PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES EM JUNÇÕES SÓLIDO-LÍQUIDO, E SEU USO COMO CONVERSOR DE ENERGIA SOLAR

José Francisco Julião

Orientador: Prof. Dr. Milton Abramovich

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requi sitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

- julho de 1980 -

A minha esposa

ZULEIDE

e

Aos meus filhos Naēdia Rosanna Nājila Rejanne e Francisco Eduardo Sou sinceramente agradecido:

Ao Prof. Dr. Milton Abramovich pelo apoio amigo e pela orientação recebida.

Ao Prof. Dr. Rogério César Cerqueira Leite pelo apoio amigo e pelas discussões sobre parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Alberto Meyer pelos incentivos na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elíermes Arraes Meneses pela cooperação científica e pelas discussões proveítosas.

Ao Prof. Dr. René Brenzikofer pelas discussões proveitosas e ajuda no laboratório.

A Profa. Dra. Iris Concepcion Linares Torriani por sua colaboração nas análises de raios-X.

A Profa. Dra. Zoraide Arguello pela colaboração científica.

Aos Professores visitantes Dr. Bruce Parkinson e Dr. Michael A. Butler pela sua preciosa colaboração.

Aos Professores Dr. Carl H. Weis do I.T.A., Dr. Tibor Rabockai e Dr. Hélio C. Chagas do IQUSP-São Paulo, Dr. Luis Alberto Avaca e Dr. Ernesto Rafael Gonzalez do IQUSP-São Carlos, pela ajuda inestimável no campo da Eletroquímica.

Ao Dr. Reginaldo dos Santos do C.T.A. pela co<u>n</u> cessão de equipamentos indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos Profs. Mauro Villar de Queiros e Francisco Erívan de Abreu Melo, da UFC e ao Dr.Carlos do Prado Barbosa pelas amostras de rutilo natural, gentilmente cedidas. Ao Reitor da UFC, Dr. Paulo Elpidio de Menezes Neto e a seus Pró-Reitores de Pesquisa e Pós-Graduação, Dr. Ta<u>r</u> quinio Prisco e Dr. João Aldésio Pinheiro Holanda pelas facil<u>i</u> dades a mim concedidas para conclusão deste trabalho.

Ao Chefe do Departamento de Física do Centro de Ciências da UFC, Prof. Joaquim Haroldo Ponte, pelas facil<u>i</u> dades a mim concedidas para a realização e conclusão deste tr<u>a</u> balho.

Aos meus colegas de Põs-Graduação, notadamente, ao Dr. Franco Decker e as MSc. João Alberto Moro pelas consta<u>n</u> tes e proveitosas discussões, e trabalho conjunto no laboratõrio.

Aos técnicos do Grupo de Energia, Airton Lourenço, Carlos Piacenti e Maria Izabel Guímarães, pela valiosa colaboração técnica.

Aos técnicos do Grupo do Prof. Navin Patel, e<u>s</u> pecialmente à Márcia, Luis (in memorian) e Paulo César,pela colaboração técnica inestimável.

A Ana do Laboratório de raios-X pela colaboração técnica.

Aos corpos técnicos da Oficina de Vidro, Oficina Mecânica, Seção de Desenho e Gráfica, pela dedicação na execução dos trabalhos a eles confiados.

Ao Sr. Pedro Jorge Mourão pela execução da parte dos desenhos.

A Zeneide, Izabel, Loritilde e Valdir pelo ārduo e indispensāvel trabalho datilogrāfico.

À FAPESP, FINEP, CNPq, PICD e UFC pelo supor-

### te financeiro.

A todos aqueles que de uma forma direta ou i<u>n</u> direta tornaram possível a realização deste trabalho.

#### PPEFÁCIO

A fotoeletroquímica de semicondutores é uma área por demais fascinante da pesquisa cientiífica, que estuda os foto efeitos numa interface eletrificada, formada por uma junção semi condutor-eletrólito. Por seu caráter pluridisciplinar, ela tem con tribuído para estabelecer uma maior aproximação entre os cientis tas de várias áreas básicas do conhecimento humano, notadamente entre físicos e eletroquímicos.

Embora não seja uma área nova da pesquisa cientí fica, foi na última década que a atenção de um grande número de pesquisadores se voltou para a fotoeletroquímica de semiconduto res, fazendo com que em apenas 10 anos seu desenvolvimento tenha superado em mais de 1000% ao que se havia feito anteriormente.Mas não foi por puro diletantismo que os cientistas se interessaram por este assunto. É que ao lado do grande número de problemas fun damentais a serem estudados, foi visualizada a potencialidade de aplicações tecnológicas, notadamente na área de conversão de ener gia solar, que as pesquisas científicas poderiam originar.

Este trabalho, ao lado de outro recentemente rea lizado neste mesmo grupo, tem um caráter pioneiro agui no Brasil. Por esta razão, achei por bem iniciá-lo apresentando uma breve re senha da literatura sobre células de juncão semicondutor-eletróli (can.2), seguida de um resumo da física dos sólidos, pertinen to! te ao trabalho (Cap.3), e de uma ligeira apreciação dos processos fotoeletroquímicos com eletrodo semicondutor (Cap.4), onde são salientados os princípios básicos e as técnicas de investigação utilizadas. No restante do trabalho (Capítulos 5 a 9) são descri tos os métodos experimentais e os resultados específicos da pes cuisa que desenvolvemos. No Capítulo 1 é feita uma introdução ao trabalho como um todo, onde os assuntos mais importantes e as con tribuições originais, encontram-se ressaltados.

Ao estudar a possibilidade do uso do rutilo nat<u>u</u> ral em dispositivos fotoeletroquímicos, como o fiz neste trabalho, minha intenção foi despertar a atenção dos pesquisadores brasile<u>i</u> ros, para um estudo mais amplo dos materiais disponíveis em abu<u>n</u> dância neste país, a fim de descobrir suas potencialidades para <u>en</u> frentar o desafio tecnológico do próximo século.

Julho de 1980

José Francisco Julião.

## INDICE

Capítulo	
l - INTRODUÇÃO	1
2 - RESENHA DA LITERATURA SOBRE CÉLULAS DE JUNÇÃO SEMICONDUTOR-ELETRÓLITO	б
3 - FÍSICA DOS SÓLIDOS: RESUMO PERTINENTE	
3.1 - Introdução	11
3.2 - Metais, Semicondutores e Isolantes-Mode-	10
	12
3.3 - Semicondutores tipo-n e tipo-p	16
3.4 - Estatística de Semicondutores	19
3.5 - Posição do Nível de Fermi em Semicondu-	
tores Intrinsecos e Extrinsecos	22
3.6 - Absorção	24
3.7 - Reflexão	30
3.8 - Fenômenos de Recombinação	34
4 - PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS SE MICONDUTORES	
4.1 - Introdução	37
4.2 - Dinâmica da Interface Semicondutor/Ele-	
trólito	38
4.2(a) - Capacitância Diferencial	46
4.2(b) - O Potencial de Banda Plana	54
4.3 - Fotoefeito na Junção Semicondutor/Ele -	
trolito	57
4.4 - Transferência de Carga através da Inter	66
THE DOMECONALED TELEVITED **********	00

ġ

	4.5 -	A Célula Fotoeletroquímica	69
		A - Experiências de Caracterização	70
		B - Célula Fotoeletrolítica	73
		C - Célula Fotovoltaica Molhada	75
5 -	PROCEI	DIMENTOS EXPERIMENTAIS	
	5.1 -	Os eletrodos	79
	5.2 -	Rutilo Natural: Caracterização Crista-	
		lográfica	80
	5.3 -	Preparação dos Elétrodos	83
		- Preparação da Superfície	84
		- Obtenção de Condutividade Tipo n	85
		- Contato Elétrico	92
		- Encapsulamento	93
	5.4 -	Medidas Eletroquímicas	
		A - Equipamentos Usados	94
		B - Medídas de Capacitância em Função	
		do Potencial	98
		C - Medidas de Corrente-Potencial e Fo	
		toresposta Espectral	103
6 –	PROPR DE RU	IEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS TILO (TIO <sub>2</sub> ) NATURAL	
	6.1 -	- Introdução	110
	6.2 -	Características I-V	110
	6.3 -	Eficiência Quântica	125
	6.4 -	Medidas de Capacitância	134
7 -	PROPR	IEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS	
	DE RU	TILO (TIO <sub>2</sub> ) E STTIO <sub>3</sub> SINTÉTICOS	
	7.1 -	Introdução	144
	7.2 -	Comportamento Anômalo nas Característi	
		I-VV	144

A - Resultados Experimentais	145
B - Discussões	153
7.3 - Estados de Superfície sobre Eletrodos de	
n-TiO <sub>2</sub>	162
A - Resultados	164
B - Discussão	168
7.4 - Eficiência Quântica	169
78 - FOTORESPOSTA DE ELETRODOS DE TÍO <sub>2</sub> e SrTiO <sub>3</sub> A UMA EXCITAÇÃO DE ENERGIA $h\nu < E_{G}$	
8.1 - Introdução	174
8.2 - Resultados Experimentais	174
8.3 - Discussão	185
7 9 - FOTOCÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM ELETRODOS DE	
TiO <sub>2</sub> E BaTiO <sub>3</sub>	
9.1 - Introdução	195
9.2 - Resultados para o TiO <sub>2</sub>	195
9.3 – Resultados para o BaTiO <sub>3</sub>	200
9.4 - Discussão	20.7
CONCLUSÕES	210
APÊNDICE	213
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
Capítulo 1	216
Capitulo 2	217
Capítulo 3	221
Capítulo 4	223
Capítulo 5	226
Capítulo 6	228
Capítulo 7	229
Capítulo 8	231
Capítulo 9	232

#### RESUMO

Determinamos o desempenho de anodos semicondutores de TiO<sub>2</sub> (natural e sintético), SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub> em células fotoel<u>e</u> troquímicas.

Verificamos que o rutilo (TiO<sub>2</sub>) natural com baixo teor de impurezas de Fe, pode fotoeletrolisar a água com uma eficiência próxima a do TiO<sub>2</sub> sintético.

Sugerimos que a fotocorrente anódica observada para eletrodos de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub> sob iluminação visível (hv <  $E_G$ ), provém de excitações eletrônicas através da camada de deplexão, e não de excitações na superfície.

ABSTRACI

The performance of semiconducting anodes of  $TiO_2$  (natural and synthetic),  $SrTiO_3$  and  $BaTiO_3$  in a photoelectrochemical cell was studied.

We verified that the natural rutile  $(\text{TiO}_2)$ with small quantity of Fe impurities, might perform the electrolysis of water with an efficiency close to that of synthetic TiO<sub>2</sub>.

The anodic sub-bandgap photocurrent at the  $TiO_2$  and  $SrTiO_3$  electrodes was examined and we show that it must come from excitation throughout the depletion layer and not just excitation at the surface.

Neste trabalho são estudadas as propriedades foto eletroquímicas de óxidos semicondutores, com ênfase no rutilo  $(\text{TiO}_2)$  natural e no rutilo  $(\text{TiO}_2)$  sintético, em eletrólitos aquo sos. Os titanatos de estrôncio (SrTiO3) e bário (BaTiO3) também são investigados. A ênfase dada ao TiO, teve várias razões: Ele foi o primeiro material apontado por Fujishima e Honda (1) como capaz de utilizar a energia solar para promover a eletrólise da água. Apesar da larga faixa proibida (~ 3 eV) do Ti $^{0}$ 2, SrTiO<sub>3</sub> e BaTi03, estes são materiais quimicamente estáveis, permitindo uma investigação mais fácil dos fenômenos que ocorrem na interfa ce sólido-líquido, e que controlam a eficiência de conversão. Além disso, no Brasil existem grandes reservas do minério rutilo, fato este que não poderia ser desprezado, dado o caráter de uma possí vel independência externa no tocante ao uso de materiais para ele trodos de células fotoeletroquímicas.

por outro lado, do melhor entendimento dos fenôm<u>e</u> nos fotoeletroquímicos que ocorrem na junção semicondutor-eletr<u>ó</u> lito, é que podemos partir para o uso de materiais com banda pro<u>i</u> bida mais ajustável ao espectro solar, e que em princípio,aprese<u>n</u> tam enormes problemas de fotocorrosão.

A eficiência de conversão das células fotoeletro químicas, tanto depende da cinética eletroquímica como das propri edades de estado sólido do semicondutor. Por esta razão é de fun damental importância que ao lado do estudo das reações eletroquí micas que ocorrem na interface semicondutor-eletrólito,também se estude os fatores físicos que influenciam o transporte das cargas fotogeradas. Isto foi o que fizemos no presente trabalho, aplican do métodos da eletroquímica clássica ao estudo da interface semi condutor-eletrólito, e métodos de estado sólido, tradicionalmente usados no estudo de dispositivos semicondutores de junção tipo Schottky.

No capítulo 2, apresentamos uma resenha crítica da bibliografia sobre células fotoeletroquímicas, onde além de fornecer um guia dos trabalhos existentes, serve como um relato histórico do progresso alcançado nos últimos anos,nesta área de pesquisas.

Em atenção ao leitor que não é especialista no assunto, apresentamos no capitulo 3, um resumo dos conceitos b<u>á</u> sicos da física de semicondutores, destacando as propriedades óticas e de transporte dos materiais.

No capítulo 4, fazemos uma ligeira apreciação teórica dos processos energéticos envolvidos numa interface sem<u>i</u> condutor-eletrólito, assim como dos fotoefeitos nesse tipo de junção. O restante do capítulo é dedicado ao estudo da célula fotoeletroquímica como dispositivo para conversão de energia, e à discussão das experiências de caracterização desses disposit<u>i</u> vos.

O capítulo 5 é dedicado aos procedimentos exper<u>i</u> mentais. É descrita a caracterização que fizemos do minério de rutilo, com respeito à sua composição química, sua cristalinid<u>a</u> de e orientação cristalográfica, usando-se técnicas de raios - X. Descreve-se ainda os métodos de preparação dos eletrodos e as t<u>éc</u> nicas experimentais usadas no trabalho. Atenção especial foi d<u>e</u> dicada aos métodos de medida de capacitância diferencial, aprese<u>n</u> tando-se uma fundamentação básica para os mesmos.

O uso do rutilo (TiO<sub>2</sub>) natural como eletrodo sem<u>i</u> condutor numa célula fotoeletroquímica, é estudada pela primeira

vez neste trabalho. Os resultados desse estudo são apresentados no capítulo 6. Mostramos que é possível fotoeletrolisar a água usando-se um anodo de rutilo natural com um potencial externo aplicado. Seu desempenho é semelhante ao do rutilo (TiO<sub>2</sub>) sinté tico, dependendo do conteúdo de impurezas de Fe presentes no mi nério. Estudamos também as propriedades semicondutoras desse material, por comparação com amostras de TiO<sub>2</sub> sintético dopado intencionalmente com Fe. Desse estudo, concluimos que as impure zas de Fe são as responsáveis pelo fenômeno de baixo potencial de ruptura detetado. Sugerimos que o desvio de linearidade dos gráficos 1/C<sup>2</sup> x V, detetado para eletrodos de rutilo natural, é devido a níveis doadores profundos Fe<sup>2+</sup>. O minério policris talino apresenta uma estrutura de bandas bem definida. A ban da proibida é ~ 3,1 eV e a transição ótica fundamental é indire ta.

Um estudo das propriedades fotoeletroquímicas de eletrodos de monoscristais sintéticos de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub> é fei to no capítulo 7. Mostramos, que em certas condições de preparação da superfície, uma solução centrada de KOH pode intro duzir estados de superfície nesses eletrodos. Sugerimos, que são esses estados de superfície que catalizam a redução do 0, na superfície do eletrodo semicondutor, originando um comportamento anômalo nas curvas I-V na região de polarização catódica. Esse comportamento anômalo é bastante sensível à iluminação do ele trodo com luz visível (hv <  $E_{c}$ ). Como ele também é sensível à concentração de O2 no eletrólito e à agitação deste, sugerimos que os fotoefeitos causados por luz de energia hv <  $E_c$  na re gião de polarização catódica, indicam apenas uma modificação na taxa de redução do 0, na superfície do semicondutor; isto,de vido à renovação da camada saturada de oxigênio, próximo à inter face semicondutor-eletrólito, que é causada, possivelmente, por

correntes de convecções, que se originam do aquecimento da supe<u>r</u> fície iluminada. Esta explicação dos fotoefeitos difere da apresentada, previamente, por pesquisadores que já haviam detatado o mesmo fenômeno no  $\text{TiO}_2(2)$  e no  $\text{SrTiO}_3(3)$ . Resultados preliminares sugerem que os estados de superfície observados são devidos a e<u>s</u> pécies químicas adsorvidas na superfície do semicondutor.

No capítulo 8 fazemos um estudo da excitação do  $TiO_2$  e SrTiO<sub>3</sub> com luz visível (hv <  $E_c$ ), usando técnicas fotoele troquímicas. Mostramos que a fotocorrente anódica, induzida nesses eletrodos por esse tipo de radiação, pode ser explicada por um mecanismo de "bulk", e que este processo pode ser distinguido da excitação de estados de superfície, pela dependência da fotocorren te com o potencial do eletrodo. Apresentamos um modelo simplifi cado, envolvendo transições da banda de valência para estados loca lizados na banda proibida, que é capaz de explicar, de modo quali tativo, a dependência da fotocorrente com intensidade e comprimen to de onda da luz. Um ligeiro exame da resposta espectral do TiO<sub>2</sub> dopado com Cr, a qual se estende em direção ao vermelho,sug<u>e</u> re que o mesmo modelo é aplicável a essas amostras. Neste caso é proposto que os estados relevantes, localizados na banda proibi da, surgem de defeitos de compensação de carga, gerados pelo pro cesso de dopagem com Cr.

No capítulo 9 apresentamos alguns resultados exp<u>e</u> rimentais sobre "células fotovoltaicas molhadas" com eletrodos de TiO<sub>2</sub> natural e sintético e com eletrodos de BaTiO<sub>3</sub>.Examinamos a eficiência de conversão dessas células, incluindo conversão solar da célula de rutilo natural e sugerimos algumas modificações para melhorar seu desempenho. Examinamos também as características do BaTiO<sub>3</sub> como anodo numa célula de fotoeletrólise. É feita uma com paração das características da célula de BaTiO<sub>3</sub>, quando funcionan

do no modo fotoeletrolítico ou fotogalvânico.

Os resultados experimentais descritos e discutidos nesta tese constituem-se, na sua maior parte, (capítulos 6, 7 e 8) em contribuições originais. Eles fazem parte de trabalhos pu blicados, aceitos ou submetidos à publicação (4-9). Os resultados do capítulo 9 ja são conhecidos na literatura, com excessão da par te concernente ao rutilo natural. Entretanto, eles são apresenta dos dentro de um enfoque que torna mais fácil entender o funciona mento dessas células, quando comparadas com células fotovoltaicas convencionais.

# 2- RESENHA DA LITERATURA SOBRE FOTOCÉLULAS DE JUNÇÃO SEMICONDUTOR-ELETRÓLITO

Apresentamos neste capítulo, uma breve resenha do progresso alcançado nos últimos anos no desenvolvimento dos di<u>s</u> positivos de junção semicondutor/eletrólito para conversão de <u>e</u> nergia.

A descoberta de Fujishima e Honda (1) de que era possível fotoeletrolisar a água com luz solar, usando uma célula fotoeletroquímica com um eletrodo semicondutor de n - Ti<sup>O</sup><sub>2</sub> e um eletrodo metálico de Pt, despertou o interesse de um grande número de pesquisadores em várias partes do mundo. Esse interesse se tornou muito maior, após a crise energética de 1973, com a busca de novas fontes alternativas de energia.

Inicialmente, os trabalhos se concentraram na са racterização detalhada das células com eletrodos de n - Tio, emeletrolito aguoso (2-15). Os resultados mostraram que o n - TiO, embora quimicamente estável, não seria a melhor alternativa como eletrodo semicondutor em dispositivos de fotoeletrólise.Isto, por que é impossível dissociar a áqua com esse material,sem 0 auxílio de um potencial externo a ele aplicado. Diante desses  $\mathbf{r}\mathbf{e}$ sultados, foi iniciada a busca de novos materiais, passíveis de se rem utilizados com maior vantagem, como eletrodos semicondutores en celulas fotoeletroquínicas. Messa busca, foi descoberto que os materiais SrTio3 (16-18) , EaTio3 (19), CaTio3 (20) e HTaO3, KTap 77 <sup>31</sup><sub>0.23</sub><sup>0</sup>, (21) são quimicamente estáveis, e podem fotoeletrolisar a água sem auxílio de um potencial esterno. Esses pateriais, entre tanto, a exemplo do TiO2, possuem ume banda proibida muito larga  $({\ensuremath{\mathbb E}}_{C}$  ~3 eV) . Este fato sozinho,jã os tornaram pobres candidatos ao uso em fotocélulas eletroquímicas para conversão de energia so

> م محقق على مريكة محق المريكة

lar, uma vez que apenas uma pequena fração (~ 3%) da radiação so lar tem energia maior ou igual a 3 eV(22).

Para tornar viável o uso desses dispositivos na conversão de energia solar, as pesquisas foram dirigidas no senti do de descobrir novos materiais, que fossem quimicamente estáveis e tivessem uma banda proibida capaz de otimizar a utilização do espectro solar. Foi demonstrado, que alguns óxidos semicondutores, tais como  $WO_3$  (23),  $Fe_2O_3$  (25,26) e CdO (27) são quimicamente es táveis e possuem uma menor banda proibida. O valor da banda proi bida de cada um desses materiais é 2,7, 2,2 e 2,3 eV, respectiva mente. No entanto, para que esses materiais possam fotoeletrolisar a água, é necessário um potencial externo aplicado, maior do que aquele usado no Ti<sup>O</sup>2. As propriedades fotoeletroquímicas dos tit<u>a</u> natos de ferro FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> também foram investiga dos (28). Esses materiais satisfazem as condições desejadas de es tabilidade química, e suas bandas proibidas (2,16, 2,12 e 2,18 eV, respectivamente) se ajustam ao espectro solar, mas requerem um рQ tencial externo aplicado, maior do que o exigido pelos eletrodos de Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> e CdO, a fim de promover a fotoeletrólise da água.

Num interessante trabalho (29) foi mostrado,que а habilidade de um semicondutor fotoeletrolisar a água sem qualquer potencial externo aplicado, está intimamente ligada com a sua afi nidade eletrônica. Nesse trabalho,foi formulado um modelo capaz de permitir o cálculo da afinidade eletrônica de qualquer semicon dutor e, consequentemente, prever a tensão que deve ser aplicada a cada um deles, para que possa fotoeletrolisar a água. Outro inte ressante trabalho (30) foi publicado, no qual os autores mostraram, experimentalmente, para diversos óxidos semicondutores, que existe uma relação linear entre o potencial mínimo que deve ser aplicado a um semicondutor para que ele possa fotoeletrolisar а

água, e a largura da banda proibida do material. Quanto menor é a banda proibida do semicondutor (e, portanto,melhor o aproveitamen to do espectro solar) maior é o potencial externo que deve ser aplicado ao eletrodo, para que ocorra a fotoeletrólise da água. Da extrapolação dos dados,os autores concluiram que para se obter a fotoeletrolise da água com alguma eficiência, é necessário usar se micondutores com uma banda proibida,  $E_{\rm G}$ , no intervalo entre 2,2 e 3,5 eV. O valor máximo de C<sub>C</sub>, é fixado pelo espectro solar. Este resultado impôs mais uma limitação ao uso dos semicondutores mais conhecidos, como Si, GaAs, CdS e CdTe (todos com E<sub>c</sub> < 1,5 eV) pa ra fotoeletrólise da água, além da conhecida limitação de instabili dade química que os mesmos apresentam. Contudo,o uso desses mate riais como eletrodos de células fotovoltaicas de junção semicon dutor/líquido, não está limitado pelo fator banda proibida, como no caso de células de fotoeletrólise.

A partir daí, as pesquisas em células fotoeletroquí micas se concentraram em dois objetivos bastante específicos:

 l) examinar a possibilidade de estender a resposta espectral dos materiais mais populares em fotoeletrólise, como o TiO<sub>2</sub> e o SrTiO<sub>3</sub>, em direção à porção visível do espectro solar, através de sua sen sibilização por impurezas apropriadas;

2) examinar a possibilidade de inibir a fotocorrosão dos semico<u>n</u> dutores de baixo E<sub>G</sub>, como CdS e GaAs, a fim de usá-los como anodo de células fotovoltaicas de junção semicondutor/eletrólito.

Alguns trabalhos interessantes foram feitos dentro da linha de pesquisa do objetivo l. Foi mostrado (30) que o uso do TiO<sub>2</sub> dopado com Cr em células de fotoeletrólise,possibilitou um aumento de 10% na eficiência de conversão solar em relação ao TiO<sub>2</sub> não dopado. Eletrodos preparados a partir do pó de rutilo c<u>o</u>

> Na sa sa Es

mercial (com impurezas de Si,Fe, Cr, Ni e Mn), pulverizado em plasma por meio de arco elétrico (31), apresentaram propriedades fotoeletroquímicas comparáveis com as do monocristal de TiO<sub>2</sub> não dopado. Eletrodos preparados a partir do minério rutilo (TiO<sub>2</sub>), contendo impurezas de Fe, Cu, Pb, Mn, Ni, Cr e Nb, foram examin<u>a</u> dos recentemente (32-33), tendo apresentado propriedades fotoel<u>e</u> troquimicas semelhantes ãs do TiO<sub>2</sub> não dopado.

Na linha de pesquisa do objetivo 2, foi conseguida a estabilidade química dos eletrodos de Cds (34), CdSe (35),CdTe(37) e GaAs (37) em eletrólito aquoso, pelo uso dos pares oxi-reduto res  $s_2^{2-}/s^{2-}$ ,  $se_2^{2-}/se^{2-}$ ,  $Te_2^{2-}/Te_2^{2-}$  e  $se_2^{2-}/se^{2-}$ , respectivamente. Esses pares oxidatores têm um potencial mais negativo do que 0 potencial de corrosão do material, e por isto a corrosão é inibida (38). Estes resultados levaram à construção de células foto voltaicas de junção semicondutor/líquido, com eficiência de con versão solar bastante vantajosa. Uma significante eficiência de conversão solar (12%) foi obtida com celulas de GaAs (39). A es tabilização química de eletrodos de Si e Ge também está sendo es tudada (40,41). Os primeiros resultados já permitiram a construção de células com razoável eficiência de conversão solar. 0 TiO, não reduzido, também tem sido empregado como revestimento desses eletrodos semicondutores instaveis (42,44), dando bons resultados de estabilidade, porém baixa eficiência de conversão.

Trabalhos recentes (45, 46) apontaram os semicondut<u>o</u> res p-WSe<sub>2</sub> e n-WSe<sub>2</sub> como fortes candidatos ao uso como eletrodos em células solares fotoeletroquimicas, devido à boa estabil<u>i</u> dade que apresentam (47) e por serem materiais baratos e abunda<u>n</u> tes. Sua aplicabilidade e alta eficiência de conversão solar (14%) foi demonstrada, recentemente, por Bard e colaboradores (48).

Nos dias atuais, o desenvolvimento das células foto-

eletroquimicas para conversão de energia, está se voltando para o estudo dos detalhes do processo de transferência de cargas na i<u>n</u> terface semicondutor/eletrólito. Várias resenhas foram escritas, recentemente, sobre este assunto (49, 51).

