorre com os buracos, que se difundem do lado p para o lado n e os elétrons do lado p para o seu interior.

Esse movimento de cargas cria um campo elétrico que tende a retardar o fluxo de elétrons e buracos através da junção até que se chegue ao equilíbrio. Portanto na região da junção, também conhecida como região de depleção ou região de carga espacial, haverá uma variação nas densidades de carga em ambos os semicondutores. Tal região tem uma espessura que varia de  $10^2$  a  $10^4$  Å.

Utilizando-se as eqs. (I.9), de Poisson e algumas condições de contorno, chega-se aos valores da densidade de carga, do campo elétrico E, do potencial eletrostático

co  $V$  e da largura da região de depleção nos semicondutores tipo p e tipo n,  $d_p$  e  $d_n$  respectivamente (ver apêndice A).

No caso de se ter um metal e um semicondutor em contato, tal como na junção p-n, haverá a redistribuição de cargas e também uma região de depleção na interface [15].

Suponhamos o caso de se fazer um contato entre um metal e um semicondutor tipo n, como mostra a fig.II.1a. Sabe-se que os níveis de energia de Fermi estão desequilibrados e portanto, há um fluxo de elétrons do semicondutor para o metal fazendo com que haja o equilíbrio: o nível de Fermi do semicondutor é abaixado e o do metal é levantado (fig.II.1b). Há a deformação na extremidade da banda na interface, devido a esta diferença de níveis, chamada de barreira Schottky [14].

O nível de Fermi pode ser relacionado com a função trabalho do material. Define-se como função trabalho de um metal e  $\phi_M$  (ou de um semicondutor  $\phi_{SC}$ ), como a energia necessária para levar um elétron (de carga  $e$ ) de seu nível de Fermi ao vácuo.

O semicondutor possui outras características além da função trabalho que são a afinidade eletrônica  $\chi$  e o potencial  $\phi$ . A afinidade eletrônica é definida como sendo a energia necessária para levar um elétron do fundo da banda de condução ao vácuo, o potencial  $\phi$  é a diferença entre a energia do nível de Fermi e o fundo da banda de condução. Pode-se relacionar a função trabalho do semicondutor com a afinidade eletrônica e o potencial pela expressão:

$$e \phi_{SC} = e(\chi + \phi) \quad (II.1)$$

Ao se colocar em contato o metal e o semiconductor a diferença entre suas funções trabalho serão:

$$e\phi_M - e\phi_{SC} = e\phi_M - e(\chi + \phi) \quad (\text{II.2})$$

O potencial da barreira  $\phi_{Bn}$  é dado por:

$$\phi_{Bn} = \phi_M - \chi \quad (\text{II.3})$$

Os valores do campo elétrico, do potencial eletrostático e da largura da barreira Schottky podem ser calculados a partir dos resultados de junção p-n (ver apêndice A):

$$|E(x)| = \frac{eN_D}{\epsilon} (d_n - x) = E_M - \frac{eN_D}{\epsilon} x \quad (\text{II.4})$$

$$V(x) = \frac{eN_D}{\epsilon} \left( d_n x - \frac{1}{2} x^2 \right) - \phi_{Bn} \quad (\text{II.5})$$

$$d_n = \left[ \frac{2\epsilon}{eN_D} \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

onde  $V$  é o potencial aplicado na barreira,  $E_M$  é o máximo valor do campo elétrico da junção, que ocorre em  $x=0$ :

$$E_M = \frac{eN_D d_n}{\epsilon} \quad (\text{II.7})$$

Observando-se o valor da região de depleção nota-se que ao se aumentar a concentração de impurezas doadoras, há uma diminuição da largura de depleção; o mesmo não acontece com o potencial aplicado em sentido contrário ao potencial interno

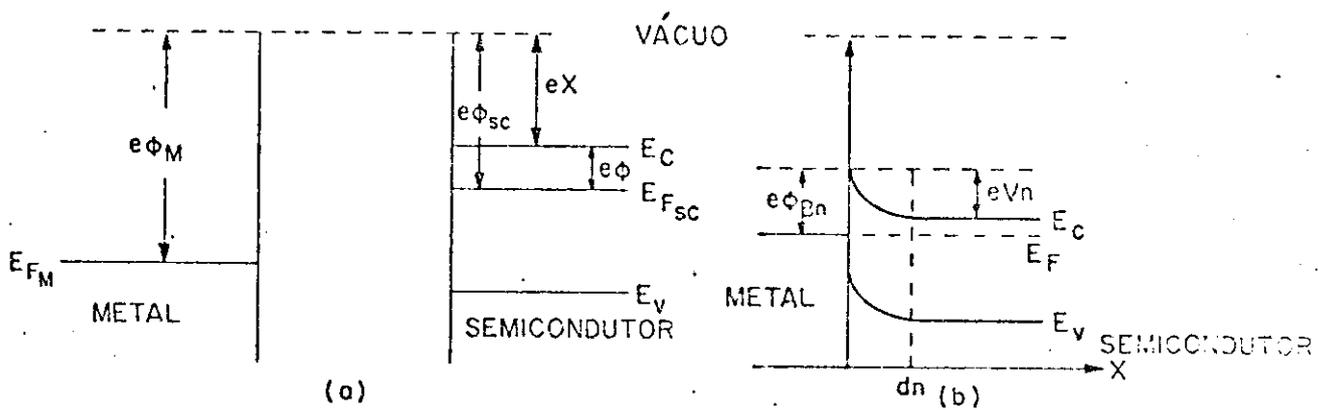


Fig. II.1

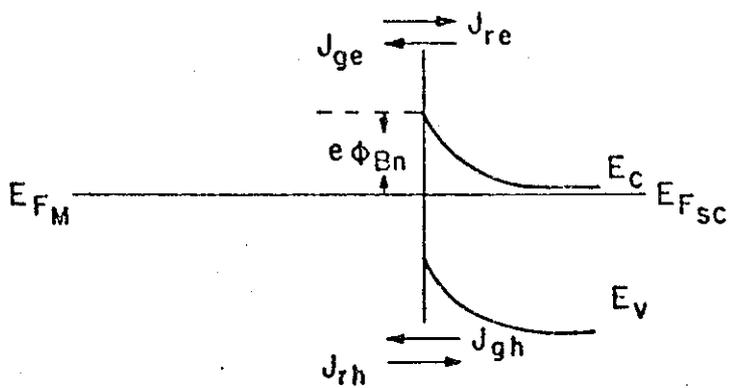


Fig. II.2

da junção: aumentando  $V$  aumentar-se-á a região  $d_n$ .

A região de depleção contém a carga espacial  $Q_{ce}$ , e em consequência, há uma capacitância  $C$  associada a ela. Estas podem ser determinadas conhecendo-se o valor de  $d_n$ :

$$Q_{ce} = eN_D d_n = \left[ 2e\epsilon N_D \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2} \frac{C}{\text{cm}^2} \quad (\text{II.8})$$

$$C = \frac{dQ_{ce}}{dV} = \left| \frac{e\epsilon N_D}{2 \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right)} \right|^{1/2} \frac{\text{farad}}{\text{cm}^2}$$

ou

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right)}{e\epsilon N_D} \quad (\text{II.9})$$

A eq. II.9 pode ser utilizada na determinação da altura da barreira em equilíbrio  $\left( V_n - \frac{k_B T}{e} \right)$ , que é dado pelo potencial aplicado para o qual o valor  $1/C^2$  é nulo.

Pode-se analisar o transporte de cargas na barreira em termos de geração e recombinação de elétrons e buracos [16].

Em equilíbrio térmico, sem potencial aplicado, uma fração dos elétrons situados na banda de condução do semicondutor, podem ter energia suficiente para superar a barreira de potencial. A corrente (\*) gerada devido a estes elétrons, denominada de  $J_{ge}$ , fluirá para o metal. Uma corrente de recombinação de elétrons, denominada de  $J_{re}$ , produzida por

(\*) Para facilidade de explicação se usa corrente ao invés de densidade de corrente.

uma pequena fração de elétrons do metal que podem superpor a barreira, irá do metal para o semicondutor. Em equilíbrio, estes fluxos se anulam. Do mesmo modo pode-se pensar nas correntes de buracos. Os buracos gerados na superfície do semicondutor possuindo energia suficiente para superpor a barreira, penetram no semicondutor e produzem uma densidade de corrente  $J_{gh}$ . Por sua vez, um fluxo de buracos vindos do interior do semicondutor se difundem na superfície e desaparecem pela extração de um elétron da superfície de Fermi do metal, produzindo uma densidade corrente de recombinação  $J_{rh}$ . Em equilíbrio estas duas correntes se anulam. A fig. II.2 mostra o diagrama das bandas com as correntes de geração e recombinação de elétrons e buracos em equilíbrio.

As densidades de corrente  $J_{re}$  e  $J_{gh}$  dependem apenas do número de elétrons provenientes do metal que podem superpor a barreira e do número de buracos termicamente gerados no interior do semicondutor, respectivamente. Portanto, dependem do material e da temperatura, tanto do metal como do semicondutor. Já as correntes  $J_{ge}$  e  $J_{rh}$ , dependem do número de portadores no semicondutor que possuem energia suficiente para superpor a barreira. Em consequência, ao se aplicar um potencial externo haverá o aumento ou a diminuição da barreira, portanto  $J_{ge}$  e  $J_{rh}$  variarão.

Ao se aplicar uma polarização direta, o nível de Fermi do metal será abaixado e do semicondutor tipo n levantado. Neste caso, a altura da barreira estará totalmente desentortada, chamado de potencial de circuito aberto. As correntes  $J_{ge}$  e  $J_{rh}$  para  $V > 0$  serão aumentadas. A fig. II.3

apresenta o diagrama dos níveis de energia para a polarização direta.

Na polarização reversa, o aumento da barreira provocará uma diminuição das correntes  $J_{ge}$  e  $J_{rh}$ , como mostra a fig. II.4.

Pode-se escrever as correntes de geração e recombinação de elétrons e buracos como:

$$J_{ge} \propto e^{-e(\phi_{Bn} - V)/k_B T} \quad (II.10)$$

$$J_{rh} \propto e^{-e(\phi_{Bn} - V)/k_B T} \quad (II.11)$$

Quando não há tensão aplicada:  $J_{re} = J_{ge}$  e  $J_{gh} = J_{rh}$  (\*) e portanto as eqs. (II.10) e (II.11) serão:

$$J_{ge} = J_{re} e^{eV/k_B T} \quad (II.12)$$

$$J_{rh} = J_{gh} e^{eV/k_B T} \quad (II.13)$$

A densidade total de elétrons e buracos é respectivamente:

$$J_e = J_{ge} - J_{re} = J_{re} (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (II.14)$$

$$J_h = J_{rh} - J_{gh} = J_{gh} (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (II.15)$$

(\*) para maiores esclarecimentos sobre as correntes de geração e recombinação, ver por ex. cap. 29 da ref. [12] e o cap. 4 da ref. [14].

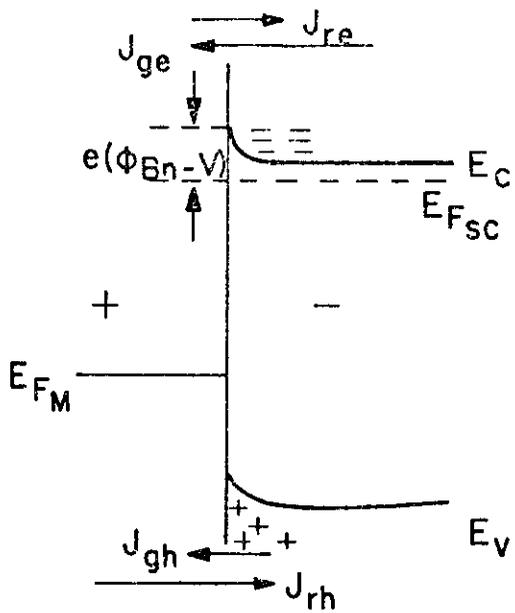


Fig. II.3

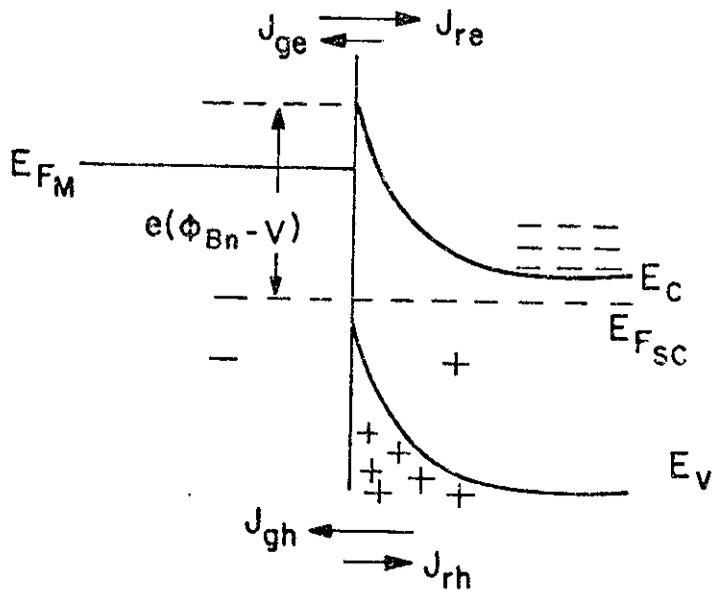


Fig. II.4

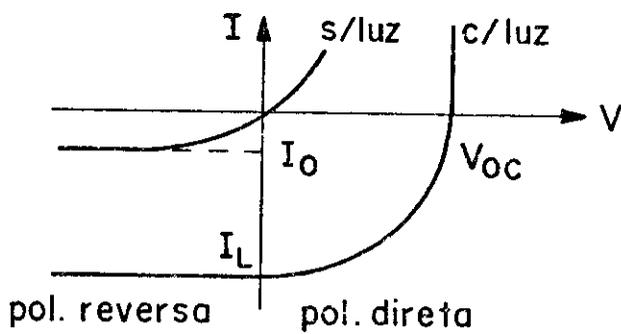


Fig. II.5

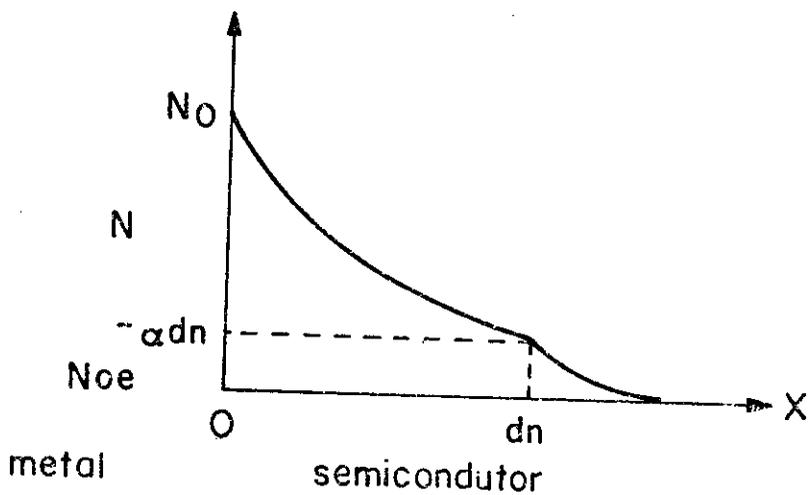


Fig. II.6

e a densidade total:

$$J_e + J_h = (J_{re} + J_{gh}) (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (\text{II.16})$$

A corrente total, expressa por unidade de área da junção é:

$$I = I_0 (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (\text{II.17})$$

onde  $I_0 = I_{re} + I_{gh}$  é a corrente da saturação.

Ao se incidir luz em um semiconductor, de energia igual ou superior a energia do gap, haverá a criação de pares eletrôn-buraco na interface, provocando um aumento da corrente total  $I$  (eq. II.17):

$$I = I_0 (e^{eV/k_B T} - 1) + I_L \quad (\text{II.18})$$

A curva característica de corrente x tensão aplicada com e sem iluminação é dada pela fig. II.5.

As duas maiores contribuições à fotocorrente devido a absorção da luz são: na região de depleção do semiconductor e na região além da junção.

Assim, ao se incidir luz na interface semiconductor-metal, o número de fons absorvidos,  $dN$ , é proporcional ao número de fons incidentes  $N$  e a espessura  $dx$ :

$$dN = -\alpha N dx \quad \text{ou} \quad N(x) = N_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II.19})$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica do semiconductor

que depende do comprimento de onda da luz incidente (\*) e  $N_0$  é o número de ftons que incide no semiconductor por unidade de área por unidade de tempo [13]. Portanto, o número de ftons absorvidos na região de depleção será:

$$N = N_0 (1 - e^{-\alpha d_n}) \quad (\text{II.20})$$

A fig. II.6 apresenta um gráfico da absorção de ftons na interface metal-semiconductor.

Supondo que cada fton gere um par eletron-buraco, a densidade de corrente produzida pelo campo elétrico existente na região da junção será:

$$J_c = - e N_0 (1 - e^{-\alpha d_n}) \quad (\text{II.21})$$

Haverá produção de fotocorrente na região além da junção quando a luz for absorvida a uma distância menor que  $L_p$ , comprimento de difusão dos portadores minoritários do semiconductor tipo n. Deste modo, os portadores minoritários poderão se difundir, sem se recombinar, até a junção onde serão coletados.

Para se calcular a densidade de corrente de difusão, deve-se levar em conta a formação de pares eletrons-buraco pela luz e que esta modifica o número de eletrons e buracos em equilíbrio térmico. Além disso, na região além da

(\*)  $\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}$  onde A é constante e n depende se a transição entre bandas é direta (n=1) ou indireta (n=4) [17]

junção, o campo elétrico é nulo. Portanto, a densidade de corrente de difusão é dada por:

$$\vec{J}_d = - D_p \vec{\nabla} p \quad (\text{II.22})$$

onde  $D_p$  é a constante de difusão dos portadores minoritários no semiconductor tipo n. A corrente de difusão é devido aos portadores minoritários (buracos), porque a variação do número de eletrons com a absorção da luz é pequena.

Utilizando a equação da continuidade para os buracos (veja apêndice B), a densidade de corrente de difusão vale:

$$J_d = J_o (e^{eV/k_B T} - 1) - J_{Ld} \quad (\text{II.23})$$

onde

$$J_o = \frac{e D_p p_o}{L_p} \quad e \quad J_{Ld} = \frac{e N_o \alpha L_p}{1 + \alpha L_p} e^{-\alpha d_n}$$

e  $p_o$  é a concentração de buracos em equilíbrio térmico.

A corrente total expressa por unidade de área, será portanto a soma de  $J_c$  (eq. II.21) e  $J_d$  (eq. II.23):

$$I = I_o (e^{eV/k_B T} - 1) - e N_o \left( 1 - \frac{e^{-\alpha d_n}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (\text{II.24})$$

comparando a eq. (II.24) com a eq. (II.18), observa-se que a corrente fotogerada é:

$$I_L = eN_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha d_n}}{1 + \alpha L_p}\right) \quad (\text{II.25})$$

Nota-se que a fotocorrente depende linearmente do número de ftons, isto é, da potência luminosa; ao se aumentar  $L_p$ ,  $d_n$  ou  $\alpha$ , a fotocorrente tende a um valor constante máximo  $eN_0$ .

A fotocorrente  $I_L$  corresponde a corrente de curto-circuito de uma junção metal-semicondutor tipo n de área unitária.

### Resposta Espectral

A resposta espectral de uma célula solar pode ser definida como a variação da corrente de curto-circuito em função do comprimento de onda da luz incidente [14].

Se a energia do fton é maior que o gap de energia de um semicondutor, então os eletrons serão excitados do topo da banda de valência a um nível qualquer superior ao fundo da banda de condução. Estes, ao descerem ao fundo da banda de condução emitem energia, sob forma térmica. Caso o fton tenha energia inferior ao gap, os eletrons não poderão chegar ao fundo da banda de condução, porém o campo elétrico existente na junção que pode gerar transição por tunelamento com ftons de energia menor que  $E_g$  (efeito Franz-Keldysh).

Deste modo, a resposta espectral da célula está relacionada com o semicondutor utilizado: quanto menor o gap de energia do semicondutor, maior será o limite inferior do comprimento de onda da luz incidente necessário para se obter fotocorrente.

## CAPÍTULO III

## INTERFACE ELETRÓLITO - SEMICONDUTOR

Vamos fazer uma análise do comportamento de uma interface eletrólito-semicondutor, apenas sob o ponto de vista fenomenológico, visando entender os elementos básicos constituintes da interface.

Ao se colocar um eletrodo em uma solução eletrolítica, ambos irão modificar as suas propriedades na interface: do lado do eletrólito haverá uma redistribuição das cargas presentes, fazendo com que as suas propriedades na região da interface, conhecida como interfase, seja diferente do seu "bulk". A fig. III.1 apresenta um esquema de interface descrita.

Se se tomar duas lâminas paralelas a face do eletrodo, uma localizada no "bulk" do eletrólito e outra na interfase, notar-se-á que a carga total da lâmina no "bulk" será nula, enquanto que na interfase haverá um arranjo preferencial dos dipolos de água e das cargas do eletrólito, devido a presença do eletrodo; a carga total da lâmina na interfase não será mais nula. Por sua vez o eletrodo reage a não-neutralidade das cargas do eletrólito, e responde ao estímulo do campo produzido na interfase. Esta resposta dependerá se o eletrodo for um semicondutor, um condutor ou um isolante [19].

Embora as células fotoeletrolíticas seja formadas de uma interface semicondutor-eletrólito, serão considerados aqui dois tipos de interface: metal-eletrólito e semicondutor-eletrólito. A primeira servirá para entender alguns fenômenos que ocorrem.

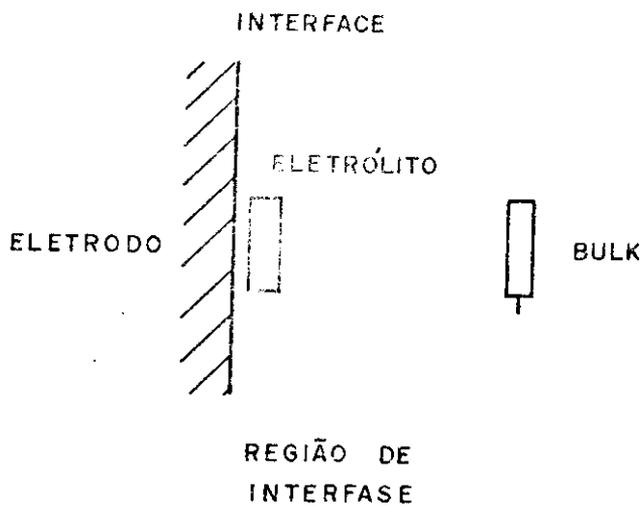


Fig. III.1

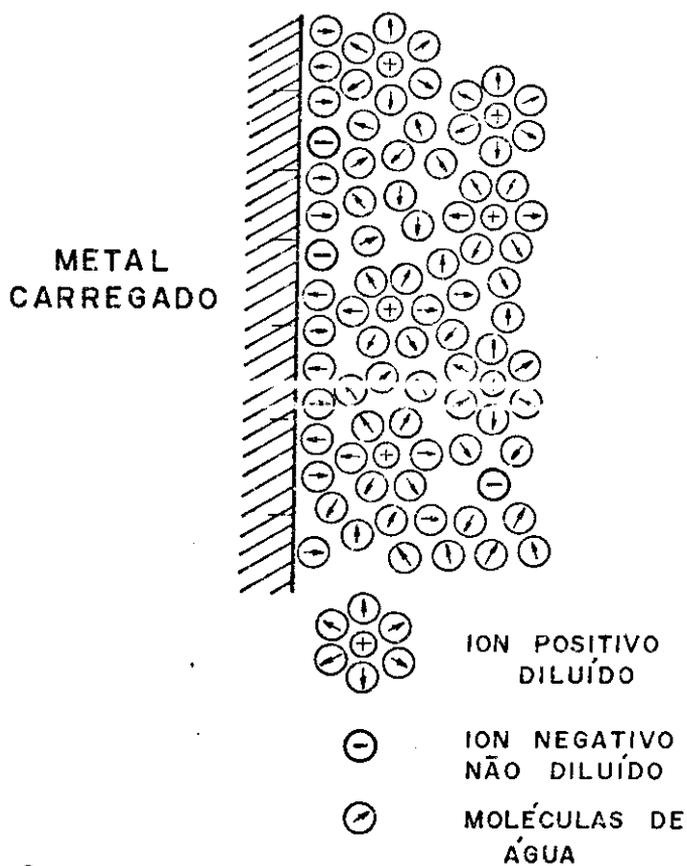


Fig. III.2

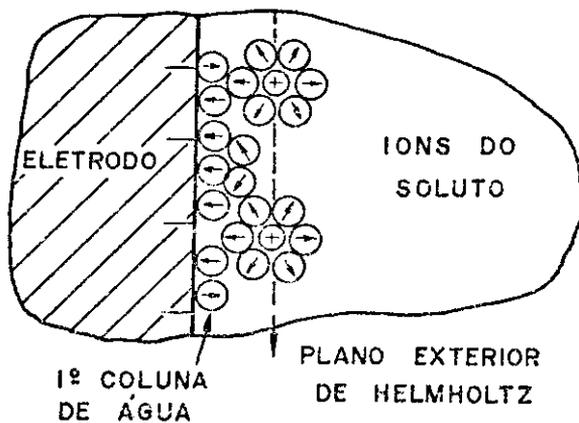


Fig. III.3

## a) Interface metal-eletrólito [19]

O metal é composto de uma rede de íons positivos e eletrons livres. Ambos sentem o campo devido ao excesso de carga do lado do eletrólito, induzindo uma carga no metal que é de igual valor, porém de sinal contrário ao da interface do eletrólito. Deste modo, há uma diferença de potencial na interface, e também um campo elétrico. A fig. III.2 apresenta um esquema da estrutura de uma interface eletrificada, os íons positivos, representados pelos círculos menores, tendem a estar diluídos enquanto que os negativos, representados pelos círculos maiores, estão normalmente dispersos pela solução.

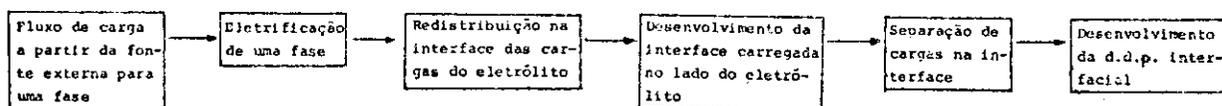
Visto do metal, a 1a. fila do eletrólito é na sua maioria ocupada pelos dipolos de água que se orientam preferencialmente conforme a carga induzida na superfície do metal. Se há um excesso de carga negativa no eletrodo, há um excesso de dipolos de água com as suas extremidades apontando para o metal. A 2a. fila é normalmente constituída de íons do soluto. Os centros dos íons do soluto formam um plano, conhecido como plano exterior de Helmholtz (OHP). A fig. III.3 mostra um esquema das las. colunas existentes na interface.

Em um caso simples, a densidade de carga em excesso no plano exterior de Helmholtz é igual em valor e de sinal contrário ao do metal. Estas duas camadas de cargas são denominadas de dupla camada, e as propriedades elétricas desta região podem ser representadas por um capacitor. A fig. III.4 mostra um esquema da descrição dada acima.

A 1ª. fila de dipolos de água, muitas vezes é ocupada por íons que são deslocados do OHP adsorvidos na superfície formando um plano, conhecido como plano interno de Helmholtz (IHP). A fig. III.5 mostra um esquema do processo de adsorção por contato.

A dupla camada formada na ligação entre as duas fases que contém cargas possui 2 aspectos fundamentais: o elétrico e o estrutural. O aspecto elétrico diz respeito ao valor da densidade de carga em excesso em cada fase, que em consequência, está relacionado com a variação de potencial com a distância a partir da interface. O aspecto estrutural representa a configuração das partículas nas 2 fases. Ambos os aspectos da dupla camada estão intimamente relacionados. A carga ou a diferença de potencial é característico de uma estrutura particular e vice-versa.

A formação de uma interface pode ser resumida do seguinte modo:



Na prática, esses processos ocorrem simultaneamente.

## b) Interface semicondutor-eletrólito [20]

Em uma interface eletrodo-eletrólito, o tipo de condutância muda de eletrônica para iônica. Se não há reação eletroquímica que ocorra na interface, esta então atua

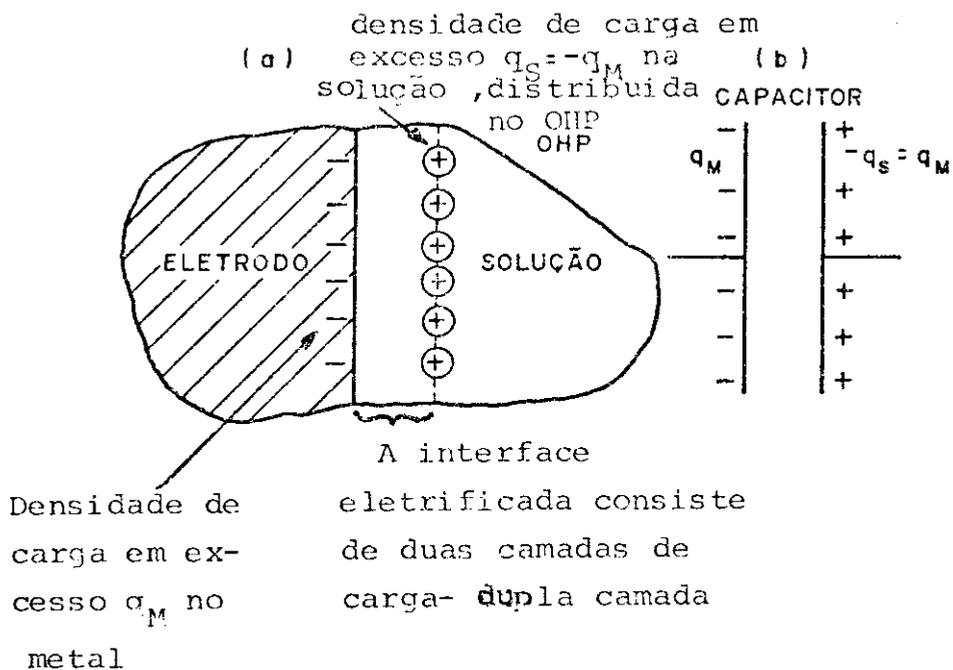


Fig. III.4

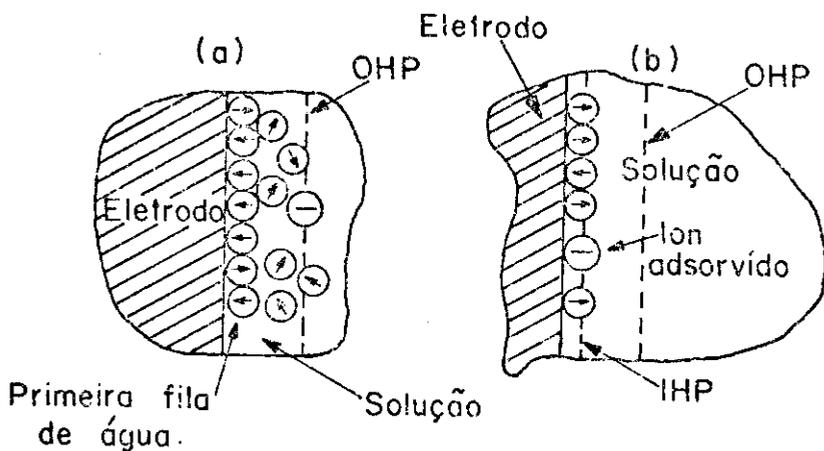
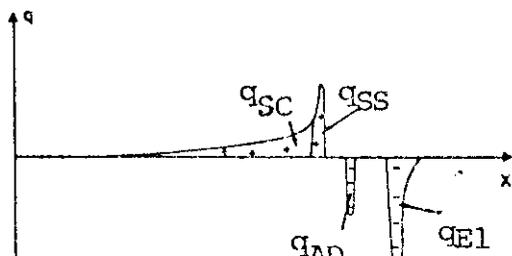
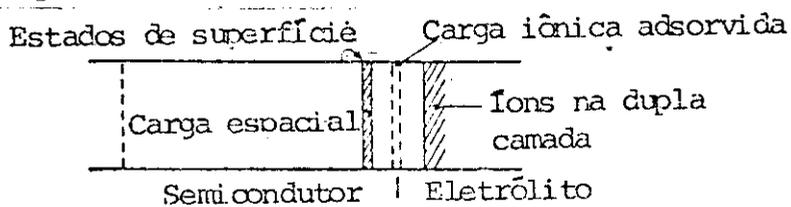


Fig. III.5



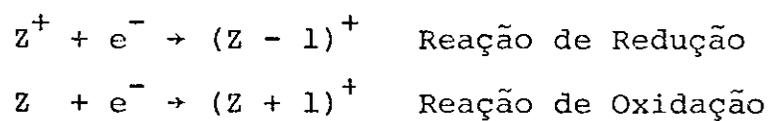
com uma barreira para o fluxo da corrente elétrica, acumulando cargas elétricas em ambos os lados da interface. Este acúmulo do lado do eletrólito está localizada na dupla camada já descrita na interface metal-eletrólito e no lado do semicondutor, está na região de carga espacial no interior do mesmo. O acúmulo de cargas em ambos os lados da interface cria um campo elétrico entre o semicondutor e o plano externo de Helmholtz, fazendo com que as bandas de energia do semicondutor próximas à superfície sejam entortadas. A fig. III.6 apresenta um esquema do comportamento real das cargas numa interface semicondutor-eletrólito. Em um caso ideal, não existem estados de superfície no semicondutor, nem cargas iônicas adsorvidas no lado do eletrólito. Esse modelo representa os diferentes tipos de cargas que contribuem à dupla camada:

- a) carga espacial devido as cargas constituintes do semicondutor,  $q_{SC}$
- b) cargas capturadas ("trapped") nos estados de superfície,  $q_{SS}$
- c) Cargas dos íons adsorvidos ou grupos ionizados na superfície do cristal,  $q_{AD}$
- d) carga iônica, de sinal contrário a  $q_{SC}$ , no eletrólito,  $q_{El}$ .

A transferência de carga consiste essencialmente na troca de eletrons entre o eletrodo e os íons da solução.

Supondo-se que um íon esteja no OHP e aceite ou doe eletrons ao eletrodo, sua valência necessariamente mudará. Se tal íon aceita eletrons a reação que ocorrerá será de redução e a sua valência diminuirá. Em caso contrário,

isto é, o íon doa eletrons, a reação é de oxidação e a sua valência aumentará. Pode-se representar tais reações da seguinte forma:



## CAPÍTULO IV

## PARTE EXPERIMENTAL

O processo global que nos permitiu a realização experiências com junções de  $\text{SrTiO}_3$  - eletrólito, incluiu o desenvolvimento dos seguintes ítems:

- a) Caracterização, corte, limpeza e polimento dos cristais
- b) Preparação dos semicondutores tipo - n
- c) Preparação dos cristais para a célula
- d) Montagem da célula
- e) Montagem óptica
- f) Montagem eletrônica

- a) Caracterização, corte, limpeza e polimento dos cristais

O  $\text{SrTiO}_3$  é um material do grupo da perovskita. Sua célula unitária é constituída de um octaedro de átomos de Oxigênio centrados nas faces de um cubo, em cujos vértices encontram-se os átomos de Estrôncio, e mais um átomo de Titânio no centro do mesmo (fig. IV.1).

O cristal de  $\text{SrTiO}_3$  foi fabricado pela NLC Industries cuja análise espectrográfica típica é [21]:

$\text{SiO}_2$	-----	0.02%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-----	<0.002
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-----	0.002
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	-----	<0.01
$\text{SnO}_2$	-----	0.002
Mg	-----	<0.001
Cu	-----	<0.0001
Pb	-----	<0.0005

Mn -----	<0.00005
Ni -----	<0.0006
V -----	0.0005
Cr -----	0.0001

O cristal veio em forma de um cone truncado, e foi cortado em discos, perpendicularmente ao eixo do cone. Verificou-se pelo método de Laue que a orientação desta face era (110).

Após a identificação, foram cortados discos paralelos e esta face, de espessura aproximada de 1 mm. Portanto a face do  $\text{SrTiO}_3$ , a ser considerada neste trabalho é a (110).

Após o corte, as amostras foram submetidas a um desbaste inicial, auxiliadas por uma máquina especial para polimento, utilizando-se as lixas na seguinte ordem: 320, 400 e 600 grifit da Buehler LTD. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante, de tamanho de grão 6  $\mu\text{m}$ , diluída em um fluido denominado Metadi Fluid.

Decidimos não prosseguir com o processo de polimento, pelo fato de não se desejar amostras que refletiriam uma fração considerável da radiação incidente.

Após o polimento, os cristais foram submetidos a uma limpeza, para se retirar impurezas orgânicas. Esta constituiu-se de sucessivos banhos em ultra-som por um período fixo de 30 segundos, com os seguintes compostos: tricloroetileno, acetona, metanol e álcool isopropílico. Em seguida, as amostras foram imersas em uma solução 10% de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, e lavadas com água deionizada, garantindo-se que tais cristais estejam praticamente livres de impureza externa ao cristal.

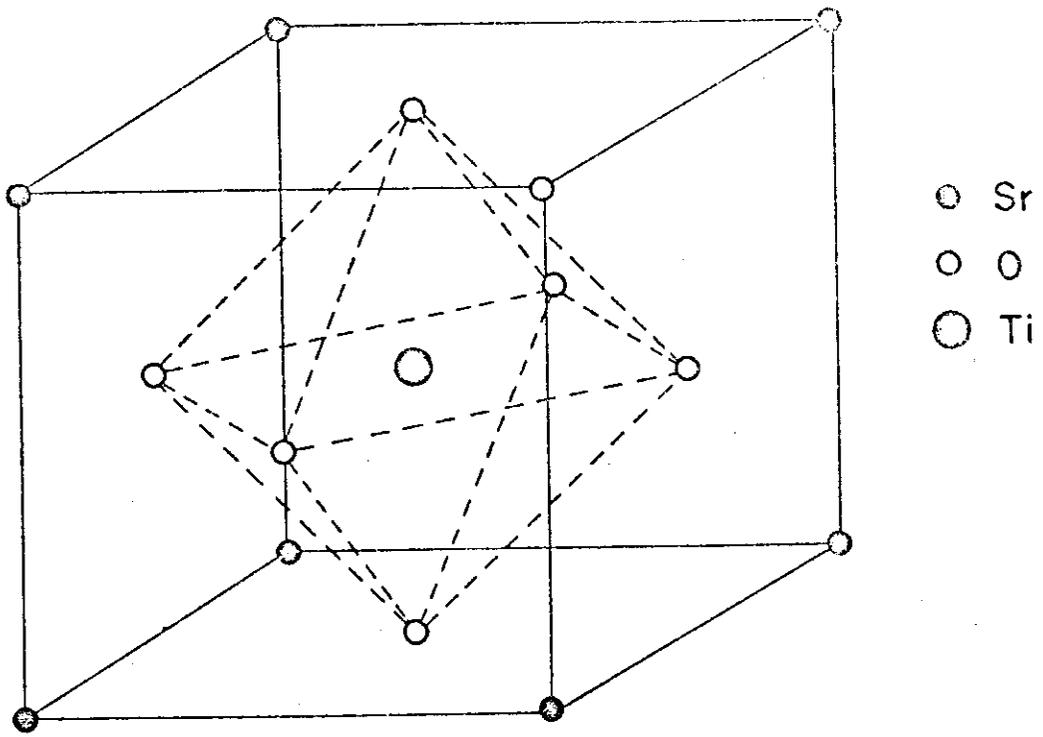


Fig. IV.1

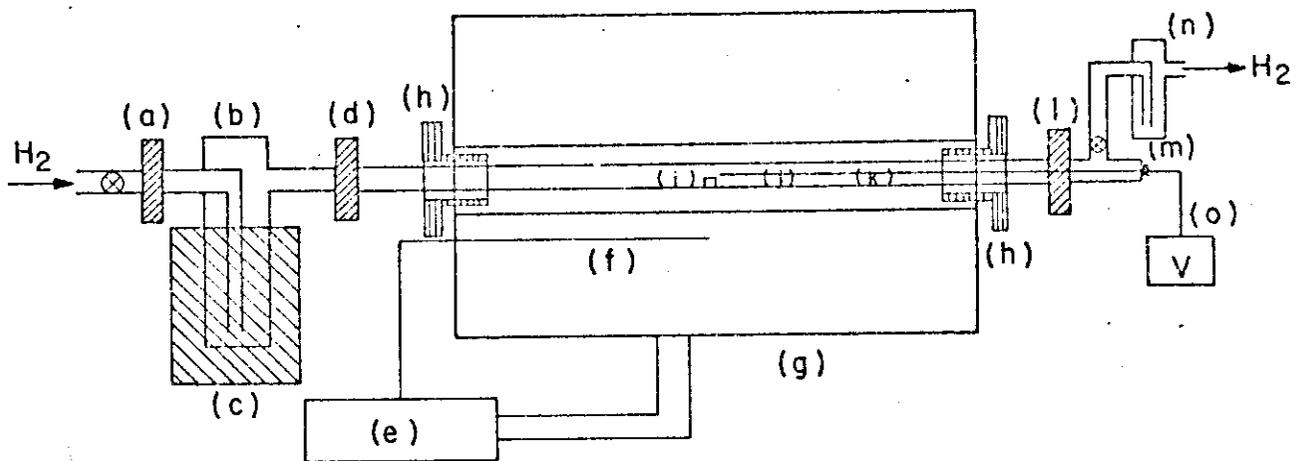


Fig. IV.2

## b) Preparação dos semicondutores tipo n

Estando os cristais limpos, foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera controlada, para torná-los semicondutores tipo n, já que o monocristal possui uma constante dielétrica estática de 332 a 25°C [22]. Este processo, conhecido como dopagem, introduz defeitos pontuais na rede cristalina, os quais atuam como centros doadores ou aceitadores de elétrons. Para o nosso caso, a dopagem introduziu centros doadores de elétrons, e as resistividades elétrica das amostras são valores da ordem de 10  $\Omega$ cm.

A dopagem utilizada consistiu em manter as amostras em temperaturas elevadas sob um fluxo de hidrogênio a pressão atmosférica. A montagem utilizada para a redução dos cristais de  $\text{SrTiO}_3$  é dada pela fig. IV.2.

No forno tubular (g), de 30 cm de comprimento, da Varian foi colocado um tubo de quartzo (k) de 70 cm. No interior deste, foi colocada uma barqueta de quartzo que contém a amostra a ser dopada (i), e um termopar de Pt 10% x Pt (j) localizada próximo da mesma, a fim de medir a temperatura local do tratamento térmico. Nos extremos do tubo de quartzo foram colocadas 2 conexões: uma na entrada (d), que une um "trap" de gás (b) ao tubo de quartzo e outra na extremidade oposta (l), que conecta o tubo de quartzo ao controle de saída de gás (m).

O borbulhador na saída do gás (n) nos fornece uma medida aproximada do fluxo no interior do tubo. Ao se abrir a válvula de segurança do tubo de gás, com as outras válvulas do sistema abertas, haverá um borbulhamento contínuo na

saída. À medida que se fecham as válvulas, o borbulhamento também diminui. Com a válvula de segurança do tubo de gás indicando 1 bar fecha-se gradativamente as válvulas de entrada e de saída de gás do tubo de quartzo, até que se consiga um fluxo adequado, que é medido pelo número de bolhas por segundo no borbulhador. Deste modo, todo o sistema que é atravessado pelo gás terá pressão próxima a atmosférica, evitando portanto, uma explosão do tubo de quartzo causado por excesso de pressão interna.

Entre a válvula de controle de entrada de gás (a) e o tubo de quartzo, existe um "trap" (b) e (c). Este, tem como finalidade, reter grande parte das impurezas contidas no gás, principalmente a água. Para isto, faz-se mesmo passar por um tubo (b) que está colocado em um recipiente térmico (c) o qual contém  $N_2$  líquido. Portanto, gases com um ponto de liquefação superior ou igual a  $78^{\circ}K$  ficam retidos no tubo. Nestas condições, diz-se que o gás que atravessa o tubo de quartzo está seco.

O gás  $H_2$  utilizado foi de 99,995% de pureza nominal, caracterizado como ultrapuro, pela firma comercial "Oxigênio do Brasil".

A estabilidade de temperatura no forno é obtida através de um sistema de realimentação cujo sinal é dado pela tensão do termopar de Cromel-Alumel (f) inserido em uma cavidade especial do forno. A diferença de potencial deste par é aplicada no controlador (e), que mantém o fornecimento de potência adequado a temperatura pré-estabelecida.

A leitura de temperatura, foi feita com o par

Pt 10% Rh x Pt, calibrado pelo IPT de São Paulo com um erro de  $1^{\circ}\text{C}$  na calibração.

Finalmente, obtivemos 5 amostras dopadas de  $\text{SrTiO}_3$  nas seguintes condições: a amostra A submetida a uma temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  (medida no cristal) por 4 horas em atmosfera de  $\text{H}_2$ , amostras B e C em  $1000^{\circ}\text{C}$  por 4 horas, a amostra D a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4 horas e a amostra E a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 6 horas.

Todas as amostras inicialmente transparentes, apresentaram alteração na cor com a dopagem, mudando para azul-escuro; as mais dopadas tendo a cor mais acentuada que as menos dopadas.

### c) Preparação dos cristais para a célula

Para se fazer qualquer tipo de medida com a célula, é necessário um encapsulamento e contato ôhmico das amostras.

O contato ôhmico foi feito espalhando-se uma liga de In 90% - Ga em uma das faces do cristal. Em seguida, foi aplicada Prata condutora por cima desta, ligando-se um fio de Cobre, como mostra a fig. IV.3.

A ohmicidade do contato foi verificada através de um traçador de gráfico, obtendo-se uma reta.

O cristal nestas condições é encapsulado com asfalto ou resina de poliéster não-saturada. Este é o passo experimental talvez de maior dificuldade a ser encarado, quando desejamos ter uma junção sólido-líquido. Isto porque o líquido, que no nosso caso é o eletrólito, não pode entrar em contato com a parte posterior metálica do semicondu

tor, o que alteraria completamente as características da junção. O isolamento do contato ôhmico com um material que não sofresse decomposição pelo eletrólito, foi obtido com asfalto ou resina de poliéster não-saturada.

Foram feitos moldes para o encapsulamento, permitindo uma padronização no tamanho e espessura das amostras prontas para serem colocadas em contato com o eletrólito. A fig. IV.4, mostra a forma final do cristal encapsulado.

O isolamento do cristal com o contato metálico foi testado através da curva característica da célula  $I \times V$  no escuro. No ponto  $V=0$  a corrente deve ser nula ou da ordem de décimos de  $\mu A$ ; caso contrário haverá uma corrente residual de alguns  $\mu A$ , indicando que a parte superior e posterior da cápsula estão conectados. A fig. IV.5 apresenta a curva  $I \times V$  quando não há penetração de eletrólito na cápsula.

#### d) Montagem da célula

Uma célula fotoeletroquímica é composta basicamente de um semicondutor, um contra-elétrodo, um elétrodo de referência e um eletrólito. Todos esses elementos estão contidos em um recipiente.

A fig. IV.6 apresenta a montagem da cápsula, que contém o cristal na célula.