#### 3- FÍSICA DOS SÓLUDOS: PESUMO PEPTUMENTE

### 3.1.- Introdução

Uma célula fotoeletrocuímica (CFE) é um dispositi vo constituído de dois eletrodos imersos num eletrólito. Pelo me nos um deles deve responder eficientemente a um estímulo lumino so, para que possa haver uma conversão mensurável de energia lu minosa em outra forma de energia ( por exemplo, energia elētri ca, como mostra a Fig. 3.1). Isto pode ser conseguido com um semicondutor apropriado. O aspecto fundamental no funcionamento de uma CFF é a existência de uma junção semicondutor-eletrólito (junção SE), que se forma em conseguência do equilíbrio de fases (sólida e líquida) após o contato do semicondutor com o eletró lito.

Desta forma, o semicondutor constitui um componen) te de relevante immortância no funcionamento de tais disposit<u>i</u> vos. Além de atuar como fotorecentor, ele também desempenha o par pel de detrodo, uma vez que serve de agente no transmorte dos elétrons e buracos fotogerados. Para que se possa compreender os processos físicos e eletroquímicos envolvidos numa junção SE, é necessário um entendimento dos conceitos básicos da física de se micondutores, principalmente agueles que se referem às proprie dades óticas e de transporte.

O tratamento termodinâmico das células eletroquí micas é semelhante, tanto para eletrodos metálicos, como para eletrodos semicondutores. Entretanto, os processos de transferên cia de cargas na superfície do eletrodo são distintas, nor cau sa da diferença que existe entre as condutâncias e as cinéticas de reacões nos eletrodos metálicos e semicondutores.

### 3.2.- Metais, Semicondutores e Isolantes - Modelo de Pandas

Uma forma operacional comumente usada para se classificar os materiais, é através de sua condutividade elétr<u>i</u> ca. Em escala decrescente de condutividade elétrica à temperat<u>u</u> ra ambiente, os materiais são classificados como <u>metais</u> (de 10<sup>6</sup> a  $10^4 e^{-1} - cm^{-1}$ ), <u>semicondutores</u> ( de  $10^3$  a  $10^{-9} e^{-1} - cm^{-1}$ ) e <u>isolantes</u> ( de  $10^{-10}$  a  $10^{-22} e^{-1} - cm^{-1}$ ).

Esta vasta gama de condutividades é descrita por um modelo de bandas (1). As bandas representam um contínuo de es tados permitidos de energia, para os elétrons num sólido cristali no. A condutividade elétrica está ligada ao movimento das cargas elétricas sob a ação de um campo elétrico. Como nos sólidos а conducão requer o movimento de elétrons<sup>+</sup>, isto só é possível se houver uma banda de energia parcialmente vazia, como é o caso dos motais. Essa banda de energia, onde os elétrons são livres nara se mover é a chamada banda de condução. A banda de energia onde os estados estão completamente ocupados é denominada de banda de valência. Nessa banda, os elétrons não podem se pover; seu mo vimento contraria o princípio de exclusão de Pauli. Eles estão "ligados", necessitando de uma excitação finita de energia para devá-los à banda de conducão, onde existem estados permitidos v<u>a</u> zios. A mínima energia necessária para elevar um elétron da ban da de valência para a banda de condução, define o intervalo ou "gap" de energia, E<sub>c</sub>, que separa as duas bandas,e que é conheci do como banda proibida. A largura da banda proibida tem um efei to decisivo sobre a condutividade dos sólidos, uma vez que a mag nitude desta depende do número de elétrons livres na banda de

+ Os condutores iônicos estão excluídos deste contexto



Fig. 3.1- Configuração mais simples de uma célula foto eletroquímica. E - eletrodo semicondutor fo tosensível; C-E - contra-eletrodo metálico; U - utilizador ou carga externa; ER, eletro do de referência. condução. Desta forma, a largura da banda proibida, e a relativa disponibilidade de elétrons é que determina se um sólido é um me tal, um semicondutor ou um isolante. A largura da banda proibida de um semicondutor é consideravelmente menor do que a de um iso lante.Num semicondutor, a densidade de elétrons livres é, geralmen te, menor que  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, enquanto num isolante, a densidade de elé trons livres é desprezível.Num metal a densidade de elétrons é da ordem de 10<sup>23</sup> cm<sup>-3</sup>. Exemplos típicos de um semicondutor e um isolan te são o germânio ( $E_{c} \approx 0,67 \text{ eV}$ ) e o diamante ( $E_{c} \approx 5,6 \text{ eV}$ ), cujos diagramas de bandas são ilustrados na Fig.3.2, juntamente com 0 diagrama de bandas para um metal.

Quando um semicondutor absorve fótons com energia igual ou maior do cue a energia da banda proibida  $(hv \ge E_G)$ , elé trons são promovidos da banda de valência para a banda de condu ção. Por exemplo, o TiO<sub>2</sub> idealmente puro, que tem uma banda,proi bida com  $F_C \approx 3,02 \ eV$  (2-4) sômente absorve fótons com energia  $hv \ge 3,02 \ eV$ . Para cada fóton absorvido, apenas um elétron é promovido para a banda de condução. O excesso de energia do <u>fó</u> ton, relativo ã banda proibida, é transformado en calor pela <u>in</u> teração com fonons e defeitos da rede cristalina (5).

A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, seja por excitação térmica ou ótica, produz vacâncias ou buracos (níveis não ocupados por clétrons) na ban da de valência. A carga elétrica dos buracos é positiva e, por tanto, contrária à carga elétrica dos elétrons, que é negativa . O transporte de cargas em um semicondutor é feito, portanto, por elétrons livres na banda de condução, com uma concentração <u>n</u> (nú mero de portadores por unidade de volume) e por buracos na banda de valência, com uma concentração <u>p</u>. Um semicondutor que possui iguais concentrações de elétrons e buraços é chamado de semicon



Fig.3.2- Diagramas de bandas de energia: (a) metal,mos trando-se o transporte de corrente por elé trons; (b) semicondutor G<sub>e</sub>, mostrando-se a excitação dos transportadores; (c) isolante (diamante).

dutor "intrínseco" (Fig. 3.3). Para tais semicondutores,a co<u>n</u> dição de neutralidade é dada por

$$n - p = 0$$
 (3.1)

#### 3.3. - Semicondutores tipo - n e tipo - p

Para a construção de dispositivos tais como as cé lulas fotoeletroquímicas, são utilizados semicondutores em que um tipo de portador (elétron ou buraco) é "majoritário" sobre 0 outro. Esses semicondutores são chamados de "extrínsecos". Um se micondutor pode se tornar "extrínseco" guando é submetido a uma "dopager" (6), consistindo na introdução de átonos estranhos (im purezas) em sua rede cristalina. Como consequência, aparecem nī veis adicionais no espectro de energia do cristal. Auando esses níveis se localizam justamente abaixo do fundo da banda de con ducão (na posição  $E_{D}$  Fig. 3.4 (a)), os átomos de impureza são chamados de "doadores"; isto, norque há uma apreciável probabili dade de que ocorra ionização térmica desses átomos, e seus elē trons sejam "doados" à banda de condução. Ouando os níveis de im pureza se localizam logo acima do topo da handa de valência ( na posição  $E_{\pi}$ , Fig. 3.4 (b)), fala-se de átomos "aceitadores", por que os elétrons da banda de valência são fàcilmente transferidos para os átomos de impurezas. No primeiro caso o semicondutor é do tipo - n (condutividade feita por elétrons livres, como porta dores majoritários), e no segundo caso é do tipo - p ( condutivi dade feita por Luracos, como portadores majoritários). O desvio na esteruiometria do material, causado por um processo conhecido como "reducão" (6) também faz com que um semicondutor se torne



Fig. 3.3- Diagrama de energia para semicondutores in trínsecos, mostrando-se também, na mesma es cala de energia, a função de distribuição de Fermi para kT <<  $F_G$ . O nivel de Fermi  $\mu$ encontra-se no meio da banda proibida.



Fig. 3.4- Diagramas de energia para semicondutores ex trínsecos: (a) tipo-n e (b) tipo-p.  $E_C \in a \in e$ nergia do fundo da banda de condução,  $E_V$  a energia do topo da banda de valência,  $E_F = a \in e$ nergia do nível de Fermi,  $E_D$  a energia dos níveis acei veis doadores e  $E_A$  a energia dos níveis acei tadores.

"extrinseco". Os óxidos metálicos, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrmiO}_3$  e BaTiO<sub>3</sub>, usados neste trabalho, são um exemplo de semicondutores extrínsecos, preparados pelo processo de redução. Esses materi ais, que em sua forma estequiométrica são isolantes, transfor mam-se em semicondutores tipo - n, após um tratamento térmico feito em atmosfera redutora. Numa atmosfera de  $\text{M}_2$  a redução par cial do TiO<sub>2</sub> é dada por (2)

$$2 \operatorname{Ti}_{2}^{0} + \operatorname{H}_{2} \longrightarrow \operatorname{H}_{2}^{0} + \operatorname{Ti}_{2}^{0}_{3}$$
(3.2)

Os átomos intersticiais de mi<sup>3+</sup>, assim como as vacâncias neutralizadas de oxigênio O<sub>V</sub><sup>O</sup>, exercem o papel de imp<u>u</u> rezas doadoras, através das reacões de ionização

$$Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+} + e^{-} \qquad (3.3)$$

$$o_V^0 \longrightarrow o_V^{2+} + 2e^-$$
, (3.4)

onde:

 $O_V =$  vacância de oxigênio  $Ti_I =$  titânio intersticial  $e^T =$  elétron

Como resultado, o  $\text{miO}_2$  apresenta uma condutividade do tipo - n . Para o Sr $\text{miO}_3$  e o Ba $\text{miO}_3$ , submetidos a uma redução parcial em atmosfera de  $\text{M}_2$ , reações análogas ocorrem.

## 3.4- "statistica de Semicondutores

F examinado neste item as relações guantitativas

que permitem encontrar as concentracões de elétrons e buracos nas bandas de condução e valência, respectivamente, em função da temperatura e da largura da banda proibida.

A probabilidade de ocupação de um nível de ener gia E por um elétron, é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac (1,6,7)

$$f(T) = \frac{1}{\exp[(F - \mu) / kT] + 1}, \quad (3.5)$$

onde " é a energia do nível eletrônico,  $\mu$  é o potencial guímico dos elétrons, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura ab soluta.

Supondo-se que existam N(E)dE estados no interva lo de energia dE, a concentração de elétrons, n, é dada pela in tegral

$$n = \int_{0}^{\infty} f(E) N(E) dE$$
 (3.6)

Para T= 09K, a função de Fermi, f (F), tem o se guinte comportamento.

f (E) = 1, quando E <  $\mu$ f (E) = 0, quando F >  $\mu$ 

•

Portanto, no zero absoluto, a concentração de elétrons é dada por

$$n = \int_{O}^{\mu} N(F) dE = \int_{O}^{E} F N(E) dF, \qquad (3.7)$$

e o nível de energia µ é chamado de nível de Fermi dos elétrons no sistema.

Para T > 09K a função f(E) varia de l a 0 numa região de energia com uma largura da ordem de kT.

No caso em que F=  $\mu$ = E<sub>F</sub> a função f(E) é igual a 0,5.

Para um semicondutor não degenerado, em que o n<u>í</u> vel de Fermi está vários km abaixo da energia do fundo da banda de condução,  $F_C$ ,  $(E_C - E_F >> F^m)$  à temperatura ambiente, a est<u>a</u> tística de Boltzman é empregada. Neste caso, se f(E), dado por (3.5) e N(E)dE, conhecido da mecânica guântica (1,7), são sub<u>s</u> tituidos em (3.6), a concentração de elétrons <u>n</u> no fundo da banda de condução é expressa por

$$n = N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{F}}{kT}\right)$$
(3.8)

١

sendo

$$M_{\rm C} = 2 \left( \frac{2\pi m_{\rm h} k_{\rm T}}{h^2} \right)^{3/2}$$
(3.9)

 $N_{C}$  é a densidade efetiva de estados no fundo da banda de condu ção e  $m_{n}$  é a massa efetiva dos elétrons. A concentração de bura cos <u>p</u> no topo da banda de valência pode ser deduzida de forma se melhante, sendo expressa por

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$
(3.10)

sendo

$$N_{V} = 2 \left( \frac{2\pi m_{p} kT}{h^{2}} \right)^{3/2} , \qquad (3.11)$$

N<sub>V</sub> é a densidade efetiva de estados na banda de valência, E<sub>V</sub> é a energia do topo da banda de valência, e m<sub>p</sub> é a massa efetiva dos buracos.

Para as equações (3.8) e (3.10)foi tomado como re ferência, um nível arbitrário de energia, localizado logo acima doc topo da banda de valência. Pesta forma, a expressão abaixo é válida:

$$F_{C} - F_{V} = F_{C} + F_{V} = F_{C}$$
 (3.12)

# 3.5- <u>Posição do Mível de Fermi em Semicondutores Intrínsecos e</u> <u>Extrínsecos</u>

Num semicondutor intrínseco, a concentração de elétrons,n,é igual à concentração de buracos, p. Desta forma, <u>pe</u> las Eqs. (3.8) e (3.10) tem-se

$$\mathbf{n} = \mathbf{p} = \mathbf{n}_{1} = \mathbf{N}_{C} \exp\left(-\frac{\mathbf{F}_{C} - \mathbf{F}_{F}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right) = \mathbf{N}_{V} \exp\left(-\frac{\mathbf{E}_{F} - \mathbf{F}_{V}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right) \quad (3.13)$$

Resolvendo-se a Eq. (3.13) com relação a  $F_{\rm F}$  obtém-se

$$\Gamma_{\rm F} = \frac{1}{\Gamma_{\rm F}} = \frac{E_{\rm C} + E_{\rm V}}{2} + \frac{k\mathbf{T}}{2} \ln \frac{N_{\rm V}}{N_{\rm C}}$$
(3.14)

ou, usando-se as relações (3.9) e (3.11):

$$E_{\rm F} = \frac{i}{E_{\rm F}} = \frac{E_{\rm C} + E_{\rm V}}{2} + \frac{kT}{2} \frac{\ln}{m_{\rm D}}$$
(3.15)

Pára um semicondutor intrínseco,  $N_C \approx N_V e$ , como segue da equa ção (3.14), combinado com a relação (3.12), o nível de Fermi  ${}^{1}E_{\rm F}$ localiza-se, aproximadamente, no meio da banda proibida ( veja Fig. 3.3)

$$\mathbf{i}_{\mathbf{F}_{\mathbf{F}}} \simeq \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{C}} + \mathbf{\nabla}_{\mathbf{V}}}{2} \simeq \frac{\mathbf{F}_{\mathbf{C}}}{2} \qquad (3.16)$$

A concentração de elétrons num semicondutor in trínseco é dada pelo produto das equações (3.8) e (3.10), cuja expressão resultante é conhecida como "Jei de ação das massas":

$$n_i^2 = n \cdot p = N_C N_V \exp(-F_G/kT)$$
(3.17)

$$n_j = (N_C N_V)^{-1/2} \exp(-E_G/2kT)$$
 (3.18)

A equação (3.18) mostra que para semicondutores intrínsecos, o número de elétrons livres existentes na banda de condução é fun ção da largura da banda proibida do material e da temperatura a que o mesmo está submetido. Para o germânio, que tem  $E_{\rm G}$ =0,67 eV, a concentração de portadores intrínsecos, à temperatura ambiente é n<sub>i</sub> = 2,5 x 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>.

Para semicondutores extrínsecos, a condição de neu tralidade é dada por

$$p + N_D - n - N_A = 0$$
, (3.19)

onde  $N_D \in N_A$  representam, respectivamente, a concentração de centros de impurezas doadoras **e aceitadoras** completamente ioniz<u>a</u> dos;n e p representam as concentrações de elétrons livres e b<u>u</u> racos, respectivamente.

Num caso típico como o Ti $0_2$  parcialmente reduzi do, em que o material se torna um semicondutor do tipo - n,tem-se que  $N_D >> N_A$ ; consequentemente, a equação (3.19) torna-se

$$p + N_{\rm D} - n = 0$$
 (3.20)

Num semicondutor do tipo - n pode-se supor que n >> p. Assim, a equação (3.20) se transforma em

 $n \approx N_{D}$  (3.21)

Substituindo-se este valor de n na equação (3.8), que dá a con centração de elétrons no fundo da banda de condução, encontra-se que o nível de Fermi,  ${}^{n}E_{_{\rm F}}$ , de um semicondutor tipo - n é dado por:

$${}^{n}_{E_{F}} = E_{C} - kT \ln \frac{N_{C}}{N_{D}}$$
 (3.22)

A concentração de buracos, p, pode ser determina

da das Eqs. (3.10) e (3.22). O resultado é:

$$p = \frac{N_C N_V}{N_D} \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{kT}\right)$$
(3.23)

A lei de ação das massas mantém-se:

$$np = N_C N_V \exp \left(-E_G / kT\right) \equiv n_i^2$$
(3.24)

Se em (3.24) substituiu-se n  $\approx N_{\rm p}$ , encontra-se que  $p \approx n_i^2/N_{\rm p}$ :Como  $N_{\rm p} >> n_i$ , fica mostrada a validade da subssicão n >> p. De forma análoga, pode-se determinar as concentrações de elétrons livres e buracos para um semicondutor tipo - p, no qual p  $\approx N_{\rm A}$ . A posição do nível de Fermi,  $p_{\rm F}$ , para um semicondutor tipo - p, é dada por

$${}^{\mathrm{D}}\mathrm{E}_{\mathrm{F}} = \mathrm{E}_{\mathrm{V}} + \mathrm{k}\mathrm{F} \ln \frac{\mathrm{N}_{\mathrm{V}}}{\mathrm{N}_{\mathrm{A}}}$$
(3.25)

Examinando a equação (3.22) nota-se que o **nível** de Fermi,  ${}^{n}F_{F}$ , de um semicondutor tipo - n se localiza abaixo do fundo da banda de condução  $E_{C}$  e estará tão mais próximo de  $E_{C}$ quanto maior for o número de doadores  $N_{D}$ . Num semicondutor ti po - p, o nível de Fermi  ${}^{p}E_{F}$ , (veja equação (3.25) )localiza-se <u>a</u> cima do topo da banda de valência,  $E_{V}$ , e estará tão mais próximo de  $E_{V}$ , quanto maior for o número de aceitadores,  $M_{p}$ . Diagramas de energia para semicondutores extrínsecos, estão ilustrados na Fig. 3.4, onde as posições dos níveis de Fermi são apontados.

## 3.6- Absorção

C processo de absorção da luz por um semicondutor consiste na excitação de um elétron de um estado de mais baixa
energia para um estado de mais alta energia, cuja diferença é igual à energia do fóton incidente. A absorção é quantificada em termos do coeficiente de absorção,  $\alpha$  (hv), definido (8) por

$$\alpha (hv) = \frac{1}{I(hv)} \frac{d[I(hv)]}{dx}$$
 (3.26)

onde I(hv) é a intensidade luminosa e <u>d [I(hv)]</u> represen dx ta o decréscimo de I (hv) ao longo de sua trajetória de propag<u>a</u> ção.

Quando um sólido é iluminado com luz monocromáti ca, a intensidade da luz decresce ao longo de sua trajetória de propagação x, de acordo com a lei

$$I = (1-R) I_0 e^{-\alpha x}$$
, (3.27)

onde

Se ao longo de um cristal a intensidade da luz monocromática incidente se mantém constante, isto é,  $I=(I-R)I_0$ , então o cristal não absorve naguela energia, ou seja,  $\alpha(h\nu)=0$ . Baseado neste conceito, é que a medida do espectro de absorção <u>ó</u> tica de um **se**micondutor é usada para determinar sua estrutura de bandas. Assim, numa representação gráfica de  $\alpha(h\nu)$  x h $\nu$ , a frequência de corte  $\nu_C$ , para a qual  $\alpha(h\nu_C) = 0$ , determina a ener<u></u> gia da banda proibida do semicondutor.

llas figuras 3.5 e 3.6 estão ilustrados os espec

10<sup>6</sup> TiO<sub>2</sub> DE ABSORÇÃO α(cm<sup>-1</sup>) 10<sup>5</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>3</sup> COEFICIENTE 102 EXPERIMENTAL 10<sup>1</sup> TEÓRICO ł 2.8 3.2 3.6 4.0 DO FOTON (eV) ENERGIA

Fig. 3.5- Coeficiente de absorção do Rutilo (TiO<sub>2</sub>) à temperatura ambiente, segundo Eagles (9).



Fig. 3.6- Coeficiente de absorção do  $SrTi0_3$  à tempera tura ambiente (  $\simeq 300^{\circ}$ K), segundo COHEN and BLUNT (10). A curva pontilhada foi calculada por aqueles autores e a curva cheia foi calcu lada por Cardona (13).

tros do coeficiente de absorcão ótica do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{SrTiO}_3$ , reg pectivamente, dados por Fagles (9) e por Cohen e Plunt (10), con siderado à temperatura ambiente. A figura 3.7 ilustra o coefici ente de absorcão ótica do  $\text{BaTiO}_3$ , dado por CASELLA (11).Esses ma teriais apresentam uma banda proibida da ordem de 3 eV. A pro ximidade dos valores de  $\text{E}_{\text{C}}$  para esses três materiais é, pressu mivelmente, devida às transicões (4,13,15) entre os estados O(2p) e Ti (3d). A natureza dessas transições, se diretas ou indiretas, pode ser revelada pela dependência do coeficiente de absorção com a energia do fótón. Perto e acima da borda de absorção, ou seja, próximo e acima da energia da banda proibida, o coeficiente de absorcão é dado pela expressão (7,8,21)

$$\alpha = A \quad \frac{(h\nu - E_G)^{n/2}}{h\nu} , \qquad (3.28)$$

onde hvé a energia do fóton,  $\Gamma_{\rm G}$ é a energia da banda proibida, A é uma constante e n é um número inteiro que depende da natur<u>e</u> za da transição : n = 1 para transições diretas e n = 4 para transições indiretas. O que distingue um tipo de transição da o<u>u</u> tra, é o fato de que o processo de transição eletrônica indireta ocorre com a emissão ou absorcão simultânea de um fónon, para que o momentum seja conservado. Informações sobre o valor de E<sub>G</sub> e a natureza das transições eletrônicas nos materiais usados ne<u>s</u> te trabalho, tomadas da literatura, são apresentadas na Tabela 3.1.

Como se pode observar da Tabela 3.1, há, ainda , uma certa controvérsia com relação à natureza da transição el<u>e</u> trônica na borda de absorção desses óxidos semicondutores.



Fig. 3.7- Coeficiente de absorção do BaTiO<sub>3</sub> à tempera tura ambiente, segundo CASELLA and KELLER (11). A curva sólida representa α e a curva pontilhada α , isto é, os coeficientes de absorção para luz polarizada perpendicular e paralelamente ao eixo C do cristal.

#### TABELA 3.1

Energia da banda proibida e natureza das transições eletrônicas nos semicondutores usados.

Composto Semicondutor	F <sub>G</sub> ( ev)	Natureza da Transição
TiO2	3,02 (2-4)	{Indireta (3,14,22) Direta (16)
SrTiO <sub>3</sub>	3,22 (12)	Provavelmente indir <u>e</u> ta (10,14,23)
BaTiO <sub>3</sub>	3,15 (11)	Provavelmente dir <u>e</u> ta (11)

### 3.7- Reflexão

No processo de conversão de energia, a luz que é refletida na superfície do semicondutor, pode constituir uma perda significante. Considerando um feixe luminoso incidindo normalmen te  $(\theta_i = 90?)$  à interface semicondutor-eletrólito, o coeficiente de reflexão, R, (refletividade) é dado por (8)

$$R_{90\circ,\lambda} = \frac{\binom{n_2 - n_1}{2} + \frac{\alpha}{4} \frac{\lambda}{\pi}}{\binom{n_2 + n_1}{2} + \frac{\alpha}{4} \frac{\lambda}{\pi}}$$
(3.29)

onde  $n_2 e n_1$  são as partes reais dos índices de refração do semicondutor e do meio que o rodeia respectivamente, no comprimen to de onda  $\lambda$ ;  $\alpha \in o$  coeficiente de absorção do semicondutor no comprimento de onda  $\lambda$ .

Para valores de energia próximos e abaixo da ban da proibida, o têrmo  $\alpha\lambda/4\pi$  é, usualmente, pequeno,quando compa rado com n<sub>2</sub> - n<sub>1</sub>; portanto, P é determinado por n<sub>2</sub> e n<sub>1</sub>:

$$R_{90Q}, \lambda = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$$
 (3.30)

Nas Figs. (3.8) e (3.9) apresentamos a refletividade  $R_{900}$ do TiO<sub>2</sub> e do SrTiO<sub>2</sub>, respectivamente, à temperatura ambiente, no in tervalo entre 3,0 e 4,0 e V. Messe mesmo intervalo a refletivida de do BaTi0, é aproximadamente a mesma (13). Note-se que esses espectros de refletividade são para uma interface semicondu tor-ar, onde  $n_1 = 1$ . À temperatura ambiente, o Índice de refra ção de uma solução 1<sup>M</sup> NaOH ou 1<sup>M</sup> KOH (17), para  $\lambda=~5893 A^{O}$ , é n, = 1,35. Este valor pode ser considerado pràticamente cons tante, no intervalo entre 3,0 e 4,0 eV, como acontece com a água destilada (18). Isto mostra que a refletividade, R<sub>900</sub> na junção semicondutor - eletrólito, para o TiO2, SrTiO3 e BaTiO3, assume valores bem menores que aqueles apresentados nas figuras (3.8) e (3.9), o que é favorável na conversão de energia. Como exemplo do que foi afirmado, tomemos o Sr<sup>m</sup>iO<sub>3</sub>, para o qual o índice de <u>m</u> fração (13) em  $\lambda = 4000 \text{ A}^{\circ}$  (ou  $\lambda = 3,1 \text{ eV}$ ) é n<sub>2</sub> = 2,65. As re fletividades nas interfaces SrTiO<sub>3</sub>/1M KOH e SrTiO<sub>3</sub>/ar,calculadas da Eq. (3.30) para  $\lambda = 4000 \Lambda^{\circ}$  resultam respectivamente:

IM KOH ar R<sub>900</sub> = 10,5% e R<sub>900</sub> = 20,4%. Este último valor é comparável com aquele medido experimentalmente por Cardona(13), e apresentado na Eig. (3.9). Esto mostra uma certa vantagem das células de junção sólido/líquido sôbre as células de junção só



Fig. 3.8- Espectro de refletividade do rutilo (TiO<sub>2</sub>) sintético, à temperatura ambiente,constru<u>í</u> do à partir dos resultados da referência 13.



Fig. 3.9- Espectro de refletividade do  $SrTiO_3$ , conforme me referências 10 e 13.

lido/ar. É conhecido, que em células solares convencionais, a al ta refletividade (19) na junção semicondutor/ar pode ser diminui da pelo uso de revestimentos (20) ("coatings") anti-reflectivos, que sejam transparentes no intervalo de comprimento de onda de interesse. Isto, porém, demanda algumas operações técnicas adi cionais. mal processo, entretanto, não é possível ser usado na junção semicondutor/líquido das células fotoeletroquímicas, por que o desempenho destas depende crucialmente das propriedades da junção SE.