O recipiente que contém o eletrólito é de Teflon por ser um material que dificilmente sofre ataque químico, sendo também um excelente isolante elétrico. O O'ring é encaixado entre o Teflon e a cápsula para impedir a passagem

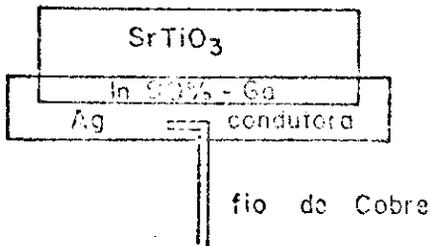


Fig. IV.3

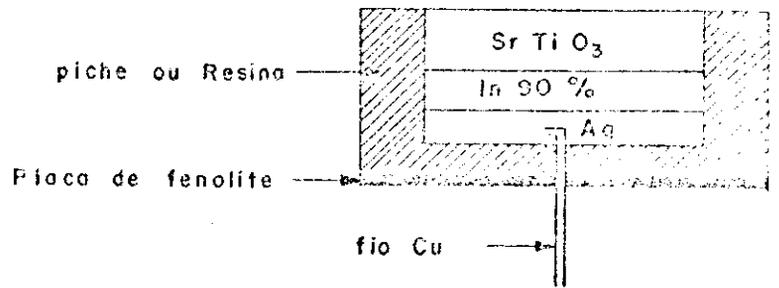


Fig. IV.4

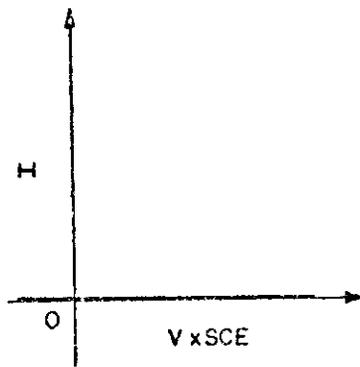


Fig. IV.5

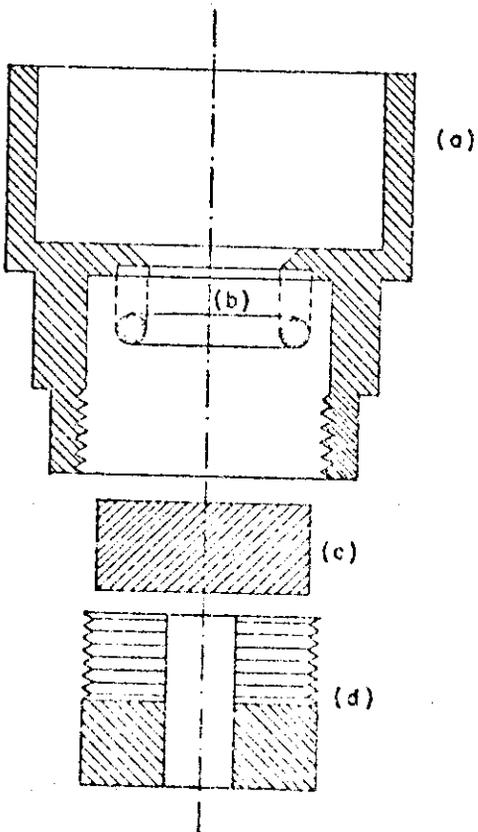


Fig. IV.6

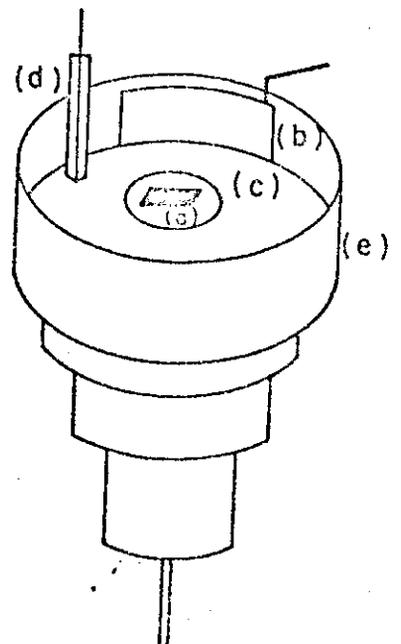


Fig. IV.7

de eletrólito para a parte inferior da cápsula, evitando portanto, um contato entre o eletrólito e o fio de Cobre. A rosca mantém a cápsula pressionada.

A fig. IV.7 mostra a célula na forma final de utilização.

O cátodo é constituído de Platina-platinizada por ser um material de alta condutividade e estável, quando imerso em solução eletrolíticas fortes. O eletrólito utilizado foi KOH a concentração de 1 M. O eletrodo de referência é utilizado para se obter um ponto fixo na medida da diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito. Neste caso foi empregado o eletrodo de calomelano (SCE).

#### e) Montagem Óptica

A montagem óptica para as medidas de fotocorrente e de tensão versus corrente está esquematizada na fig. IV.8.

A fonte luminosa é uma lâmpada de Xenônio de 2500 W da Hanóvia modelo 975C-39, que necessita de uma fonte de potência. Esta, fornece uma tensão contínua de 50 V e uma corrente contínua regulável, cujo máximo é 50 A. A lâmpada é acionada por uma tensão de ignição de 25000 Volts e a potência utilizada foi 1300 Watts.

A lâmpada está contida em um "housing" que possui um espelho esférico, um sistema de lentes na saída da luz para se ter um feixe convergente, uma entrada de ar com filtro e uma saída de ar como mostra a fig. IV.9.

Parte da luz gerada no bulbo, vai diretamente para o sistema de lentes, parte vai para o espelho sendo re-

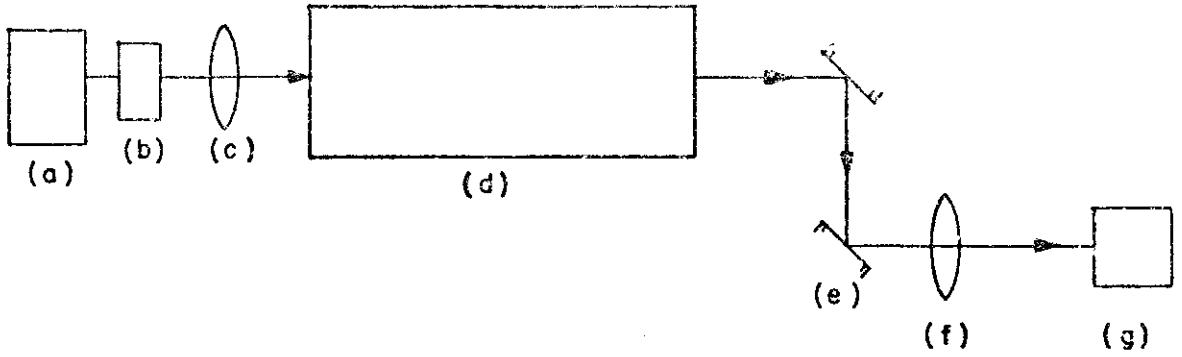


Fig. IV.8

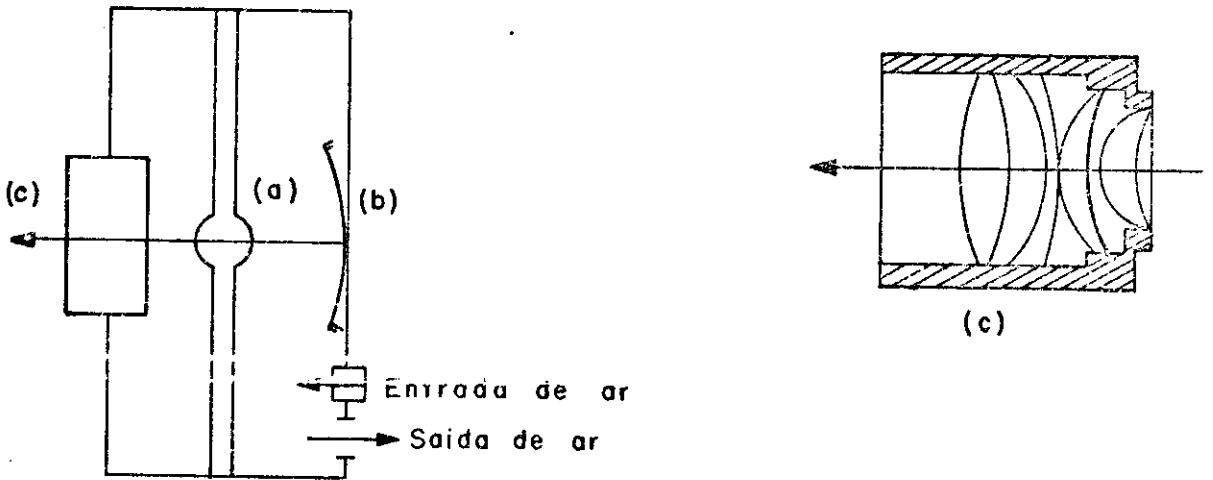


Fig. IV.9

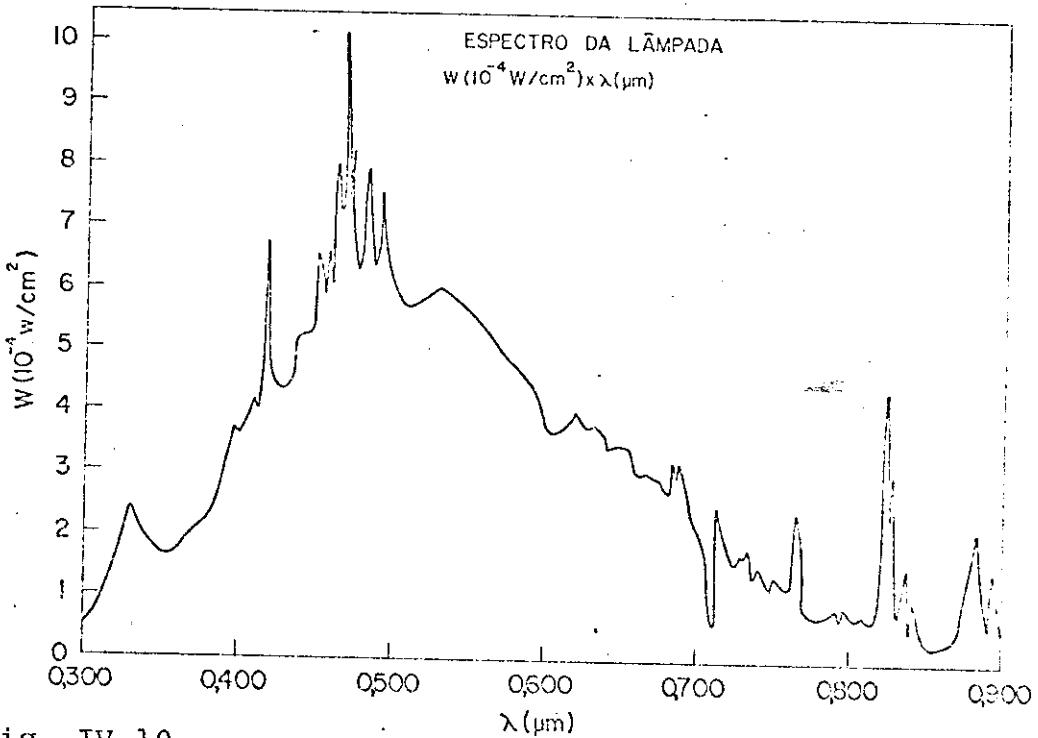


Fig. IV.10

fletida, convergindo novamente para o bulbo e daí para o sistema de lentes. Uma parte da luz é absorvida no "housing".

Foi montado um sistema de ventilação para o "housing", com a finalidade de retirar o Ozônio formado no seu interior. Tal sistema consta de um exaustor canalizado, que retira o ar do "housing" levando-o para a atmosfera. Ao mesmo tempo, o ar que é retirado do ambiente passa por um filtro, evitando o depósito de impurezas no interior do "housing".

Após a saída de luz branca do "housing", esta passa por um filtro de água, para que haja absorção do infravermelho, atravessa um sistema de lentes, formando um ponto-objeto na fenda de entrada do monocromador. Na saída do monocromador existem 2 espelhos planos, que modificam o caminho óptico da luz, incidindo em seguida em uma lente planoconvexa, que focaliza o feixe no cristal da célula ou no medidor de potência.

O espectro da lâmpada de Xenônio é dado pela fig. IV.10. Note-se que entre  $2800 \text{ \AA}$  a  $4000 \text{ \AA}$  (4.42 a 3.1 eV) a lâmpada possui um espectro contínuo, permitindo condições de trabalho mais confortáveis do que a lâmpada de Mercúrio que apresenta na mesma região, picos de potência. Nestas medidas foram utilizados um medidor de potência (modelo IL 700) e uma cabeça (modelo PT 171 A) ambos da International Light Inc. e como monocromador usou-se o modelo 14300 da Spec Inc.

#### f) Montagem Eletrônica

As montagens para as medidas de fotocorrente e de corrente x tensão são dadas pelas figs. IV.11 e IV.12.

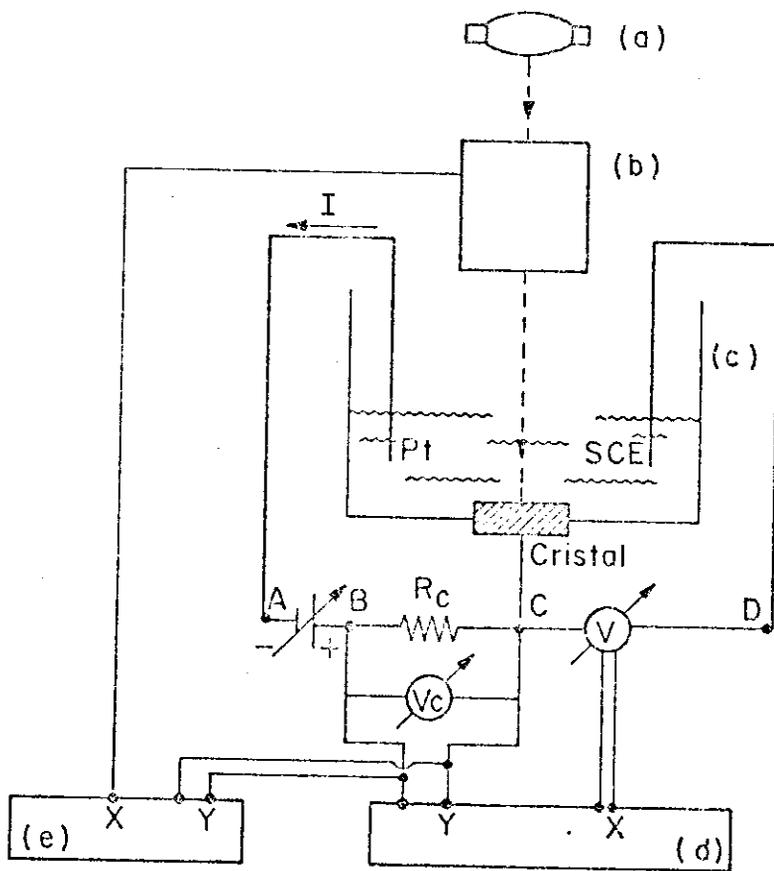


Fig. IV.11

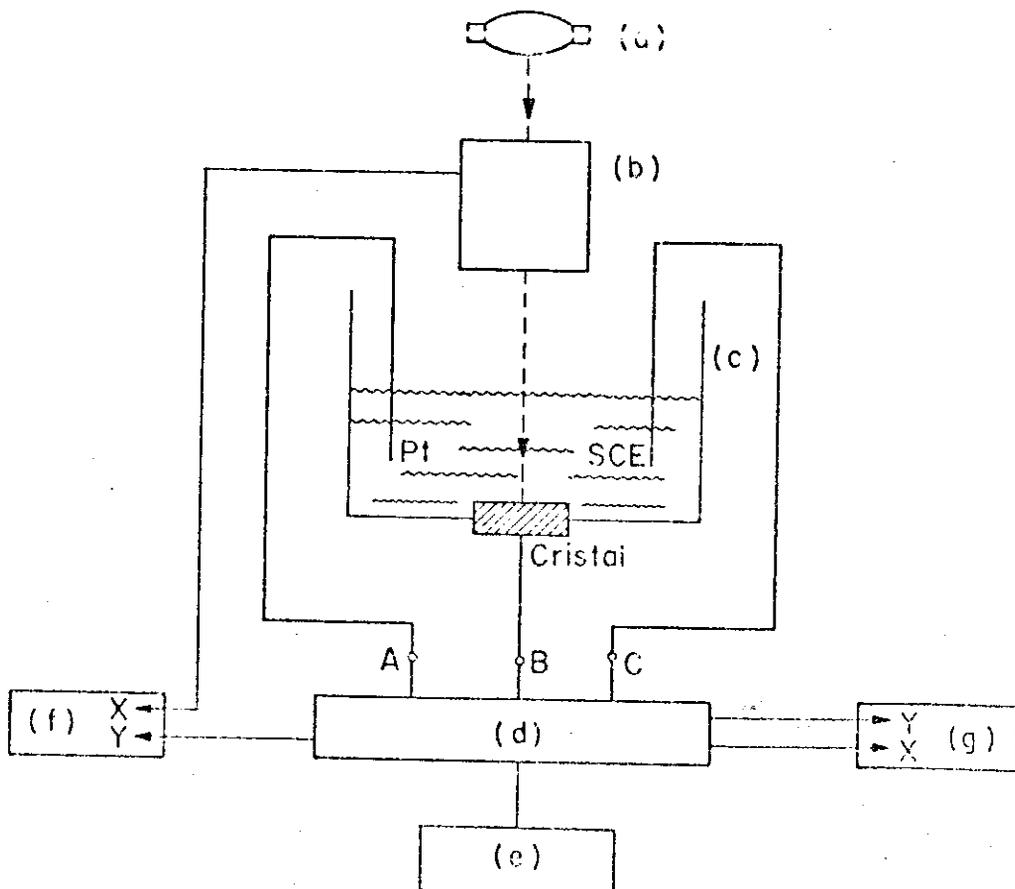


Fig. IV.12

A fig. IV.11 é composta de uma fonte de luz (a) , um monocromador (b), da célula (c), uma fonte de tensão, uma resistência de carga, dois milivoltímetros, um registrador x-y (d), e um registrador de base de tempo (e).

A medida da corrente que passa entre o cristal e a Platina, foi feita pela medida da queda de tensão  $V_c$  numa resistência de carga  $R_c$  e  $100 \Omega$ .

A variação da fotocorrente com o comprimento de onda é fornecida no registrador de base de tempo. O monocromador possui um selecionador de velocidades de varredura do comprimento de onda da radiação incidente. Pode-se portanto escolher, dentro de certos limites, a velocidade de varredura do espectro. O eixo y está conectado nos pontos B e C , registrando a corrente que atravessa a resistência de carga  $R_c$ .

As curvas características de  $I_{xv}$ , são fornecidas pelo registrador x-y. O eixo y indica a corrente que atravessa a célula, e no eixo x a tensão existente entre o eletrodo de referência e o semiconductor. Para se levantar tal curva, introduziu-se uma fonte de tensão entre o semiconductor e o eletrodo de trabalho que varia linearmente com o tempo na razão de  $1mV/s$ .

A fig. IV.12 apresenta uma montagem um pouco diferente da anterior, com a introdução de um potenciostato (d) no circuito.

#### Potenciostato

O potenciostato substitui a fonte de alimentação da montagem utilizada anteriormente, com vantagem. A tensão

fornecida pela fonte (fig. IV.11), não é necessariamente a mesma existente entre o cristal e o calomelano, por haver entre ambos, um eletrólito e uma interface semiconductor-eletrólito. Esta diferença é compensada eletronicamente pelo potenciostato, que impõe a mesma tensão fornecida pelo gerador entre os pontos A e B. Pôde-se constatar entretanto, que para tensões utilizadas, não houve diferença nos resultados entre uma e outra montagem.

A medida da corrente foi feita através de um circuito eletrônico integrado no potenciostato (fig. IV.12) o qual introduz uma resistência em série no circuito de apenas 100 m $\Omega$ .

## CAPÍTULO V

## APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresentamos neste capítulo os resultados experimentais para os cristais de  $\text{SrTiO}_3$ , iluminados na face (110) dopados em 4 diferentes condições.

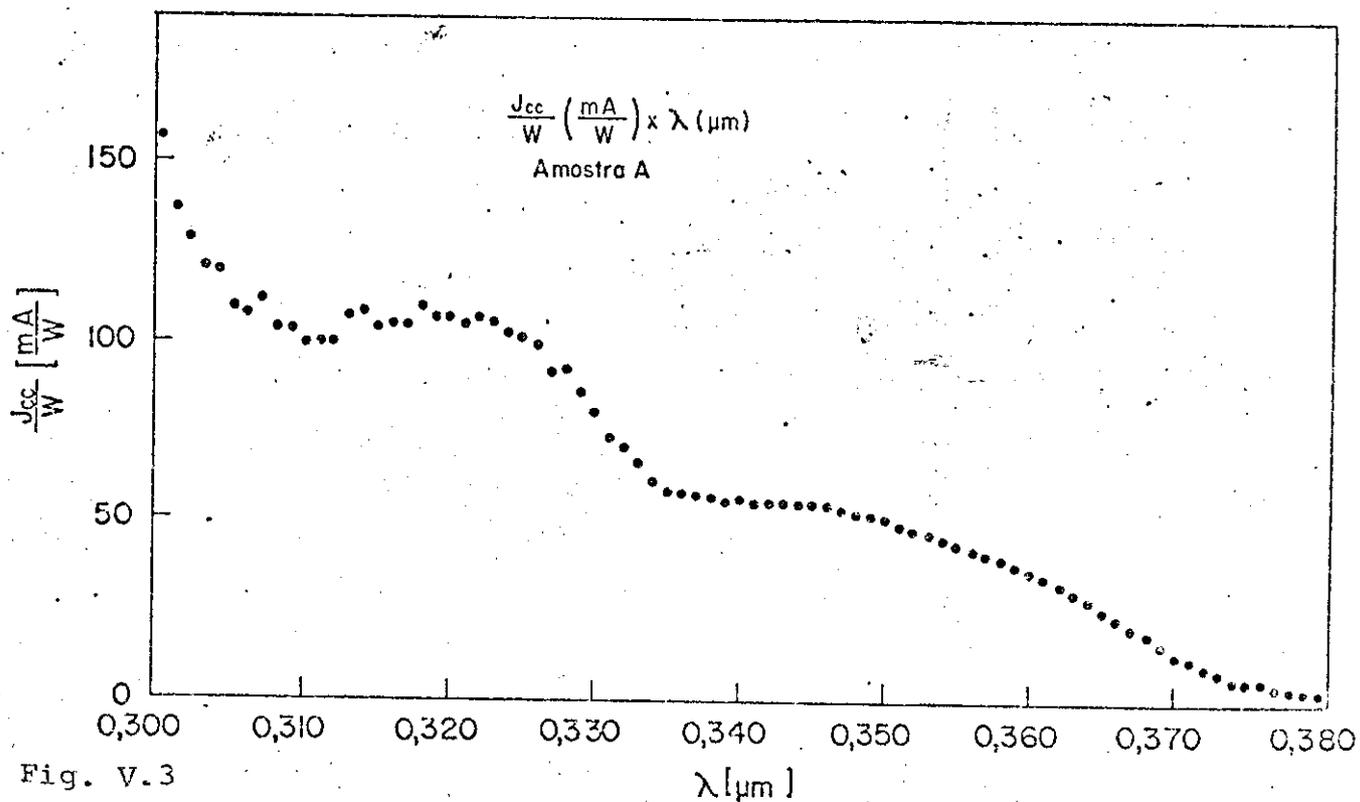
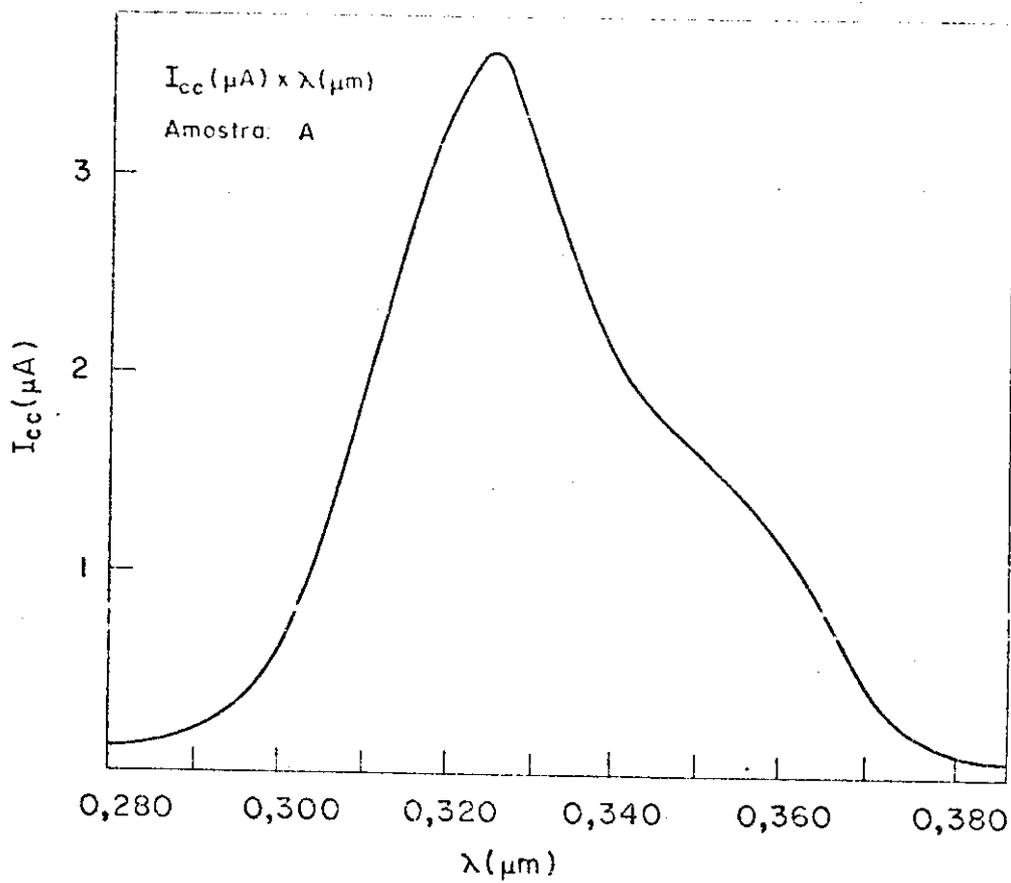
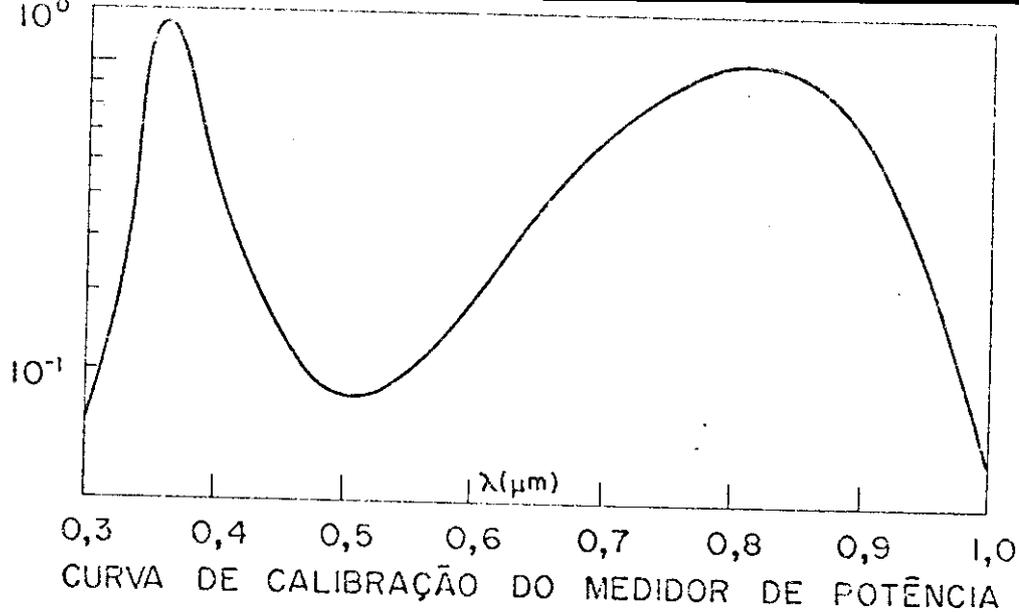
Para o estudo da célula fotoeletroquímica foram feitas medidas de fotocorrente e de corrente x tensão para todas as amostras. A primeira curva apresenta as características espectrais dos cristais, e a segunda mostra as características da barreira da interface semicondutor-eletrólito (SC-E).