## 3.8- Fenômenos de Recombinação

Ouando um semicondutor absorve luz de frequência apropriada, o seu equilíbrio é perturbado; aparece um excesso de elétrons livres e buracos, que são denominados de portadores de "não-equilíbrio". Após cessar o estímulo luminoso, o equilí brio tende a se restabelecer no semicondutor, através de proces sos de recombinação do seguinte tipo (24):

1- recombinação interbanda. Neste,o excesso de energia do elétron pode ser transmitido nara a rede cristalina ou emitido em forma de radiação. Ouando a transferência de elétron é direta, a segunda alternativa é mais prová vel (24) e a reação pode ser escrita como

onde se verifica que 
$$h\nu \leq F_c$$
. (3.31)

2- recombinação em níveis profundos de energia, conhedidos como armadilhas. Neste processo de recombinação, primeiro um elétron da banda de condução BC, ou um buraco da banda de valência BV, passa para o nível eletrônico da arma dilha  $A^+$  ou  $A^-$ ; esta, então, captura um buraco da BV ou um elétron da BC, ocorrendo a recombinação.As rea ções desse processo são:

$$e^{-} + A^{+} \xrightarrow{\text{aprisionamento}} A + p^{+} \xrightarrow{\text{recombinação}} A^{+} (3.32)$$

$$p^+ + A^- \xrightarrow{\text{aprisionamento}} A + e^- \xrightarrow{\text{recombinação}} A^-$$
 (3.33)

3- recombinação em níveis da superfície. Este é um caso particular do segundo processo, em que os níveis de su perfície agem como armadilhas.

Numa célula fotoeletroquímica, os portadores de não equilíbrio do eletrodo fotosensível sofrem a ação do campo elétrico intrínseco da junção semicondutor/eletrólito, podendo dar origem a uma reação eletroquímica. Esta, ocorre na superfí cie do semicondutor, envolvendo um componente oxi-redutor exis tente na solução. Dependendo do fato de o semicondutor ser ti po - n ou tipo - p, ocorrem as seguintes reações:

tipo - n:  $p^+$  (superf.) + Red (sol.)  $\longrightarrow$  Ox<sup>+</sup> (3.34) tipo - p:  $e^-$  (superf.) + Ox<sup>+</sup> (sol.)  $\longrightarrow$  Red (3.35)

onde p<sup>+</sup> (superficie) e e<sup>-</sup>(superfície) são buracos ou elétrons que migram para a superfície do anodo ou do catodo, Ox<sup>+</sup> e Red são as espécies oxidadas e reduzidas do componente oxi-redutor. São estas reações que mediam a fotocorrente externa da célula. A eficiência desta, terá pronunciada dependência dos processos de recombinação dos tipos 2 e 3, os quais controlam o tempo de vida,  $\tau$ , dos portadores minoritários.

### 4- PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS SEMICONDUTORES

# 4.1- Introdução

O estudo de fotoefeitos em sistemas eletroqimicos, teve como ponto de partida, as investigações feitas por BECQUEREL (1), em 1839, sobre o efeito da iluminação solar em um eletrodo semicondutor (Ag Cl). Decorridos mais de 100 anos es te assunto voltou a ser estudado, mais profundamente, por BRATTAIN e GARRETT (2) numa investigação clássica dos efeitos da luz sobre o germânio em contato com um eletrólito. Εm 1960 RICHARD WILLIANS (3) estudou esse processo em vários compostos: CdS, CdSe, CuI, ZnO, ZnS, ZnTe, e GaAS. Em seguida, diversos ma teriais foram investigados (4-10). Uma grande parte das teorias fundamentais dos eletrodos semicondutores foi desenvolvida ,independentemente, por MYAMLIN e PRESKOV (11) e por GERISCHER(12-15). -Quando um eletrodo semicondutor é iluminado com luz de energia maior do que a energia da banda proibida do material, altas densidades de fotocorrente podem ser observadas. Essas fotocorren tes podem alcançar uma eficiência quântica de 100% da luz absorvida. Os fotoefeitos em semicondutores são devidos à geração de pares elétron-buraco pela absorção da luz. Se esses pares são gerados numa região onde existe um campo elétrico, eles são sepa rados em sentidos opostos, dando origem a fotocorrentes ou а fototensões. Uma situação deste tipo é encontrada em uma interfa ce semciondutor/eletrólito. Ali, como parte de uma dupla camada elétrica, é formada uma camada de carga espacial no semicondutor, que controla a diferença de potencial entre as duas fases em con tato(potencial do eletrodo). O Campo elétrico intrínseco dessa camada de carga espacial é bastante intenso,  $(10^4 - 10^5 \text{ V/cm})$  e consitui a força im pulsora para fotocorrentes e fototensões em eletrodos semicondu tores, numa completa analogia aos fotoefeitos em junções p-n ou barreiras Schottky de fotocélulas convencionais de estado sól<u>i</u> do (16-18).

Apesar do grande avanço na compreensão dos foto efeitos em junções semicondutor/eletrólito, alcançado na década de 60, pouca atenção foi dada, até o início da década de 70, а uma possível aplicação desses efeitos para conversão de energia. FUJISHIMA e HONDA (19), em 1971, foram os primeiros a discuti rem a possibilidade da aplicação potencial dos efeitos fotoele troquímicos em superfícies de semicondutores para conversão e armazenamento da energia solar. Eles usaram um eletrodo semicon dutor de n-TiO, e um contra eletrodo de platina, ambos em conta to com um eletrólito aquoso. reação do sistema foi a foto A eletrólise da água, com  $\sigma_2$  evoluindo do eletrodo de n-TiO<sub>2</sub> ilu do contra eletrodo de platina. minado, e H<sub>2</sub>

# 4.2- Dinâmica da Interface Semicondutor/Eletrólito

Quando um semicondutor (fase sólida) é posto em contato com um eletrólito (fase líquida), que contenha um siste ma oxi-redutor uma situação de equilíbrio eletroquímico será al permuta de elétrons entre as duas através de cancada, fases. O equilíbrio será atingido, guando o nível de Fermi do se micondutor se igualar ao nível de Fermi do eletrólito, formando, em consequência, uma dupla camada elétrica entre o semicondutor e o eletrólito. A estrutura dessa camada depende, principalmente, da concentração dos portadores de carga, móveis e imóveis,em am os lados da interface. bos

38.

Se um semicondutor tipo - n, o seu nível de Fer mi está, inicialmente, acima do nível de Fermi do eletrólito, 0 equilíbrio entre os dois níveis de Fermi (ou potenciais eletroquími cos) ocorre em virtude da transferência de elétrons do semicondutor para o eletrólito. Se o semicondutor tem uma densidade de abaixo de 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, uma região espacial de car elétrons livres gas positivas (camada de deplexão) de largura apreciável (~ 1µm),é formada no lado do semicondutor. Como resultado, os extremos das bandas de condução e de valência ficam encurvadas, de modo a estabelecer uma barreira de potencial à transferência de elétrons do semicondutor para o eletrólito. Uma situação análoga, mèroq inversa, ocorre com semicondutores tipo - p, que tenha, o seu ní vel de Fermi abaixo do nível de Fermi do eletrólito.

A neutralidade elétrica do sistema, impõe a existê<u>n</u> cia de uma contra carga iônica no eletrólito, que pode ser represent<u>a</u> da, com boa aproximação, como sendo localizada em um plano, numa distância finita da superfície, para eletrólitos com concentrações acima de  $10^{-2}$ M. Esse plano é conhecido como o plano da dupla c<u>a</u> mada de Helmholtz (20) ou plano exterior de Helmholtz (OHP).

A distribuição de cargas no semicondutor é muitosemelhante a distribuição de cargas de uma dupla camada difusa<sup>\*</sup> num eletrólito diluído. Em semicondutores, são perfeitame<u>n</u> te normais concentrações de portadores de  $10^{13}$  a  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, enquanto que numa solução eletrolítica de  $10^{-2}$ M, a concentração de port<u>a</u> dores é de  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Considerando, que de acordo com a teoria de GOUY-CHAPMAN(20), a extensão de uma dupla camada difusa é proporcional ao inverso da raiz quadrada da concentração de porta-

39.

<sup>(\*)</sup> Modelo sugerido por Gouy-Chapman (20) para a distribuição de cargas elétricas do lado do eletrólito, numa junção sólido-líquido.

dutor/eletrólito, SE, o eletrólito se comporta mais aproximadamen te a um bom condutor, do que propriamente o semicondutor.Em vista disto, a distribuição de cargas numa interface semicondutor/ele trólito apresenta uma configuração que é o inverso daquela que <u>e</u> xiste numa interface metal/eletrólito

A queda de potencial, $\phi_{CE}^{\circ}$ , na camada de carga espacial, é igual à diferença entre o nível de Fermi, ${}^{\circ}E_{F}$ , do semicondu tor, se ele está livre de cargas em excesso, (situação de banda pla na), e do nível de Fermi do sistema oxi-redutor, $E_{F,redox}$ . Para um único sistema oxi-redutor, R/O, tal como o Fe(CN) $_{6}^{-3}$ /Fe(CN) $_{6}^{4-}$ , o nível de Fermi,  $E_{F,redox}$ , é equivalente ao potencial padrão de equilíbrio, $V^{\circ}$ , usado pelos eletroquímicos, e está relacionado a essa escala por

 $E_{F,redox} = Const^{e} - q \sqrt{v}$ . (4.1)  $V^{\circ}$  é medido com relação a um eletrodo de referência<sup>+</sup>, e a constante define a energia livre do elétron no eletrodo de referência. I<u>s</u> to significa que o nível de Fermi, na Eq. (4.1) está referido ao n<u>í</u> vel de vácuo do elétron, como é usual em física de estado sólido. P<u>a</u> ra o eletrodo padrão de hidrogênio, tomado como referência, a con<u>s</u> tante tem um valor de -4,8 eV(21,22).

Existe um potencial oxi-redutor particular, cuja e nergia,  $E_{F,redox} = {}^{O}E_{F}$ , para o qual não há qualquer excesso de car gas no semicondutor. Neste caso, não há encurvamento ("bang bending") das bandas de condução e valência do semicondutor; ou seja, as bandas são planas desde o interior do semicondutor até à su perfície. Esse potencial é chamado de "potencial de banda plana" (" flat band potencial") (23), V<sub>BP</sub>. Considerando que 0 nível de Fermi, <sup>O</sup>E<sub>F</sub>, do semicondutor é controlado <u>pela natureza</u>

+ Veja na Ref. 20 , informações sobre eletrodos de referência.

química e concentração do dopante, vê-se que o valor  $V_{_{\rm RP}}$  depende das propriedades do semicondutor e constitui um parâmetro críti co na caracterização deste. A magnitude de V<sub>RP</sub> também depende da composição do eletrólito, visto que, duplas camadas iônicas, ou camadas de dipolos orientados, são formadas por interações espe cíficas com ions ou moléculas polares (11,12). A presença dessas camadas modifica o trabalho para o elétron ser transferido do semicondutor para o eletrólito, alterando, portanto, o entorta mento das bandas ("band bending"). Este efeito é semelhante ao que ocorre numa junção Schottky, semicondutor/metal, onde a bar reira de potencial e o entortamento das bandas sofrem, usualmente, forte influência da presença de estados de superfície no semiconduto r (24 - 26).

A Fig. 4.1 mostra um modelo da interface entre um semicondutor tipo - n e um eletrólito simples, dispondo de um único par oxi-redutor, R/O. Ali estão ilustrados os níveis de е nergia permitidos para elétrons, em três fases adjacentes: o se micondutor, a solução aquosa e um eletrodo tomado como referên cia (Eletrodo Saturado de Calomelano, ESC), imerso na solução. Em tal representação, a condição de equilíbrio é comparada COM a condição de banda plana, antes do contato entre o semicondu tor e o eletrólito, em termos do esquema de bandas de energia pa ra a interface SE. O entortamento das bandas,  ${}^{O}E_{\rm ER}$ , em x=o, na condição de equilíbrio, é dado pela diferença entre <sup>O</sup>E<sub>r</sub> e E<sub>r</sub>.Ne<u>s</u> te caso como pode ser deduzido da Eq. (4.1),

$${}^{O}E_{EB} = {}^{O}E_{F} - E_{F} = E_{BP} - E_{F,redox} = q (V^{O} - V_{BP})$$
(4.2a)

Para um valor V gualguer, o entortamento das bandas, E<sub>EB</sub>, é dado por

$$E_{BB} = q \phi_{CE} = q (V - V_{BP})$$
 (4.2b)

Em termos da queda de potencial,  $\phi^{O}$ , na camada de carga esp<u>a</u> CE cial, e da largura, L, dessa camada, E<sub>EB</sub> pode ser expresso(27) por

$$E_{EB} = q \phi_{CE}^{o} \left( \frac{x^2}{L^2} - \frac{2x}{L} + 1 \right) + kT$$
 (4.3)

 $0 \le x \le L$ 

Para x= 0, tem-se que  ${}^{O}E_{EB} \simeq q \phi_{CE}^{O}$ , onde  $\phi_{CE}^{O}$  representa a que da de potencial na região de carga espacial na condição de equilibrio. Da (4.2b),  $\phi_{CE}^{O}$  pode ser expresso por

$$\phi_{CE}^{o} = (V^{o} - V_{BP}) = {}^{o}V_{EB}, \qquad (4.4)$$

que define o potencial de entortamento das bandas, ou barreira de potencial da junção SE.

Convém notar da Fig. 4.1, que as bandas se comportam como se fossem fixas suas energias na superfície (28). Isto é ex plicável, pelo fato de que a afinidade eletrônica,  $\chi$ , do semicon dutor é uma propriedade intrínseca deste, independendo, portanto, do potencial do eletrodo.

Na região do eletrólito, a energia de um elétron solva tado ("livre") na solução é indicada por uma linha sólida.O con ceito de um elétron solvatado, dado aqui, serve apenas como liga ção com o diagrama sólido/gás - o elétron livre no vácuo é análo go ao elétron solvatado num líquido (29,30).  $\phi_{\rm H}$  representa a queda de potencial na dupla camada de Helmholtz. Finalmente, na região do eletrodo de referência, é indicada a posição do nível de Fermi no contato metálico (mercúrio),  $E_{\rm F}({\rm H_g})$ , do Eletrodo Sa turado de Calomelano (ESC), usado comumente como referência nas medidas eletroquímicas. Isto serve para ilustrar o **potencial**  'oxi- redutor padrão, V<sup>O</sup>, assim como a diferença de potencial V, do semicondutor, da maneira que é medida experimentalmente. As escalas de energia, usadas pelos físicos e pelos eletroquímicos, estão colocadas ao lado, para comparação. Foi usado o valor de -4,8 eV para a constante de transformação das escalas:

Da Fig. 4.1 vê-se que o potencial de banda plana  $V_{\rm BP}$ pode ser escrito como:

$$V_{BP} = \left(\chi + \frac{\Delta E_F}{q}\right) + \phi_H = \phi_{SC} + \phi_H$$
 (Escala Física) (4.5)

ou

$$V_{BP} = \phi_{SC} + \phi_{H} - 4,8$$
 (Escala Eletroquími (4.6)  
ca: ENH)

onde  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $\phi_{SC}$  é a função trabalho do semicondutor,  $\Delta E_F$  é a diferença entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução do semicondutor,  $\phi_H$  é a queda de potencial na camada de Helmholtz, e 4,8 é o fator de escala que relaciona as escalas distintas, usadas por físicos e por eletroquímicos.

Como neste trabalho foi usado como eletrodo de referência, o Eletrodo saturado de Colomelano (ESC), de agora em diante os potenciais serão sempre referidos ao ESC. Neste caso convém lembrar, que a constante,  $U_0$ , que relaciona o ESC ao vácuo, está 0,24V mais positiva do que o ENH(17). A expressão(4.6) deve, então, ser reescrita:

 $V_{BP} = \phi_{SC} + \phi_{H} - 5.04$  (V vs. ESC) (4.6a)

Fig. 4.1 - Diagrama dos níveis de energia do elétron, em três fases adjacentes: semicondutor, eletrólito e eletro do de referência. Ao lado para efeito de compara ção, estão mostrados as escalas de energia usadas na Física e na Eletroquímica.

°EC'EC	$e^{o}E_{V},E_{V} =$	energias do fundo da banda de con
		dução e do topo da banda de va
		lência na condição inicial( ba <u>n</u>
		da plana) e em equilíbrio
°E <sub>F</sub> ,E <sub>F</sub>		nível de Fermi do semicondutor na
		condição inicial e no equilíbrio.
<sup>¢</sup> sc	=	função trabalho do semicondutor.
x	=	afinidade eletrônico do semicondu
		tor.
$\phi_{CE}^{O}$	-	altura da barreira de potencial da
		junção SE.
$\phi_{\rm H}$	=	queda de potencial na camada de
		Helmholtz.
v <sup>o</sup>	=	potencial oxi-redutor padrão
U <sub>o</sub>	=	constante de transformação das es
		calas física e eletroquímica.
R/0		par oxi-redutor
E F,redo:	×=	nível de Fermi do eletrólito
V <sub>BP</sub>		potencial de banda plana
δ	=	espessura da camada de Helmholtz
E <sub>F</sub> (H <sub>g</sub> )	=	nível de Fermi no contato de mer
V		cúrio do eletrodo de referência (EDC). diferença de potencial medida no voltímetro, relativa ao ESC.



45.

# 4.2(a) Capacitância Diferencial

Talvez a melhor evidência da validade do modelo propos to para interface semicondutor/eletrólito , venha dos estudos de capa citância. Convém lembrar que qualquer dupla camada elétrica tem a capacidade de armazenar cargas. Na interface SE a distribuição de cargas, em ambos os lados do contorno de fase, pode ser des crita em termos de um modelo de capacitores. Neste modelo, consi dera-se as cargas em equilíbrio em ambas as fases, separadamente, conforme está esquematizado na Fig. 4.2. Nessa figura estão r<u>e</u> presentados os principais tipos de cargas que contribuem par a dupla camada (12):

 $q_{CE}$  - carga espacial no semicondutor;

q<sub>ES</sub> - carga armadilhada nos estados de superfície;

g<sub>ad</sub> - cargas de ions ou grupos ionizados,adsorvidos na super fície do semicondutor;

q<sub>EL</sub> - contra carga iônica no eletrólito.

A eletroneutralidade do sistema impõe que:

$$q_{CE} + q_{ES} + q_{ad} + q_{EL} = 0$$
 (4.7)

A distribuição de energia de portadores no semicondutor, sejam ele trons ou buracos, pode ser aproximada pela estatística de Boltzman, conforme foi frisado no capítulo 3, desde que a concen tração não atinja o nível de degenerescência. A mesma estatísti ca é aplicada para fons ou grupos iônicos adsorvidos na superfí cie. A ocupação de estados doadores ou aceitadores e de estados de superfície, entretanto, é descrita pela estatística de Fermi Dirac (12,32). Pela aplicação destas leis básicas, as correlações entre densidade de carga e potencial eletrostático foram dedu zidas (12), permitindo uma comparação com dados experimentais.Co mo é difícil medir valores absolutos de excesso de cargas, a in formação mais valiosa é obtida da medida de capacitância dif<u>e</u> rencial, C, definida por dq/d¢ ( $\phi$  é o potencial), que pode ser determinada para tais regiões.

Para se medir capacitância diferencial usa-se um sistema de três eletrodos e um potenciostato. A variação de poten cial do eletrodo de trabalho é medida em relação a um eletrodo de referência não polarizável (20) (em geral o ESC). Com um arranjo deste tipo, apenas as capacitâncias diferenciais da interface se micondutor/eletrólito e da solução entre o eletrodo de trabalho ' (em nosso caso o semicondutor) e o eletrodo de referência são medidas. ( Ver técnicas de medidas no Cap. 5).

Uma interface semicondutor/eletrólito com uma dis tribuição de cargas como aquela apresentada na Fig.4.2(a), pode ser descrita por um modelo de dois conjuntos de capacitores em para lelo ,ligados em série, como mostra a Fig.4.2(b). Como neste mo delo está sendo considerado um eletrólito concentrado, o capaci tor que representaria a região de carga difusa no eletrólito, ou região de Gouy - Chapman (20), não aparece. Desta forma, a capa citância total mensurável, C, da dupla camada é dada por

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_{ES}} + \frac{1}{C_{H}} + \frac{1}{C_{ad}}$$
(4.8)

onde  $C_{CE}$  é a capacitância da região de carga espacial, $C_{ES}$  é a capacitância dos estados de superfície,  $C_{H}$  é a capacitância da camada de Helmholtz e  $C_{ad}$  é a capacitância das espécies ioniza das e adsorvidas na superfície.



Fig. 4.2- (a) Distribuição espacial de cargas elétr<u>i</u> cas em ambos os lados de uma interface s<u>e</u> micondutor tipo-n/eletrólito.

(b) Circuito equivalente para a capacitância interfacial.

Tomkiewicz (32) apresenta um modelo de distribui ção de cargas na interface SE para o TiO<sub>2</sub>, onde ele engloba co mo estados de superfície, tanto espécies adsorvidas como estados de Tamm e Schokley. (Ver definição desses estados na Referência 11) O único requisito para esta suposição é que a ocupação de<u>s</u> ses estados abedeça à estatística de Fermi - Dirac. Adotando-se esse modelo (veja Fig. 4.3) a capacitância C é dada por

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE} + C_{ES}} + \frac{1}{C_{H}}$$
(4.9)

Em geral, as medidas de capacitância interfacial são feitas por técnicas envolvendo também um sinal alternado ex terno, que é somado ao potencial contínuo aplicado ao eletrodo ; isto, para estudar o comportamento da capacitância em função da frequência. A capacitância dos estados de superfície mostram uma dependência com a frequência, dada por (12)

$$C_{ES}(\omega) = {}_{A}C_{ES}(\omega=0) \cdot \frac{1-i\omega \tau_{A}}{1+\omega^{2}C_{A}^{2}} {}_{D}C_{ES}(\omega=0) \cdot \frac{1-i\omega \tau_{D}}{1+\omega^{2}C_{D}^{2}}'$$
(4.10)

onde  ${}_{A}C_{ES}(\omega=0) = {}_{D}C_{ES}(\omega=0)$  são os valores de equilíbrio das capa citâncias dos estados de superfície do tipo aceitador e doador (ver Eq. 2.18, referência 12);  ${}^{T}_{A} = {}^{T}_{D}$  são os tempos de relaxa ção dos estados aceitadores e doadores, respectivamente; i é a unidade imaginária. A Eq. (4.10) é válida para frequências  $\omega \text{ pro}$ ximas a  $1/{}^{T}_{A}$  ou  $1/{}^{T}_{B}$ . Quando  $\omega$  atinge o valor  $1/{}^{T}_{A}$  ou  $1/{}^{T}_{B}$ , a capacitância é proporcional a  $1/{}^{\omega^{2}}$ . Portanto, para altas frequên cias,  $C_{FS}$  pode ser desprezada.

> م محطقة هن فريكة المحسرية بي تا

Considerando, então, o caso em que  $C_{FS} \simeq 0$  ( nenhum



Fig. 4.3- Circuito equivalente para a capacitância interfacial do n-Ti0<sub>2</sub>/eletrólito, segundo TOMKIEWICKZ (30).

estado de superfície ou  $\omega$  muito grande), a capacitância mensur<u>á</u> vel fica restrita a

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_{H}}$$
(4.11)

Neste caso, uma variação  $\Delta V$ , na diferença de potencial, V,que é controlada pelo experimentador, pode ser escrita como

$$\Delta \nabla = \Delta \phi_{\rm CE} + \Delta \phi_{\rm H} \tag{4.12}$$

Na ausência de estados de superfície, cálculos <u>e</u> fetuados (27) para o TiO<sub>2</sub> e o BaTiO<sub>3</sub> numa solução de KCl 0,5M , mostram que  $\Delta\phi_{\rm H}$  é desprezível frente a  $\Delta\phi_{\rm CE}$ . Também para o TiO<sub>2</sub>, em diversos eletrólitos com concentração ~0,3M, foi mo<u>s</u> trado experimentalmente (32) que a capacitância de Helmholtz é bastante alta (64±20 µF/cm<sup>2</sup> em pH= 2,7; 43±20 µF/cm<sup>2</sup> em pH= 6,5 e 31±10 µF/cm<sup>2</sup> em pH= 13). Por conseguinte, as seguintes aproxim<u>a</u> ções podem ser consideradas para eletrólitos concentrados:

$$\Delta \phi_{\rm H} \stackrel{<< \Delta \phi}{\longrightarrow} CE \tag{4.13a}$$

ou

$$C_{\rm H} >> C_{\rm CE}$$
 (4.13b)

Num caso em que (4.13b) é válida, a capacitância total mensur<u>á</u> vel da interface SE representa a capacitância da camada de carga espacial:

$$C \simeq C_{CE} \tag{4.14}$$

 $\Delta V \simeq \Delta \Phi_{CE} \tag{4.15}$ 

Isto quer dizer, que sòmente a distribuição de cargas dentro do semicondutor sofre variações, como consequência da variação ΔV no potencial aplicado; e são essas variações de cargas,que co<u>n</u> trolam a capacitância deferencial da interface.

Para semicondutores tipo - n, com uma larga banda proibida ( $E_G \ge 2,0 \text{ eV}$ ), a região de carga espacial constitui <u>u</u> ma <u>camada de deplexão</u>, relativa a elétrons, na qual o excesso de cargas é constituído por doadores ionizados. Se os doadores exi<u>s</u> tentes no interior do semicondutor estão completamente ionizados, a capacitância diferencial dessa região, conforme é mostrado no Apêndice , é dada por (23)

$$C_{CE} = \frac{q^2 N_D \varepsilon \varepsilon}{2kT} \cdot \frac{e^{Y} - 1}{e^{Y} - y - 1^{1/2}} , \qquad (4.16)$$

onde  $C_{CE}$  é a capacitância da carga espacial por unidade de área; q a carga do elétron;  $N_{D}$ , a concentração de doadores, completa mente ionizados;  $\in e_{O}$ , a constante dielétrica do semicondutor e do vácuo, respectivamente; kT, tem o valor usual  $\approx 0.02569$  e V à temperatura: ambiente e y= q  $\phi_{CE}/kT$ , sendo  $\phi_{CE}$  a queda de po tencial através da camada de carga espacial.

Sob condições em que y é fortemente negativo, o que implica e<sup>Y</sup> << 1 e -y >> 1 , a Eg. (4.16) pode ser escrita co mo:

$$C_{CE} = \left( \frac{q^2 N_D}{2kT} \right)^{\frac{\varepsilon \varepsilon}{0}} \frac{172}{\left\{ \phi_{CE} - \frac{kT}{q} \right\}^{1/2}}$$
(4.17)

O valor de y será fortemente negativo, guando as bandas do secicondutor estiverem encurvadas para cima.Desde que  $\phi_{CE} = (\phi_s - \phi_i) e \phi_s < \phi_i$ , onde  $\phi_s e \phi_i$ são os potenciais na su perfície e no interior do semicondutor, isto ocorrerá em polar<u>i</u> zações anódicas ou catódicas, com a **condição de** que  $|\phi_{CE}| > 10 \frac{kT}{g} (\simeq 250 \text{ mV} \text{ à temperatura ambiente}).$ 

A queda de potencial na região de carga espacial,  $\phi_{CE}$ , pode ser escrita como

$$\phi_{CE} = V - V_{BP} \tag{4.18}$$

onde V é o potencial do eletrodo semicondutor, medido em relação ao ESC e V é o potencial de banda plana, também medido em relação ao ESC.

Para tratamento dos dados experimentais a Eq.(4.17) pode ser escrita numa forma simplificada, onde  $\phi_{CE}$  é subst<u>i</u> tuído pela expressão (4.18), como

$$\frac{1}{c^2} = \frac{2(V - V_{BP} - kT/q)}{q \varepsilon \varepsilon_0 N_d} = \frac{1,41 \times 10^{32}}{\varepsilon N_D} (V - V_{BP} - kT/q) [F^{-2} - cm^4] \quad (4.19)$$

Esta equação é conhecida como <u>a equação de Mott</u> -<u>Schottky</u> (33-35). Ficará provada a validade das hipóteses feitas na sua dedução, se for encontrada uma relação linear entre os valores experimentais de  $1/C^2$  e o potencial V do eletrodo; isto, com a consideração de que N<sub>D</sub> e  $\varepsilon$  sejam realmente constantes em todo o intervalo de potencial V-V<sub>BP</sub>. A linearidade de  $1/C^2$  vs. V também implicará ausência de estados de superfície.

Da reta  $\frac{1}{c^2}$  vs. V é possível calcular a densi dade de doadores, N<sub>D</sub>, e o potencial de banda plana, V<sub>BP</sub>. O pri meiro é calculado do coeficiente angular da reta, pela expressão

coef. ang. = 
$$\frac{2}{q \varepsilon_0 N_D} = \frac{1.41 \times 10^{32}}{\varepsilon N_D}$$
, (4.20)

e o segundo é calculado da interseção da reta com o eixo V, que ocorre num potencial  $V_i$ , dado por

$$V_i = V_{BP} + \frac{kT}{q}$$

### 4.2 (b) O Potencial de Banda Plana

O conhecimento do potencial de banda plana, $V_{\rm BP}$  é muito importante, porque permite determinar a posição das bandas de condução e valência( ${}^{\rm O}E_{\rm C}$  e  ${}^{\rm O}E_{\rm V}$ ) na superfície do semicondutor, em relação à escala do par oxi-redutor padrão.(A relação entre o nível de Fermi  ${}^{\rm O}E_{\rm F}$  do semicondutor na condição de banda plana e  $V_{\rm BP}$  é dada por:

$${}^{O}E_{F} = Const^{e} - q V_{BP}$$
(4.22)

Agora, se a Eq. (4.22) é combinada com a (3.22), a posição da ban da de condução,  ${}^{O}E_{C}$ , na superfície, é determinada. Resulta, então,

$${}^{O}_{C} = Const - qV_{BP} + kT \ln \frac{N_{C}}{N_{D}}$$

$$(4.23)$$

O significado de cada um dos parâmetros da Eq. (4.23) já foi dado anteriormente. Para determinar-se o valor de  ${}^{O}E_{V}$ , é bastante co nhecer a largura da faixa proibida,  $E_{G}$ , do semicondutor e subs tituir na Eq. (3.12).

O posicionamento correto dessas bandas, constitui<sup>-se</sup> um fator crítico para a compreensão dos processos energéticos que ocorrem numa célula fotoeletroquuímica.

O potencial de banda plana varia com o pH da solu ção, como tem sido observado para diversos óxidos semicondutores (36,37). Para explicar tal comportamento, supõe-se que quando o semicondutor entra em contato com um eletrólito aquoso,os óxidos metálicos da superfície são hidratados, formando, em consequência,

(4.21)

grupos M-OH, que cobrem toda a superfície. Gerischer(35), sugeriu os seguintes processos de equilíbrio;



onde M simboliza o elemento metálico do semicondutor. Supõe-se que as espécies  $OH^- e H^+$  localizam-se no plano exterior de Helm holtz (OHP), dando origem à distribuição de cargas da camada de Helmholtz e à queda de potencial,  $\phi_H$ , na mesma. Por considerações termodinâmicas pode ser mostrado, que o potencial de equilíbrio da Eq.(4.25), à temperatura ambiente, é dado por

 $\phi_{\rm H} = A + 0,059 \text{ x pH} (V),$  (4.26)

onde A é uma constante, relacionada com o equilíbrio da solução. Considerando-se,agora, que a queda de potencial numa célula ocor re apenas na camada de carga espacial e na camada de Helmholtz , então, o potencial de banda plana segue a mesma dependência do potencial de Helmholtz, como dado pela Eq.(4.26). Isto pode ser visto, reescrevendo-se a Eq. (4.18) como:

$$\phi_{CE} + \phi_{H} = V - V_{BP} \qquad (4.27)$$

Da substituição de (4.26) em (4.27), resulta:

$$V_{\rm BP} = {\rm Const}^{\underline{e}} - 0,059 \times {\rm pH}(V) , \qquad (4.28)$$

onde

 $Const^2 = V - \phi_{CE} - A$ 

Consequentemente, a variação de  $V_{\rm BP}$  com o pH é dada por

 $\frac{d V_{BP}}{d pH} = -59 \text{ mV/pH} (Comportamento Nerstriano)$ (4.29)

Os resultados **experimentais** obtidos neste trab<u>a</u> lho mostram que pode ocorrer um desvio da Eq. (4.29) para o  $TiO_2$ , quando a superfície deste sofre um processo de envelhecimento em solução concentrada de KOH.

Por um método baseado na Eq. (4.6) Butler & Ginley (38) mostraram que é possível predizer, teòricamente, o poten cial de banda plana numa interface semicondutor/eletrólito. Para tal, eles desenvolveram um método que determina a afinidade el<u>e</u> trônica do semicondutor, à partir da eletronegatividade dos seus átomos constituintes. Êles calcularam  $\nabla_{\rm BP}$  num ponto em que é igual o número de ions positivos e negativos adsolvidos na superfície Neste ponto, conhecido como o ponto de zero carga superfícial , PZCS ("point of zero zeta potencial, PZZP"), no qual  $\phi_{\rm H} = 0$ , os valores de  $V_{\rm BP}$ , medidos para vários óxidos semicondutores,são praticamente iguais às suas afinidades eletrônicas. Observe-se que no ponto PZCS a Eq. (4.6a) se reduz a

$$V_{\rm BP} = \chi + \frac{\Delta E_{\rm F}}{q} - 5,04 \ (V \ vs. \ ESC)$$
 (4.30)  
PZCS

Como em geral q $\chi >> \Delta E_{F}$  tem-se que

$$V_{\rm BP}^{2} \propto \chi - 5,04 \ (V \ vs. ESC)$$
 (4.31)  
PZCS

A Eq. (4.31) mostra mais um ponto importante do conhecimento do potencial de banda plana: das medidas experimentais de  $V_{BP}$  de um certo óxido semicondutor, em qualquer pH, é possível determi nar-se a sua afinidade eletrônica, desde que se conheça o  $pH_{PZCS}$ 

56.

desse material. Neste caso, V<sub>BP</sub> deve ser corrigido para V BP<sub>PZCS</sub> pela Eq. (4.29)

Baseado no que acima foi discutido, a variação de  $\phi_{\mu}$  com o pH é dada por (24)

$$\frac{d \phi_{H}}{d H} = 0,059 \left[ pH_{PZCS} - pH \right] \quad (V) \quad (4.32)$$

## 4.3 - Fotoefeitos na junção Semicondutor/eletrólito

Consideremos uma interface semicondutor/eletrólito (onde o semicondutor é tipo - n) sobre o qual incide luz, perpendi cularmente, passando através de um eletrólito transparente. Se a energia hy dos fótons incidentes é maior ou igual à energia da ban da proibida (hv  $\geq$  E<sub>G</sub>), pares elétron - buraco são gerados pela absorção da luz. O modelo mais simples para explicar os fotoefei tos nesse tipo de junção, é aquele apresentado por Gartner (39) pa Schottky semicondutor/metal, como fora ra junções mostrado por alguns autores (11,27,40). Neste modelo, o semicondutor é divi dido em três regiões, conforme mostrado na Fig.4.4. A função gera ção g(x), alí ilustrada por uma curva sólida decrescente, é des crita pela expressão

$$g(x) = (1-R) I_0 \alpha e^{-\alpha x}$$
, (4.33)

onde  $\alpha \in o$  coeficiente de absorção da luz pelo semicondutor, dada em cm<sup>-1</sup>, x é a profundidade para dentro do semicondutor, dada em cm, I<sub>o</sub> é a intensidade da luz incidente em x=0, dada em fótons/cm<sup>2</sup>/s (fluxo de fótons em x=0) e R é a refletividade.

Quando o comprimento de onda da luz é tal que  $1/\alpha << L$  (L é a largura da região de carga espacial ), a ab sorção da luz ocorre quase que completamente na



Fig. 4.4- Diagrama de absorção luminosa numa interface semicondutor/eletrólito. 1/α, profundidade de penetração da luz; L, largura da camada de deplexão; L<sub>p</sub>, comprimento de difusão dos buracos; g(x), função geração.

58.

camada de deplexão (região de carga espacial). No caso em que  $1/\alpha \approx l$  ( $l = L+L_p$ ;  $L_p$  é o comprimento de difusão dos buracos)uma parte considerável da luz incidente é absorvida além da região de carga espacial, numa região neutra no interior ("bulk") do sem<u>i</u> condutor. Portanto,  $1/\alpha$  é um parâmetro característico para a profundidade de penetração da luz.

Os portadores de não-equilíbrio, gerados pela ab sorção da luz, comportam-se como segue:

1- Na região de carga espacial os pares elétron - buraco se movem em sentidos opostos, impulsionados pelo campo elétri co intrínseco da região . Se em sua trajetória através da re gião de carga espacial, eles não desaparecem por qualquer dos processos de recombinação citados no Cap. 3, seção 3.8,os elé trons migrarão para o interior do semicondutor e,eventualmente, para o catodo, reduzindo as espécies aceitadoras de elétrons , ou espécies oxidadas, Ox<sup>+</sup>, do sistema **oxi-redutor.**Os buracos, por sua vez,migrarão para a superfície. Num caso ideal ( au sência de armadilhas na superfície)os buracos reagem na inter face,exclusivamente com as espécies doadoras de elétrons ( ou espécies reduzidas Red) do sistema oxi-redutor;

2- Na região de difusão, de espessura  $L_D$ , os buracos se movem em direção à região de carga espacial, pelo processo de dif<u>u</u> são. Quando eles atingem a borda da região de carga espacial (ponto x=L), sofrem a ação do forte campo elétrico intrínseco (entre 10<sup>4</sup> e 10<sup>5</sup> V/cm) e são empurrados em direção à supe<u>r</u> fície.

A aplicação do modelo de Gartner (39) à uma interface semicondutor/eletrólito, implica em se supor que a cinética das reações eletroquímicas não limita o processo, tudo se

59.

passando como se a fotocorrente fosse determinada apenas pelas pr<u>o</u> priedades de absorção e transporte do semicondutor. Por esse m<u>o</u> delo, a densidade total de fotocorrente, J, através da interface, é constituída de duas componentes:

$$J = J_{dep} + J_{dif} , \qquad (4.34)$$

onde J<sub>dep</sub> é a densidade de fotocorrente devida à geração de b<u>u</u> racos na região de deplexão (região de carga espacial) e J<sub>dif</sub> é a densidade de fotocorrente de buracos gerados na região neutra, os quais alcançam a borda da região de carga espacial em x=L. A primeira componente é encontrada, integrando-se a função geração, dada pela Eq. (4.33), sobre toda a região de carga espacial.

$$J_{dep} = q \int g(x) dx = q(1-R) I_{o} \int \alpha e^{-\alpha x} dx \qquad (4.35)$$

ou

$$J_{dep} = -q(1-R)I_{o}(e^{-\alpha L} - 1)$$
 (4.36)

A largura da camada de deplexão L, é uma função da queda de potencial  $\phi_{CE}$  através dela e da distribuição de impurezas.Para densidade homogêneas de impurezas, L é dada por

$$L = L_{0} (\phi_{CE})^{1/2} , \qquad (4.37)$$

onde L é um valor "padrão" da largura da camada de deplexão , quando  $\phi_{CE} = 1$  Volt, conhecido como comprimento de Debye. Sub<u>s</u> tituíndo (4.18) em (4.37) tem-se que

$$L = L_{o} (V - V_{BP})^{1/2}$$
(4.38)

A influência do número de doadores e da constante dielétrica na largura da camada de deplexão, aparece na dependência de L<sub>o</sub> com êsses parâmetros:
$$L_{O} = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon}{q}\right)^{1/2}$$
(4.39)

61.

A expressão (4.39) é deduzida da expressão (4.19), desprezando-se kT/q e levando-se em conta que a camada dedeplexão pode ser considerada como um capacitor de placas planas e paralelas, separadas por uma distância L (largura da camada de deplexão),cuja capacitância por unidade de área, é dada por

$$C_{CE} = \frac{\varepsilon \varepsilon}{L}$$
(4.40)

Na região neutra (x >L), a equação de difusão para buracos pode ser escrita como

$$D_{p} = \frac{d^{2} p}{dx^{2}} - \frac{p - p_{o}}{\tau_{p}} + g(x) = 0 , \qquad (4.41)$$

onde  $D_p$  é o coeficiente de difusão de buracos,  $p_o$  é sua concentração de equilibrio no escuro, p é sua concentração de não equilibrio no ponto x,  $\tau_p$  é o tempo de vida dos buracos de não equilibrio na região de difusão, e  $p-p_o/\tau_p$  é a razão de recombinação dos buracos.

Para resolver a Eq. (4.41), Gartner selecionou as condições de contorno

$$p=p_0$$
 para  $x=\infty$  (4.42a)

$$p=0$$
 para x = L , (4.42b)

dando como resultado, a seguinte expressão para a densidade de corrente de difusão, quando x= L :

$$J_{dif} = q(1-R)I_{o} - \frac{\alpha L_{p}}{1+\alpha L_{p}} e^{-\alpha L_{+}qp_{o}} \frac{D_{p}}{L_{p}}, \qquad (4.43)$$

L<sub>p</sub> é o comprimento de difusão para buracos e está relacionado ao coeficiente de difusão, D<sub>p</sub>, por

$$L_{p} = \sqrt{D_{p} \tau_{p}}$$
(4.44)

Para semicondutores tipo- n de grande intervalo de energia pro<u>i</u> bida ( $E_{G} \ge 2$  eV), o último termo da Eq. (4.43) pode ser despr<u>e</u> zado devido à baixa concentração de buracos de equilíbrio, p<sub>o</sub>.

Se (4.36) e (4.37) são substituidas em (4.34), r<u>e</u> sulta:

$$J=q(1-R)I_{O}\left(1-\frac{e^{-\alpha L}}{1+\alpha L_{D}}\right)$$
(4.45a)

Substituindo L em termos das Eqs. (4.38) e (4.39) a fotocorrente fica expressa por:  $J=q(1-R)I_{O} \left(1 - \frac{\exp\left[-\alpha\left(\frac{2 \varepsilon \varepsilon_{O}}{qN_{D}}\right)^{1/2} (V-V_{BP})^{1/2}\right]}{1 + \alpha L_{P}}\right) (4.45b)$ 

A Eq. (4.45b) mostra que a fotocorrente total, J, depende: da re fletividade da superfície semicondutor/eletrólito, da intensidade da luz incidente, nessa superfície; do comprimento de onda da luz incidente, através do coeficiente de absorção; da densidade de doadores ionizados; do tempo de vida dos portadores minoritá rios (buracos), através do seu comprimento de difusão; da constan te dielétrica do semicondutor; do potencial externo aplicado; do potencial de banda plana.

Pe medidas de fotocorrente, é possível obter-se, f<u>a</u> cilmente, o valor do potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , para o caso em que  $\alpha L_p$  >> l e o semicondutor é iluminado com luz, cujo compr<u>i</u> mento de onda é próximo ao limiar de absorção (40). Neste caso, a Eq. (4.45a) pode ser expandida para  $\alpha L$  >> l . A relação entre a fotocorrente e o potencial aplicado torna-se

$$J^{2} \simeq |q(1-R)I_{0} \alpha L_{0}|^{2} (V-V_{BP})$$
 (4.46)

A Fig. 4.5 ilustra o comportamento de  $J^2$  vs. V, observado pelo au tor, para uma amostra de n-TiO<sub>2</sub> iluminada com luz em dois compr<u>i</u> mento de onda distintas. As interseções das retas com o eixo V fornecem o valor de V<sub>RP</sub>.

A eficiência qüântica externa, η, para fótons de energia maior do que a energia da banda proibida, definida como o número de elétrons que flui no circuito externo,dividido pelo nú mero de fótons incidentes (18) na superfície semicondutor/eletrólito, é dada por

$$\eta = \frac{J}{qI_{o}} = (1-R) \left(1 - \frac{e^{-\alpha L}}{1+\alpha L_{p}}\right)$$
(4.47)

Se fossem consideradas as limitações da cinética eletroquímica , bem como o fenômeno de recombinação de **experfície,as** expressões p<u>a</u> ra a fotocorrente e para a eficiência guântica seriam mais compl<u>i</u> cadas (41,22).

A Equação (4.47), combinada com a Equação (3.28), descreve completamente o comportamento da eficiência güântica de fotocorrente em uma junção tipo Schottky. Combinando essas duas equações, Butler (40) determinou o comportamento da fotoresposta, próximo ao limiar de absorção. Nessa região, onde é possível con siderar αL << 1, a expansão da Eq. (4.47) resulta:

$$\eta \approx \alpha \frac{(L_{p} + L)}{1 + L_{p}}$$
(4.48)

Se  $\alpha$  L << 1 a aproximação final para  $\eta$  é

$$\eta \simeq \alpha (L_{p} + L)$$
 (4.49)



POTENCIAL, V vs ESC.

Fig. 4.5- O quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para um eletro do de n-TiO<sub>2</sub> (amostra IICO5) para dois compr<u>i</u> mentos de onda da luz incidente. O eletról<u>i</u> to usado na experiência foi uma solução tam pão de pH=11. Note que a validade da aprox<u>i</u> mação é maior para o  $\lambda$  de maior valor. A substituição das Equações (3.28) e (4.38) na Eq. (4.49) resu<u>l</u> ta:

$$\eta(h\nu) = \left[L_{p} + L_{0} (\nu - \nu_{BP})^{1/2}\right] A(h\nu - E_{G})^{n/2}$$
(4.50)

A Eq. (4.50) é útil no tratamento dos dados exp<u>e</u> rimentais de eficiência qu'antica. Seu uso permite a determinação de duas informações importantes sobre um semicondutor: 19) a natureza da transição ótica fundamental; se é direta ou indireta;

29) a largura da banda proibida, E<sub>c</sub>.

O primeiro, é determinado de um gráfico  $\ln(nh\nu) \times \frac{6.8}{6.9}$ ln(h $\nu$ -E<sub>G</sub>) como aqueles da Fig. 6.9. Esse gráfico dá uma reta, no intervalo de energia  $\Delta h\nu$ , onde (4.50) é válida, cuja inclinação fornece o valor de n. Se a transição é direta, n=1, se indireta, n=4. O segundo, é determinado do gráfico  $(nh\nu)^{2/n} \times h\nu$  (ver Fig. 6.7 6.8), que também dá uma reta próximo ao limiar de absorção, onde vale a Eq. (4.50). A interseção dessa reta com o eixo h $\nu$ , indica o valor de E<sub>G</sub>.

O modelo para fotoefeitos em junções SE, discut<u>i</u> do nas páginas anteriores, pode ser usado para otimização do grau de redução do eletrodo semicondutor. Se para todos os com primentos de onda, a condição  $\frac{1}{\alpha} \leq (L_p+L)$  fosse satisfeita, se ria total o aproveitamento dos portadores fotogerados. Próximo à borda de absorção, onde  $\alpha$  é pequeno, essa exigência não é sa tisfeita, facilmente. Como consequência desse fato, os materi ais de "gap" direto apresentam maior vantagem de utilização; is to, em virtude da taxa de aumento de  $\alpha$  com hv, que é mais rápi da para materiais de "gap" direto. De um modo geral, a condição  $\frac{1}{\alpha} < L$  permite uma utilização mais eficiente dos portadores fotogerados, devido à pequena taxa de recombinação dos buracos

na região de carga espacial. Como decorrência da Eq.(4.39), é pos sível observar, que o uso de eletrodos semicondutores tipo - n , com menor grau de redução (menor número de doadores,  $N_D$ ), to<u>r</u> na-se mais vantajoso como anodo de uma CFE. Um compromisso entre o grau de redução e a resistividade da amostra, deve ser, entr<u>e</u> tanto, considerado.

# 4.4- <u>Transferência de Cargas Através da Interface Semicon</u>dutor/Eletrólito

Os aspectos teóricos da transferência de cargas através da interface SE é discutido, em detalhes, por Gerischer (12,35). Aqui será discutido, brevemente em que condições pode ocorrer uma transferência de cargas através da interface SE, e que parâmetros influenciam esse processo.

Conforme Gerischer (12), numa reação de transf<u>e</u> rência de elétrons o semicondutor age sòmente como um doador ou aceitador de elétrons, sem que haja qualquer mudança química em sua constituição. Para que ocorra um processo de transferência de cargas na interface SE, é necessário que o eletrólito disponha de aceitadores, A, e doadores, D, de elétrons. Este papel é desem penhado pelas espécies oxidadas  $(O_x^{+})$  e reduzidas (Red) que com põem um sistema oxi-redutor. A transferência de cargas ocorre en tre estados eletrônicos do mesmo nível de energia, num intervalo de ±kT.

A Fig. 4.6(a) ilustra os processos de transferê<u>n</u> cia de cargas numa interface SE, para um semicondutor tipo - n , no escuro, e numa situação de banda plana. As situações alí <u>i</u> lustradas podem ser descritas pelas seguintes reações:

_		_/		
A + e	>	D (	<u> </u>	redução
	<b>G</b>	N 20		oxidaçao /
		and the		/

(4.51)

67.

(4.52)

A

A possibilidade de que ocorra um ou outro processo, depende đa posição relativa entre os níveis de energia dos componentes oxiredutores e as bordas das bandas do semicondutor, em relação ao nível de vácuo, tomado como referência. Nas Eqs. (4.51) e (4.52) o sinal --------> indica um processo de captura de elétrons 011 buracos, provenientes do semicondutor, pelas espécies ativas do sistema oxi-redutor. Como resultado têm-se a redução ou a oxida **si**nal ção, respectivamente, dessas espécies. Inversamente, o indica um processo de injeção de elétrons ou bura cos no semicondutor. Neste caso, resultam espécies oxidadas ou reduzidas, respectivamente.

D + p + ( \_\_\_\_\_ oxidação redução

Numa célula eletroquímica a oxidação de uma espécie ocorre no anodo; concomitantemente, ocorre, no catodo, a r<u>e</u> dução da outra espécie. O sentido do fluxo de corrente permite, então, que se identifique que processo está ocorrendo e em que eletrodo está estabelecido. Num semicondutor, uma corrente anódica indica injeção de elétrons neste ou captura de buracos pelas espécies do eletrólito, enquanto uma corrente catódica indica captura de elétrons pelas espécies do eletrólito ou injeção de buraco no semicondutor.

Para um semicondutor tipo - n sob iluminação, ob serva-se um comportamento diferente na tranferência de cargas. A absorção de fótons, com energia maior ou igual a  $E_{C}$ , gera pares elétron-buraco, conforme foi descrito no ítem 4.3. Como está <u>i</u> lustrado na Fig. 4.6(b), num semicondutor com uma camada de de plexão, o campo elétrico intrínseco da junção, induzido pelo en curvamento das bandas, evita a recombinação dos pares elétron-bu raco, fotogerados. Na banda de condução os elétrons são impelidos para o interior do semicondutor, onde alcançam uma condição de <u>e</u>





Fig. 4.6- Correlações de energia para processos de trans ferência de cargas na interface semicondutor/<u>e</u> letrôlito, para um semicondutor tipo-n:(a) pro cessos no escuro; (b) processos sob iluminação ou fotoprocessos. nergia mais baixa e, eventualmente, para o catodo, onde podem reagir com espécies aceitadoras do eletrólito. Por sua vez,os bu racos são empurrados para a superfície, alcançando também uma condição de mais baixa energia, onde podem reagir com espécies doadoras do eletrólito. Quanto maior é o entortamento das bandas, (dado pela Eq. 4.2b), mais efetiva é a força impulsora que EFR separa os pares elétron-buraco, inibindo sua recombinação. Conse quentemente, um acréscimo em E<sub>EB</sub> dilata o tempo de vida do esta do excitado, pela inibição do processo de recombinação. Este fa to permite uma vantajosa transferência de cargas através da in terface. Por conseguinte, a eficácia de um semicondutor tipo - n, como fotoanodo, pode ser variada pela aplicação de uma polariza ção externa. Uma polarização positiva aumenta E<sub>EB</sub> e facilita а separação do par elétron-buraco, fotogerado. Hã, entretanto, um valor de E<sub>EB</sub>, além do qual ocorre a saturação da fotocorrente. A aplicação de uma polarização negativa diminui E<sub>FB</sub>. Isto diminui o impedimento à recombinação dos pares elétron-buraco, diminuindo, em consequência, a fotocorrente. Eventualmente, o semicondutor pode ser levado à condição de banda plana, onde as fotocorrentes são despreziveis, uma vez que nesta condição desaparece a força impulsora que impedia a recombinação dos pares elétron-buraco.

#### 4.5- A Célula Fotoeletroquímica

Uma interessante propriedade dos dispositivos de junção semicondutor/eletrólito, denominados de células fotoel<u>e</u> troquímicas, CFE, é sua habilidade para converter energia ótica em energia química (célula fotoeletrolítica) ou em energia el<u>é</u> trica (célula fotovoltaica molhada).

O desempenho de uma CFE depende, primordialmente,

das propriedades físicas do eletrodo semicondutor (densidade de portadores, resistividade, estrutura e orientação cristalográfi ca, extensão da cristalinidade, tamanho e pré-tratamento da su perfície), assim como da localização de suas bandas de energia em relação aos níveis de energia dos pares oxi-redutores exis tentes no eletrólito. Isto pode ser percebido, considerando-se os princípios básicos de funcionamento de uma CFE, apresentados nos ítens 4.2 a 4.4. Uma outra condição de crucial importância no desempenho de um CFE, é a sua estabilidade. Os eletrodos semi condutores devem ser estáveis sob rigorosas condições, nas quais eles serão usados.

#### A. Experiências de caracterização

Além das experiências de caracterização física dos eletrodos semicondutores,tais como medidas de resistividade,estu do da cristalinidade e orientação cristalográfica, o desempenho de uma CFE é estudado através de medidas eletroquímicas que ser vem para caracterizá-la. As medidas mais conuns, e que foram uti lizadas neste trabalho, são:

- a) Corrente em função do potencial (I-V)
- b) Resposta espectral de fotocorrente  $(I \lambda)$
- c) Capacitância em função do potencial (C-V)

#### a. Curvas de Corrente-Potencial (I-V)

As curvas I-V são uma forma típica de caracteriza ção de uma CFE. Elas podem ser obtidas por três métodos diferen tes:

1- Com o uso de um circuito como aquele mostrado na Fig.4.7(a).