A partir destas duas curvas deduzimos os gráficos de eficiência quântica da célula, corrente de potencial x SCE nulo e tensão de corrente nula, em função da potência incidente.

Vamos apresentá-las separadamente, para os diferentes graus de dopagem.

### 1. Curvas de Fotocorrente

As curvas de fotocorrente foram obtidas através das montagens óptica e eletrônica ilustradas nas figs. IV.8 e IV.11 ou IV.12. Três fatores devem ser levados em conta para se normalizar a fotocorrente produzida pelo cristal. São eles: a área da amostra (S), a distribuição espectral da potência incidente na amostra (W) e a eficiência espectral do detector ( $\eta$ ). A potência incidente foi medida com um detector que possui uma eficiência intrínseca mostrada na fig. V.1. Portanto, para cada comprimento de onda, os diferentes valores



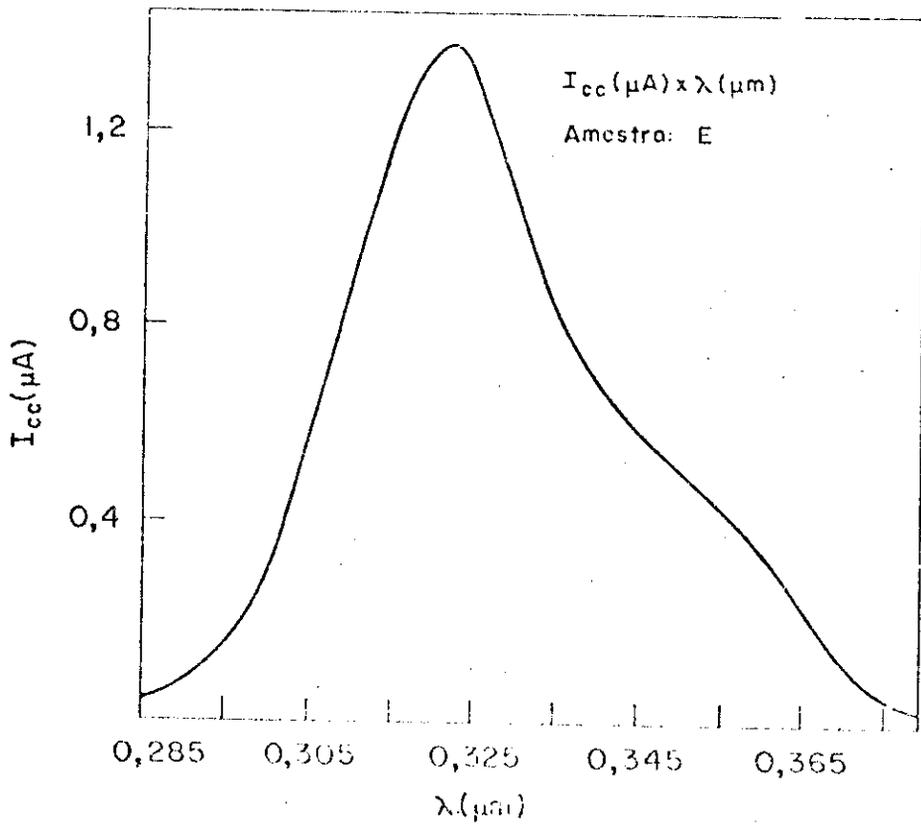


Fig. V.4

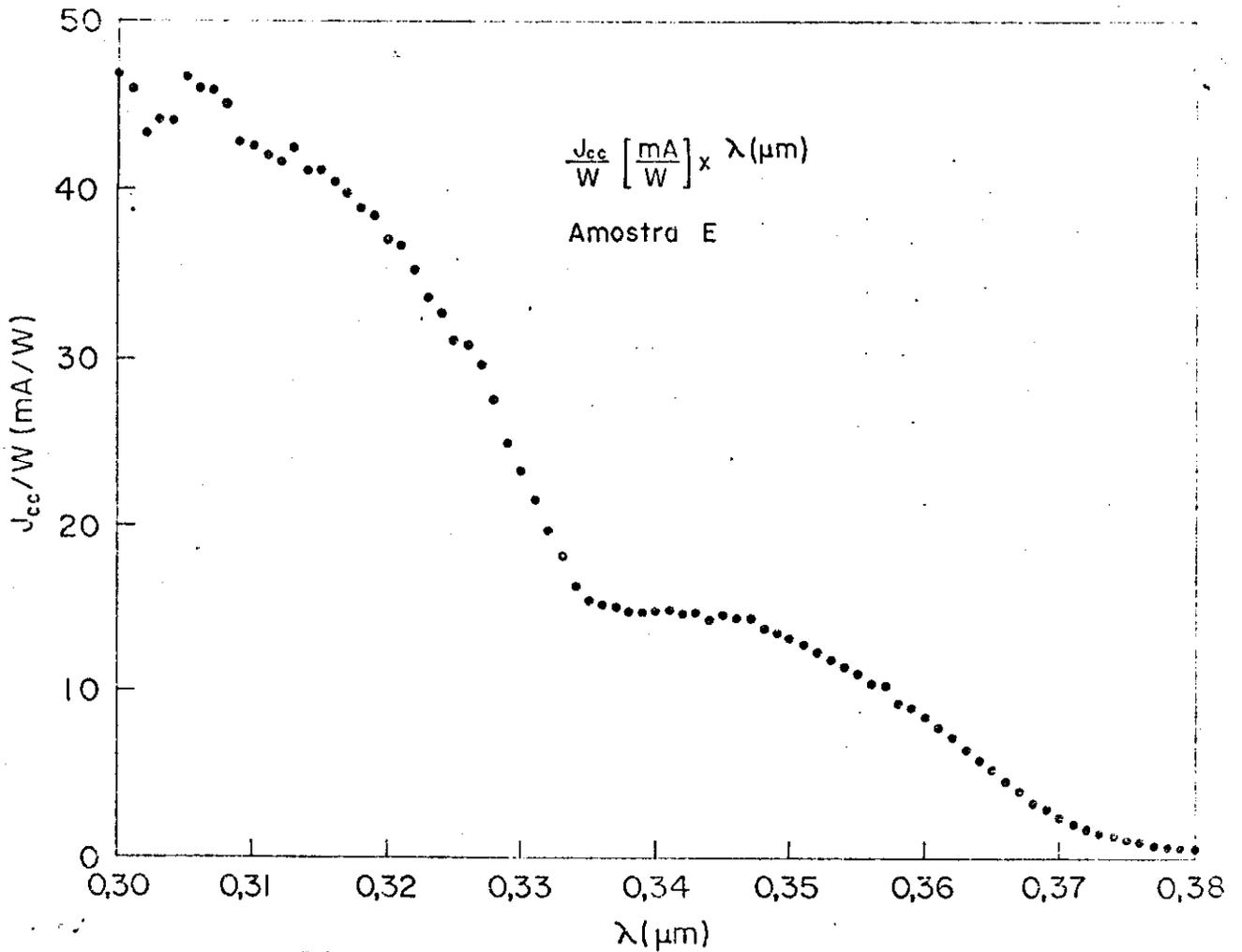


Fig. V. 5

de  $I_{cc}$  devem ser multiplicados pelo fato  $K(K = \frac{1}{S(\text{cm}^2)} \frac{\eta}{W(\frac{W}{2})})$

A fig. V.2 apresenta a curva de fotocorrente (densidade) para amostra A. Como pode-se observar, ela tem seu início em  $0.280 \mu\text{m}$ , aumenta até o máximo por volta de  $0.325 \mu\text{m}$  e depois volta a diminuir chegando novamente em zero em  $0.380 \mu\text{m}$ . A fotocorrente normalizada desta amostra é mostrada na fig.V.3. Nota-se que para comprimentos de onda superiores a  $0.300 \mu\text{m}$  a curva  $\frac{J_{cc}}{W}$  diminui, tendendo a zero em  $0.380 \mu\text{m}$ .

Ao se observar a curva de fotocorrente para a amostra E (fig. V.4) nota-se que esta, apresenta o mesmo aspecto da amostra A. Na curva normalizada (fig. V.5) da amostra E, observa-se o mesmo comportamento da curva da amostra A, embora os valores de  $\frac{J_{cc}}{W}$  na amostra E sejam inferiores as da amostra anteriormente analisada.

Tanto uma como outra amostra não tem a curva de fotocorrente normalizada estendida para os  $\lambda$  menores que  $0.300 \mu\text{m}$ . Isto se deve ao fato de se ter 2 limitações: a primeira é a lâmpada, que opera a partir de  $0.250 \mu\text{m}$ ; a segunda é o detetor, que opera somente a partir de  $0.300 \mu\text{m}$ .

## 2. Medidas de $I \times V$

As curvas de corrente versus tensão foram obtidas utilizando o valor de  $\lambda$  que maximiza a curva de fotocorrente em cada amostra.

A fig. V.6 apresenta a curva  $I \times V$  da amostra A, para diversos valores de potência incidente e foi levantada

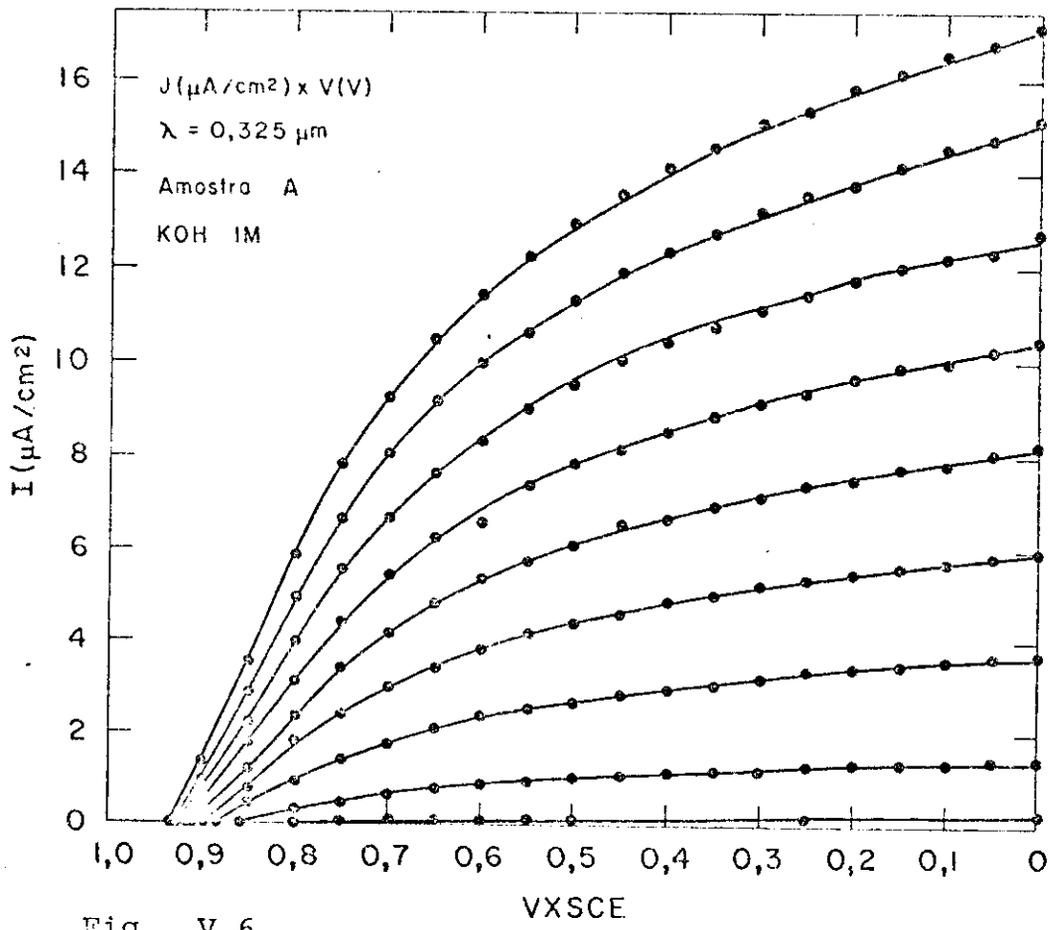


Fig. V.6

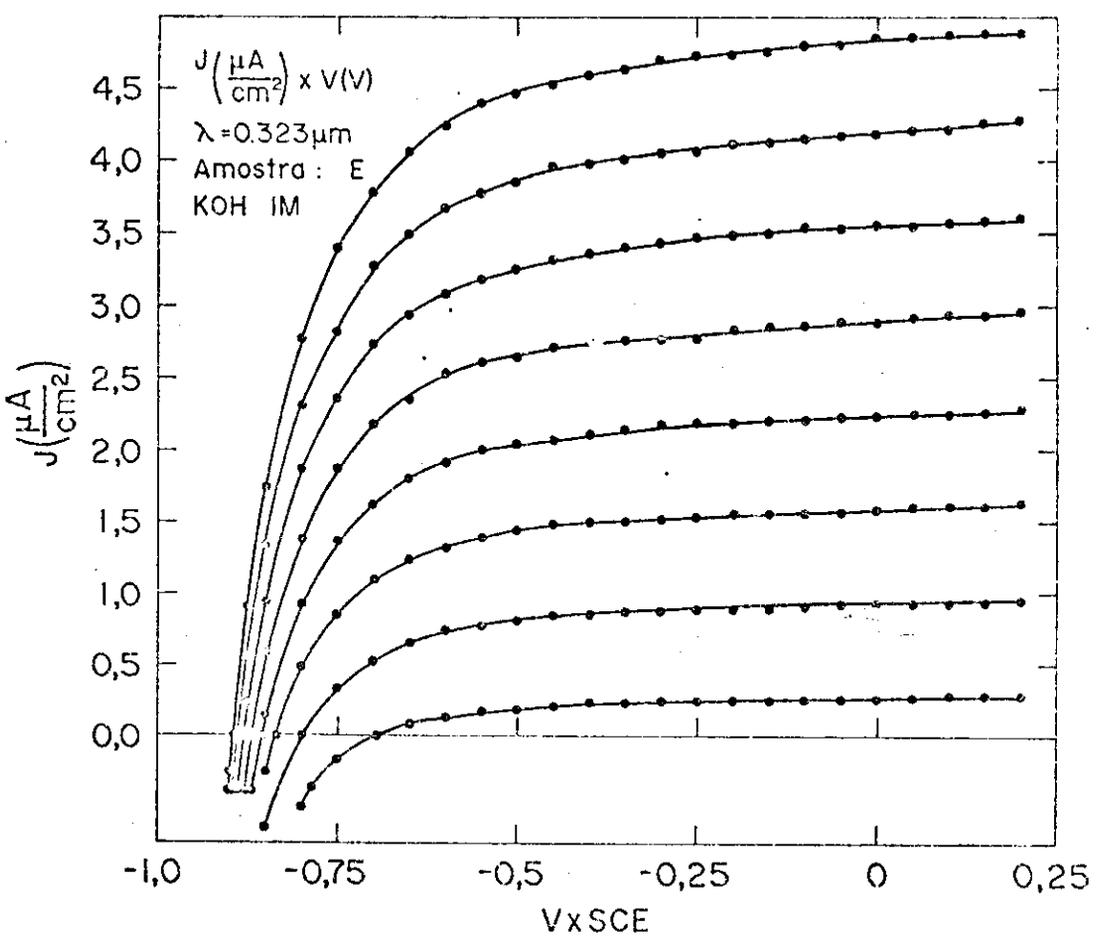


Fig. V.7

para correntes positivas. A medida que se aumenta o potencial aplicado no cristal medido em relação ao calomelano, há descréscimo na corrente. Observa-se também que com a diminuição da potência incidente no cristal diminui-se a corrente que atravessa a célula.

Na curva IxV para a amostra E (fig. V.7) nota-se o mesmo comportamento, embora os valores da amostra A sejam superiores aos da E, para os mesmos valores de potência.

Tanto a fig. V.6 como a fig. V.7 mostram a curva IxV no escuro, isto é, quando não há luz incidindo na amostra. Observa-se que a corrente que atravessa o circuito externo à célula é quase nula. Esta curva, na região onde  $V=0$ , fornece uma informação importante: as condições em que se opera a célula. Como foi visto no capítulo anterior, se  $I=0$  quando  $V=0$ , não há penetração de eletrólito na cápsula que contém o cristal.

A variação do comportamento da curva IxV para diferentes temperaturas de dopagem é dada na fig. V.8a. Utilizando o comprimento de onda da luz que maximiza a fotocorrente e a potência máxima incidente, observa-se neste caso que quanto maior for a temperatura de dopagem, menor é a corrente obtida. Verifica-se o mesmo comportamento quando se aumenta o tempo de dopagem (fig. V.8b).

A variação da potência incidente no cristal foi obtida fechando ou abrindo a fenda de saída do monocromador cujo valor foi lido no medidor de potência.

As montagens óptica e eletrônica utilizadas para estas curvas estão esquematizadas nas figs. IV.8 e IV.11 (ou IV.12).