Tais curvas são obtidas, pela diferença entre a fotocorrente e a corrente no escuro, como função do potencial do eletrodo semicon dutor. Conforme foi discutido anteriormente, qualquer variação no potencial repercutirá, totalmente, na região de carga espacial. Desta forma, se o eletrodo semicondutor é polarizado, positiva ou negativamente, o entortamento das bandas aumentará ou diminuirá, respectivamente. Como consequência, a fotocorrente também aumenta rá ou diminuirá, respectivamente, devido ao aumento ou diminui ção do campo elétrico intrínseco da junção, que controla o impe dimento à recombinação dos pares elétron-buraco, fotogerados;

Com o uso de um circuito semelhante àquele mostrado na 2-Fig. 4.8 (a), em que R é uma resistência de carga variável; a tensão entre os dois eletrodos é medida com um voltímetro de alta impe dância. A corrente Irepresenta a diferença entre a fotocorrente е a corrente no escuro, em função da resistência de carga. A tensão V representa a diferença de potencial entre os eletrodos, em fun cão da resistência de carga. Desses resultados a curva I-V ( como aquela da Fig. 9.2) é obtida. A fotocorrente no circuito externo será tanto menor quanto maior for a resistência de carga. O in verso ocorrerá com a diferença de potencial V, que aumenta com а resistência de carga, em virtude da crescente polarização da jun ção pelos portadores fotogerados, que não encontram um caminho livre para completar as reações de oxi-redução (veja Fig.9.1) ;

3- Com o uso de um potenciostato. Este instrumento mantém a di ferença de potencial entre o eletrodo de trabalho(semicondutor) e o eletrodo de referência (ESC), pela passagem de uma corrente adequada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (Pt) (42). O potencial do eletrodo de trabalho, em relação ao ESC, é varrido numa razão pré-fixada (V/s) ou variado ponto a ponto ,

gerando gráficos I - V vs.ESC como aqueles da Fig. 6.1. O gráf<u>i</u> co I -V vs ESC, para o contra-eletrodo, pode ser medido, simu<u>l</u> tâneamente, permitindo que seja determinada a diferença de poten cial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, para to dos os pontos da curva I-V. A partir desses gráficos, é obtida a característica I -V<sub>EF</sub> da célula fotoeletrolítica (ver Fig.6.3) .  $V_{\rm EF}$  é dado pela Eq. (4.59), apresentada mais adiante.Dos gráf<u>i</u> cos I - V vs ESC , para o eletrodo de trabalho e o contra-eletro do, tirados com o potenciostato (como aqueles da Fig.9.4),também pode ser obtida, facilmente, a característica I-V da célula foto voltaica molhada (ver Fig. 9.6).

#### b. Resposta Espectral de Fotocorrente

Das medidas de resposta espectral de fotocorrente é possível obter-se curvas de eficiência quântica externa do se micondutor, em função do comprimento de onda da luz incidente. O número de elétrons que surge no circuito externo, devidido pe lo número de fótons absorvidos pelo semicondutor, define a efi ciência quântica externa, n, que é dada pela expressão (17)

$$\eta = \frac{J}{\mathcal{Z}_{0}^{I}} h \nu , \qquad (4.53)$$

onde J é a densidade de fotocorrente- dada em A/cm<sup>2</sup>, I<sub>o</sub> é a intensidade da luz incidente, dada em W/cm<sup>2</sup> e hv é a energia dos fótons, dada em eV. Em geral, o valor máximo de n é igual a l, independentemente do comprimento de onda da luz incidente.Gran des valores de eficiência quântica significam uma vantajosa trans ferência de cargas através da interface SE. Pelo que foi visto no ítem 4.4, esse processo é função do entortamento das bandas,  $E_{EB}$ . Como  $E_{EB}$  é função da polarização do semicondutor, então

n também depende da polarização do semicondutor.

### c. Capacitância em Função do Potencial

Das medidas de capacitância diferencial em fun ção do potencial do eletrodo semicondutor pode-se traçar gráficos de Mott-Schottky, $1/C^2 \times V$ , e estudar o seu comportamento. Conforme já discutimos atrás, o potencial de banda plana,  $V_{\rm BP}$ , e o número de doadores  $N_{\rm D}$ , são dois parâmetros importantes que podem ser ob tidos desses gráficos, desde que eles apresentem um comportamento linear e sejam independentes da frequência. A não linearidade dos gráficos  $1/C^2 \times V$  e sua dependência com a frequência, permitem uma série de especulações com respeito à não homogeneidade da dopagem, presença de estados de superfície, etc.

#### B. Célula Fotoeletrolítica

A Fig. 4.7(a)ilustra o circuito de uma CFE para conversão da energia ótica em energia química, usando um eletrodo semicondutor tipo - n e um contra-eletrodo de platina imerso num eletrolito aquoso. Ocorre a eletrólise da água quando o semi condutor é irradiado com fótons de energia hv≥ E<sub>c</sub>. A produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> pode ser conpreendida pelo exame da Fig. 4.7(b), na qual é ilustrado o diagrama de nível de energia da célula,para o caso em que a fonte de tensão da Fig.4.7(a) está curto-circuitada. Em tal caso,, os níveis de Fermi do semicondutor e do eletrólito são iguais.'Os dois pares eletroquímicos irreversíveis  $H^+/H_2$  e  $OH^-/O_2$ constituem as espécies aceitadoras (ou oxidadas) e doadoras ( reduzidas) do eletrólito, respectivamente. As reações de decompo sição da água são:

> م الجريد المراجعة

No catodo: 
$$2e^{-} + 2H^{+} - --->_{H_2}$$
 (4.54)  
No anodo:  $2OH^{-} + 4p^{+} - --->_{2H^{+}} + O_2$  (4.55)  
Reação global:  $2H_2O - --->_{2H_2} + O_2$  (4.56)

Como a reação (4.56) é induzida pelo fornecimento de energia exte<u>r</u> na, ela é considerada uma reação fotosintética (43). Uma célula desse tipo é um sistema para armazenamento de energia química, uma vez que a produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> representa a formação de combustível.

A equação geral para a eficiência de conversão de energia ótica em energia química,efetuada por uma célula fotoel<u>e</u> trolítica, é dada por (28)

$$n_{\rm C} = \frac{P_{\rm EF}}{P_{\rm INC}} , \qquad (4.57)$$

onde P<sub>EF</sub> é a potência efetiva produzida pela célula, dada por

$$P_{\rm FF} = I V_{\rm FF} \tag{4.58}$$

$$V_{\rm EF} = V_{\rm eletrolise} - V_{\rm apl} = 1,23V - V_{\rm apl} \,. \tag{4.59}$$

 $y_{eletrólise}$  é o potencial termodinâmico reversível para a reação de eletrólise, representada pela Eq. (4.56);  $v_{apl}$  é a polarização aplicada pela fonte externa;  $P_{INC}$  é a potência luminosa incidente no semicondutor.

Para  $V_{apl}$  dado em Volts,  $P_{EC} = JV_{EF}$  será dada em  $(W/cm^2)$ . Considerando  $P_{INC} = I_0 (W/cm^2)$ , a eficiência de conversão  $\eta_c$  pode também ser escrita com

 $n_{c} = \frac{J}{I_{o}} V$ .

Em termos da eficiência quântica, dada por (4.53), a Eq.(4.59) po de ser reescrita como

$$\eta_{c} = \frac{\mathcal{F}^{\eta}(V_{eletrolise} - V_{apl})}{hv (eV)}$$
(4.61)

Em face da equivalência entre as Eqs.(4-57) e .. (4.61), o significado dos termos desta última se tornam óbvias: 9<sup>n</sup> V<sub>eletrólise</sub> = energia armazenada na célula .(Essa energia é armazenada como H<sub>2</sub> que é um combustível);

g n V apl. = energia fornecida por uma fonte externa.

Convém observar que se  $V_{apl}$ , é negativo, é possível extrair, da célula tanto potência química (I  $V_{eletrólise}$ ) como potência el<u>é</u> trica (I  $V_{apl}$ ). Uma polarização,  $V_{apl}$ , negativa, sobre o fot<u>o</u> anodo (Pt positivo), representa uma tensão de saída da CFE, e significa que a fonte age como uma carga no circuito externo, se<u>n</u> do que o semicondutor se esforça para passar corrente através de<u>s</u> sa carga. Consequentemente, a célula estará fornecendo uma <u>po</u> tência elétrica.

Experimentalmente,  $\eta_{C}$  pode ser calculada em cada ponto de um gráfico I x  $V_{EF}$ . O valor máximo  $\eta_{C}$  máx, calculado no ponto de máxima potência efetiva, é que define a eficiência da célula, do mesmo modo como é usado em células fotovoltáicas co<u>n</u> vencionais (44). A eficiência máxima de conversão é dada por

$$\eta_{\rm C max} = \frac{I_{\rm m} \times V_{\rm EFm}}{P_{\rm INC}} , \qquad (4.62)$$

onde  $I_{\tilde{m}} \in V_{EFm}$  são, respectivamente, os valores de corrente e tensão, no ponto de máxima potência efetiva.

### C. Célula Fotovoltaica Molhada

O circuito de uma CFE, para conversão de energia





ótica em eletricidade, é apresentado na Fig. 4.8(a). Para maior clareza, o eletrólito dispõe de um único par oxi-redutor reversi vel férrico-ferroso ( $Fe^{3+}_{aq} + e^- < = Fe^{2+}_{aq}$ ). Um diagrama de energia, para melhor visualizar a reação, é ilustrado na Fig. 4.8(b). As reações que ocorrem no catodo e no anodo são as se guintes!

No	catodo:	$Fe^{3+}aq + e^{-}$	>	Fe <sup>2+</sup> ag (redução)	(4.63)
NO	anodo :	Fe <sup>2+</sup> aq	uning para a sa	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> (oxidação)	(4.64)

Em tal sistema, quando uma fotocorrente é produzida,a 👘 espécie  $Fe^{3+}_{aq}$  é reduzida para  $Fe^{2+}_{aq}$  no catodo, enquanto no anodo a es pécie Fe<sup>2+</sup>ag será oxidada para Fe<sup>3+</sup>ag. Portanto, não haverá qual quer mudança química resultante na célula. O efeito da ilumina ção é somente o de aumentar a energia dos elétrons no eletrodo semicondutor. Desta forma, os èlétrons podem realizar trabalho an tes deserem capturados pela espécie oxidada Fe<sup>3+</sup>ag. A potência produzida deve ser coletada através de uma resistência de carga, R. Quando a célula é estudada em condições potenciostáticas, essa resistência de carga é simulada pela fonte externa, ligada de forma a manter sempre negativo o potencial do fotoanodo (Pt ро sitiva). Isto faz com que o semicondutor se esforce para drenar corrente através dessa carga. As curvas I-V, obtidas por um ou outro método de estudo, são equivalentes (veja Fig.9.2) .

Os processos envolvidos nessas células são chama dos de regenerativos. Tais células são denominadas de "Células Fo valtaicas Molhadas", devido a sua analogia com as células foto voltaicas convencionais de junção sólido-sólido.

A eficiência de conversão dessas células,<sup>n</sup>C máx ' é calculada da curva I-V,como aquela mostrada na Fig.942, pelo mesmo critério já discutido na seção anterior.

> التي من المنه <sup>الم</sup> الشري في ا

77.



Fig. 4.8- Célula Fotovoltaica Molhada: a) Esquema básico da célula; b) Diagrama de energia para um eletrodo semicondutor tipo-n. Num eletrólito simples ocorre apenas uma única reação eletroquímica.

78

## 5.1- Os Eletrodos

5-

Neste trabalho foram utilizados eletrodos mono e policristalinos de rutilo  $(n - TiO_2)$  natural, e eletrodos monocristalinos de n - TiO\_2, n - SrTiO\_3 e n - BaTiO\_3 sintéticos.

Os eletrodos de rutilo natural foram obtidos a par tir de fatias de espessura da ordem de 1 mm, cortadas de algumas pedras do minério  $\text{TiO}_2$ . Essas pedras foram conseguidas graças à gentileza dos professores Mauro Villar de Queirós e F.E.A. Melo da Universidade Federal do Ceará (pedras de cor preta, procedentes de Quixeramobim-CE), e do Dr. Carlos do Prado Barbosa da "Brazilian Minerals" (cristais de cor castanho-avermelhado, oriundos de Dia mantina - MG). Algumas pedras, supostamente de TiO<sub>2</sub> (de cor preta, provenientes da Bahia), foram doadas, gentilmente, pelo  $\text{Eng}^{Q}$ João Alberto Lessa Tude da Titânio do Brasil S.A. (TIBRÁS).

Os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{SrTiO}_3$  sintéticos, foram obtidos à partir de fatias de espessura da ordem de 1 mm, cortadas de tarugos monocristalinos,crescidos pela "Materials Research Corporation" (TiO<sub>2</sub>, com o eixo normal ao plano(001)) e pela "National Lead Industries Inc." (SrTiO<sub>3</sub>, com o eixo normal ao plano (110)), com pureza de 99,9%.

Os eletrodos de BaTiO<sub>3</sub> foram obtidos à partir de amostras monocristalinas crescidas e doadas,qentilmente,pelo Dr. J.P.Remeika (Bell Tel.Labs.). Esses monocristais são crescidos pe lo método de fluxo, que produz amostras planas com a superfície normal ao eixo **c** do cristal (1)

Na TABFLA 5.1 são apresentados as concentrações de impurezas contidas no tarugo monocristalino de TiO<sub>2</sub>, segundo dados

> ا الحق من مالاً المحق المحقة

fornecidos pelo fabricante.

### TABELA 5.1

Concentração de impurezas, em p.p.m., no monocristal de TiO<sub>2</sub>

si g	=	100	Mg	-	5	Ni	<	2
Fe <sub>2</sub> 03	Ħ	60	Cu	=	1.	V		5
$\text{Al}_2 \text{O}^3$	=	50	Pb	=	5	Cr	<	2
sb203		30	Mn	<	1	Nb	<	100

O rutilo é uma das estruturas cristàlinas em que se apresenta o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , e pertence ao sistema tetr<u>a</u> gonal (2). O titanato de estrôncio,  $\text{SrTiO}_3$ ,tem, à temperatura a<u>m</u> biente, uma estrutura cúbica peroviskita (3). O titanato de bário, BaTiO<sub>3</sub>, tem essa mesma estrutura acima de 1200C,enquanto abaixo dessa temperatura há uma leve distorção para a estrutura tetragonal (3).

### 5.2- Rutilo Natural: Caracterização Cristalográfica

O dióxido de titânio, Ti<sup>O</sup><sub>2</sub>,ocorre na natureza na forma de três minerais: rutilo, anatásio e brookita. Esses min<u>e</u> rais são constituidos por modificações cristalinas do dióxido de titânio, sendo o nutilo a forma mais estável dessas modificações(2) . São raros grandes depósitos de rutilo. As reservas conhecidas de<u>s</u> te minério, encontram-se no Canadá,Austrália, Serra Leoa e Brasil. Trata-se de uma matéria prima nobre, cujos concentrados contêm en tre 90 a 99% de TiO,. No Brasil, as maiores reservas de rutilo,

conhecidas oficialmente (4) encontram-se nos Estados de Goiás e Ceará.

Foi usada a técnica de difratometria de raios - X, para identificação da estrutura cristalográfica e composição quí mica do minério adquirido. Os resultados mostraram que as pedras provenientes do Ceará e de Minas Gerais eram realmente dióxido de titânio na estrutura rutilo, enquanto aquelas oriundas da Bahia, eram, possivelmente, Crichtonita, cuma fórmula química é: (Fe<sup>24</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti)<sub>1.71</sub> **0**<sub>3</sub>.

Na Fig. 5.1 é apresentado um espectro de difração típico do pó de rutilo do Ceará.

Análises espectroscópicas (5) revelaram, de forma qualitativa, para o rutilo do Ceará, alto teor de impurezas de Fe na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e baixo teor de outras impurezas: Cu,Pb,Mn,Ni, Cr e Nb. Para o rutilo de Minas Gerais, as mesmas impurezas foram reveladas por análises idênticas, com predominância, também, do Fe. Relativamente, o rutilo do Ceará apresentou uma concentração de impurezas de Fe maior do que o rutilo de Minas Gerais.

Análises de difratogramas de Laue de retro-refle xão, para várias amostras de rutilo do Ceará e de Minas Gerais,re velaram que:

- i) as pedras de rutilo do Ceará eram <u>policristalinas</u>.Por esta razão os eletrodos preparados a partir dessas pedras, s<u>e</u> rão referidos,dagui por diante,como PN-TiO<sub>2</sub> (Policristal N<u>a</u> tual de TiO<sub>2</sub>);
- ii) as pedras de rutilo de Minas Gerais eram, surpreendentemente, <u>monocristalinas</u>. Por esta razão, os eletrodos preparados a partir delas, serão referidos como MN-TiC<sub>2</sub> (Monocristal N<u>a</u> tural de TiC<sub>2</sub>).

Pessas análises, também foi possível determinar a orientação cris



GRAUS, 20

Fig. 5.1- Espectro de difração de raios-X de uma amos tra, pulverizada, de rutilo  $(ti0_2)$  do Ceará.

talográfica das amostras MN-TiO2.

# 5.3- Preparação dos Eletrodos

A preparação dos eletrodos semicondutores consistiu dos seguintes passos: corte das amostras, preparação da superfície, obtenção de condutividade tipo - n, contato elétrico do eletrodo e encapsulamento.

Corte das amostras - Fatias de espessura da ordem de 1 mm foram cortadas com serra de disco de latão, impregnada de pó de diamante<sup>+</sup>, a partir do minério de rutilo, e de tarugos mono cristalinos de TiO, e SrTiO, cujas características foram descri tas nas páginas anteriores. As fatias de monocristais (rutilo natu ral e sintético) tinham as faces normais ao eixo c do cristal e as de SrtiO, tinham as faces paralelas ao plano (110). Das fatias de monocristal de TiQ, sintético, foram preparadas amostras de área retangular ( ~ 0,30 cm $^2$ ) com os lados orientados nas direções dos eixos cristalográficos. Para isto, foi usada uma máquina de corte angular, provida com um goniômetro, de precisão de ± 0,5°, e serra de fio de diamante<sup>++</sup>. As direções dos eixos a do cristal foram determinadas pelo autor, sobre o tarugo original, usando difratome tria de raios-X. Das fatias de monocristal de rutilo natural (MN -TiO<sub>2</sub>) também foram preparadas amostras retangulares, com a superfí cie maior normal ao eixo c do cristal. As amostras de PN-Tio, fo ram cortadas também no formato retangular e só foram escolhidas amostras que, num exame visual, não apresentaram rachaduras . As amostras de SrTiO3 também eram retangulares, o mesmo acontecendo com

+ ISOMET 11-1180, BUEHLER LTD.

++LASER TECHNOLOGY INC. 10624

as de BaTiO<sub>3</sub>. Em alguns casos foi usada uma ponta de vídea para se conseguir amostras menores ( ~ 0,2 cm<sup>2</sup>) de TiO<sub>2</sub> ou SrTiO<sub>3</sub>,numa té<u>c</u> nica semelhante âquela usada para cortar vidro.

<u>Preparação da superfície</u> - Foram preparadas amo<u>s</u> tras com dois tipos distintos de condição de superfície:

<u>Tipo I</u> - As amostras foram, inicialmente, esmeriladas nas duas <u>fa</u> ces, com lixas de grãos cada vez mais finos: 240, 320, 400 e 600. A seguir foi feito um polimento "fino" da face utilizável. Para tal, foram usadas pastas de diamante em ordem decrescente do diâmetro dos grãos: 9, 6, 3, 1 e 0,25  $\mu$ m. Ambas as etapas foram executadas com uma politriz mecânica<sup>+</sup>;

Tipo II - As superfícies das amostras foram submetidas a um pro cesso de ataque químico ("etching"), após serem preparadas como aquelas do Tipo I. Isto foi feito pela imersão das amostras numa solução concentrada (1:1) de ácido sulfúrico e sulfato de amômia  $(H_2SO_4 + (NH_4)_2 SO_4)$ , à uma temperatura de 2409C, durante 30 minu tos. Tal solução provoda um ataque guímico na superfície do TiO, ; numa razão de 0,5 µm/h (6.7). Após o ataque químico as amostras fo ram mergulhadas, por 2 minutos, em ácido nítrico (HNO3) concentrado, e a seguir, lavados com água deionizada e secadas num jato de ar quente. Em algumas amostras foi experimentado outro tipo de ataque químico, consistindo de friccionar a amostra num pano especial++ em bebido de uma solução de metanol e Promo (99% de CH,OH e 1% de Br). Os resultados obtidos revelaram um ataque muito lento.Por es

+ MINIMET-POLITRIZ/ESMERILADEIRA 60-1000-160, BUEHLER LTD.

++ Microcloth 40-7212, BUEHLER LTD.

se motivo; poucas amostras foram preparadas por esse segundo pro cesso de ataque químico. Sempre que neste trabalho houver referên cia a amostras com preparação de superfície do Tipo II, deve ser entendido como tendo sofrido ataque químico com ácido sulfúrico e amômia, a menos que especificado ao contrário.

<u>Obtenção de Condutividade tipo - n</u> - Os cristais <u>u</u> sados neste trabalho, foram transformados em semicondutores tipo-n pelo processo de redução, com um controle efetivo de três parâme tros; a<u>tmosfera</u> (vácuo ou fluxo gasoso de H<sub>2</sub> ou de 8% H<sub>2</sub>+92%N<sub>2</sub>), <u>temperatura e tempo</u>, usados no tratamento. O processo de redução cria defeitos pontuais na rede cristalina do semicondutor, os quais agem como centros doadores de elétrons. O tipo desses defei tos depende dos parâmetros de redução (8-11).

Neste trabalho foi desenvolvida uma técnica que per mite uma fácil monitoração da resistividade das amostras, duran te sua redução a vácuo. O sistema usado para essa técnica de con trole "on line" da resistividade da amostra sob redução, é mostra do na Fig. 5.2. Ele consiste de um suporte especial para a amostra, feito em quartzo, capaz de pressionar, firmemente, o cristal en tre duas placas de molibidênio, que formam os contatos elétricos. Esse suporte era colocado no interior de um tubo de quartzo, pro vido de conexões especiais para vácuo, em suas extremidades. Uma delas era ligada ao sistema de vácuo (bomba difusora). Na outra extremidade estavam instalados um medidor de vácuo, um termopar de Pt-Pt Rh 10% e os fios metálicos (Mo),que se comunicavam COM os contatos elétricos do cristal. O sistema era introduzido em um forno tubular<sup>+</sup>, com temperatura controlável dentro de um inter

+ MARSHAL (VARIAM) Modelo 1143

S. A.



Fig. 5.2- Sistema para redução de cristais de TiO<sub>2</sub> com controle "on-line" da resistividade da amostra.

. 86

· •,

valo de ± 0,5°C. Esse sistema permitia controlar pressão, tempe ratura e resistência da amostra, em função do tempo de redução. A resistividade era calculada do conhecimento das dimensões da amos tra e da resistência medida. Posteriormente, esse sistema foi а perfeiçoado pela substituição dos contatos elétricos de molibidê mio, por quatro fios de platina. Estes, tocavam na amostra,em pon tos, cujo diâmetro era muito menor do que o espaçamento entre os fios, e se comunicavam com o exterior do tubo de quartzo, através de conectores especiais para vácuo. Esse aperfeiçoamento permitiu uma medida mais precisa da resistividadde da amostra sob redução, pelo método conhecido como de quatro pontas (13). Essa técnica po de produzir amostras com redução bastante homogênea, mas o processo é bastante trabalhoso. Isto, porque requer uma operação contí nua por muitas horas, dependendo da temperatura de redução. Para temperaturas da ordem de 1000ºC, foram necessárias 16 horas con secutivas de operação, para que a resistividade da amostra alcan çasse a região de saturação. Esta, indica uma distribuição unifor me dos defeitos pontuais, introduzidos na rede cristalina.

A maior parte dos eletrodos semicondutores usado neste trabalho, foram reduzidos sob fluxo gasoso de H2 seco( amos tras de SrTiO<sub>2</sub>) ou de uma mistura gasosa comercial, composta de 8% H<sub>2</sub> e 92% N<sub>2</sub> (amostras de BaTiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> natural e sintético) co nhecida como mistura verde . Por questões de segurança só foi usa do H2 puro nos casos em que o cristal era de difícil redução como é o caso do SrTiO<sub>2</sub>. Por este processo, as amostras eram levadas num tubo de guartzo para o mesmo forno usado no processo de redução a vácuo, descrito anteriormente. Um fluxo gasoso, de razão cons tante, de H2 ou mistura verde, conforme o caso, era feito passar а través do tubo. A condutividade final das amostras tratadas, que revela o grau de redução das mesmas foi função dos três parā

See and

metros: tipo de gás fluindo através do tubo, temperatura e tempo de reducão.

Os monocristais de TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>, em seu estado estequiométrico, são de uma cor amarelo claro e transpare<u>n</u> tes. Quando o material é reduzido, os cristais vão adquirindo uma coloração azul, até se tornarem opacos, à medida que aumenta o grau de redução (9). Foi usado o critério de coloração homog<u>ê</u> nea, observada visualmente, para determinar a homogeneidade na r<u>e</u> dução das amostras desses materiais sintéticos. Para as amo<u>s</u> tras de rutilo natural, por serem originalmente coloridas (escu ro ou castanho-avermelhado), não foi possível adotar um critério objetivo sobre a homogeneidade na redução.

O autor verificou, experimentalmente, que irregula ridades nas bordas ou na superfície da amostra, causaram inomo geneidade na redução. Em face deste resultado, todas as amostras (inclusive as de rutilo natural), antes de serem reduzidas, eram submetidas a um tratamento de superfície do Tipo I em ambos OS lados e suas bordas eram aplanadas com lixa 600. Em seguida era feita uma limpeza química padrão, a fim de retirar qualquer subs tância orgânica ou inorgânica da superfície da amostra. Tal limpe za consistia de banhos químicos sucessivos da amostra cada um com duração de 3 minutos, em ultra-som, na sequência seguinte : triclorbetileno, iso-propanol, acetona, metanol, água deionizada e ácido clorídrico (HCl) concentrado . Por fim, a amostra era la vada em água deionizada corrente, durante 10 minutos.

A TABELA 5.2 sumariza os processos utilizados na obtenção de condutividade tipo - n das amostras de TiO<sub>2</sub> (natural e sintético), SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>. usados neste trabalho, bem como a resistividade final de cada uma delas, à temperatura ambiente. A medida de resistividade, à temperatura ambiente

# TABELA 5.2

Parâmetros de redução e resistividade final, à temp<u>e</u> ratura ambiente, das amostras de TiO<sub>2</sub>,SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>

	in die bie der Anne andere dahre			and the suit of
	Ď	arâmetros de		
Amostra	Cempo (min)	Temperatura (우 C)	Atmosfera	Resistividade (ρ-cm
TiO <sub>2</sub> (II 01)	720	1000	8% H <sub>2</sub> +92% N <sub>2</sub> 1 atm	0,1
TiO <sub>2</sub> (II 02)	240	1000	11	0,2
TiO <sub>2</sub> (II 03)	960	1000	yácuo 10 Torr	5,6
TIO <sub>2</sub> (II A 01)	.20	900	8% H <sub>2</sub> +92% N <sub>2</sub> l atm	14
TiO <sub>2</sub> (II A 02)	10	900	ŤF	63
TiO <sub>2</sub> (II C 02)	1080	600	Ĩŧ	> 10 <sup>6</sup>
TiO <sub>2</sub> (II C 03)	10	800	\$8	$1,5 \times 10^2$
TiO <sub>2</sub> (II C 04)	20	800	33	$1,0 \times 10^{2}$
TiO <sub>2</sub> (II C 05)	30	700	17	$2,0 \times 10^{2}$
TiO <sub>2</sub> (II D 05)	10	700	۲۲	$\sim 10^{3}$
TiO <sub>2</sub> (I Ol ND)	50	800	Ϋ́Β	40
TiO <sub>2</sub> (RN 01 04)	60	003	ti	38
TiO <sub>2</sub> (II D 03)	10	800	Ţ.	$1,3 \times 10^2$
$TiO_2$ (III 01 a)*	10	800	Fg	$2,0 \times 10^3$
TiO <sub>2</sub> (III 02 a)*	10	800	79	$2,0 \times 10^3$
TIO <sub>2</sub> (RRDE 01)	20	800	Σg	15
$TiO_2$ :Fe(A)	20	700	11	$1,0 \times 10^3$
TiO <sub>2</sub> :Fe(B)	20	700	73	$1,7 \times 10^{3}$
EaTIO3-01	5	800	8% H2+92% N2	$2,4 \times 10^{2}$
			l atm	

د. المربع مير فيتو

# TABELA 5.2 (Continuação)

· · ·	Parâmetro de		Redução	Resistividade	
Amostra	<sup>m</sup> erupo (min)	Temporatura (º C)	≥tnosfera	(ρ - cm)	
BaTiO <sub>3</sub> -02	10	800	8% N <sub>2</sub> +92% N <sub>2</sub> 1 atm	18	
BatiO <sub>3</sub> -03	.1.5	003	11	5	
sr <sup>r</sup> io <sub>3</sub> -01	240	900	H2 l atm	1,5x10 <sup>3</sup>	
SrTiO <sub>3</sub> -02	150	1140	ΥT	28	

\* Amostras com superficio normais ao eixo cristalográfico a .

foi feița, em algumas amostras, por três métodos distintos: método de quatro pontas (13), método de van der PAUW (14), ou usando uma <u>ponte de resistividade<sup>+</sup></u>. A maioria das medidas foi feita pelo terceiro método.