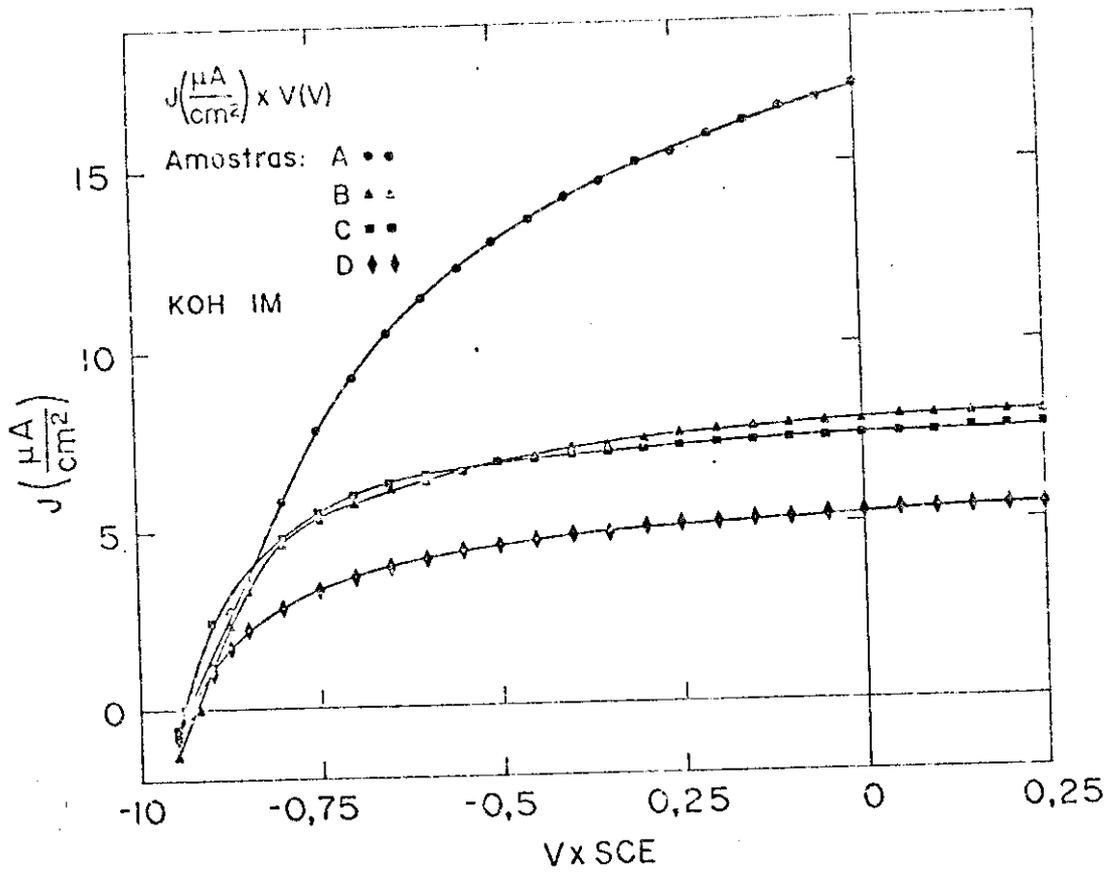


Fig. V.8a

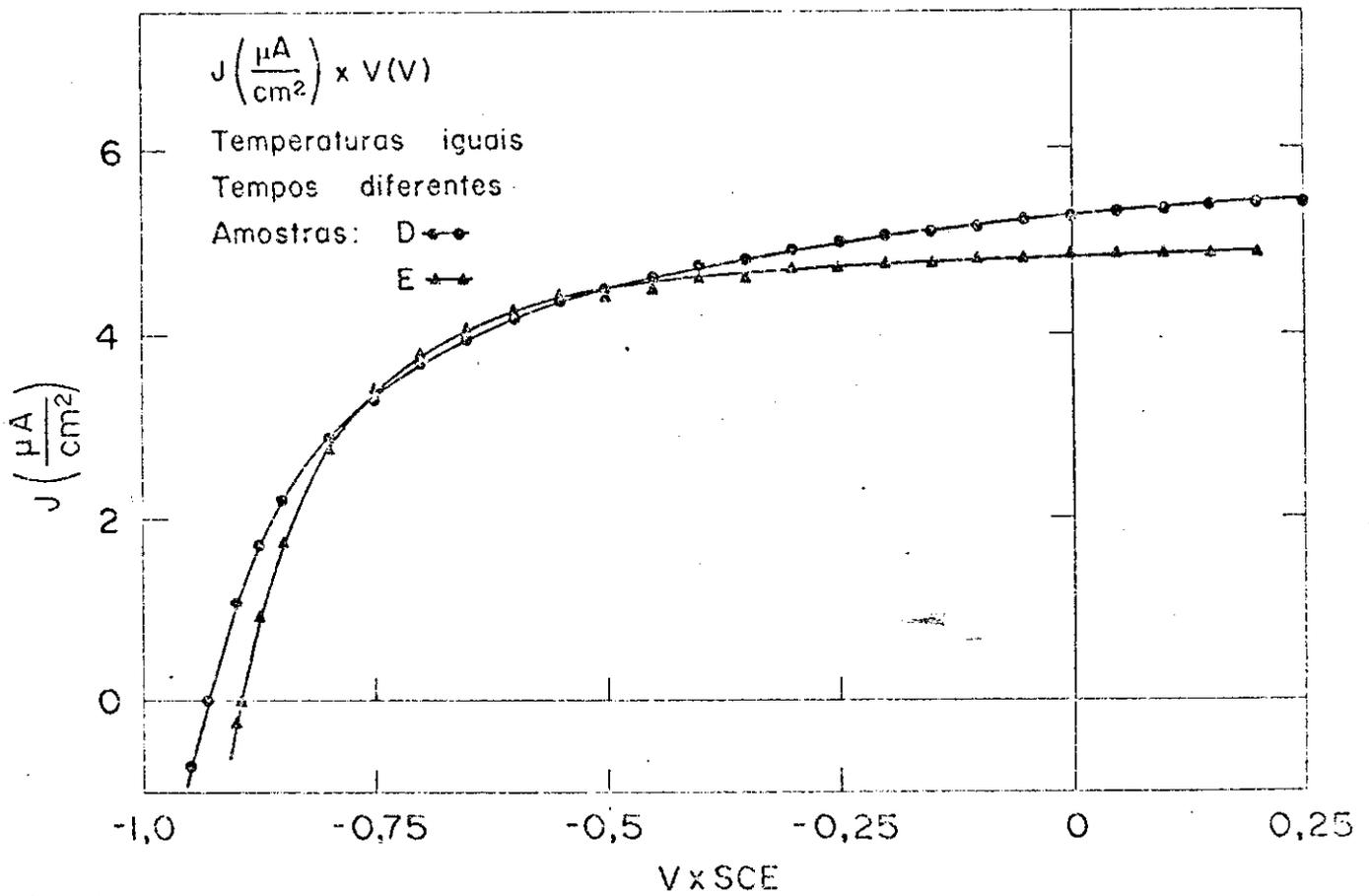


Fig. V.8b

### 3. Eficiência Quântica

A eficiência quântica (ou EQ) é definida como a razão entre o número de elétrons que fluem pelo circuito externo e o número de fotons incidentes na célula [23]. Estes valores foram medidos para V<sub>x</sub>SCE nulos:

$$\eta = \frac{N_e}{N_f} \cdot \frac{\frac{J_{cc}}{e}}{\frac{W}{h\nu}} = \frac{hc}{\lambda e} \frac{J_{cc}}{W}$$

onde  $J_{cc}$  é a densidade de corrente,  $W$  a potência incidente,  $h$ ,  $c$ , e  $e$  são constantes e  $\lambda$  o comprimento da luz incidente.

A curva de eficiência tem seu máximo em  $0.300 \mu\text{m}$  e a medida que aumenta  $\lambda$  nota-se o decréscimo de  $\eta$  como mostra a fig. V.9. Nela, apresentamos a curva de eficiência para as amostras A, B e D. Todas possuem o mesmo comportamento, embora haja um decréscimo nos valores de  $\eta$  com o aumento da temperatura de dopagem. O mesmo comportamento é observado nas amostras D e E (fig. V.10); nota-se nesta, a superposição da curva a partir de  $\lambda > 0.360 \mu\text{m}$ .

Foram levantadas 2 curvas de  $\eta \times \lambda$  (fig. V.11 e V.12) para as amostras B e C. Estas amostras foram colocadas na barqueta de quartzo, uma ao lado da outra, dentro do forno e submetidas a mesma dopagem, isto é,  $1000^\circ\text{C}$  por 4 horas em atmosfera de  $\text{H}_2$ . A forma da curva é a mesma já descrita, apresentando praticamente os mesmos valores para  $\eta$ , mostrando uma razoável repetitividade.

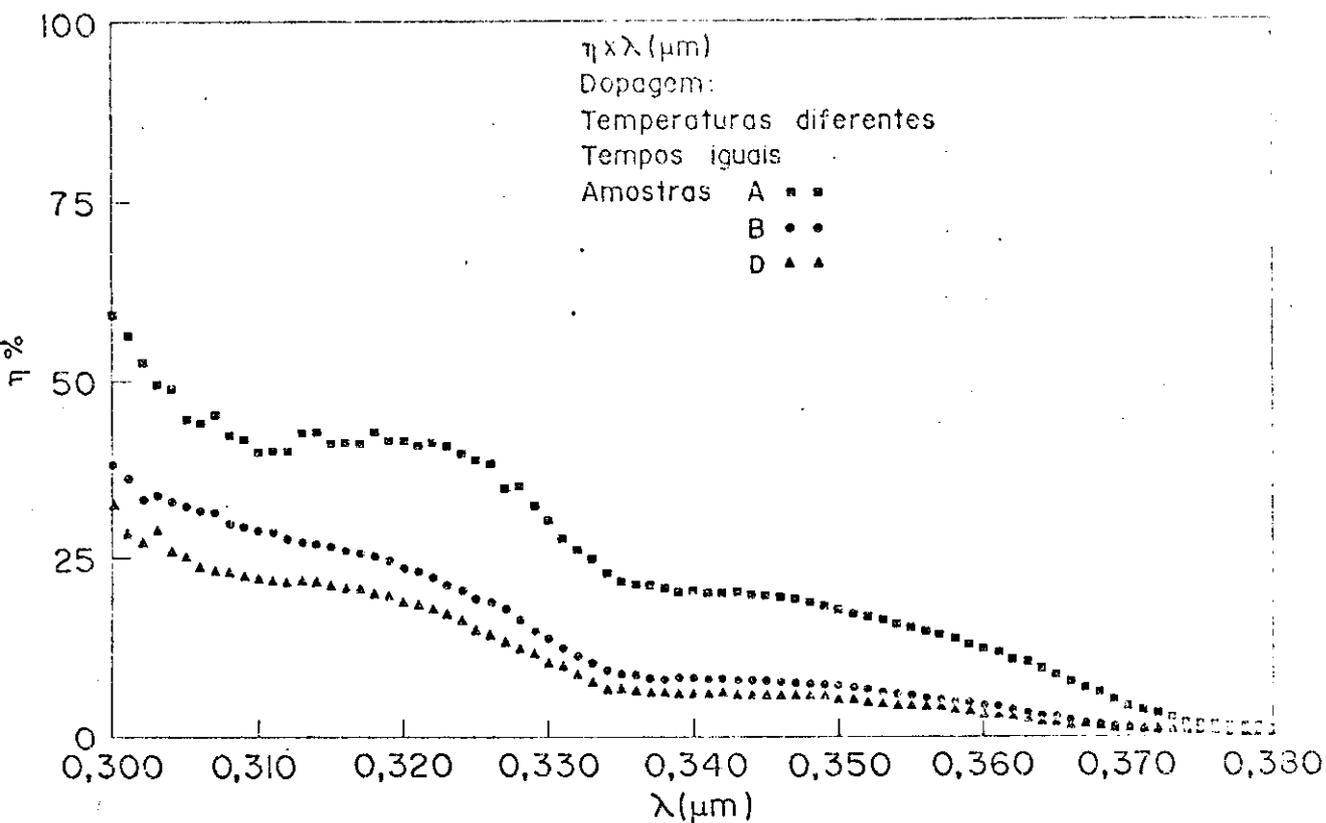


Fig. V.9

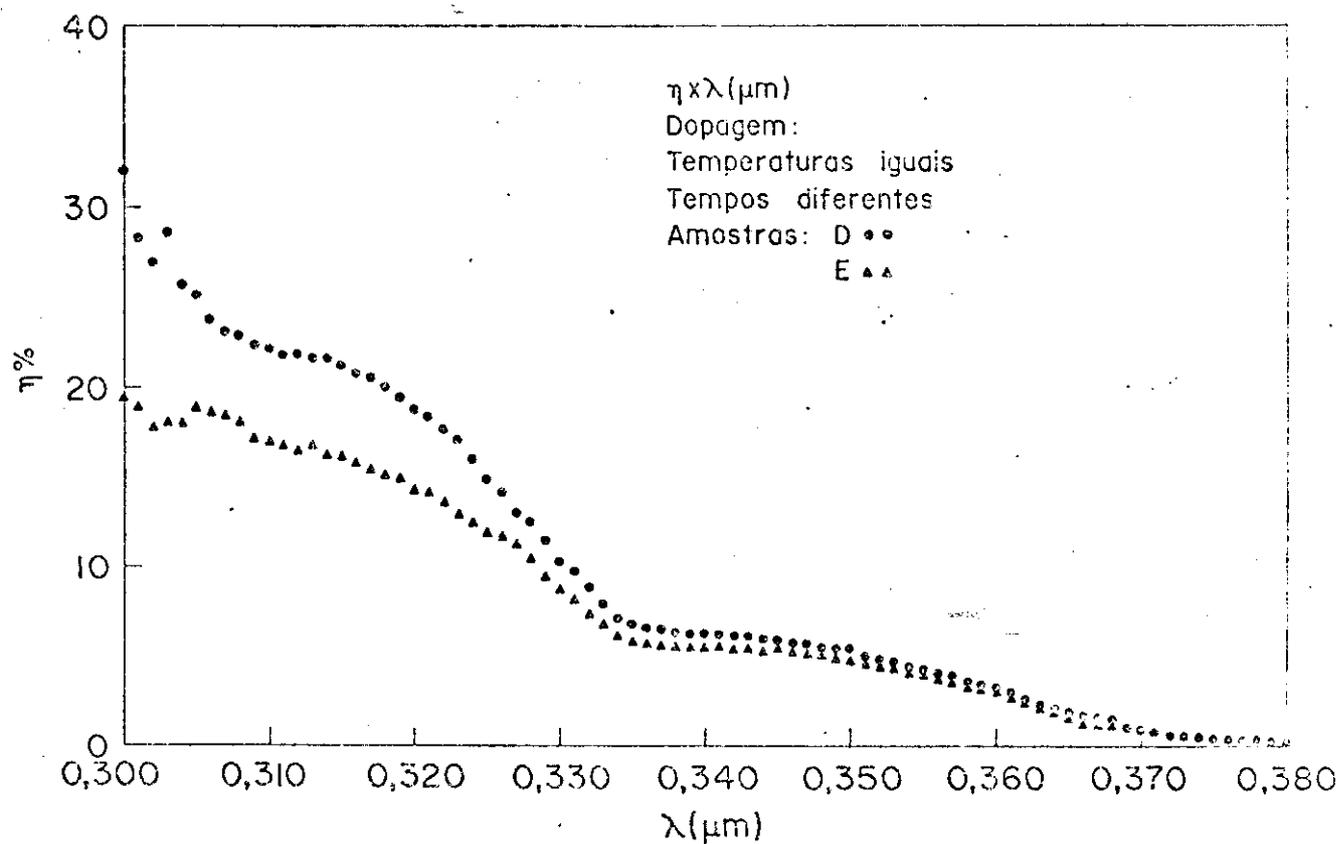


Fig. V.10

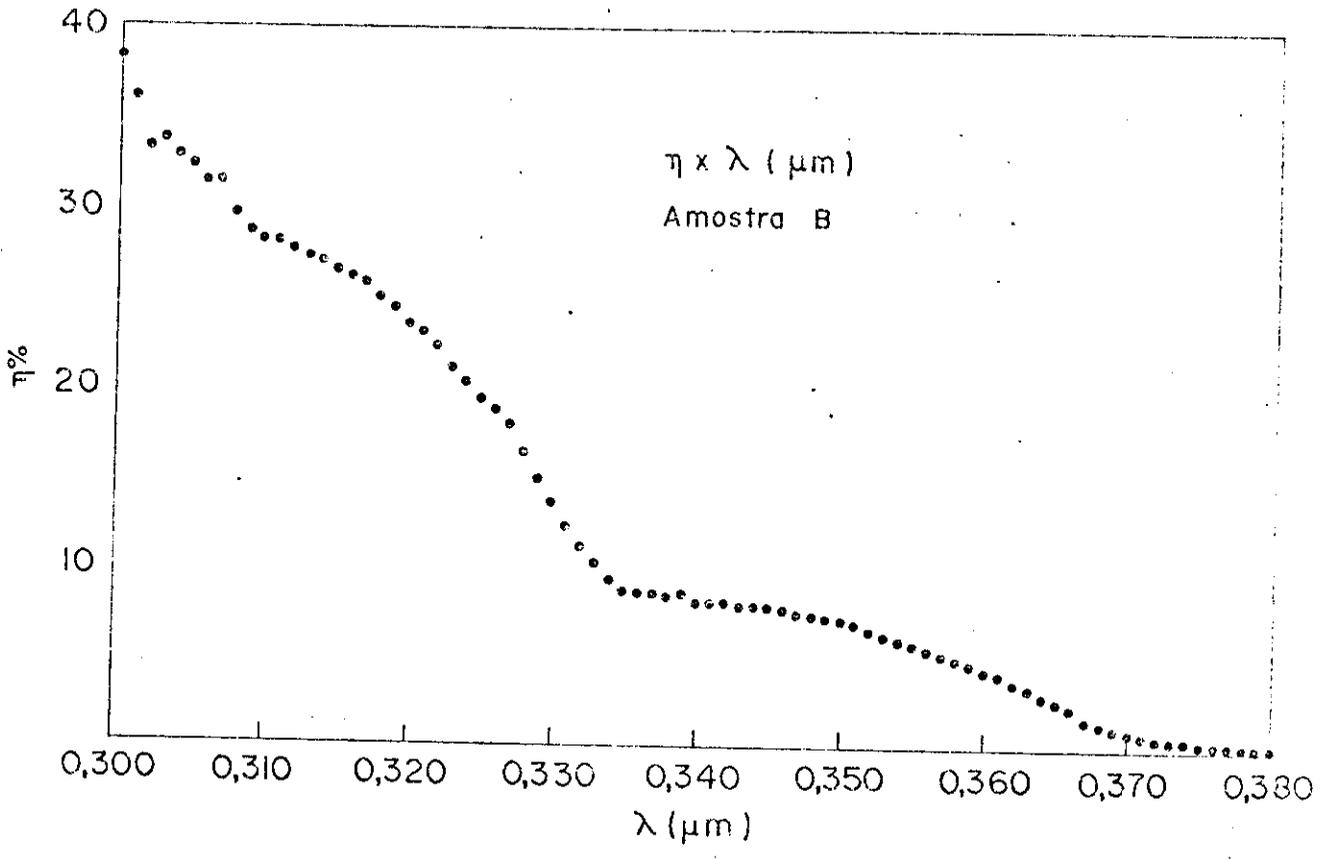


Fig. V.11

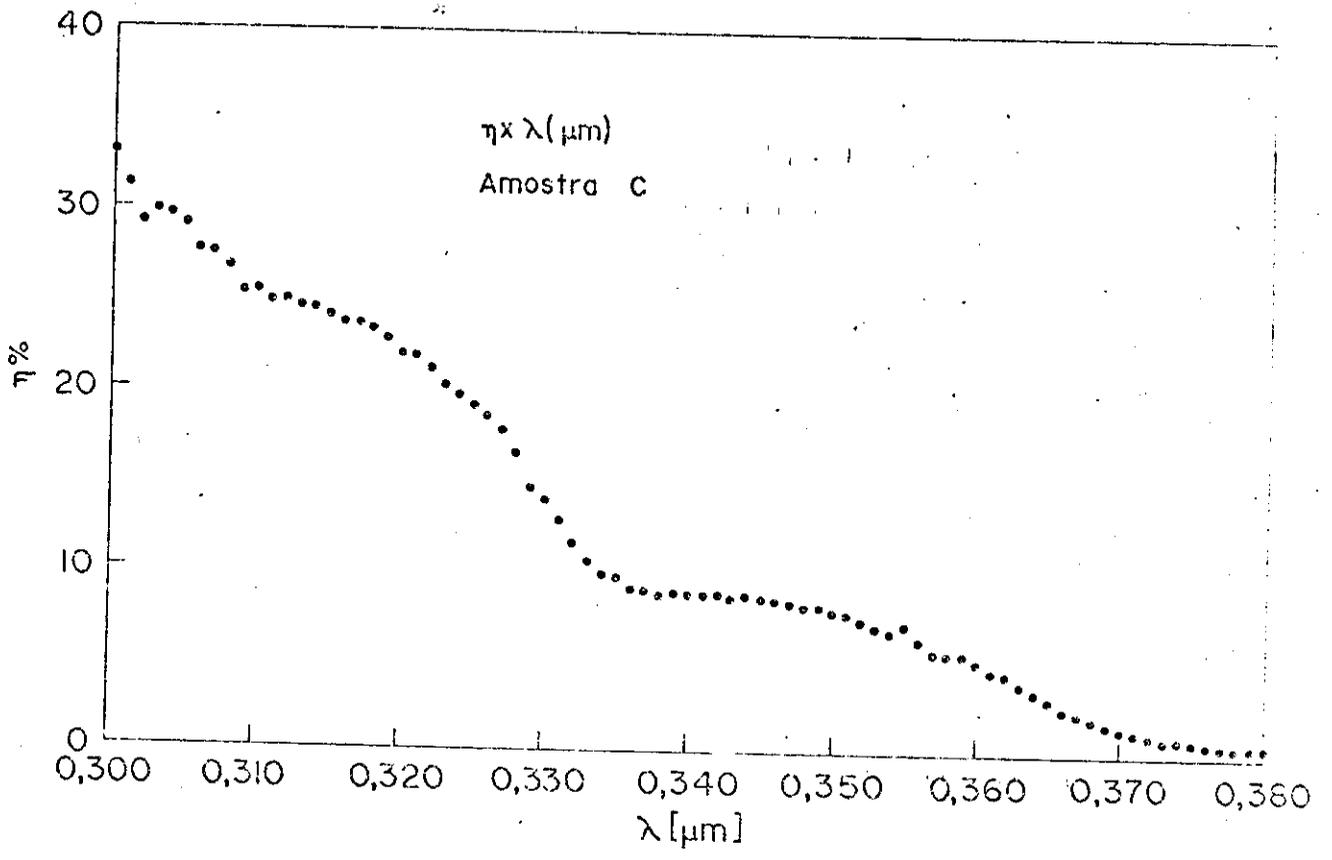


Fig. V.12

#### 4. Curvas de $J_{cc}$ e $V_{oc}$

Ao se observar a variação da corrente de  $V_{xSCE}=0$  com a potência luminosa incidente, nota-se que ela é linear.

A fig. V.13 apresenta as curvas de  $J_{cc}$  x  $W$  para as amostras A, B, C, e D. Verifica-se que a medida que se aumenta a dopagem há uma diminuição na inclinação da curva. Em outras palavras, para a mesma potência incidente nota-se o decréscimo no valor de  $J_{cc}$  com o acréscimo da temperatura de dopagem. Ao se observar as amostra D e E (fig. V.14), nota-se que ao aumentar o tempo de dopagem também ocorre a diminuição nos valores de  $J_{cc}$ , para a mesma potência luminosa incidente.

O comportamento da tensão de corrente nula com a potência incidente para as amostras A, B, C, D e E é mostrado na fig. V.15 e V.16. Nota-se que para todas as amostras a curva é a mesma, para potências superiores a  $50 \mu W/cm^2$  e que a tensão  $V_{oc}$  tende a um valor constante.

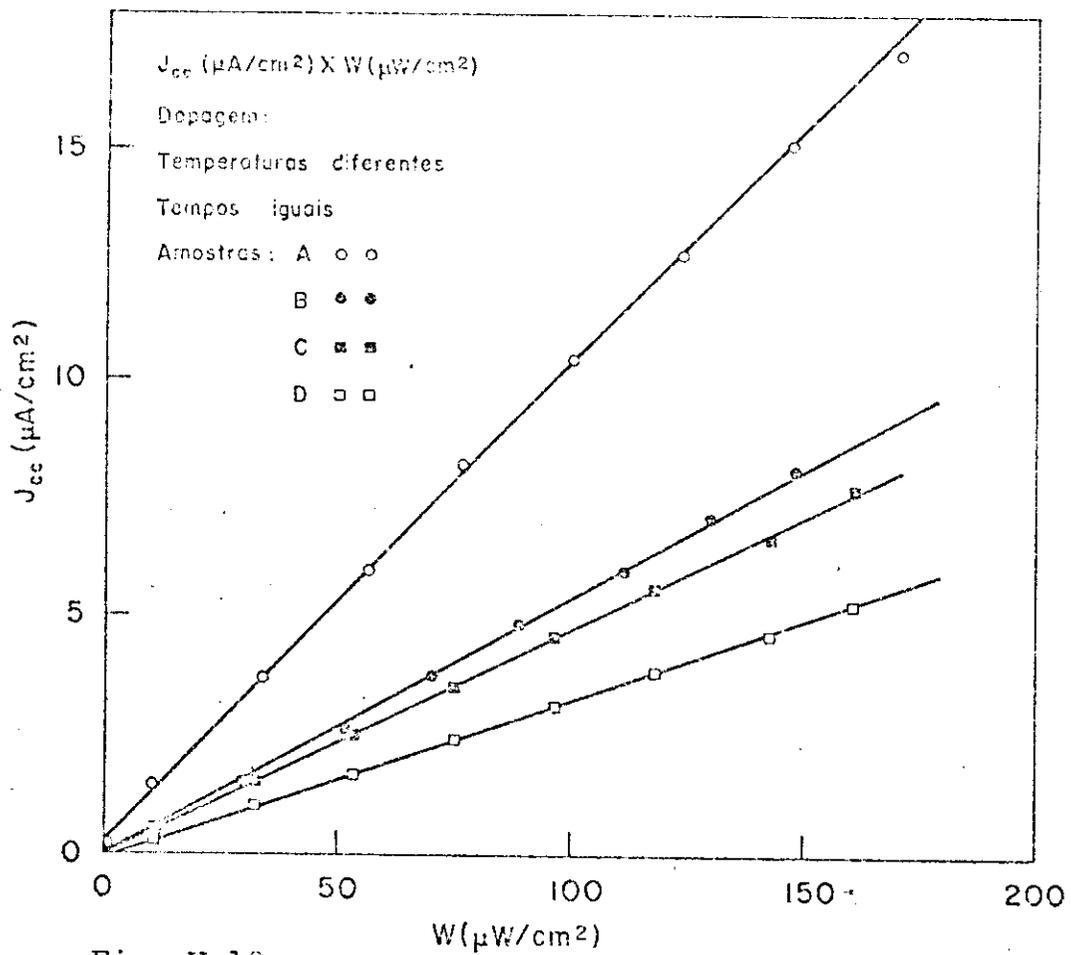


Fig. V.13

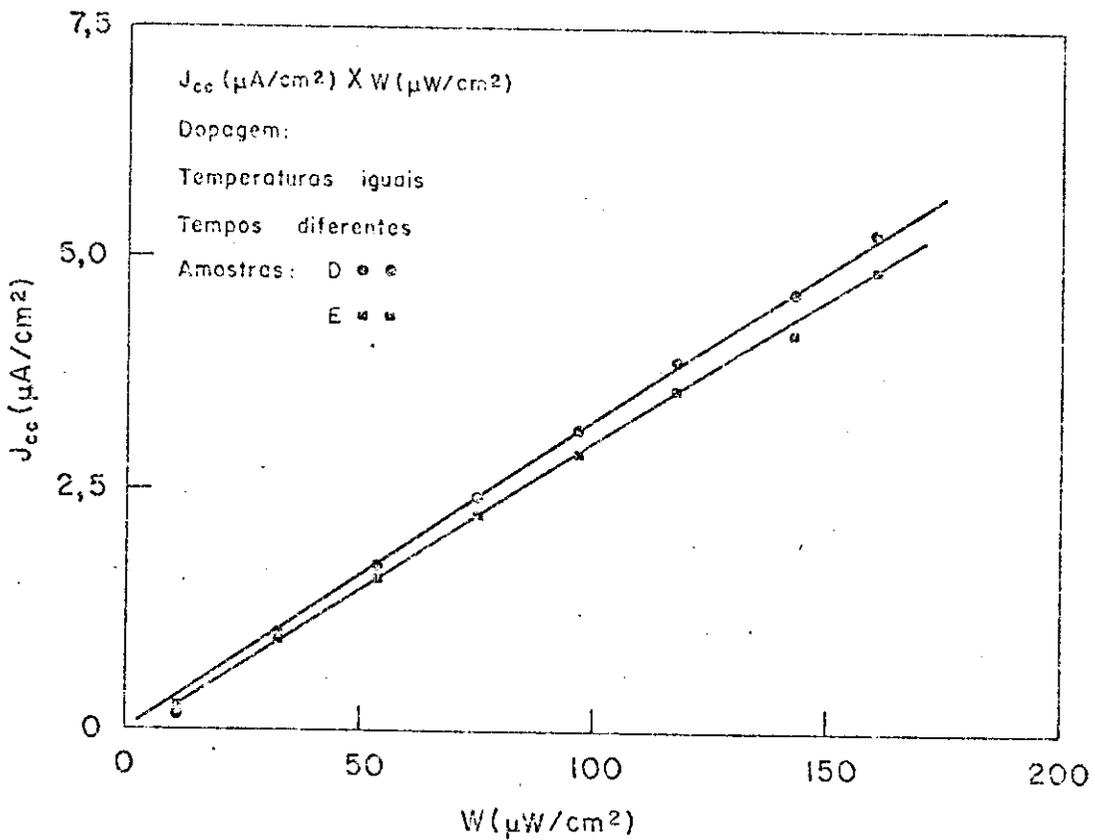


Fig. V.14

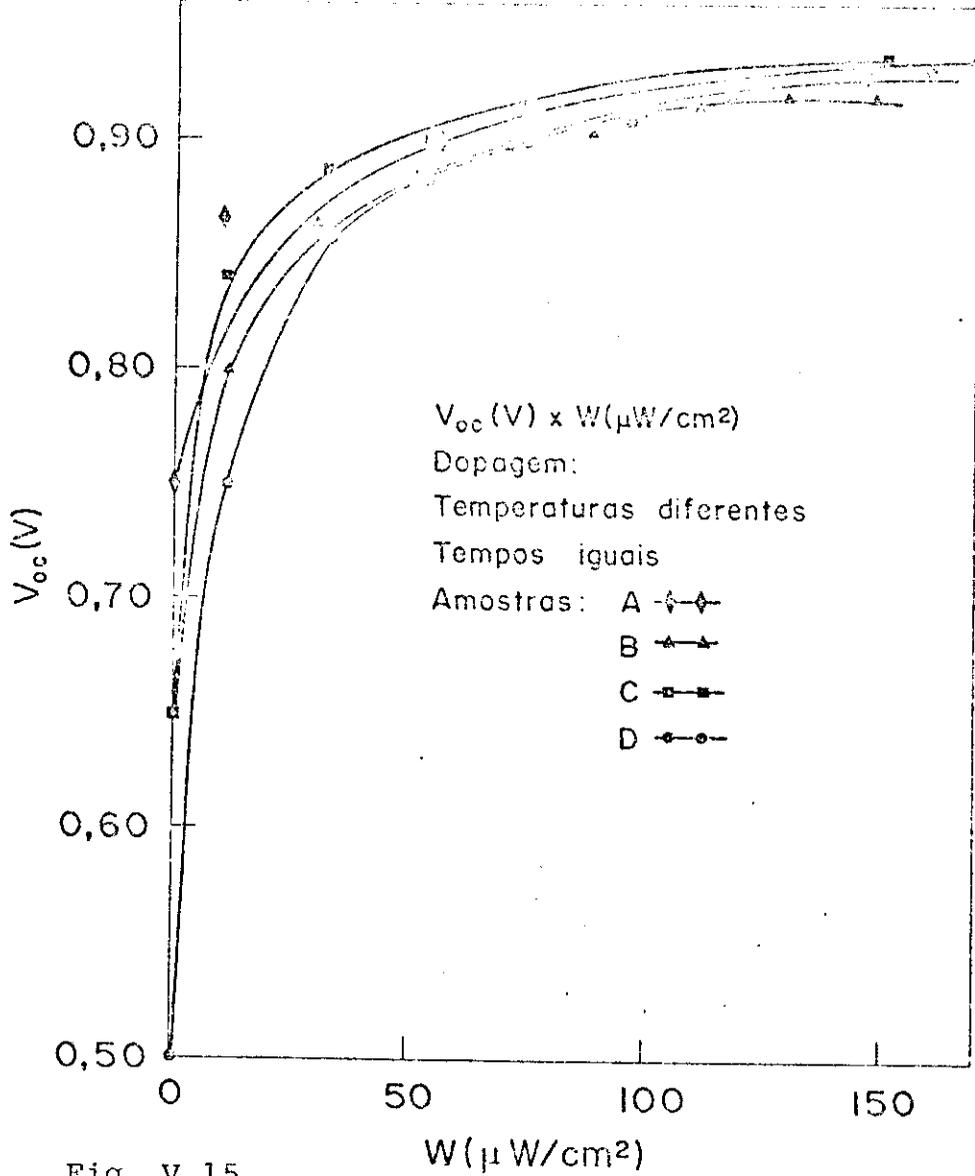


Fig. V.15

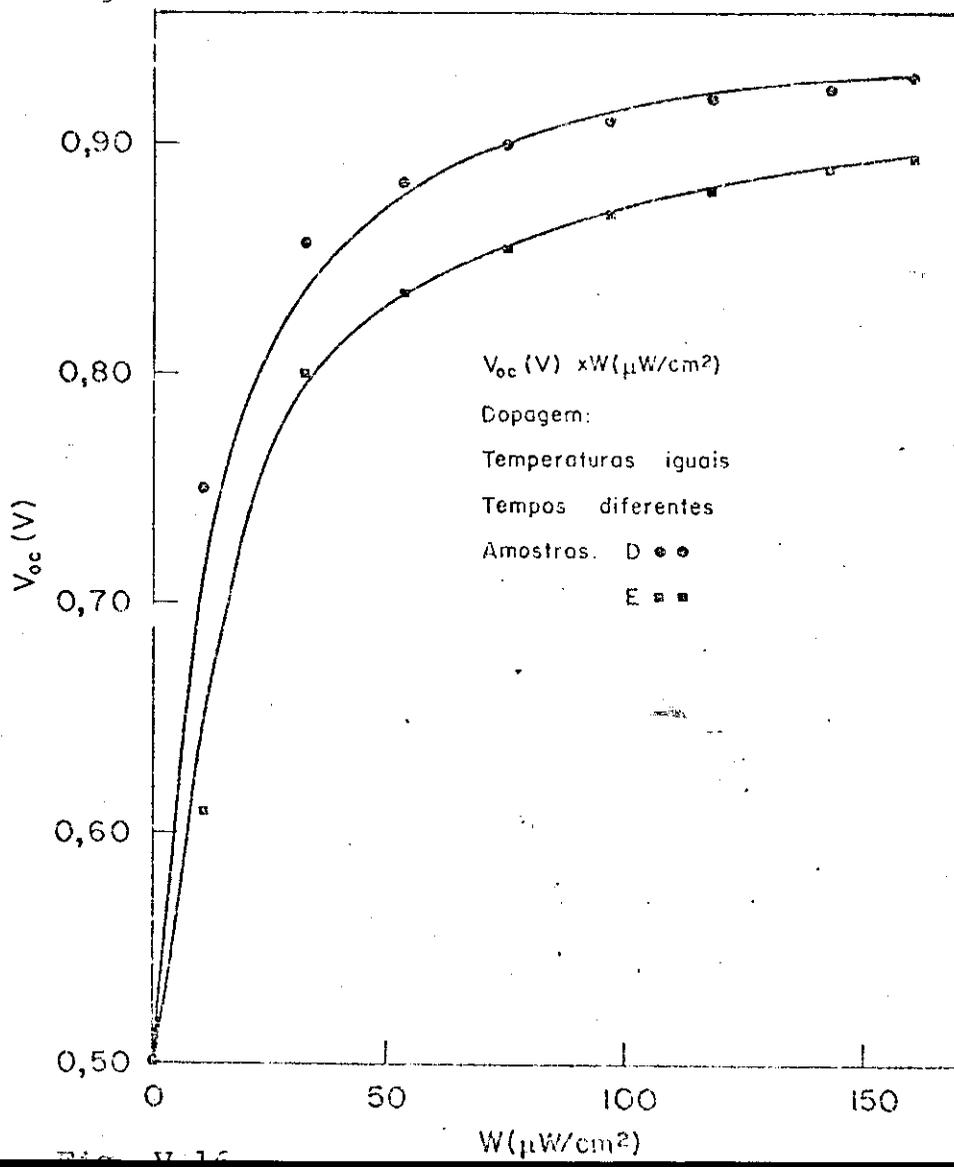


Fig. V.16

## CAPÍTULO VI

## VI - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A célula eletroquímica em questão, é composta basicamente de um eletrodo semicondutor tipo n, um eletrólito básico, um contra-eletrodo metálico, e um eletrodo padrão de calomelano. O eletrodo de trabalho e contra-eletrodo estão conectados por um circuito externo. O nível de Fermi é o mesmo para ambos, se não houver um potencial aplicado ou elementos dissipativos de energia.

Ao se colocar um semicondutor imerso em um eletrólito sob certas condições, haverá a formação de uma junção que será caracterizada pela presença de uma camada de carga espacial no semicondutor, adjacente a interface com o eletrólito. No semicondutor, a função trabalho dos eletrons é dado pelo nível de Fermi, enquanto que no eletrólito é determinado pelo potencial de oxi-redução dos pares oxi-redutores presentes [23,27].

Se o nível de Fermi de um semicondutor tipo n está acima do potencial de oxi-redução do eletrólito, ocorrerá a transferência de eletrons do semicondutor para o eletrólito. Isto produzirá uma região de carga espacial positiva no semicondutor, isto é, uma região de depleção dos portadores majoritários, fazendo com que os extremos da banda de condução e de valência se entortem, resultando uma barreira de potencial que se opõe a transferência de eletrons para o eletrólito.

A fig. VI.1 mostra o diagrama de níveis de energia: antes de serem colocados em contato (a), e a função em equilíbrio no escuro (b).

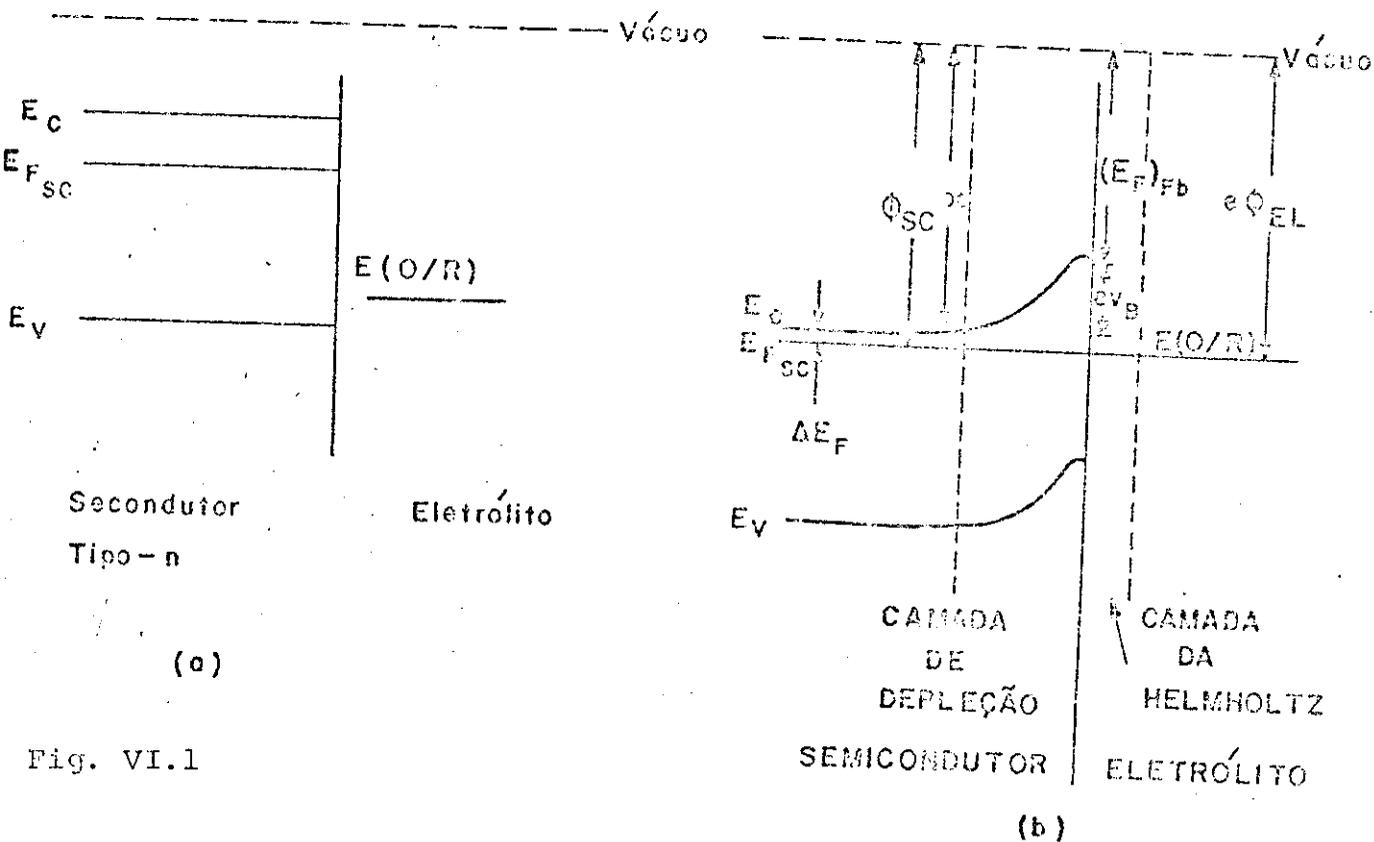


Fig. VI.1

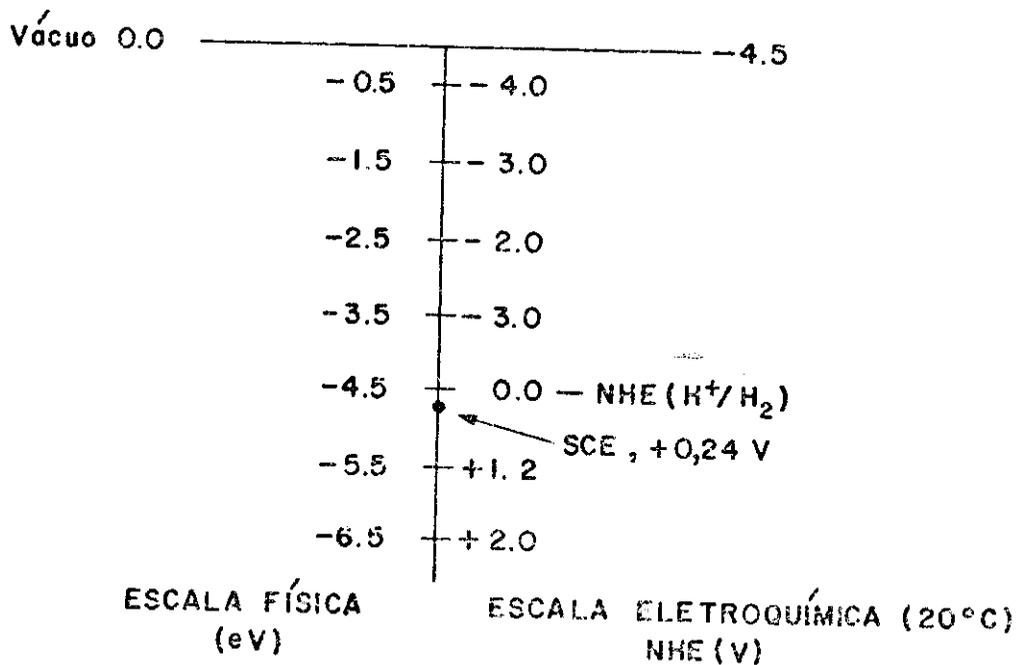
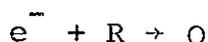


Fig.VI.2

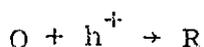
No lado do eletrólito também existe uma região de cargas adjacentes à interface do eletrodo, constituída de íons carregados, porém de sinal contrário a carga induzida no eletrodo. Esta região, conhecida como região de Helmholtz, afeta diretamente o entortamento das bandas no semiconductor quando em equilíbrio com o eletrólito. Sem a região de Helmholtz o entortamento das bandas seria simplesmente a diferença entre as funções trabalho do semiconductor e do eletrólito [25].

A fig. VI.2 mostra as escalas de energia utilizadas pelos físicos e pelos eletroquímicos: na primeira o ponto zero de referência é o vácuo, enquanto que na segunda, é o potencial oxi-redutor padrão do par oxi-redutor  $H^+/H_2$ . A diferença entre o nível do vácuo e o nível do par  $H^+/H_2$  é 4.5 eV.

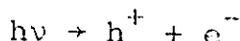
Ao se iluminar a superfície do semiconductor, com fons de energia maior ou igual a energia do gap, há a criação de pares eletron-buraco que são separados pelo campo elétrico da barreira: os eletrons movem-se para o "bulk" do semiconductor e depois ao eletrodo de Platina quando ambos estão conectados por um circuito externo [23,28]. Os eletrons na Platina são transferidos ao nível do par oxi-redutor O/R do eletrólito onde há a reação de redução



Os buracos por sua vez, são transferidos da superfície do anodo ao nível do eletrólito havendo a reação de oxidação



A incidência de luz no semicondutor pode ser representada pela reação



Nota-se então que o semicondutor serve de meio de produção de pares eletrôn-lacuna. Um esquema da descrição dada, é mostrada na fig. VI.3.

As figs. VI.1 e VI.3 apresentam o nível do par oxi-redutor E(O/R) coincidente com os níveis de Fermi do metal e do semicondutor. Se o metal e o semicondutor ligados por um circuito externo, contém nas vizinhanças do metal O<sub>2</sub> dissolvido, o cátodo funciona como um elétrodo de oxigênio. Nestas condições (aeróbicas), os eletrons gerados no anodo ao chegarem ao cátodo são transferidos ao nível OH/H<sub>2</sub>O, causando a redução do oxigênio (fig. VI.4). Não há mudança química na célula porôa, há corrente elétrica que passa pelo circuito externo podendo-se produzir potência de natureza elétrica ao invés de química. Diz-se que a célula nestas condições, opera do modo fotogalvânico.

Para se operar do modo fotoeletrolítico, faz-se necessário a remoção do O<sub>2</sub> dissolvido no eletrólito, mantendo a célula isolada do meio ambiente com borbulhamento de Argônio ou Nitrogênio na solução. Neste caso poderá haver a passagem de eletrons do cátodo metálico para o par redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> possibilitando o desprendimento de hidrogênio gasoso.

Para se poder relacionar os níveis de energia do eletrólito e do semicondutor introduz-se o conceito do potencial de "flat-band" (banda plana),  $(E_F)_{Fb}$ , como o parâmetro essencial na caracterização do eletrodo semicondutor. O potencial de "flat-band" é o valor do nível de Fermi para o

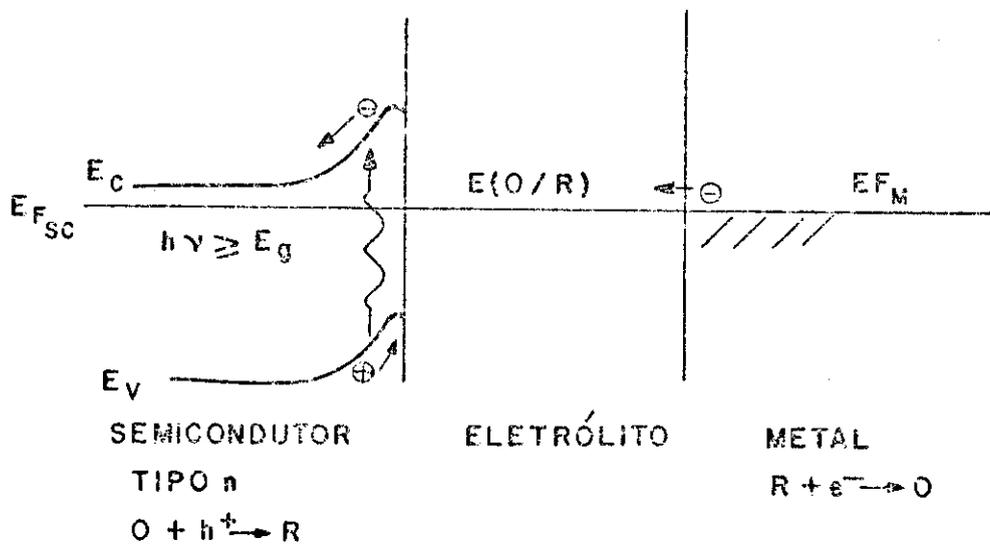


Fig. VI.3

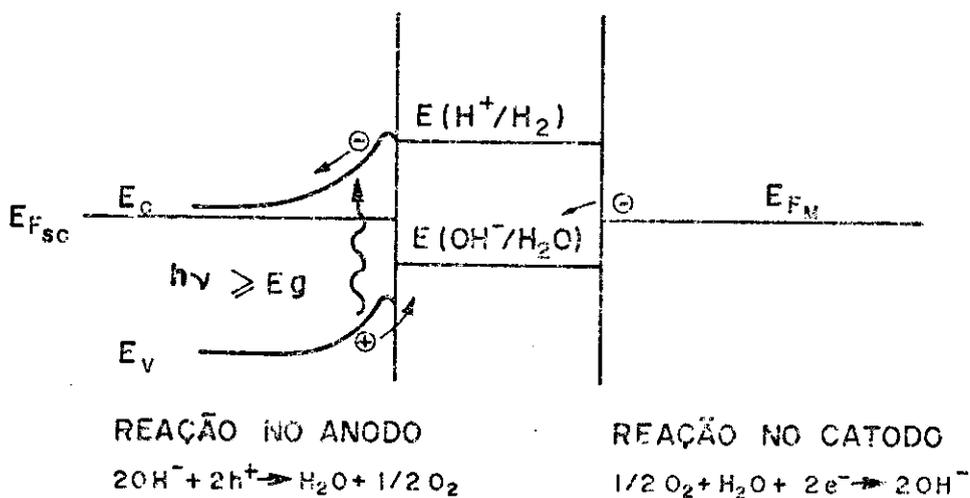


Fig. VI.4

qual as bandas de energia do semicondutor não estão entortadas (não há carga espacial no semicondutor). O "band bending" (entortamento das bandas),  $eV_B$  é dado então por:

$$eV_B = E_F - (E_F)_{Fb} \quad (\text{VI.1})$$

Em geral mede-se  $(E_F)_{Fb}$  em relação a um eletrodo de referência: NHE ou SCE. Pode-se ainda relacionar o potencial de "flat band" com os parâmetros do "bulk" do semicondutor e do eletrólito através da expressão:

$$(E_F)_{Fb} \text{ (NHE)} = \chi + \Delta E_F - eV_H - 4.5 = e\phi_{SC} - eV_H - 4.5 \quad (\text{VI.2})$$

onde  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $\phi_{SC}$  a sua função trabalho,  $\Delta E_F$  é a diferença entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução, e  $V_H$  é a queda de potencial da camada de Helmholtz e 4.5 eV é a diferença entre o nível do vácuo e o nível do eletrodo de referência [27]. Esta fórmula não leva em conta a camada de dipolos de água que é inferior 0.1 V [29].