Convém salientar, que não foi possível decrescer a resistividade das anostras de CRICHTONITA, mesmo após 11009C , sobjum fluxo de E<sub>2</sub> seco. Esta fato impossibilitou o uso de tal material como eletrodo numa célula fotoeletroquímica.

+ GR 1650

Neste trabalho, também foram usados concenistais sintéticos de Tio<sub>2</sub>, dopados com Fe. O ferro introduz impurezas catiônicas de menor valêrcia do que o Ti. Por conseguinte, elas atuam como aceitadoras de elétrons, repousando em níveis de <u>e</u> nergia profundos, na região da banda proibida. A dopagem foi falta por difusão da impureza-prêviamente depositada em forma de filme sobre a superfície da amostra — em atmosfera de  $0_2$  a uma temperatura de 10009C. Detalhes sobre a técnica de dopagem util lizada, e modo de estimar a concentração do dopante, foram repor tadas em outro trabalho (15). Os parâmetros de dopagem e concen tração final do dopante são apresentados na TABELA 5.3.

#### TABELA 5.3

Dopagem de monocristais sintéticos de TiO<sub>2</sub> com a impureza Fe.

Amostra	Parâmetro	Conc.de dopante		
	Tratamento	Esp.do filme e Vap. ( <i>P</i> )		
TiO <sub>2</sub> :Fe (A)	24h: 10009C 02 (1 atm)	860 1185	292 410	

Para que essas amostras apresentassem uma condutivi dade adequada, foi preciso submeté las ao processo de redução em atmosfera de mistura verde, arteriormente descrita. Os resultados são apresentados na TIBLEA 5.2. <u>Contato Elétrico</u> – Uma fase importante na prepa ração dos eletrodos é a obtenção de um contato elétrico numa das faces da amostra. Um contato elétrico ideal é aquele que não in troduz resistência ao fluxo de corrente e não apresenta proprieda des retificadoras. Tal contato é chamado, comumente, de contato ôhmico, por não interferir nas características de dispositivos ôhmicos.

Após uma ampla série de testes,abaixo descritos , o autor obteve contatos ôhmicos nas amostras usadas,pela junção dos óxidos semicondutores com os seguintes metais ou ligas met<u>ã</u> licas.

 <u>Filme de Au - Sn</u>, eletrodepositado à partir de uma solução contendo uma liga eutética desses dois metais em sol<u>u</u> ção. Foram usados os seguintes parâmetros:

> - temperatura da solução :  $80^{\circ}C$ - tempo de eletrodeposição : 60 s - Corrente : 20 mA

A seguir o filme foi lavado com água deionizada e feito um tratamento térmico em estufa, durante 20 min, a 150<sup>°</sup>C.

2) <u>Filmes superpostos de Cr</u> (  $\sim 200 \text{ }^{\circ}$ ) <u>e</u> <u>Au</u> (  $\sim 1000 \text{ }^{\circ}$ ), evaporados à partir de materiais com pureza de 99,9%. Foi usada uma evaporadora (Edwards) com os seguintes parâ metros:

temperatura da amostra : ~ 200<sup>°</sup>C
vácuo de 10<sup>°</sup> Forr;

3) Filme de uma liga eutética de Ga-In (10% Ga-90%In). A liga foi preparada em forma de bastonete e aplicada à superfície da amostra por esfregamento.

in a sh

4) Aplicação de <u>In</u> metálico num determinado ponto da superfície da amostra. Para isto foi usado um soldador elétr<u>i</u> co com ponta apropriada e temperatura controlada ( - 160 <sup>°</sup>C),numa câmara com atmosfera de mistura verde.

Para obtenção de um bom contato ôhmico foi necessá rio esmerilar em lixa 600, a face da amostra, onde ia ser aplica do o eletrodo. Convém recordar que para garantia de uma redução homogênea da amostra, ambas as faces foram polidas, prêviamente, em pó de diamante, até grãos de 0,5 µm. Ppós o esmerilamento, era fei ta uma limpeza química da superfície numa solução concentrada de ácido nítrico (JEIO<sub>3</sub>), seguida de una lavagem em água destilada corrente.

Fsperiências com tinta de prata condutora<sup>+</sup>, mostr<u>a</u> ram que os contatos resultantes são retificadores. O teste de chmicidade dos contatos foi feito com un traçador de curvas (Techtronix, 577).

Solre a superfície de cada amostra, onde havia um contato ôhmico,foi colado um fio de cobre, usando-se epoxi de prata condutora<sup>++</sup>, a fim de garantir a rigidez do contato. A seguir, o conjunto foi aquecido durante 2 horas, numa estufa a 60  $^{\circ}$ C.

<u>Escapsulamento</u> - Como parte final do processo de preparação dos eletrodos é preciso isolar,elétricamente, o cont<u>a</u> to elétrico, feito na parte posterior do cristal. Esse isolamen to elétrico precisa ser feito com um material que adira, firmemen

+	BRAGUSSA	tipo	200
++	BRAGUSSA	tipo	6204

te, às bordas do cristal, e que resista à ação corrosiva do 👘 ele trólito. Após uma série de testes com vários tipos de resinas, fo ram conseguidos resultados satisfatórios com o uso do seguinte processo: em primeiro lugar o contato e as bordas da amostra fo ram revestidos com epoxi comum<sup>+</sup>. A seguir o eletrodo foi encaps<u>u</u> lado numa pastilha de resina de poliéster não saturada.Para pro teger o fio de cobre da ação corrosiva do eletrólito, durante a 0 peração da célula, e facilitar a manipulação do eletrodo,foi usa do um tubo de vidro com diametro  $\phi \approx 6 \text{ mm}$  com uma extremidade imersa na resina. A Fig. 5.3 mostra a montagem típica de um des ses eletrodos. Concluindo o encapsulamento, cada eletrodo foi sub metido a um teste de ohmicidade do contato elétrico. Para tal, era feito um novo contato elétrico de In-Ga na superfície frontal da amostra. Este contato era facilmente removido com ácido nítrico concentrado. A seguir os eletrodos eram guardados em  $(HNO_3)$ um dissecador. Antes de cada experiência era feita uma limpeza quí mica em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ou em metanol (CH<sub>3</sub>OH) , seguida de  $\underline{u}$ ma lavagem em água destilada corrente.

#### 5.4. Medidas Eletroquímicas

#### A. Equipamentos usados

As experiências descritas nêste trabalho foram fei tas com uma célula fotoeletroquímica,cuja disposição física dos eletrodos é mostrada na Fig. 5.4. A célula se compõe,bâsicamente, de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (cristal semicondutor),

94.

+ ARALDITE ultra rápido.



Fig. 5.3- Montagem típica do eletrodo semicondutor . S: superfície frontal da amostra; C: cont<u>a</u> to ôhmico; F: fio de cobre; E: epoxi de prata; R: revestimento de Araldite; T:tubo de vidro; P: pastilha de poliéster.

o contra-eletrodo (placa de Pt com 10 cm<sup>2</sup> de área fitil) e o ele trodo de referência (eletrodo saturado de calomelano, ESC). 0s compartimentos do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho são separados por uma placa porosa de vidro, de porosidade média. Es ta tem por finalidade evitar a contaminação da solução, na vizi nhança do eletrodo de trabalho, pelos produtos das reações, ocor rendo no contra-eletrodo. Os compartimentos dos eletrodos de refe rência e de trabalho se comunicam por meio de um tubo capilar (ca pilar de Luggin), que tem a função de minimizar a queda de potencial IR, entre o eletrodo de trabalho e a ponta sensível do ele trodo de referência (16). Os compartimentos dos eletrodos foram feitos de vidro pyrex, con uma janela plana de quartzo presa na parte inferior do compartimento do eletrodo de trabalho por meio de um suporte de Teflon. As tampas dos compartimentos do contra-e letrodo e do eletrodo de trabalho foram feitas de lucite.Sua fun ção foi permitir um controle da atmosfera e dos gases dissolvidos na solução.

As soluções eletrolíticas usadas, foram prepar<u>a</u> das com água deionizada,a partir de reagentes com grau de pureza P.A., disponíveis comercialmente. Nenhuma purificação adicional foi feita nos reagentes Em alguns casos usou-se água bi-destil<u>a</u> da no preparo das soluções.

A desoxigenação dos eletrólitos foi feita pelo bor bulhamento de N<sub>2</sub> sêco com pureza mínima de 99,99% (SS-W, White Mar tins S.A.), diretamente na célula. Quando foi necessário saturar o eletrólito com oxigênio, usou-se  $O_2$  ultra puro (99,99%) da White Martins S.A.

A menos que seja mencionado especificamente, o po tencial do eletrodo semicondutor foi controlado pelo uso de um potenciostato. Este instrumento sempre opera com uma célula de


Fig. 5.4- Vista frontal da célula fotoeletroquímica <u>u</u> sada: I, II e III são os compartimentos dos eletrodos de trabalho, referência e contraeletrodo; l, cristal; 2, capilar de Luggin; 3, contra eletrodo (pt); 4, placa de vidro poroso; 5,janela plana de augrtzo; 6, supo<u>r</u> te de Teflon; 7 e 8,tampas de lucite; ESC, Eletrodo Saturado de Calomelano.

três eletrodos, e sua função básica é manter uma diferença de po tencial pré-determinada, entre o eletrodo de trabalho e o eletro do de referência, pela variação automática da corrente entre 0 contra eletrodo e o eletrodo de trabalho(16).0 potenciostato, usado neste trabalho, foi construído (17) de acordo com um esquema pu blicado previamente (18). Quando necessário, multímetros Keitley 171 e eletrômetros Keitley 616 foram usados para medidas de cor rente e potencial DC. Para o registro dos sinais foram usados, de acordo com o tipo de experiência, o "Strip-recorder HP 7100 BM", o "X-Y recorder HP 7004 B", o osciloscópio "Storage-Scope Tecktronix 7613" com um ampliador diferencial Modelo 7A22, e o "lock-in am plifur PAR- 124 A".

## B. Medidas de Capacitância em Função do Potencial

A capacitância da região de carga espacial foi de terminada a partir de medidas de impedância da interface semicon dutor-eletrólito,feitas por dois métodos distintos: o <u>método</u> <u>de</u> <u>PSD</u> ("Phase-Sensitive Detection"), de uso recente em sistemas ele trodo sólido/solução (18-20) e um <u>método diferencial</u>,usado mais recentemente por Butler (21) para medidas de capacitância de uma interface p-GaP/O, 1M H<sub>3</sub> PO<sub>H</sub>.

<u>O método de PSD</u> - Este foi o método mais usado neste trabalho, de vido à grande facilidade com que os dados são obtidos.Ele mede, dinâmicamente, a impedância capacitiva da interface SE em função do potencial do eletrodo semicondutor com o auxilio de um amplifica dor "lock-in" (17-19). A parte principal de um amplificador "lock-in" é um detetor sensível à fase ("Phase-sensitive Detector"). Desta forma, a impedância através da interface SE, que é medida como a magnitude da admitância, pode ser detetada com o amplific<u>a</u> dor "lock-in", dividindo a corrente alternada em duas componentes: uma em fase e outra em quadratura.

Neste método de medida dinâmica de impedância, um pequeno sinal senoidal de frequência f é sobreposto a uma tensão DC, controlada com um potenciostato. É conveniente representar o circuito equivalente de uma célula,como uma combinação em paralelo de um capacitor C e um resistor R. A admitância complexa do circui to paralelo de C e R é dada por

$$Y = Z^{-1} = G + jS, = R^{-1} + j\omega C, \qquad (5.1)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi$ ), G a condutância e S a sus ceptância ou impedância capacitiva. A corrente alternada através da interface semicondutor-eletrólito pode ser, então, dividida em duas componentes I<sub>F</sub> e I<sub>O</sub> por um amplificador "lock-in".

$$I = I_{F} + I_{Q} = I_{R} + I_{C} = V(G + jS) = V(R^{-1} + j\omega C), \qquad (5.2)$$

onde V é a amplitude do sinal senoidal, aplicado.Portanto, podemos medir, direta e potenciodinâmicamente, a condutância  $\mathbb{R}^{-1}$  e a susceptância  $\omega \mathbb{C}$ , contra o potencial do eletrodo, desde que se use uma unidade que possa varrer o potencial no intervalo desejado.

Na Fig. 5.5 é mostrado um diagrama de blocos do circuito utilizado por este método (blocos ligados com linhas sóli das). Um pequeno sinal senoidal de amplitude ≤ 3mV, fornecido pelo gerador de função do "loc<sup>k</sup>-in" foi sobreposto ao sinal do gerador de rampa e ambos foram aplicados ao eletrodo de trabalho, através do potenciostato. O intervalo de frequência usado foi de 500-5000Hz.



Fig. 5.5- Arranjo experimental para medidas de capaci tância da célula no escuro. Os blocos liga dos por linha sólida representam o arranjo para medidas pelo <u>método de PSD</u>;os blocos ligados por linhas pontilhadas representam o arranjo para medidas pelo <u>método diferen</u> <u>cial</u>. Dentro deste intervalo, as medidas de C foram totalmente lineares, conforme foi testado com uma "dummy cell". A susceptância da in terface SE, que é diretamente proporcional a queda de tensão numa resistência <u>r</u>, no conversor corrente-tensão, anexado ao potencio<u>s</u> tato, foi medida pelo amplificador "lock-in" e calibrada com uma capacitância padrão, usada como "dummy cell". Após amplificação do sinal pelo amplificador "lock-in", uma tensão proporcional a  $\omega$ C era fornecida ao registrador X -Y, que registrava, diretamente , a relação susceptância-potencial.

<u>O método diferencial</u> - Este é um método estático,que fornece uma medida indireta da impedância da interface semicondutor/eletrólito Para tal,uma onda triangular de baixa amplitude é sobreposta a uma tensão DC,controlada com um potenciostato. Se o circuito equi valente da célula é representado por um capacitor C e um resistor R, ligados em paralelos, a corrente alternada,através da interf<u>a</u> ce, é dada por

$$I = I_R + I_C = GV + C \frac{dV}{dt} , \qquad (5.3)$$

onde V é a amplitude do sinal triangular aplicado, G é a condutâ<u>n</u> cia (G=R<sup>-1</sup>) e C é a capacitância. A forma de onda da corrente, e sua amplitude,permitem a determinação da impedância da interface SE.

Na Fig. 5.5 é mostrado um diagrama de blocos do circuito utilizado por este método (blocos ligados entre si por meio de linhas interrompidas). Um sinal de amplitude da ordem de 100 mV, fornecido pelo gerador de onda triangular foi sobreposto a uma tensão contínua, fornecida pelo gerador de tensão DC. Ambos os sinais foram aplicados ao eletrodo de trabalho, através do poten





Fig. 5.6- Medida de capacitância pelo método diferen tial:

- a) sinal a.c. injetado no potenciostato;
- b) sinal que representa a corrente drenada pelo potenciostato.

ciostato. Para cada eletrodo, a frequência da onda triangular (Fig. 5.6(a)) foi ajustada de modo a tornar a forma de onda da corrente o mais próximo possível de uma onda quadrada (Fig.5.6(b)). Esta precaução tem por objetivo, anular a influência da capacitância de estados de superfície, C<sub>as</sub>, na medida. Para os cristais usados mes te trabalho, a capacitância, C<sub>ES</sub>, pôde ser considerada desprezi vel, para frequências entre 20 e 50 Hz. Numa frequência em que  $C_{_{\rm FS}}$ é desprezível, a corrente através da célula apresenta uma forma de onda como aquela mostrada na Fig. 5.6(b), que é registrada na te la do osciloscópio. Para um determinado eletrodo, as amplitudes  $I_{R}$  e  $I_{C}$  são função do potencial do eletrodo,o qual é ajustado, manualmente, ponto a ponto. Das medidas de I<sub>R</sub> e I<sub>C</sub> é possível cal cular G e C, usando a Eq. (5.3), desde que os valores de V e de sua derivada com o tempo sejam conhecidos. A capacitância C foi inicialmente calibrada com uma capacitância padrão, usada como u ma "dummy cell".

Para todos os cristais,as medidas de capacitância foram efetuadas com o eletrólito em equilíbrio com o ar de des<u>o</u> xigenado com N<sub>2</sub> seco. Nenhuma diferença foi detetada nos result<u>a</u> dos,entre as duas situações.

## C. Medidas de Corrente-Potencial e Fotoresposta Espectral

A Fig. 5.7 mostra, em diagramas de blocos, o ar ranjo experimental usado para medidas de fotocorrente em função do potencial (I - V) ou em função do comprimento de onda (I -  $\lambda$ ). O amplificador "lock-in" e o obturador de luz<sup>+</sup> ("Chopper") ligados em sincronismo, so foram usados para se medir pequenos sinais de





fotocorrente, como no caso de excitação luminosa do semicondutor com luz de energia  $h\nu < E_G$ , a fim de aumentar a relação sinal/ru ido. Para fortes sinais esses dois instrumentos foram dispensã veis.

Para as medidas de I - V, o potencial do eletrodo semicondutor é variado dinâmicamente, por meio de um sinal em forma de rampa, com velocidade de varredura variável, proveniente do gerador de funções. Este sinal é aplicado ao eletrodo de tr<u>a</u> balho (semicondutor), através do potenciostato. A corrente I, que é proporcional à queda de tensão num resistor <u>r</u> no conversor de corrente-tensão, anexo ao potenciostato, é fornecida diretamente ao registrador X - Y, no caso de sinais fortes, ou através do amplificador "lock-in" no caso de sinais fracos. No registrador X - Y é registrada a relação I - V vs. ESC.

As curvas I - V foram obtidas no escuro e sob il<u>u</u> minação numa velocidade de varredura de 5 ou 10 mV/s. O uso de velocidades de varredura mais altas resultaram em valores de co<u>r</u> rente I dependendo da varredura. Para sinais fortes o potencial da platina vs. ESC foi medido com um eletrômetro e registrado, simultañeamente, em outro registrador X - Y. Em alguns cados,foi registrado o potencial do eletrodo semicondutor vs. o eletrodo de platina (sistema de dois eletrodos).

Para as medidas de fotocorrente em função do com primento de onda, I -  $\lambda$ , o potencial do eletrodo de trabalho( se micondutor) foi mantido num valor constante, por um sinal degrau, proveniente do gerador de funções. Este sinal é aplicado ao ele trodo de trabalho através do potenciostato.  $\lambda$  fotocorrente I co mo função do comprimento de onda da luz incidente, é fornecida, diretamente, ao registrador X - Y, no caso de sinais fortes, ou através do amplificador "lock-in" no caso de sinais fracos. Aqui

o registrador X - Y funciona com uma base de tempo e registra a relação I -  $\lambda$ , em virtude do sincronismo de sua varredura com aque la do monocromador. A frequência de obturação da luz, usada em algumas experiências, foi de 5Hz.

A fonte de iluminação consistia de um sistema ōti co, dispondo de uma lâmpada de Xe de 2500 W de altíssima pressão, (Hanovia 975C - 39), um monocromador (SPEX 1704), filtros, lentes de quartzo e espelhos de vidro plano aluminizado, resultando num fei xe monocromático de intensidade máxima da ordem de 1 mW/cm<sup>2</sup>, con forme é mostrado na Fig. 5.8. O monocromador dispunha de uma  $\mathbf{re}$ de de difração<sup>†</sup> de 1200 ranhuras/mm, apropriada para a região ul travioleta. O comprimento focal do monocromador era de 1m e as fendas de entrada e saída foram usadas com uma abertura de 3 mm . Disto, resultava uma resolução de 25  $\Lambda^{O}$ , nas medidas de  $\lambda$ .

Nas experiências de fotoresposta com luz de hv<E<sub>c</sub>, esta, após ser obturada, passava através de um filtro a fim de remover componentes de luz UV que não foram absorvidas pelo siste ma ótico. Este processo de filtragem é de extrema importância uma vez que a resposta a luz de energia hv < E<sub>c</sub>, que nos interessa, é algumas ordens de grandeza menor do que a resposta à luz de ener gia hv > E<sub>c</sub>. Desta forma uma pequena porção de luz UV desviada, <u>o</u> riginalmente, do distema ótico, pode acarretar uma resposta errō nea. O' melhor filtro encontrado foi uma placa de vidro pyrex COM binada com uma fatia de 2 mm de espessura do material não reduzi do, que estava sendo estudado. A eficiência deste filtro foi che cada, pela verificação da fotoresposta para energias hv > E . Uma vez que esta fotoresposta foi menor do que aquela para hv <  $E_{G}$  fi

an ward

- Modelo  $\neq$  (Bauch & Lomb)



Fig. 5.8- Espectro luminoso resultante do sistema ótico, com lâmpada de Xe, descrito no texto. Ele foi obtido com o deletor de radiação "Laser Precision Radio meter", estando o sensor na posição do eletrodo semicondutor.

107

camos seguro de que a filtragem foi adequada. Sinais errôneos  $d\underline{q}$ vido a luz UV, desviada, originalmente, do sistema ótico, foram o<u>b</u> servadas sem o uso deste processo de filtragem.

Em alguns casos o sistema ótico, acima descrito, foi substituido por outro consistindo de uma lâmpada de mercúrio de 100W, de alta pressão, (OSRAM HBO 100W/2), com o feixe focal<u>i</u> zado diretamente no semicondutor ou, eventualmente, através de fi<u>l</u> tros passa-banda ou neutros, resultando num feixe policromático de intensidade máxima da ordem de 1 W/cm<sup>2</sup>. Na Tabela 5.4 são apresentadas informações mais detalhadas sobre os filtros usados.

### TABELA 5.4

### Informações sobre os filtros usados

Origem	Modelo N9	CaracterÍstica	Transmissão
ORIEL ORIEL Internat.Light Materials Res. Co N.L.I. Inc. UNICAMP	G-772-4750 G-522-3650 WBS-320 TiO <sub>2</sub> SrTiO <sub>3</sub> ~ 10 cm $H_2O$ (destilada)	passa-baixo passa-banda passa-banda passa-baixo passa-baixo passa-alto	$\lambda \ge 4750 \text{ Å} \\ \lambda = 3650 \pm 100 \text{ Å} \\ 4000 \text{ Å} \ge \lambda \ge 200 \text{ Å} \\ \lambda \ge 4100 \text{ Å}^{\circ} \\ \lambda \ge 3850 \text{ Å} \\ \lambda \le 9000 \text{ Å}^{\circ} \\ \end{array}$

Para medidas de intensidade luminosa foram usados

qualquer um dos três detetores de radiação especificados a seguir:

- i) "Radiant Flux Meter" HP 8330 A em combinação com o detetor HP 8334 A, permitindo medidas entre  $10^{-6}$  e  $10^{-1}$  W/cm<sup>2</sup>, com resposta plana entre 0,3 e 1,2 µm;
- ii) "Laser Precision Radiometer", RK 5100 com o sensor proel<u>é</u> trico RK 541, permitindo medidas entre  $10^{-5}$  e  $10^1$  W/cm<sup>2</sup> com resposta plana entre 0,25 e 16 µm (erro de apenas 4% neste intervalo);
- iii) "IL 700 Reasearch Radiometer" com um sensor de tipo quântico, Modelo SE 400 W, permitindo medidas entre 10<sup>-12</sup> e lW/cm<sup>2</sup>.Por ter uma eficiência variável com o comprimento de onda,as me didas efetuadas com este instrumento necessitaram de uma cor reção baseada na curva de calibração do sensor.

# 6. <u>PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE</u> RUTILO (TIO<sub>2</sub>) NATURAL

# 6.1.- Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões do estudo que realizamos (1) sobre a fotoeletrólise da água,utilizando rutilo (n -  $\text{TiO}_2$ ) natural,mono e policristalino, como anodo semicondutor numa célula fotoeletroquímica. A compreen são do papel das impurezas de ferro - normalmente existentes no minério de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) - no desempenho desses anodos, é facili tada por um estudo comparativo, feito, paralelamente,utilizando <u>a</u> nodos de monocristais sintéticos de n -  $\text{TiO}_2$ , "puro" e dopado , intencionalmente, com Fe.

O comportamento fotoeletroquímico dos eletrodos é estudado à partir das seguintes medidas efetuadas para cada el<u>e</u> trodo: característica I - V, resposta espectral da fotocorrente  $(I_f - \lambda)$  e capacitância - potencial.

# 6.2.- Características I - V

A Figura 6.1a ilustra as características I - V típicas, no escuro e sob iluminação UV(~80mW/cm<sup>2</sup>), de amostras de rutilo (TiO<sub>2</sub>) natural, mono (MN) e policristalino (PN). Na mesma figura é apresentada, para efeito de comparação, a característica I - V típica, também no escuro e sob iluminação UV(~80mW/cm<sup>2</sup>), de amostras monocristalinas de rutilo (TiO<sub>2</sub>) sintético (MS). Por conveniência, essas curvas são apresentadas juntamente com as características I - V do catodo de platina, obtidas simultaneamente para cada eletrodo semicondutor sob iluminação, estando a Pt satu

rada com hidrogênio. Desta maneira, é possível visualizar o po tencial de ambos os eletrodos, em relação ao ESC, para todos os pontos da curva I - V, e, consequentemente, determinar a tensão do eletrodo semicondutor em relação ao eletrodo metálico (Pt), ou seja, a tensão de polarização da célula. Tais curvas foram obti das potenciostaticamente, com os eletrodos imersos numa solução eletrolítica de NaOH 1M. Foi usada uma varredura de potencial de 5 mV/s, no sentido de potenciais mais negativos. No compartimento da platina, o eletrolito foi dearificado. Os resultados .apresen tados nesta figura, independem de presença de Og dissolvido no comparti mento do TiO2. As superfícies dos monocristais natural (MN) e sintético (MS), expostas ao eletrólito, eram ambas paralelas ao plano (001). A condição de superfície dessas amostras, inclusive a de TiO, policristai no (PN), era do Tipo I, descrito no Cap.5, item 5.3. A identificação dessas amostras com a monenclatura da TABE LA 5.2 é a seguinte: MS= TiO<sub>2</sub>(II CO4); MN= TiO<sub>2</sub>(IO1ND) e PN=TiO<sub>2</sub> (RN0104).

111.