O "band bending" está relacionado com a afinidade eletrônica do semicondutor: quanto menor é a afinidade eletrônica, mais entortada é a banda [35].

Além da afinidade eletrônica, outra propriedade do semicondutor essencial para o bom funcionamento da célula fotoeletrolítica é a estabilidade. O semicondutor quando imerso em soluções eletrolíticas fortes não deve apresentar corrosão [32].

Table 1. Semiconductors tested as Electrodes for Photodecomposition of Water

Material	Bandgap E <sub>g</sub>	Flatband Potential vs. Hydrogen	Highest Q.E. of Carrier Generation(%)	Remarks
TiO <sub>2</sub>	3.0	0.05	100	Stable
SrTiO <sub>3</sub>	3.2	-0.2	100	Stable
FeTiO <sub>3</sub>	3.3	0.1	30	Stable
KTaO <sub>3</sub>	3.5	-0.2	6	Stable
FeTiO <sub>3</sub>	2.2	1.1	35	Leaching of Fe atoms noted
Pb(La)TiO <sub>3</sub>	3.0	-	-	Too resistive
Pb(La, Zr)TiO <sub>3</sub>	2.9	-	High?	Too resistive
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	2.1	1.2	15	Leaching of Fe atoms noted
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	2.2	1.5	15	Stable
BaTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-x/2</sub>	2.8	-	-	Photoresponse quenched
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	0.7	40	Stable at pH >6
Cu <sub>2</sub> O	2.2	-	-	Corrodes
CuO	1.7	1.0	-	Corrodes
WO <sub>3</sub>	2.7	0.5	100	Stable at low pH
ZnO	3.2	0	-	Corrodes
SnO <sub>2</sub>	3.5	0.5	100	Stable
SiC	3.0	-1.3	-	Corrodes
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.75	1.2	-	Corrodes
PbO	2.8	0.45	-	Corrodes
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	0.7	-	Corrodes
YFeO <sub>3</sub>	2.6	0.5	1	Stable
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	-	-	Corrodes, poor response
CoO	0.5	0.8	-	Corrodes, poor response
CdO	2.3	-	-	No response
MnO <sub>2</sub>	0.3	-	-	No response
SrO	5.7	-	-	No response
Si	1.1	-0.7	-	Corrodes
InP	1.3	-0.2	-	Corrodes
GaAs	1.4	-0.5	-	Corrodes
GaP	2.2	-1.0	-	n-type corrodes, p-type stable
CdS	2.4	-0.5	-	Corrodes
CdSe	1.7	-0.2	-	Corrodes
ZnSe	2.6	-	-	Corrodes
CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.3	0.8	-	Poor response but stable
PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	2.3	1.0	-	Stable at high pH
Pb <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> WO <sub>13</sub>	2.4	0.4	-	Stable at high pH
Hg <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.8	1.2	-	Stable
Hg <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.8	1.1	-	Stable
ZrO <sub>2</sub>	5.0	-1.0	-	Stable
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.0	-0.4	-	Stable
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.4	0	-	Stable

Tabela I

A tabela I apresenta uma série de semicondutores utilizados em células fotoeletrolíticas. Os potenciais de "flat band" são dados em relação ao NHE:  $(E_F)_{Fb}$  positivos indicam a necessidade de fonte de tensão externa,  $(E_F)_{Fb}$  negativos operação espontânea [33].

Note-se que os semicondutores estáveis apresentam um "gap" de energia alto quando comparados com o pico do espectro solar (fig. VI.5) localizado ao redor de 2.4 eV (0.5  $\mu$ m) [34].

O  $SrTiO_3$  apresenta algumas vantagens sobre outros materiais. Embora possua um "gap" de energia alto, 3.2 eV, em relação ao que se poderia desejar para que ele fosse utilizável no espectro solar, tem uma afinidade eletrônica de 3.71 eV [35], possui um potencial de "flat band" de -1.2 V em relação ao SHE, quando imerso em uma solução eletrolítica de  $Ph - Is$  [21]. Além disso não apresenta corrosão quando imerso em soluções básicas fortes.

A célula fotoeletrolítica de  $SrTiO_3$  pode portanto, operar em condições de curto-circuito. A fig. VI.6 apresenta um diagrama de energia da célula em operação no modo fotogalvânico.

A interface semicondutor-eletrólito tem um comportamento análogo ao de barreira Schottky por várias razões. A solução é muito mais condutora que a fase sólida pois a concentração de portadores em um eletrólito é da ordem de  $10^{21}/cm^3$  de 1M, enquanto que no semicondutor é de no máximo  $10^{19}/cm^3$  [20,33]. A carga espacial no eletrólito está localizada na dupla camada elétrica, que se estende por uma distância de um pouco mais que uma monocamada para o interior de um eletrólito concentrado (dezenas de  $\text{\AA}$ ). No semicondu -

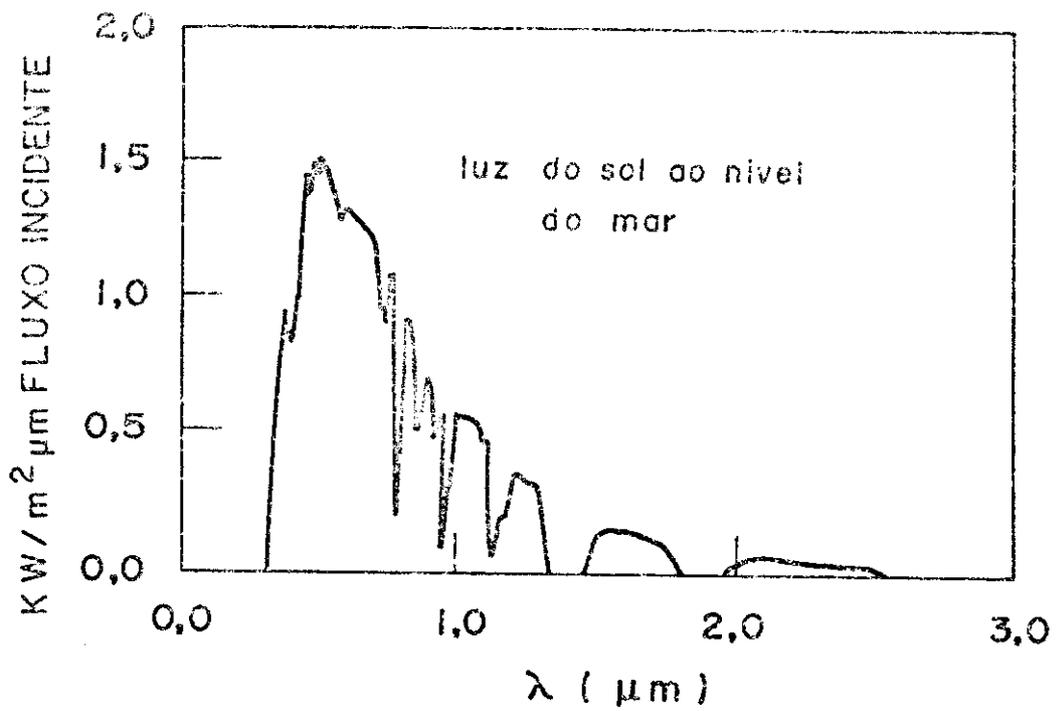


Fig. VI.5

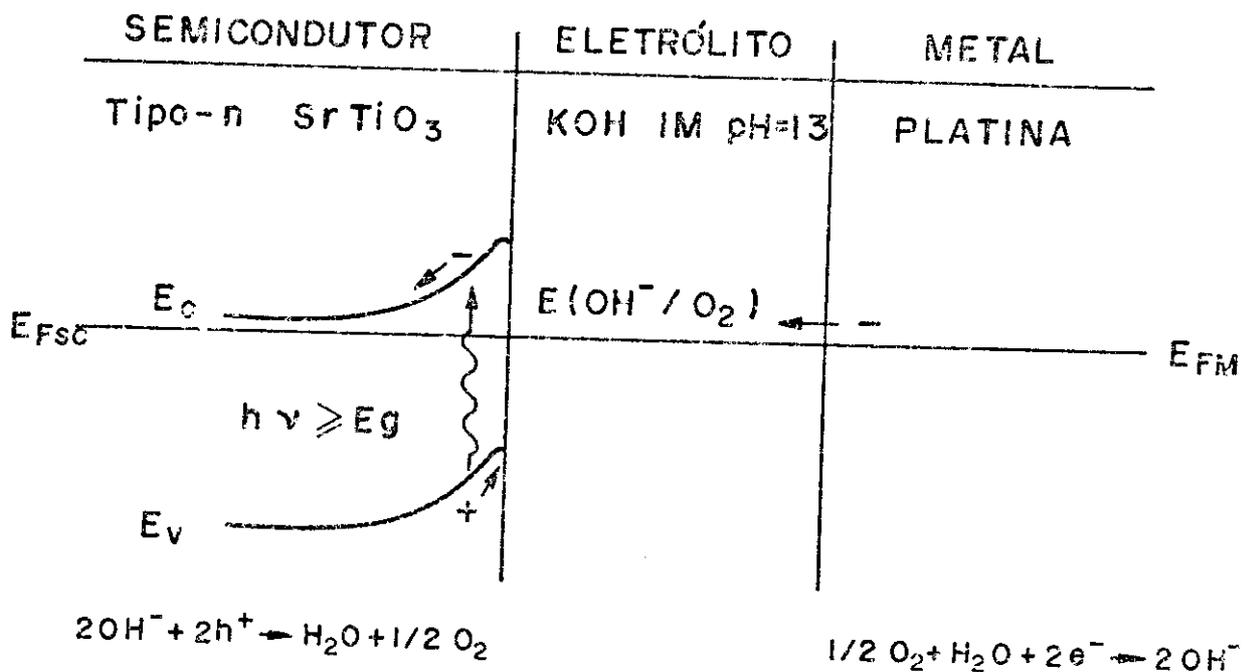


Fig. VI.6

tor, a região de depleção é da ordem de  $\mu\text{m}$ .

A formação da barreira de potencial no lado do se micondutor opondo-se a transferência de elétrons para o ele trólito é influenciada pela pmesença de estados de superfí- cie tal como na barreira Schottky.

Vamos supor que a interface semiconductor-eletrólito se comporta como uma barreira Schottky e interpretar os resultados obtidos em função deste modelo.

Em uma barreira Schottky, cujo semiconductor é de tipo n, vimos que a região de depleção varia com o potencial aplicado e com a concentração de doadores (eq. II.6) na for ma:

$$d_n = \left[ \frac{2\epsilon}{eN_D} \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2}$$

e a fotocorrente gerada por um fluxo de  $N_0$  fotons incidentes é dada pela expressão (II.25):

$$J_L = eN_0 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha d_n}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (\text{VI.3})$$

Para o caso de uma interface semiconductor-eletrólito  $V_n$  é o potencial de "flat-band",  $V_{Fb}$ , e  $d_n$  assume a forma [30,31]:

$$d_n = \left[ \frac{2\epsilon}{eN_D} (V - V_{Fb}) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.4})$$

A expressão (VI.3) leva em conta a camada de depleção na fotocorrente. Pode-se observar que a medida que

tor, a região de depleção é da ordem de  $\mu\text{m}$ .

A formação da barreira de potencial no lado do se micondutor opondo-se a transferência de eletrons para o ele trólito é influenciada pela pmesença de estados de superfí- cie tal como na barreira Schottky.

Vamos supor que a interface semiconductor-eletrólito se comporta como uma barreira Schottky e interpretar os resultados obtidos em função deste modelo.

Em uma barreira Schottky, cujo semiconductor é de tipo n, vimos que a região de depleção varia com o potencial aplicado e com a concentração de doadores (eq. II.6) na for ma:

$$d_n = \left[ \frac{2\epsilon}{eN_D} \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2}$$

e a fotocorrente gerada por um fluxo de  $N_0$  fotons incidentes é dada pela expressão (II.25):

$$J_L = eN_0 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha d_n}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (\text{VI.3})$$

Para o caso de uma interface semiconductor-eletrólito  $V_n$  é o potencial de "flat-band",  $V_{Fb}$ , e  $d_n$  assume a forma [30,31]:

$$d_n = \left[ \frac{2\epsilon}{eN_D} (V - V_{Fb}) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.4})$$

A expressão (VI.3) leva em conta a camada de de- pleção na fotocorrente. Pode-se observar que a medida que

se diminua o potencial aplicado, medido em relação ao eletrodo de calomelano, a camada de depleção  $d_n$  e a fotocorrente  $J_L$  diminuem. Os resultados experimentais de  $J \times V$ , exemplificado na fig. VI.7 com a amostra B, confirmam o comportamento teórico apresentado.

Pode-se pensar em termos do que ocorre na interface semicondutor-eletrólito que, a medida que se diminua o potencial, há o desentortamento das bandas e portanto há diminuição do campo elétrico na interface fazendo com que se aumente a probabilidade de recombinação dos pares elétron-buraco gerados na região de depleção; conseqüentemente, haverá a diminuição no valor da fotocorrente.

A eq. VI.3 pode ser reescrita do seguinte modo:

$$\eta = \frac{J_L}{eN_c} = 1 - \frac{e^{-\alpha d_n}}{1 + \alpha L_p} \quad (\text{VI.5})$$

ou

$$\ln(1-\eta) = -\alpha \left(\frac{2c}{eN_D}\right)^{1/2} (V-V_{Fb})^{1/2} - \ln(1+\alpha L_p)$$

Portanto, um gráfico de  $\ln(1-\eta)$  em função de  $(V-V_{Fb})^{1/2}$  deve ser uma reta se o modelo de barreira Schottky for aplicável. Para intensidades de luz elevadas, pode-se supor que a tensão de corrente nula é praticamente a de "flat-band" ( $V_{oc} \approx V_{Fb}$ ) [36].

A fig. VI.8 mostra que pontos experimentais, tirados da curva de potência máxima incidente da amostra D, têm comportamento linear para tensões aplicada relativamente maiores que o potencial de "flat-band".

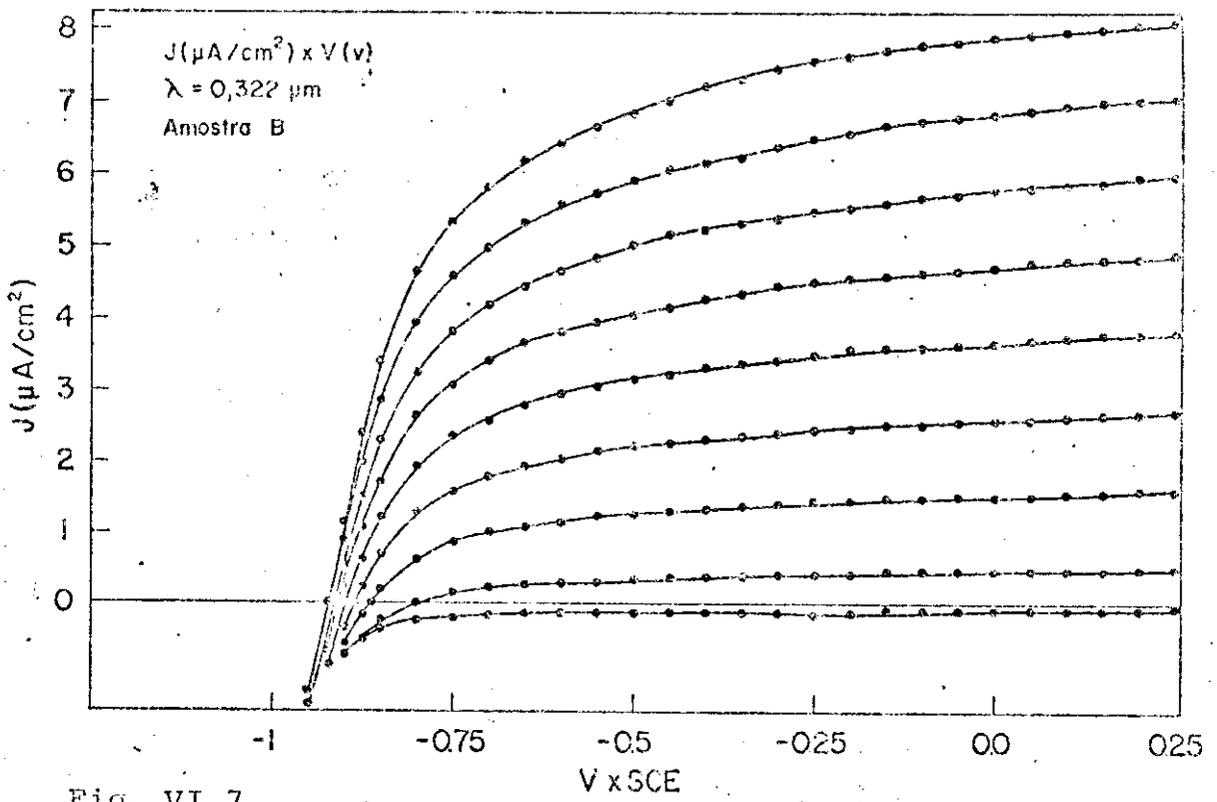


Fig. VI.7

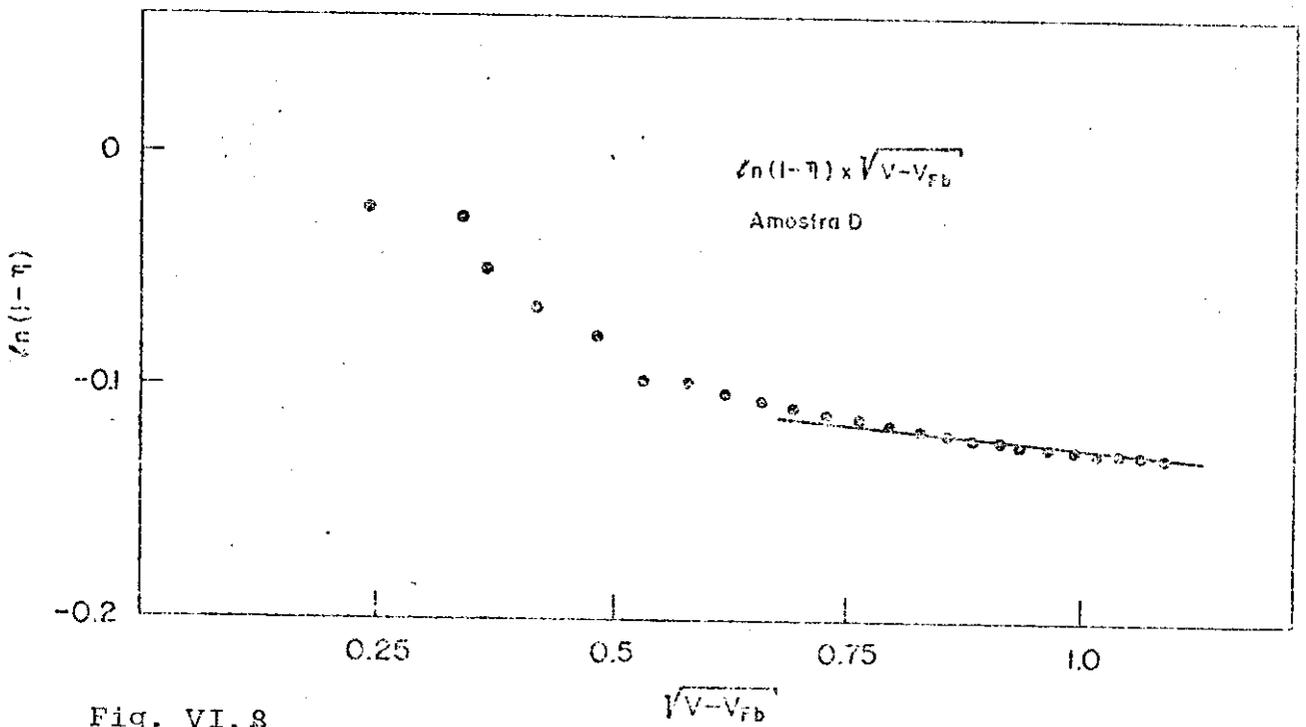


Fig. VI.8

Deste modo, o modelo de barreira Schottky é satisfatório quando as bandas do semiconductor estão suficientemente entortadas.

Utilizando-se o valor medido da resistividade ( $7 \Omega\text{cm}$ ) e o valor da mobilidade dado na ref. [37] ( $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) obteve-se  $13 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para a concentração de portadores da amostra C. Aplicando-se a eq. VI.4 calculou-se o valor da camada de depleção  $d_n = 0.5 \mu\text{m}$  para  $V - V_{\text{Fb}} = 1$ , onde a aplicação do modelo é satisfatória. O coeficiente de absorção  $\alpha$ , vale  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [38] para  $\lambda = 0.323 \mu\text{m}$ , que é o valor onde a distribuição espectral da fotocorrente é máxima.

Comparando os valores de  $d_n$  e  $\alpha^{-1}$ , nota-se que o valor da camada de depleção é superior ao do comprimento de absorção ( $\alpha^{-1} = 0.1 \mu\text{m}$ ). Isto significa que todos os pares-eletron-buraco criados pela absorção dos fotons incidentes são absorvidos, e portanto nesta região aumentar  $d_n$  não implica em um acréscimo significativo da fotocorrente. A fig. VI.9 obtida com  $\lambda = 0.323 \mu\text{m}$ , confirma esta previsão.

Pela eq. VI.3, que fornece o comportamento da fotocorrente, na barreira Schottky, nota-se que esta varia linearmente com  $N_0$ , número de fotons incidentes. Os gráficos das figs. V.13 e V.14 mostram esta linearidade e apresentam a sua variação com a dopagem. Pode-se concluir que o comportamento da junção não é alterado pelos mecanismos cinéticos de transferência de carga na interface semiconductor-eletrólito.

Nas figs. V.15 e V.16 observa-se que a medida que

se aumenta a potência luminosa incidente, a tensão em que a corrente é nula tende a um valor constante independente do grau de dopagem do semiconductor. Este valor limite é o potencial de "flat-band" que é o potencial imposto à junção, para que se desentortem as bandas do semiconductor, condição onde não há fotocorrente atravessando o circuito externo da célula.

Observando-se a equação de fotocorrente (VI.5) vê-se que a eficiência  $\eta$  depende dos parâmetros do semiconductor:  $L_p$ ,  $d_n$  e do coeficiente de absorção  $\alpha$ . Sabe-se [17] que  $\alpha$  pode ser dada por:

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

onde  $A$  é uma constante e  $n$  é um número que depende do tipo de transição óptica que ocorre no semiconductor ( $n = 1$  transição direta,  $n = 4$  transição indireta).