Da Figura em exame é possível observar que:

a) As curvas características do anodo e catodo interceptam-se num valor J = 0 (amostra MS) e em valores J < 0 (amostras MN, e PN); b) Os potenciais de fotocorrente nula,  $V_{o}$  (interseção das curvas características no escuro e sob iluminação), tanto para a <u>a</u> mostra MN como para a amostra PN são mais positivas do que o potencial de geração do hidrogênio,  $V(H^+/H_2) \approx -1,04 V vs.ESC$ . Verifica-se que:  $V_{o}(PN) > V_{o}(MN) > V_{o}(MS) \approx V(H^+/H_2)$ . O po tencial  $V_{o}$  indica, aproximadamente, a condição de banda plana do semicondutor. Sua comparação com  $V_{BP}$ , calculado de medidas de capacitância é feito na TABELA 6.2. O valor de  $V(H^+/H_2)$  foi calculado a partir da seguinte expressão (2):

Fig. 6.1- Características J-V para eletrodos de n-Ti0<sub>2</sub>, no escuro e sob iluminação uv (~ 80 mW/cm<sup>2</sup>). As curvas foram tiradas potenciostáticamente com uma varredura de potencial na razão de 5mV/s. Eletrólito NaOH 1M, desoxigenado. As características I-V para o catodo de Pt tam bém são apresentadas:

- a) PN, policristal de rutilo natural;
   MN, monocristal de rutilo natural;
   MS, monocristal de rutilo sintético.
- b) Monocristais sintéticos de rutilo dopado com Fe: MS-Fe(A) - 290 ppm, MS-Fe(B)-410 ppm.



POTENCIAL, VVS ESC



$$V(H^+/H_2) \simeq -0,0592 \text{ x pH} -0,0296 \log P_{H_2},$$
 (6.1)

114.

supondo  $P_{H_2} = 1$ , e usando o valor pH = 13,5, medido para a so lução utilizada.  $V_0$  sofreu um deslocamento de 58 mV/pH na direção de potenciais mais positivos, quando foram usados eletrólitos com pH mais baixo. Convém salientar, entretanto, que a forma e as posições relativas das curvas características do anodo e catodo, não mudaram com o pH;

c) Em O V vs. ESC, o que corresponde a uma tensão externa, $V_{ext}$ =1,0%, aplicada inversamente à célula (semicondutor positivo em relação à platina), J<sub>O</sub>(MN) ~0,8 J<sub>O</sub>(MS) e J<sub>O</sub>(PN) ~ 0,1 J<sub>O</sub>(MN);

d) A fotocorrente para o rutilo natural monocristalino (MN) não atinge um patamar como ocorre para o monocristal sintético (MS) . Comportamento semelhante é observado na fotocorrente para o rutilo natural policristalino (PN). Este resultado é comparável com o que fora observado para eletrodos de TiO<sub>2</sub> policristalino, preparados à partir do pó de rutilo comercial, pulverizado em plasma por meio de arco elétrico (3);

e) No escuro e sob iluminação, ocorre um brusco acréscimo na corrente anódica dos eletrodos mono (MN) e policristalinos (PN) de rutilo natural, além de um certo potencial,  $V_{BP}$ , a que chamamos potencial de ruptura ("breakdown"). Observe-se que  $V_{BR}$ (MN) ~0,6V e  $V_{BR}$ (PN) ~ 0,5 V relativo ao ESC. Esses valores de potencial de rup tura estão próximos ao valor de  $V_{BR}$  observado para o TiO<sub>2</sub> policris talino feito com pó de rutilo comercial, pulverizado em plasma por meio de arco elétrico. Os eletrodos de TiO<sub>2</sub> monocristalino, sinté tico, (MS) não apresentaram apreciáveis correntes anódicas, mesmo para potenciais até 10 V vs. ESC.

Das observações a) e b) e dos diagramas de energia, mostrados nas Figs. 6.2(a) e 6.2(b) e construidos a partir dos da

- Fig. 6.2- Diagrama de níveis de energia para uma cél<u>u</u> la de fotoeletrólise com anodo de n-TiO<sub>2</sub> n<u>a</u> tural monocristalino, MN e catodo de Pt.
  - (a): célula sob iluminação em condições de curto circuito; V<sub>ext</sub>= 0
  - (b): célula sob iluminação sob uma polarização externa  $V_{ext} = 1,0V$ .



dos da Fig.6.1 para o eletrodo MN, conclui-se que a fotoeletrólise da água, a exemplo do que ocorre com eletrodos de rutilo (TiO<sub>2</sub>)sin tético (2,4), só é possível com o auxílio de uma polarização ex terna, V<sub>ext</sub>, aplicada, inversamente, aos eletrodos da célula.

Da observação c) conclui-se que para uma polariza ção externa  $V_{ext}$ = 1,0 V, a fotoeletrólise da água realizada com o rutilo natural monocristalino (MN) é quase tão efetiva (~80% ) quanto a realizada com monocristais sintéticos de rutilo (MS). 0 mesmo, entretanto, não ocorre com os eletrodos de policristais na turais de rutilo (PN). Uma melhor comparação entre os eletrodos de rutilo natural e sintético, com respeito ao desempenho na foto eletrólise da água, pode ser feita pelos resultados de eficiência de conversão,  $\eta_{_{\rm C}},$  e fator de forma, FF, apresentados na TABELA 6.1. Esses parâmetros foram calculados das características I-V<sub>PP</sub> das células fotoeletrolíticas (Figs. 6.3, 6.4 e 6.5), deduzidas da Fig. 6.1, segundo o critério discutido no ítem 4.5-a.

#### TABELA 6.1

Eficiência de conversão e fator de forma para células fotoeletro líticas com anodos de n -  $TiO_2$  ( e catodo de platina brilhante)

Ano	do	<sup>п</sup> с	(%)	FF
Ti <sup>0</sup> 2	(MS)		3,5	0,5
TiO2	(MN)		2,4	0,4
TiO2	(PN)		0,3	0,3

Convém salientar, que os valores de n<sub>C</sub>, apresentados na TABELA 6.1, não foram corrigidos para a reflexão da luz nas su perfícies dos respectivos eletrodos semicondutores. Como se pode observar da Fig. 3.8, a correção será mais importante para as <u>a</u> mostras de TiO<sub>2</sub> natural (MN e PN), visto que seus máximos de re<u>s</u>

TENSÃO EFETIVA, V<sub>EF</sub>, (V)



Fig. 6.3- Característica I-V<sub>EF</sub> e I-V<sub>AP</sub> da célula foto eletrolítica MS-TiO<sub>2</sub>/NaOH 1M/Pt,deduzida da Fig. 6.1 (amostra MS). O valor positivo da tensão de polarização, indica, que apenas energia química pode ser extraida da célula.

TENSÃO EFETIVA, V<sub>EF</sub>, (V)



Fig. 6.4- Característica I-V<sub>EF</sub> e I-V<sub>AP</sub> da célula foto<u>e</u> letrolítica MN-Ti0<sub>2</sub>/NaOH 1M/Pt,deduzida da Fig. 6.1 (amostra MN). O valor positivo da tensão de polarização, indica, que apenas energia auímica pode ser extraída da célula.

TENSÃO EFETIVA , V<sub>EF</sub>, (V)



Fig. 6.5- Característica I-V<sub>EF</sub> e I-V<sub>AP</sub> da célula foto<u>e</u> letrolítica PN-Ti0<sub>2</sub>/NaOH 1M/Pt, obtida da Fig. 6.1 (amostra PN). O valor positivo da tensão de polarização, indica, que apenas <u>e</u> nergia química pode ser extraída da célula.

posta expectral de fotocorrente (veja Fig. 6.6a) ocorrem em ener gias maiores (menores comprimentos de onda), do que o da amostra de TiO<sub>2</sub> monocristalino, sintético (MS). Melhores estimativas de  $n_c$  poderiam ser feitas se corrigíssemos a energia luminosa absor vida, usando a equação (3.30) para  $R_{909,\lambda}$ .

A Obsefvação d)tem uma estreita ligação com a ob servação e): o brusco aumento de corrente que se verifica para as amostras MN e PN, em torno de 0,5V vs.ESC, coincide com a região onde o patamar de fotocorrente deveria ocorrer.

Das observações feitas nas caractersíticas I - V da Fig. 6.1(a) e acima comentadas, surgem duas indagações:

- 1<sup>a</sup>) Qual é a causa da baixa fotoresposta e, consequentemente, bai xa eficiência de conversão, apresentadas pelos eletrodos de policristais naturais (PN) de rutilo (TiO<sub>2</sub>)?
- 2<sup>ª</sup>) Que fator é responsável pelo baixo potencial de ruptura, apr<u>e</u> sentado pelos eletrodos MN e PN?

Considerando que eletrodos policristalinos de n-  $\text{TiO}_2$ , preparados por diversos processos (5-9) apresentaram comportamento fotoeletroquímico semelhante ao do n- $\text{TiO}_2$  monocris talino (10), assumimos como hipótese, que a diferença de compor tamento, apresentada pelo eletrodo PN (indagações l<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup>), seja causada pelas impurezas nele contidas, principalmente pelas impu rezas de Fe, que existem em maior porção no rutilo natural (ver ítem 5.2).

A fim de testar a validade de nossa hipótese, é co<u>n</u> veniente comparar o desempenho dos eletrodos de TiO<sub>2</sub> natural com o de eletrodos de monocristais sintéticos de TiO<sub>2</sub>, dopados inte<u>n</u> cionalmente com a impureza Fe.

A Figura 6.1(b) ilustra as características I-V para duas amostras de TiO<sub>2</sub> dopado com Fe com diferentes graus de dopagem. A amostra MS-Fe(B) tem maior concentração de impurezas do que a amostra MS-Fe(A). A identificação dessas amostras com as que constam nas TABELAS 5.2 e 5.3 é a seguinte: MS-Fe(A)  $\equiv$  TiO<sub>2</sub>:Fe(A) e MS-Fe(B)=TiO<sub>2</sub>;Fe(B). Suas superfícies foram preparadas de forma idêntica às das amostras MS, MN e PN. Essas cu<u>r</u> vas são também apresentadas, por conveniência, juntamente com as características I-V do catodo de Pt, estando este saturado de hidrogênio, e foram obtidas em condições potenciostáticas. A varredura de potencial usada foi de 5 mV/s no sentido de potenciais mais negativos e o eletrólito foi, também, NaOH 1M. Pode-se observar dessa figura, que:

- a) Em O V vs.ESC, J<sub>O</sub> |MS-Fe(B) | ~0,5 J<sub>O</sub> |MS-Fe(A) |, sendo que J<sub>O</sub>MS-Fe(B) é da mesma ordem de grandeza que J<sub>O</sub>(PN), se comparamos com a figura 6.1. Consequentemente, temos que J<sub>O</sub> |MS-Fe(B) |~ 0,08 J<sub>O</sub>(MS);
- b) A exemplo do que ocorre com os eletrodos de rutilo natural (MN e PN), a fotocorrente para as duas amostras de TiO<sub>2</sub> do pado com Fe não atinge um patamar;
- c) No escuro ou sob iluminação, as curvas I-V apresentam um rápido acréscimo de corrente anódica, além de um certo potencial de ruptura, V<sub>BR</sub>. Para ambos os eletrodos, V<sub>BR</sub> está ao redor de 0,7 V vs.ESC.
- d) As curvas I-V do anodo (n-TiO<sub>2</sub>) e do catodo (Pt) interceptam-se num valor pequeno de fotocorrente anódica, porém, diferente de zero (J > 0);

e) Os potenciais de fotocorrente nula,  $V_0$ , são ligeiramente mais negativos do que o potencial V  $(H^+/H_2)$ .

Da observação a), conclui-se, que na região de potencial em que a célula pode ser operada, a fotocorrente diminui com o acréscimo do teor de impurezas de Fe, no monocristal de TiO2. Este resultado suporta a nossa hipôtese e responde à l<sup>a</sup> indagação: o grande teor de impirezas de Fe, nos eletrodos PN, é responsável pela baixa fotoresposta e baixa eficiência de conversão por eles apresentadas. Em trabalhos independentes, Butler (11) e depois Gosh e Maruska (12) observaram para monocristais de TiO, dopado com Fe, que um aumento no grau de dopagem provocava um decréscimo na fotocorrente. Este comportamento pode ser explicado, considerando-se que os ions de Fe agem co mo armadilhas para os transportadores de carga fotogerados, diminuindo, por conseguinte, a corrente observada no circuito externo.

Da observação c) vê-se que o potencial de ruptura,  $V_{\rm BR}$ , para TiO<sub>2</sub> dopado com Fe, tem um valor pró ximo àquele das amostras de TiO<sub>2</sub> natural. Este resultado parece suportar a nossa hipótese de que o baixo potencial de ruptura dos eletrodos PN e MN é causado pela pre sença de impurezas. Nossa proposição é de que o fenômeno de ruptura seja ocasionado pela presença de níveis de impurezas de Fe na banda proibida do TiO<sub>2</sub>, os quais f<u>a</u> cilitam o tunelamento de elétrons da solução para a ba<u>n</u> da de condução, através da camada de carga espacial. Para monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$  não dopado e altamente reduzido, o aparecimento do fenômeno de ruptura para potenciais acima de 3 V vs. ESC (13), tem sido atribuído ao tunelamento de elétrons através da es treita região de deplexão, causada pelo alto grau de re dução da amostra. Para o TiO<sub>2</sub> policristalino altamente re duzido, o processo de tunelamento ocorreria via contornos de grãos (3), contendo átomos de impureza.

Poder-se-ia também pensar, que o baixo poten cial de ruptura observado para os eletrodos de TiO, natural e TiO<sub>2</sub> dopado com Fe, estivessem associados a uma e<u>s</u> treita camada de deplexão desses eletrodos. Nossos resultados mostram, entretanto, que isto não é o que ocorre. Conforme se pode observar dos resultados apresentados na TA BELA 6.1, cristais, cujo comprimento de Debye L<sub>o</sub>, varia e<u>n</u> tre 0,05 a 2µm, apresentam o fenonemo de brusco aumento de corrente anódica para um potencial de ruptura V<sub>RP</sub>, no intervalo entre 0,5 e 0,7 vs. ESC. Um intervalo de variação tão pequeno para V<sub>BR</sub>, quando se trata de eletrodos com um grande intervalo em L<sub>o</sub>, indica que o fenômeno de ruptura pode ter a mesma origem em todas as amostras, e depende muito pouco de L. Convém observar, ainda, que a amostra MS, mesmo com L $_{
m O}$  = 0,34  $\mu$ m não apresentou o fenômeno de ruptura, quando submetido a potenciais até 10 V vs. ESC. No entanto, as amostras MS-Fe(A) e MS-Fe(B), com camadas de deplexão relativamente largas (L igual a 0,92 e 2,0 µm respectivamente) apresentaram o fenômeno de ruptura. Estas observações suportam a nossa hipótese e refor çam a proposição de que são as impurezas de Fe que 🛛 desempenham o papel mais importante no fenômeno de ruptura observado. Os precipitados de ferro, que se formam nos defeitos da rede (14,15) seriam, provavelmente, as vias por onde ocorreria o tunelamento de elétrons. Em nossas amostras de TiO<sub>2</sub> dopado com Fe, observou-se visualmente, precipitados na cor castanho-avermelhado, atribuídos à presença de Fe. Nas amostras policristalinas de rutilo natural (PN),  $L_o$  é mais estreito e a formação de precipitados pode ser mais acentuada, devido aos contornos de grãos. Isto explicaria, então, o valor mais baixo do potencial de ruptura observado para tais eletrodos.

Adicionalmente, pode-se verificar da observação d), que a dopagem do monocristal sintético de  $\text{TiO}_2$ com a impureza Fe, aumenta ligeiramente, o entortamento das bandas  $\text{E}_{\text{EB}}$  do semicondutor. Esse acréscimo em  $\text{E}_{\text{EB}}$  faz com que, em curto-circuito, a fotocorrente mantida pelo eletrodo iluminado, seja superior âquela mantida por eletrodos de monocristais de TiO<sub>2</sub> não dopado, nas mesmas condições de operação.

## 6.3- Eficiência Quântica

Uma forma conveniente de se apresentar os resul tados experimentais das medidas de fotoresposta espectral  $(I_f - \lambda)$ é através da eficiência quântica n, em função do comprimento de onda  $\lambda$ . O valor de n, definido como o número de elétrons N<sub>o</sub> que flui no circuito externo, dividido pelo número de fótons incidentes, N<sub>f</sub>, foi calculado à partir da Ec. 4,28. 4.47

A Figura 6.6 mostra os valores de n vs.  $\lambda$  para os diferentes eletrodos de TiO<sub>2</sub> usados neste trabalho. Eles foram calculados das fotorespostas espectrais respectivas, fazen do-se a correção com respeito à distribuição espectral da fonte lu minosa e com respeito à reflexão da luz na janela de quartzo da célula. Porém, eles não foram corrigidos com respeito à refl<u>e</u> xão na superfície do eletrodo nem às pequenas variações de intensi dade luminosa absoluta de um dia para outro. Todos os eletrodos f<u>o</u> ram mantidos num potencial de O V vs. ESC. O eletrólito usado foi NaOH 1M (pH ~ 13,5) e a varredura foi no sentido de comprimentos de onda mais longos.

Na Fig. 6.6(a) as eficiências quânticas dos eletro dos de rutilo natural, PN e MN são comparados entre si e, ao mesmó tempo, com a eficiência quântica do eletrodo MS. Pode-se observar que a curva  $\eta$  vs  $\lambda$  para o eletrodo PN tem a mesma forma que a cur va n vs.  $\lambda$  para o eletrodo MN, embora com valores diferentes de η no intervalo entre 3.000 a 4.000 Å. Os máximos valores de η são: 5% em 3 100 Å (4 eV), para o eletrodo PN e 25% também em 3 100 Å (4 eV) para o eletrodo MN. O valor máximo de n para o eletrodo MN é comparável com aquele do eletrodo MS que alcança ~23% em 3.350AU (3.7 ev). As posições dos picos de eficiência quântica da Fig. 6.6(a) correspondem aos dois maiores picos de absorção do TiO<sub>2</sub> que ocorrem do lado de baixa energia do espectro, em torno de 3,5 e 4 c V (3.500 e 3.100 Å), respectivamente<sup>(16)</sup>. Pas curvas da Fig. 6.6(a) pode-se observar, ainda, que as eficiências quânticas globais  $\eta_{c}$ , (dada rela integral de  $\eta$  em todo intervalo  $\lambda$ ) comparam-se co mo seque:

 $\eta_{\rm C}$  (PN) ~ 20%  $\eta_{\rm C}$  (MM) e  $\eta_{\rm C}$  (MM) ~ 75%  $\eta_{\rm C}$  (MS).

A razão entre as eficiências guânticas globais dos eletrodos MN e MS são comparáveis com a razão entre as eficiências de conversão, determinadas para esses eletrodos (veja TABELA 6.1). A baixa efi ciência guântica do eletrodo MS ( $\eta_{max} = 23$ %) e, consequentemente, sua baixa eficiência de conversão ( $\eta_{c} \approx 3,5\%$  conforme TABELA 6.1) pode estar associada ao estado 👘 da superfície da amostra, como foi observado por Wilson e colaboradores (17) para eletrodos de TiO<sub>2</sub> monocristalino, sintético com a mesma condição de superfície que aquela usada em nossas amostras. A idêntica condição de super fície usada nos eletrodos de TiO, natural, certamente terá influi do, de forma relativa, nas eficiências quânticas desses eletro dos. Para  $\lambda \approx 4100 \text{\AA}$ ,  $\eta$  cai a zero, tanto para os eletrodos MN e PN como para o eletrodo MS. Isto mostra que o eletrodo PN tem uma estrutura de banda bem definida, da mesma forma que os eletro dos MN e MS.

Na Fig. 6.6(b) faz-se uma comparação entre as cur vas  $\gamma$  vs.  $\lambda$  do eletrodo PN com aquelas dos eletrodos MS-Fe(A) е MS-Fe(3). Estas últimas, por sua vez, são comparadas entre si. As curvas  $\eta$  vs.  $\lambda$  dos eletrodos MS-Fe(A) e MS-Fe(B) têm a mesma for ma, embora com valores diferentes de n no intervalo entre 3.000 e 4 000Å . A eficiência quântica do eletrodo MS-Fe(B), que possui uma maior guantidade de impurezas de Ferro , é menor, em toda extensão de  $\lambda$ , do que a eficiência quântica do eletrodo MS-Fe(A). Este resultado mostra que a presença de impurezas de Fe em ele trodos de monocristais sintéticos de TiO, causa um decréscimo na eficiência quântica desses eletrodos. Pode-se observar ainda des sa Figura que o valor máximo de η para o eletrodo PN (5%) é maior que aquele para o eletrodo MG-Te(B) (3%) e um pouco menor que a quele para o eletrodo MS-Fe(A) (6%). As eficiências guânticas glo bais, n<sub>c</sub>, comparam-se como seque:

- Fig. 6.6- Eficiência quântica em % em função de  $\lambda$  (A) :
  - a) n-TiO<sub>2</sub> natural,MN e PN e sintético , MS
  - b) monocristais sintéticos de n-Ti0<sub>2</sub> do pado com Fe: MS-Fe(A) e MS-Fe(B); e policristal natural de n-Ti0<sub>2</sub>, PN.



 $\eta_{G}$  (PN) ~ 80%  $\eta_{G}$  [MS-Fe(B)]

 $\eta_{G}$  (PN) ~ 40%  $\eta_{G}$  [MS-Fe(A)]

 $\eta_{G}$  |MS-Fe (B) - 50%  $\eta_{G}$  |MS-Fe(A)

A grande diferença entre  $\eta_{C}$  (PN) e  $\eta_{C}$  |MS-Fe(A)|, mesmo tendo-se  $\eta_{max}$  (PN) ~  $\eta_{max}$  [MS-Fe(A)], pode ser atribuída à diferença en tre os graus de redução (N<sub>D</sub> diferentes) dessas amostras. Conforme é mostrado na TABELA 6.2, o número de doadores, N<sub>D</sub>, para a amos tra PN é três ordens de grandeza maior do que N<sub>n</sub> para a amostra MS-Fe(A). Isto resulta, para a amostra PN, uma região de carga es pacial mais estreita e, portanto, menos efetiva na coleção daque les portadores que são gerados por fótons de mais baixa energia (maior comprimento onda). Da mesma forma se pode explicar os re sultados observados na Fig. 6.7(a), já discutidos, onde  $\eta_{G}^{-}$  (MN) ~ 75%  $\eta_{G}^{-}$  (MS), embora se verifique que  $\eta_{max}^{-}$  (MN)<sup>2</sup>  $\eta_{max}^{-}$  (MS).

Do gráfico  $(\eta h v)^{1/2}$  vs. h v, mostrado na Fig.6.7(a), determinou-se que a energia da banda proibida do rutilo natural policristalino(amostra PN) é  $E_{c} \sim 3,1$  e V. Este valor é típico pa ra o TiO,. Os gráficos naguela figura foram baseados na Eq.4.28, para um valor de n=4, ou seja, uma transição indireta. O valor de n, que revela a natureza da transição ótica fundamental,foi cal culado da inclinação da linha reta no gráfico ln(nhv) vs.(hv-E<sub>c</sub>), mostrado na Fig. 6.8. Dos gráficos específicos da Fig. 6.7(a), de terminou-se um valor de E ~ 3,0 e V para o rutilo natural mono cristalino (amostra MN) e para o rutilo sintético monocristalino (a mostra MS). Para ambas as amostras MS-Fe(A) e MS-Fe(B) de TiO, do pado com Fe, o valor de E<sub>G</sub>, deduzida das curvas da Fig.6.7(b),foi ~ 2,9 e V. Este resultado mostra que a presença de impurezas de Fe no monocristal sintético de TiO2, mesmo em concentrações que excedem o limite de saturação (presença de precipitados), não

Ser al

- Fig. 6.7- Variação da eficiência quântica com a ener gia do fóton para a determinação da ener gia da banda proibida do semicondutor, de acordo com a Eq. 4.28:
  - a) Rutilo (n-Ti0<sub>2</sub>) natural, MN e PN e rut<u>i</u>
     lo (n-Ti0<sub>2</sub>) sintético,MS;
  - b) Rutilo (n-Ti0<sub>2</sub>) dopado com Fe:MS-Fe(A)e
     MS-Fe(B), para duas concentrações dis tintas da impureza.

A energia das bandas proibidas correspon dentes são: ~ 3,1 eV para o PN; ~ 3,0 eV para o MN e MS; e ~ 2,9 eV para o MS-Fe(A) e MS-Fe(B).



(ь)




Fig. 6.8- O comportamento do ln  $nh\lambda$ -Eg para os eletrodos de rutilo  $(n-TiO_2)$  natural, PN e MN e para o el<u>e</u> trodo de rutilo  $(n-TiO_2)$  sintético, MS, como de<u>s</u> crito pela Eq. 4.28. As linhas sólidas apresentam uma inclinação tal, que indica uma transição indireta para o TiO<sub>2</sub> natural mono e policristalino e para o TiO<sub>2</sub> sintético.

ocasiona um deslocamento significante no limiar de absorção, em direção ao vermelho. A linearidade das curvas das Figs. 6.7 e 6.8, próximo ao limiar de absorção, mostra a validade de aplica ção do modelo Schottky para descrever os fenômenos de transporte na junção n-TiO<sub>2</sub> / eletrolíto.

Finalmente, convém atentar para o fato de que os 🗝 resultados das medidas de eficiência guântica concordam com OS resultados mencionados para as características I - V desses ele trodos, onde foi visto que a presença de impurezas de Ferro reduz a fotocorrente. /lém disso, eles mostram que a sensibilização dos eletrodos de TiO2 com impurezas de ions Fe, é uma maneiraineficiente de aumentar a conversão da energia solar.Pode-se concluir, também das discussões a presentadas, que seria possível obter maior eficiência guântica qlo bal, q<sub>ci</sub>para eletrodos de rutilo policristalino, comparável, inclu sive, com aquela do rutilo sintético. Para tal seria necessário que fossem usados como matéria prima, minérios de rutilo com menor teor de impurezas de Fe(como o da amostra de rutilo natural mono cristalino, MN) do que o apresentado nas amostras utilizadas neste trabalho (rutilo de Ouixeramobim - CF). O material também teria que ser submetido a um tratamento de redução mais brando.

#### 6.4- Medidas de Capacitância

A capacitância diferencial,C, da interface n-TiO<sub>2</sub>/ NaOH 1M, para as diversas amostras,foi medida em função do poten cial, V, do eletrodo. Como vimos na seção 4.2a , a capacitância mo de ser descrita pela relação de Mott-Schottky (Eq.4.19) se a medi da de capacitância dominante resulta da camada de carga espacial, desde que sejam desprezíveis as capacitâncias introduzidas pe lo estados de superfície, espécies adsorvidas e du pla camada.

A Figura 6.9(a) mostra os gráficos Mott-Schottky  $(1/C^2 \times V)$  para o rutilo natural (amostra PN e MN) e para o rutilo sintético (amostra MS). Os gráficos Mott-Schottky para o rutilo sintético,dopado com Fe, (amostras MS-Fe(A) e MS-Fe(B)) são 👘 mos trados, para efeito de comparação, na Fig. 6.9(b). As medidas de capacitância foram obtidas com o eletrodo no escuro pela técnica conhecida por PSD, descrita no Can.5, item 5.4. Para este propósito uma tensão alternada de pequena amplitude (~ 3mV) com frequência de 100 - 5 000 HZ foi sobreposta a uma tensão contínua 👘 aplicada, externamente, ao eletrodo semicondutor. As curvas das Figs.6.9(a)e 6.9(b) são para uma frequência de lkHz. Para outros valores de fre quência, os gráficos  $1/c^2$  vs. V mostraram a mesma forma, mas não fo ram coincidentes; os gráficos correspondentes a frequências maio res,ficaram localizados acima dos gráficos tirados em frequências menores. Entre 100 e 1 000 Hz as interseções de 1/C<sup>2</sup> x V convergi ram, aproximadamente, para um ponto comum. Acima de 1 kHz a interse ção com o eixo V foi marcadamente dependente da frequência, tanto para o rutilo natural (amostras PN e MN), quanto para o rutilo sin tético (amostras MS, MS-Fe(A) e MS-Fe(B)), A Fig. 6.10 ilustra es sa dependência com a frequência, para o rutilo natural policristali no (amostra PN). A dependência das medidas de capacitância com a frequência, para o TiO, monocristalino, sintético, fora prèviamente discutida (18-20).