Introduzindo na eq. VI.5 o valor de  $\alpha$  tem-se

$$\eta h\nu = |L_p + \left| \frac{2\varepsilon}{eN_D} (V - V_{Fb}) \right|^{1/2} A (h\nu - E_g)^{n/2}$$

Tomando-se o logaritmo da equação acima:

$$\log_n(\eta h\nu) = \log_n \left\{ A \left| L_p + \left[ \frac{2\varepsilon}{eN_D} (V - V_{Fb}) \right]^{1/2} \right| + \frac{n}{2} \log_n (h\nu - E_g) \right\}$$

Um gráfico bilogaritmico de  $\eta h\nu$  versus  $(h\nu - E_g)$  deve ser uma linha reta se as hipóteses forem corretas. Da tangente, obtêm-se o valor de  $n$ , indicando o tipo de transição óptica existente. A fig. VI.10 apresenta os pontos experimentais para a amostra D e a reta ajustada. O valor de

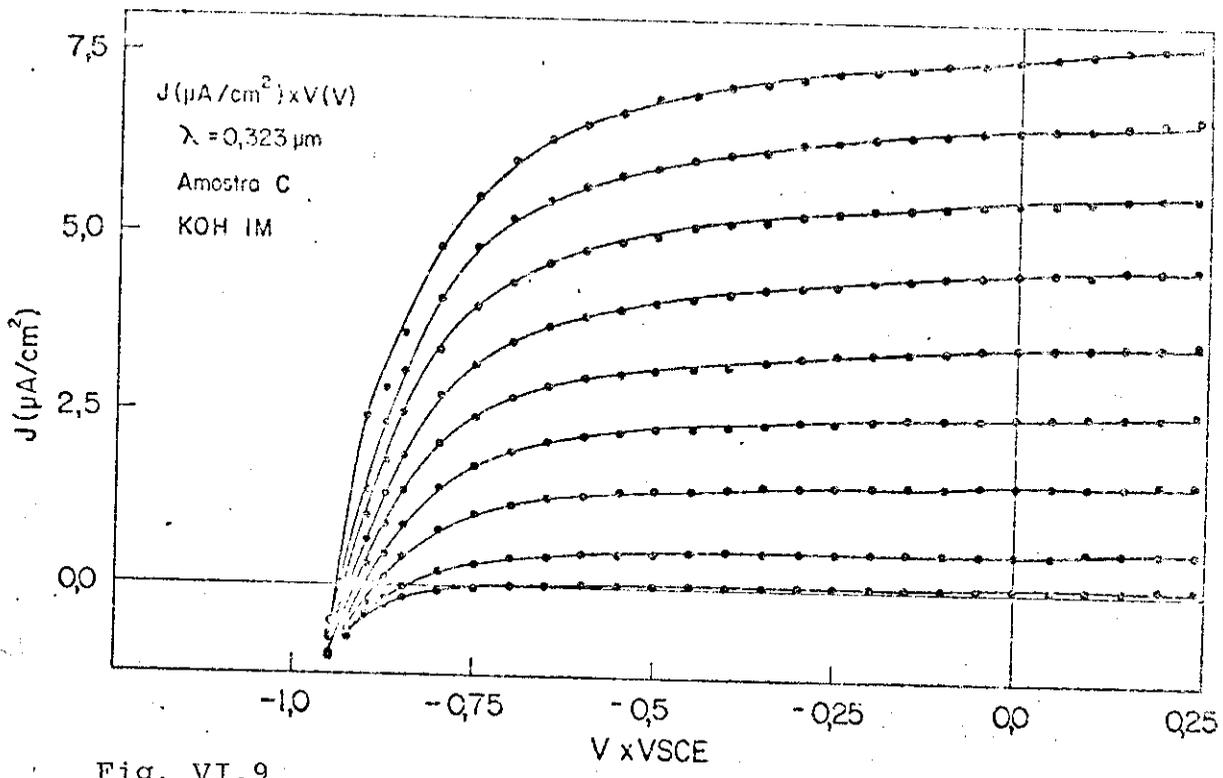


Fig. VI.9

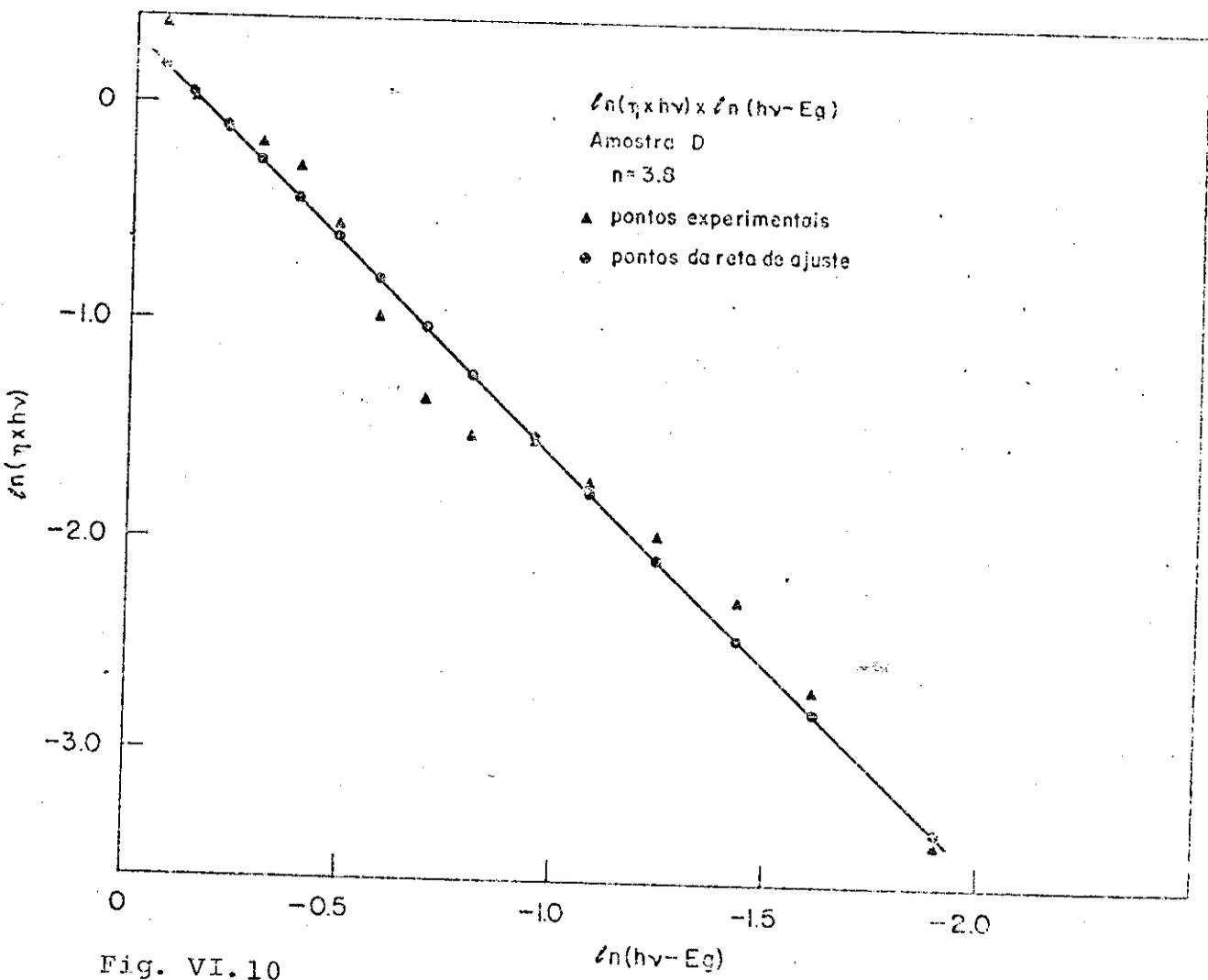


Fig. VI.10

n obtido foi de 3.8, indicando que a transição é indireta. Os gráficos das figs. V.8a e V.8b mostram que a variação do grau de dopagem dos semicondutores produz uma consequente variação nos parâmetros da interface. Nestes, observa-se que ao se aumentar a dopagem há uma diminuição no valor da fotocorrente.

A eq. VI.4 que relaciona a largura da região de depleção com a concentração de doadores, mostra que  $d_n$  varia com o inverso da raiz quadrada de  $N_D$ . Portanto, ao se aumentar a dopagem da amostra diminui-se a região  $d_n$  e consequentemente a fotocorrente diminui. A eficiência quântica também diminui com o aumento da dopagem, é o que se pode observar pelas figs. V.9 e V.10.

Um ponto a ser observado é a repetitividade experimental: as amostras B e C foram dopadas juntas e o que se verifica é que ambas apresentam praticamente os mesmos resultados.

## CAPÍTULO VII

## CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS

Foi desenvolvido um método experimental de preparação, medidas de uma célula fotoeletroquímica de junção semi-condutor-eletrólito. Os resultados experimentais foram interpretados.

O trabalho consistiu na preparação de cristais, dopando-os em diversas condições e sua montagem na célula. Foram realizadas as montagens de um sistema de tratamento térmico, de um banco óptico e da instrumentação eletrônica.

Utilizando o  $\text{SrTiO}_3$  na face (110), foram obtidas as curvas de fotocorrente versus tensão, resposta espectral, fotocorrente e tensão de corrente nula em função da potência luminosa incidente, e eficiência quântica, para 4 diferentes graus de dopagem.

Os resultados encontrados experimentalmente, mostram concordância com o modelo de barreira Schottky, quando o potencial aplicado é relativamente maior que o potencial de "flat-band".

Como extensão deste trabalho, sugerimos a medida da variação dos parâmetros do semicondutor com o grau de dopagem, tais como o número de portadores, a mobilidade, resistividade e comprimento de difusão e, comparar estes valores com os obtidos pela aplicação do modelo de barreira Schottky utilizado.

Além deste, um outro trabalho que pode ser feito é, estudar o comportamento da célula no modo fotoeletrolítico, fazendo-se a identificação dos gases obtidos e realizando medidas de eficiência da conversão.

## APÊNDICE A [12,14] - junção p-n

Sabe-se que no semiconductor tipo-n, tem-se a concentração de impurezas doadoras  $N_D$  muito maior que a de impurezas aceitadoras ( $N_D \gg N_A$ ). O contrário ocorre com o semiconductor tipo-p:  $N_A \gg N_D$ . Sabe-se também que a condução em um semiconductor tipo-n é devido predominantemente aos elétrons da banda de condução  $n_{cn}$  e, no semiconductor tipo p aos buracos da banda de valência  $p_{vp}$ .

Deste modo, utilizando a eq. I.9, pode-se escrever que a densidade de carga na região de depleção é dada por:

$$\rho = e(p_{vp} - n_{cn} + N_D - N_A) \quad (A.1)$$

A densidade de cargas pode ser relacionada com o potencial eletrostático da junção utilizando a equação de Poisson. No caso unidimensional:

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon} \quad (A.2)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica.

Supondo que na região de depleção  $n_{cn} \ll N_D$  e  $p_{vp} \ll N_A$ , a densidade de cargas será dado por:

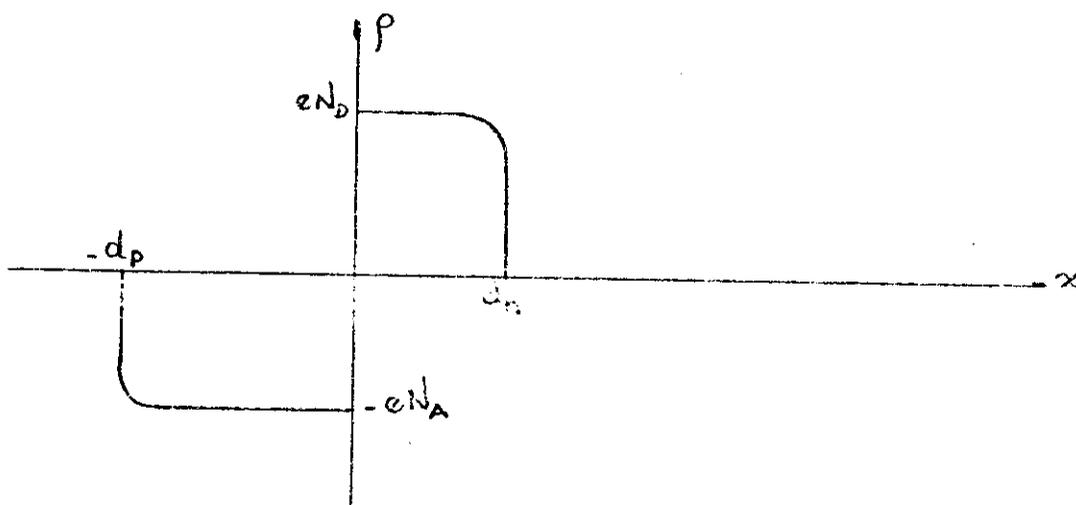
$$\rho = e(N_D - N_A)$$

Supondo também que fora da região de carga espacial  $n_{cn} \approx N_D$  e  $p_{vp} \approx N_A$  e portanto  $\rho=0$ , a equação de Poisson pode

ser escrita como:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \begin{cases} 0 & \text{se } -\infty < x < -d_p \\ \frac{e}{\epsilon} N_A & \text{se } -d_p < x < 0 \\ -\frac{e}{\epsilon} N_D & \text{se } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{se } d_n < x < +\infty \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

A figura abaixo apresenta o esquema do comporta -  
mento da densidade de cargas em uma junção p-n:



Utilizando as condições de contorno para V:

$$\begin{aligned} V &= 0 & \text{para } x &= -d_p \\ \frac{dV}{dx} &= 0 & \text{para } x &= -d_p \\ V &= V_n & \text{para } x &= d_n \\ \frac{dV}{dx} &= 0 & \text{para } x &= d_n \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

e que  $\frac{dV}{dx}$  deve ser contínua em  $x=0$ , pode-se resolver a equação de Poisson, determinando-se o campo elétrico E:

$$E = \frac{-dV}{dx} = \begin{cases} -\frac{e}{\epsilon} N_A (x + d_p) & \text{para } -d_p < x < 0 \\ \frac{e}{\epsilon} N_D (x - d_n) & \text{para } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{para } x > d_n \text{ e } x < -d_p \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Da condição de continuidade em  $x=0$  temos que

$$N_D d_n = N_A d_p$$

que é a condição de preservação de neutralidade de carga, isto é, que o excesso de carga positiva do lado n, seja igual ao excesso de carga negativa do lado p.

Integrando a eq. (A.5), e utilizando as condições de contorno (A.4) o potencial eletrostático vale:

$$V = \begin{cases} \frac{e}{2\epsilon} N_A (x+d_p)^2 & \text{para } -d_p < x < 0 \\ V_n - \frac{e}{2\epsilon} N_D (x-d_n)^2 & \text{para } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{para } x < -d_p \\ V_n & \text{para } x > d_n \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

A continuidade em  $x=0$  fornece o valor de  $V_n$  (potencial do semiconductor), potencial "built-in", conhecendo-se o valor a largura das regiões  $d_n$  e  $d_p$ :

$$V_n = \frac{e}{2\epsilon} (N_D d_n^2 + N_A d_p^2) \quad (\text{A.7})$$

Ou, ainda, conhecendo-se o valor do potencial pode-se determinar a largura das regiões  $d_n$  e  $d_p$ :

$$d_{n,p} = \left\{ \frac{[N_A/N_D]^{\pm 1}}{N_A + N_D} \frac{2\epsilon}{e} V_n \right\}^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

As características da interface metal-semicondutor podem ser calculadas a partir da junção p-n, supondo que a densidade de cargas vale:

$$\rho = \begin{cases} eN_D & \text{para } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{para } x > d_n \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Pode-se escrever a equação de Poisson:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \begin{cases} \frac{-eN_D}{\epsilon} & \text{para } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{para } x > d_n \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

O campo elétrico vale:

$$E = \begin{cases} \frac{-eN_D}{\epsilon} (x - d_n), & 0 < x < d_n \\ 0, & x > d_n \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

utilizando as condições de contorno

$$\begin{cases} V = V_n & \text{para } x = d_n \\ \frac{dV}{dx} = 0 & \text{para } x = d_n \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

e que  $\frac{dV}{dx}$  deve ser contínua em  $x=0$ .

Integrando a eq. (A.11) tem-se:

$$V(x) = \frac{-eN_D}{\epsilon} \left( \frac{1}{2}x^2 - d_n x \right) - \phi_{Bn} \quad \text{para } 0 < x < d_n \quad (\text{A.13})$$

onde  $\phi_{Bn} = \phi_M - \chi = \frac{k_B T}{e} - V_n$

Da eq. (A.13) pode-se conhecer o valor da largura região de depleção:

$$d_n = \left[ \frac{2\epsilon}{eN_D} \left( V_n - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A.14})$$

## APÊNDICE B [14, 18]-Cálculo da Fotocorrente

A equação da continuidade para os buracos é:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p - \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{J}_p \quad (\text{B.1})$$

onde  $G_p$  é a razão de geração de buracos devido a iluminação,  $U_p$  é a razão de recombinação dos buracos e  $\vec{J}_p$  é a densidade de corrente devido aos buracos.

Quando a densidade de portadores gerados é muito menor que a densidade de portadores em equilíbrio térmico,  $U_p$  pode ser aproximado por:  $\frac{p-p_0}{\tau_p}$  onde  $p_0$  é a densidade de buracos em equilíbrio térmico,  $p$  é a densidade de buracos quando o semiconductor é iluminado e  $\tau_p$  é o tempo de vida de um buraco.

A densidade de corrente do buracos é dado por:

$$\vec{J}_p = e\mu_p p \vec{E} + eD_p \nabla p \quad (\text{B.2})$$

onde  $e$  é a carga do eletron,  $\mu_p$  é a mobilidade do buraco,  $\vec{E}$  é o campo elétrico e  $D_p$  é a constante de difusão dos buracos.

Substituindo a eq. (B.2) em (B.1) e levando-se em conta que o campo elétrico na região além da junção é nulo, tem-se:

$$\frac{\partial (p-p_0)}{\partial t} = G_p - \frac{p-p_0}{\tau_p} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (\text{B.3})$$

No estado estacionário  $\frac{\partial (p-p_0)}{\partial t} = 0$ . Utilizando a eq. II.19 tem-se que  $G_p$  vale:

$$G_p = \left| \frac{dN(x)}{dx} \right| = \alpha N_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{B.4})$$

que é o número de cargas geradas por unidade de comprimento.

Portanto a eq. (B.3) reduz-se a:

$$D_p \frac{\partial^2 (p-p_0)}{\partial x^2} - \frac{p-p_0}{\tau_p} = -\alpha N_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{B.5})$$

A eq. (B.5) tem a forma:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + a \frac{\partial y}{\partial x} + by = R(x)$$

cuja solução será:

$$p-p_0 = A e^{x/L_p} + B e^{-x/L_p} + \frac{L_p e^{x/L_p}}{2} \int e^{-x/L_p} \left( -\frac{\alpha N_0}{D_p} \right) e^{-\alpha x} dx + \\ - \frac{L_p e^{-x/L_p}}{2} \int e^{x/L_p} \left( \frac{-\alpha N_0}{D_p} \right) e^{-\alpha x} dx \quad (\text{B.6})$$

Resolvendo (B.6) tem-se:

$$p-p_0 = A e^{x/L_p} + B e^{-x/L_p} + \frac{\tau_p \alpha N_0}{1 - \alpha^2 L_p^2} e^{-\alpha x} \quad (\text{B.7})$$

onde A e B são constantes e  $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ . O número de portadores em excesso quando x tende ao infinito é nulo, portanto,  $A=0$ .

Utilizando a eq. (II.15)

$$p-p_0 \Big|_{x=d_n} = p_0 (e^{eV/k_B T} - 1)$$

obtém-se o valor de B:

$$B = p_o e^{d_n/L_p} (e^{eV/k_B T} - 1) - \frac{\alpha N_o \tau_p}{1 - L_p^2 \alpha^2} e^{d_n/L_p} e^{-\alpha d_n} \quad (\text{B.8})$$

A densidade de corrente de difusão é:

$$\vec{J}_d = -e D_p \vec{\nabla} p$$

a densidade de corrente que chega em  $x=d_n$  é:

$$\vec{J}_d = -e D_p \vec{\nabla} p \Big|_{x=d_n}$$

então:

$$J_d = J_o (e^{eV/k_B T} - 1) - J_{Ld} \quad (\text{B.9})$$

onde:

$$J_o = \frac{e D_p p_o}{L_p} \quad e \quad J_{Ld} = \frac{e N_o \alpha L_p}{1 + \alpha L_p} e^{-\alpha d_n}$$

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. E.Becquerel, Hebd.Seanc. CR Acad.Sci Paris 9,561 (1839)
- [2]. W.H.Brattain, C.G.B.Garret, Bell System Tech.J. 34, 129 (1955)
- [3]. R.Williams, J.Chem.Phys. 32, 1505 (1960)
- [4]. H.Gerischer, Adv.Electrochem.Electrochemical Engr. 1, 139 (1961)
- [5]. H.Gerischer, J.Electrochem.Soc. 113, 1174 (1966)
- [6]. H.Gerischer, W.Mindt, Electrochi.Acta 13, 1329 (1968)
- [7]. H.Gerischer, Electroanal.Chem.Interf.Electroche. 58, 263 (1975)
- [8]. H.Gerischer, Surf.Sci. 13, 265 (1969)
- [9]. A.Fujishima, K.Honda, Bull.Chem.Soc.Japan 44, 1148 (1971)
- [10]. A.Fujishima, K.Honda, Nature 238, 37 (1972)
- [11]. L.J.Van der Pauw, Philips Research Reports 13 (1), 1 (fev. 1958)
- [12]. N.W.Aschroft, N.D.Mermin, "Solid State Physics"- Rinehart and Winston, 1976
- [13]. K.V.Shalimova, "Física de los Semiconductores" - Editorial Mir, 1975
- [14]. S.M.Sze, Physics of Semiconductors Devices" - John Wiley and Sons, 1969
- [15]. J.I.Pankove, "Optical Processes in Semiconductors - Prentice - Hall Inc., 1971
- [16]. J.P.McKelvey, "Solid State and Semiconductor Physics" - Harper International Edition 1966

- [17]. M.A.Butler, J.App.Phys. 48 (5), 1914 (1977)
- [18]. A.C.Sachs - Tese de Mestrado:"Fabricação e Estudo de célula solar de barreira Schottky", 1978 - UNICAMP IFGW
- [19]. J.O'M. Bockris and A.K.N.Reddy - "Modern Electrochemistry" vols. I e II - Plenum Press, 1970
- [20]. H.Gerischer - "Physical Chemistry, An Advanced Treatise" vol. IX A, Academic Press, 1970
- [21]. L.C.Walter and R.E.Grace - J.Phys. and Chemistry of Solids 28, 239 (1967)
- [22]. American Institute of Physics Handbook 2<sup>nd</sup> ed, Mc Graw Hill, New York (1963) pp. 9-95
- [23]. J.G.Mavroides, D.I.Tchernev, J.A.Kafalas, D.F.Kolesar, Mat.Res.Bull 10, 1023 (1975)
- [24]. J.G.Mavroides, J.A.Kafalas, D.F.Kolesar, App.Phys.Lett. 28 (5), 241 (1976)
- [25]. A.J.Nozik, App.Phys.Lett. 30 (11), 567 (1977)
- [26]. M.S.Wrighton, A.B.Ellis, P.T.Wolezanski, D.L.Morse, H. B.Abrahanson, D.S.Ginley, Journ.Am.Chem.Soc. 98 (10),2774 (1976)
- [27]. A.J.Nozik, Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Hydrogen Energy Conference, Zurich, August 1978
- [28]. M.Tomkiewicz, H.Fay, "Photoelectrolysis of Water with Semiconductors", Union Carbide Corporation, July 1978
- [29]. S.Trasatti, J.Chem.Soc. Far Trans. 70, 1752 (1974)
- [30]. M.A.Butler, D.S.Ginley, J.Appl.Phys. 48 (5), 2019 (1977)
- [31]. M.A.Butler, D.S.Ginley, M.Eibschutz, J.Appl.Phys. 48 (7), 3070 (1977)

- [32]. T.Watanabe, A.Fujishima, K.Honda, 49 (2), 335 (1976)
- [33]. H.P.Maruska, A.K.Ghosh, Review - Solar Energy 20, 443 (1978)
- [34]. A.B.Meinel, M.P.Meinel, "Applied Solar Energy, an Introduction" - Addison Wesley Publishing Company 1977
- [35]. M.A.Butler, D.S.Ginley, J.Electrochem.Soc: Electrochem. Sci.Techn. 125 (2), 228 (1978)
- [36]. J.H.Kennedy, K.W.Freese Jr., J.Electrochem.Soc.: Electrochem.Sci.Techn. 123 (11), 1683 (1976)
- [37]. G.Perluzzo, J.Destry, Can.J.Phys. 56, 453 (1978)
- [38]. M.I.Cohen, R.F.Blunt, 168 (3), 168 (1968) Phys.Rev.