NA TABELA 6.2 são apresentados os valores do potencial de banda plana V, do potencial de fotocorrente nu BP la  $V_0$ , determinado das medidas de fotocorrente, da densidade de doadores,  $N_D$ , e do comprimento de Debye,  $L_0$ , para cada amostra. Os valores de V, foram obtidos à par tir do potencial de interseção de  $1/C^2$  vs. V, com o eixo V, de acordo com a Eq. (4.21).Os valo

# Fig. 6.9- Gráficos 1/C<sup>2</sup> - V em lk HZ para: a) eletrodos de rutilo (n-TiO<sub>2</sub>)natural, PN e MN e sintético, MS

b) eletrodos de rutilo (n-Ti0<sub>2</sub>)sintético, dopado com Fe: MS-Fe(A) e MS-Fe(B).







POTENCIAL, V vs ESC.

Fig. 6.10- Gráficos  $1/C^2$  - V para o rutilo natural policristalino (PN-TiO<sub>2</sub>) em três frequências distintas: 500, 1000 e 5000 HZ.

res de N<sub>D</sub> foram calculados da inclinação dos segmentos lineares dessas curvas, com o auxílio da Eq. (4.20). Para os cálculos co<u>r</u> respondentes, foi usado o valor de  $\varepsilon$ =173 para o TiO<sub>2</sub> monocris talino (21) e um valor médio de  $\varepsilon$ =120 para o TiO<sub>2</sub> policristalino (22). Os valores de V<sub>BP</sub> e N<sub>D</sub> são apenas aproximados, em vista da dependência da capacitância com a frequência.

Da Fig. 6.9(a) observa-se que para as amostras MN e MS só é obtido um comportamento linear de  $1/C^2$  vs. V, em poten ciais negativos relativo-ao ESC. Acima de 0 V vs. ESC,os gráficos são encurvados para cima. O gráfico  $1/C^2$  vs. V para a amostra  $_{\rm PN}$ (veja curva ampliada na Fig.10) apresenta uma característica bas tante diferente: ele é formado por dois segmentos lineares. O primeiro segmento linear, com maior inclinação, está entre - 0,9V e -0,6V. O segmento linear, com menor inclinação, está entre ... -0,6 V e 0,5V. Da Fig. 6.9 (b) observa-se que o gráfico  $1/C^2$  vs. V para a amostra MS-Fe(A), (menos dopada) apresenta um comportamento semelhante ao das amostras MN e MS da Fig. 6.9(a). O grafi co  $1/C^2$  vs.V para a amostra MS-Fe(B) assemelha-se ao gráfico  $1/C^2$ vs.V da amostra PN da Fig. 6.9(b): ele é curvo, podendo ser apro ximado por dois segmentos lineares. O primeiro segmento linear, tem uma maior inclinação e está entre -1,2 e-0,9 V, e o segun do tem menor inclinação e ocorre para potenciais acima de-0,9V.

A não linearidade nos gráficos  $1/c^2$  vs.V do TiO<sub>2</sub> fo ra reportado e discutido previamente por vários autores(17,20, 21, 23). Ela pode surgir em decorrência de vários fatores: dis tribuição não uniforme de doadores rasos; rugosidade da superfí cie da amostra; existência de impurezas com níveis doadores profundos. Todas as amostras examinadas neste trabalho, tiveram sua superfície polida mecânicamente sem qualquer ataque químico

#### TABELA 6.2

Parâmetros característicos dos diversos eletrodos:  $V_{o}$ , potencial de fotocorrente nula;  $V_{\rm BP}$ , potencial de banda plana;  $V_{\rm C}$ , potencial crítico para ionização de doadores profun dos;  $N_{\rm D}$ , densidade de doadores;  $N_{\rm 1} \in N_2$ , densidade de doadores rasos e profundos;  $L_{o}$ , espessura da região de carga espacial (comprimento de Debye).Eletrólito; NaOH 1M.

Eletrodos de n = TiO <sub>2</sub>	V <sub>o</sub> (V vs. ESC)	V <sub>BP</sub> (V vs.ESC)	V <sub>C</sub> (V vs.ESC)	$\binom{N_D}{(cm^{-3})}$	(cm <sup>1</sup> 3)	(cm <sup>-3</sup> )	N1+N2 (cm	L <sub>oN<sub>D</sub></sub> (A)	L <sub>0 (N1</sub> +N2 (A)
PN MS-Fe(B)	- 0.92 - 1.09	- 0.88 - 1.19	~ ~0.6		9.2x10 <sup>18</sup> 4.4x10 <sup>14</sup>	5.8x10 <sup>18</sup> 4.3x10 <sup>15</sup>	1.5x10 <sup>19</sup> 4.7x10 <sup>15</sup>	-	0.05x10 <sup>4</sup> 2.0 x10 <sup>4</sup>
MS-Fe(A)	- 1.03	- 1.07		$2.2 \times 10^{16}$		-		$0.92 \times 10^4$ $0.34 \times 10^4$	-
MN	- 0.96	- 0.98		9.4x10 <sup>18</sup>		-		0.05x10 <sup>4</sup>	-
									ļ

140

posterior. O controle de homogeneidade na redução dessas amostras foi apenas visual. Isto, então, pode ser uma das causas da não l<u>i</u> nearidade dos gráficos.

A presença de grande teor de impurezas de Fe na amostra PN e a semelhança do gráfico Mott-Schottky dessa amostra com aquele da amostra MS-Fe(B), sugere que a não linearidade das curvas  $1/C^2$  vs. V dessas amostras, pode ser atribuída  $\tilde{a}$  exis tência de níveis doadores profundos (24), localizados na banda proibida do semicondutor; o aumento do encurvamento das bandas do semicondutor pela aplicação de uma polarização inversa, pode mu dar a ocupação desses níveis dentro da região de carga espacial. As duas inclinações dos gráficos das amostras PN e MS-Fe(B) sugerem que é possível deduzir dois coeficientes angulares da relação do Mott-Schottky, representando a existência de duas espécies de nĭ veis doadores: os doadores rasos, ionizados, com densidade N1 e os doadores profundos com densidade N2. Desta forma, os coeficien tes angulares podem ser escritos como

$$m_{1} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_{0} q N_{1}} \quad \text{para } V < V_{C} \quad (6.2)$$

е

<sup>m</sup>2

$$\frac{2}{\varepsilon_{c} q (N_{1}+N_{2})} \quad \text{para } V > V_{C} , \qquad (6.3)$$

onde  $V_C$  é o potencial crítico para ionização dos doadores profundos na região de carga espacial, e é dado pelo potencial de interseção dos dois segmento lineares. Os valores de  $V_C$  para as amostras PN e MS-Fe(B) são dados na TA BELA 6.2.

A partir de considerações sobre a função de distr<u>i</u> buição de Fermi-Dirac, que governa o número de doadores ionizados, é possível mostrar (25) que a relação

$$q (V_{C} - V_{BP}) \simeq E_{F} - E_{D2}$$
(6.4)

é válida com a aproximação de 50mV. Na relação (6.4),  $E_{\rm F}$  é o nível de Fermi e  $E_{\rm D_2}$  é o nível do doador profundo.

Substituindo em (6.4) os valores de V<sub>C</sub> e V<sub>BP</sub> para o rutilo natural policristalino (amostra PN), apresentados na TABFLA 6.2, encontra-se que  $F_{\rm F} - F_{\rm D_2} \sim 0.3$  e V ou seja, o nível doador profundo está localizado na banda proibida do semicond<u>u</u> tor, numa posição ~ 0.3 e V abaixo do nível de Fermi. A posição do nível de Fermi, relativa ao fundo da banda de condução, pode ser calculada pela Eq. (3.23), desde que sejam conhecidas a densidade de doadores, N<sub>D</sub>, (no caso atual N<sub>D</sub> = N<sub>1</sub>) e a densidade de estados na banda de condução, N<sub>C</sub>. Teremos então

$$E_{\rm C} - E_{\rm F} = k \, {\rm T} \, {\rm ln} \, \frac{N_{\rm C}}{N_{\rm l}}$$
 (6.5)

O valor de  $N_C$  para o TiO<sub>2</sub>, fora proposto na literatura (26,27) co mo sendo da ordem de  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Da TABELA 6.1,  $N_1$ =9,2x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> . Substituindo esses valores de  $N_C$  e  $N_1$  em (6.5) encontra-se que o nível de Fermi está aproximadamente 0,1 eV abaixo da banda de condução. Por conseguinte, <u>a posição do nível doador profundo</u>, <u>no rutilo (TiO<sub>2</sub>) natural policristalino, está da ordem de 0,4 e V</u> <u>abaixo do fundo da banda de condução</u>.

A substituição em (6.4) dos valores de V<sub>C</sub> e V<sub>BP</sub> para o rutilo dopado com Fe (amostra MS-Fe(B) mostra que o do<u>a</u> dor profundo também está localizado em torno de 0,3 e V abaixo do nível de Fermi. A substituição de N<sub>1</sub>=4,4x10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> (dado na TABELA 6.1) na relação (6.5) para um N<sub>C</sub>  $\approx 10^{20}$  cm<sup>3</sup>, mostra que o nível de Fermi da amostra MS-Fe(B) está 0,3 eV abaixo da banda de co<u>n</u> dução. Neste caso, o <u>nível doador profundo para o rutilo</u> <u>dopado</u> <u>com Fe está da ordem de 0,6 e V abaixo do fundo da banda de condu</u> ção .

A partir de estudos de EPR em monocristais de TiO<sub>2</sub>

dopado com Fe, Anderson (14) mostrou que uma forte redução feita  $Fe^{3+}$ , a vácuo, causa, provavelmente, uma transformação dos ions implantados no cristal, em ions Fe<sup>2+</sup>. Os ions Fe<sup>2+</sup> ocupariam, pre ferencialmente, os níveis Fe<sup>2+</sup>, próximos à banda de condução, que se encotravam vazios antes do processo de redução. A partir de um esquema de níveis de energia, dos ions de metais de transição no TiO2, proposto por Mizushima (28), foi possível calcular que os niveis Fe<sup>2+</sup> estão localizados, aproximadamente, a 0,5 eV abaixo da ban da de condução. Diante da evidência indireta apresentada, e su pondo-se que a redução do TiO2 numa atmosfera de hidrogênio cause a mesma transformação entre os ions  $Fe^{3+}$  e  $F_2^+$ , como ocorre para uma redução a vácuo, formulamos a proposição de que o nível doa dor profundo das amostras PN e MS-Fe(B) é o nivel Fe<sup>2+</sup>. É interes salientar que um resultado semelhante foi obtido foi Kenne sante dy e Frese (25) para os gráficos Mott-Schottky do  $\alpha$  - FeO<sub>3</sub> poli cristalino, no qual o nivel doador profundo foi também designado sendo Fe como

# 7- PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE RUTILO (TiO<sub>2</sub>) e SrTiO<sub>3</sub> SINTÉTICOS

7.1- Introdução

Neste capítulo é feito um estudo do desempenho de eletrodos semicondutores de monocristais sintéticos de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub> numa célula fotoeletroquímica, a partir de resultados de medidas de corrente-potencial,capacitância-potencial e eficiência quântica.

Um comportamento anômalo detetado na região catódica das características I-V desses eletrodos no escuro, e sua consequente modificação pela iluminação dos eletrodos com luz de energia menor que E<sub>G</sub>, são ambos interpretados como devido à redução do oxigênio dissolvido no eletrólito. Medidas de capaci de tância efetuadas nesses eletrodos e interpretadas à partir gráficos Mott-Schottky, revelam que o envelhecimento do n-TiO2' numa solução concentrada de KOH, provoca o aparecimento de estados de superfície, que servem de intermediários na redução do oxi gênio, dando origem ao comportamento anômalo. Os resultados đe eficiência quântica de eletrodos com diferentes graus de redução, diferentes tratamentos de superfície e diferentes orientações ' cristalográficas, são interpretados à luz da teoria de Gartner, discutida no Cap.4.

7.2- Comportamento Anômalo nas características I-V

As características I-V de eletrodos de monocris tais, sintéticos de n-TiO<sub>2</sub> e n-SrTiO<sub>3</sub> quando imersos numa solução eletrolítica de KOH 1M, apresentam um comportamento anômalo. Tal comportamento foi detetado e estudado por Morizaki e colaborado res (1), para o TiO<sub>2</sub>, por Mavroides (2), para o SrTiO<sub>3</sub>, e pelo nos so grupo (3), para o TiO<sub>2</sub> e o SrTiO<sub>3</sub>.

### A- Resultados Experimentais

Na Fig. 7.1 são mostrados as características de den sidade de conrrente contra potencial (J - V) do eletrodo semicondu tor, para uma amostra típica de TiO2. A amostra teve sua superfície ôticamente polida com pasta de diamante até 0,25µm. As curvas fo ram tiradas potenciostaticamente sob uma varredura no sentido de tensões mais negativas numa velocidade ~5mV/s, com a amostra em três condições distintas de iluminação : i) no escuro; ii) sob ir radiação visível ( $\lambda > 4700 \text{ A}$ ;  $I_0 = 50 \text{ mW/cm}^2$ ), iii) sob irradiação UV ( $\lambda = 3.250 \text{ A}$ ; I = 500 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>). O eletrólito usado foi KOH LM e ambos os compartimentos, do eletrodo de trabalho (semicondutor) ρ do contra-eletrodo (Pt), estavam em equilíbrio com o ar. No escuro, a corrente foi anódica, da ordem de 3 x 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> em OV vs.ESC. Pa ra polarizações negativas, relativo ao FSC, a corrente decresceu pas sando por um valor zero em torno de -0,6 V vs.ESC. Em polarizações mais negativas, a corrente foi catódica, e apresentou um comporta mento anômalo. Sob irradiação UV o limiar de fotocorrente anódica, ou/potencial de fotocorrente nula,  $V_{o}$ , foi da ordem de -0,8V vs.ESC. A fotocorrente anódica tende a saturar à partir de -0,4V e é pro porcional à intensidade liminosa na região de potenciais acima de OV vs. ESC. Nenhuma fotocorrente anódica foi detetada sob ilumina ção visível.

No intervalo de polarização catódica distinguem-se três regiões nas cruvas J -V.

I- Região de baixa polarização, quando V < V < 0;

II- Região de média polarização, onde

 $V_{\rm H} < V < V_{\rm O}$  .  $V_{\rm H} \sim -1,5V$ , é o potencial além da qual <u>o</u> corre uma significante evolução de H<sub>2</sub> na superfície do sem<u>i</u> condutor, e depende do O<sub>2</sub> dissolvido na solução, como será visto mais adiante;

III- Região de alta polarização, na qual V<V<sub>H</sub> .

Observa-se uma notável característica, que é comum para as três curvas dessa figura: para V < V<sub>o</sub> a corrente catódica<sup>+</sup> apresenta uma estrutura com um pico e um vale. O p<u>i</u> co ocorre num potencial V<sub>p</sub> ~ -1,0V e o ponto inferior do vale num potencial V<sub>v</sub> ~ -1,4 V. As densidades de corrente de pico e de vale são, respectivamente,  $J_p$  ~-0,08 mA/cm<sup>2</sup> e  $J_v$  ~-0,04mA /cm<sup>2</sup>.

Além disso, mais dois fenômenos notáveis podem ser observados nas curvas da Fig. 7.1:

 sob iluminação UV (λ= 3250 Å) há um leve aumento na corrente ca tódica, enquanto V<sub>p</sub> se desloca, ligeiramente, no sentido de V<sub>H</sub>;
 sob irradiação visível (hv < E<sub>G</sub>) há um considerável aumento na corrente catódica. Esse aumento é ilustrado na Fig.7.1, pela variação Δ que ocorre na corrente de vale, para λ≥4700Å (hv ≤ 2,63eV).

$$\Delta = J_{VIS} - J_{ESC} , \qquad (7.1)$$

onde J<sub>VIS</sub> e J<sub>ESC</sub> representam as densidades de corrente de vale

<sup>+</sup> À corrente é catódica,quando os elétrons se movimentam do ele trodo metálico (catodo) para o eletrodo semicondutor (anodo) no circuito externo,ocorrendo, portanto,uma captura de elétrons, provenientes do semicondutor, pelas espécies químicas.Por con venção (veja Fig. 4.6), a corrente catódica é negativa.





Fig. 7.1- Características I-V para um eletrodo de n-TiO2 amostra IICOH numa solução aquosa de KOH ΙM em condições quase-estacionários (velocidade de varredura de 5mV/S no sentido indicado pelas setas).  $\Delta$ ,  $V_{O}$  e  $V_{H}$  foram definidos no texto. Intensidade da radiação incidente:  $I_{O} = 500 \text{ m}\mu\omega/\text{cm}^2 \text{ para } \lambda = 3250 \text{ A}^{O}$  $I_0 = 50 \text{ m}\omega/\text{cm}^2$ para  $\lambda > 4700 \text{ A}^{\circ}$ 

sob estimulação com luz visível e no escuro, respectivamente. Desta forma,  $\Delta$  representa uma <u>fotocorrente catódica</u>, <u>estimulada por luz</u> <u>de energia  $h\nu < E_G$ </u>. Este mesmo fenômeno fora observado prêvia mente por Morizaki e colaboradores (1), para o TiO<sub>2</sub> e por Mavroides (2) para o SrTiO<sub>3</sub>. No potencial de vale  $V_v \approx -1,4V$  tem-se  $|\Delta| \approx 0,04$ mA/cm<sup>2</sup>.

A Fig. 7.2 mostra as características J -V para uma amostra típica de SrTiO<sub>3</sub>, tiradas nas mesmas condições já descr<u>i</u> tas para TiO<sub>2</sub>. O comportamento dessas curvas é muito semelhante ao das curvas da Fig. 7.1. Nota-se entretanto, que alguns parâm<u>e</u> tros tais como V<sub>O</sub>, V<sub>p</sub> e  $|\Delta|$ , que são característicos do material, assumem valores diferentes. Na Tabela 7.1 é apresentado um qu<u>a</u> dro comparativo desses parâmetros, para as duas amostras em di<u>s</u> cussão.

# TABELA 7.1

Parâmetros característicos de potencial e corrente de eletrodos de  $n-TiO_2$  e  $n-SrTiO_3$  em solução aquosa de KOH lM. O significado de cada parâmetro é dado no texto.

Amostra	V <sub>0</sub> (V)	v <sub>p</sub> (v)	$J_{p}(mA/cm^{2})$	$ \Delta $ (mA/cm <sup>2</sup> )
TiO2	-0,8	-1,0	-0,10	-0,04
SrTiO <sub>3</sub>	-1,0	-1,2	-0,05	-0,01

A exemplo do que fora feito por Morizaki e colaboradores (1) e por Mavroiles (2) procuramos verifidar de que maneira a concentração do 0<sub>2</sub> dissolv<u>i</u>

م حوز



Fig. 7.2- Características J-V para um eletrodo de n-SrTiO<sub>3</sub> amostra Ol numa solução aquosa de KOH 1M. As condições de operação foram as mesmas usadas para o n-TiO<sub>2</sub>(Fig. 7.1):  $\Delta$ , V<sub>o</sub> e V<sub>H</sub> têm os mesmos significados como na Fig. 7.1.

do no eletrólito influi nos resultados. Observou-se, então, que <u>u</u> ma maior ou menor concentração de  $O_2$ , só afeta a região  $V_H < V < V_O$ . Para o Ti $O_2$  ou SrTi $O_3$  não iluminado (escuro) a influência detet<u>a</u> da foi a seguinte:

- a) O pico de corrente catódica decresceu e se deslocou para po tenciais mais positivos, à medida que decresceu a concentração de O<sub>2</sub> (veja Fig. 7.3p/o TiO<sub>2</sub>);
- b) Quando se aumentou a concentração de O<sub>2</sub>, o pico de corrente catódica aumentou e se deslocou para potenciais mais negativos (veja Fig.7.4p/TiO<sub>2</sub>). Ao mesmo tempo, a posição de V<sub>H</sub> tam bém variou, deslocando-se para valores mais negativos;
- c) Após sucessivas varreduras de potencial mantendo-se o eletró lito em equilíbrio com o ar, a amplitude do pico de corrente catódica, para o TiO<sub>2</sub>, diminuiu até um valor limite da ordem de 40µA/cm<sup>2</sup>;
- d) Sucessivas varreduras de potenciais com o eletrólito desoxi genado pelo borbulhamento de N<sub>2</sub> por 30 min., fez o pico de corrente desaparecer; nesta caso, a curva J - V atingiu um pa tamar na região entre -1,0 e -1,3V, com um valor de corrente catódica da ordem de  $10\mu$ A/cm<sup>2</sup>, para o TiO<sub>2</sub>.

Outro resultado interessante foi observado: quando o eletrodo semicondutor de  $\text{TiO}_2$  foi polarizado em -1,0V durante 5min., a corrente de pico decresceu para um valor limite da ordem de  $10\mu\text{A/cm}^2$ .

Observamos ainda, uma correlação entre  $\Delta$  e a concentração de  $O_2$  na solução. Para o eletrodo de n-Ti $O_2$  iluminado com luz visível, a correlação observada foi a seguinte: quando a concentração de  $O_2$  foi fortemente diminuída ,borbulhando-se  $N_2$ 

Same and



Fig. 7.3- Características J-V de uma interface n-TiO<sub>2</sub>/KOH lM no escuro(amostra IICO4). A velocidade de varredura foi ~ 5 mV/S. A - primeira varredura com o eletrólito em equilíbrio com o ar; B - após borbulhar N<sub>2</sub> durante 2 minutos; C - após borbulhar N<sub>2</sub> durante 7 minutos;

D - após borbulhar  $N_2$  durante 12 minutos.



- Fig. 7.4 Características J-V de uma interface n-TiO<sub>2</sub>/KOH 1M no escuro (amostra IICO4). A velocidade de varr<u>e</u> dura foi ~ 5mV/S.
  - A primeira varredura com o eletrólito em equilíbrio no ar;
  - B após borbulhar 0<sub>2</sub> durante 2 minutos;
  - C após borbulhar  $0_2$  durante 4 minutos;
  - D após borbulhar  $0_2$  durante 6 minutos.

# B-Discu**ssões**

Para discutirmos os fenômenos observados é, impor tante atentar para os mecanismos de transporte de cargas na interface semicondutor/eletrólito. Vejamos em primeiro lugar o comportamen to da corrente quando o semicondutor está no escuro.Conforme foi discutido no capítulo 4 (veja Fig. 4.1), numa interface n-TiO,/KOH 1M em equilíbrio, há uma barreira de potencial V<sub>FB</sub>, (potencial de encurvamento das bandas) que dificulta o livre trânsito de elé trons da banda de condução para o eletrólito. Mesmo assim,há uma pequena corrente, denominada "corrente de troca", em analogia COM o que ocorre em junções p - n e em junções metal/eletrólito (4), ME. Aplicando-se uma polarização direta<sup>†</sup>, V<sub>ext</sub> através da jun ção, a barreira de potencial, V<sub>EB</sub>, diminui, facilitando o tunel<u>a</u> mento dos elétrons através dela. A menos da contribuição da barreira de potencial, que diferencia as junções SE das junções ME podemos admitir que a densidade de corrente J através da interfa ce é regida por uma lei semelhante à equação de Butler-Volmer (4)

$$J = J_{o}(V_{EB}) \{ e^{(1-\beta)qV_{bias}/kT} - e^{-\beta qV_{bias}/kT} \}, (7.2)$$

onde  $J_{O}(V_{EB})$  é a densidade de corrente de troca, que existe na situação de equilíbrio, V , é o sobre-potencial necessário para ext

<sup>+</sup> Em analogia aos dispositivos de junção semicondutor/metal, uma polarização direta significa que o contra eletrodo (Pt) é po sitivo e o eletrodo de trabalho (semicondutor) é negativo.



POTENCIAL, V vs ESC

Fig. 7.5 - Características J-V de uma interface n-TiO<sub>2</sub>/KOH lM (amostra IICO4): A - eletrólito em equilíbrio com o ar; B - após borbulhar N<sub>2</sub> durante 40 minutos; As curvas sólidas foram tiradas no escuro e as pontilhadas sob iluminação com luz visível (h $\lambda$  <EG). drenar a corrente J através do eletrodo, q é a carga transferida por ion, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta e  $\beta$  é o coeficiente de transferência ( $\beta \simeq 1/2$ ).

Para uma reação de 1 elétron e para V > 0,12V, ext a Eq. (7.2) se reduz a

$$J = J_{o}(V_{EB}) e^{(1-\beta)} qV_{ext} / kT$$
(7.3)

A Eq. (7.3) representa a lei de Tafel para proces sos eletroquímicos em junções metal/eletrólito . Ela pode ser escrita, ainda como

$$J = J_{o} e^{b V} / kT$$
(7.4)

onde  $b=(1-\beta)q$  é uma constante. A Eq. (7.4) descreve também a corrente direta para uma barreira Schottky semicondutor/metal(5) para a qual  $b = \frac{q}{n}$ , onde n é um parâmetro que varia conforme o semicondutor (n= 1,02 para uma barreira Si-W e n=1,04 para <u>u</u> ma barreira Ga As - W).

Um gráfico de ln J x V para o TiO, no escuro, mostrado na Fig. 7.6, apresenta um desvio do comportamento li near (reta pontilhada) sugerido pelas Eqs. (7.3) ou (7.4). Como ex plicar esse comportamento anômalo é o nosso obejtivo,agora. Para isto vamos utilizar o diagrama de bandas de energia mostrado na Fig. 7.7. Esse diagrama foi construído, considerando-se o va lor de -1,0V vs.ESC para o potencial de banda plana,V<sub>EB</sub>, do TiO<sub>2</sub>, determinado por medidas de capacitância (veja Fig.7.11) , o qual está de acordo com a literatura (6-8). O diagrama de ener gia apresenta a junção n-TiO<sub>2</sub>/KOH 1M em três condições disde polarização . Na condição de equilíbrio, mos tintas trado na Fig. 7.7A (junção não polarizada) a corrente líquida



Fig. 7.6 - Gráfico de lu/I/vs. V de uma interface n-TiO<sub>2</sub>/KOH 1M (amostra CO4). A curva sólida mostra os resultados ex perimentais tomados no escuro. A curva pontilhada representa o comportamento da junção sugerido pela Eq.7.3 (lei de Tafel).

existente é a corrente de troca  $J_{O}(V_{EB})$ , conforme já discutido Quando a barreira é abaixada por um valor V ext, os elétrons de condução que tunelam a barreira e alcançam a superfície do semi condutor podem reagir com espécies eletroativas, possívelmente presentes na interface, que podem estar numa situação energética mais favorável do que o par  $H_2/H^+$ . Ao ser eliminada a barreira de potencial por uma polarização V =  $V_{EB}$  (Fig.7.7B), o fluxo de elétrons é mais intenso e, consequentemente, maior será o número de elétrons que reagem com as espécies eletroativas próximas ã interface, numa plena concorrência, com a eletronação das espécies H<sup>+</sup>, que é energeticamente desfavorável. Isto, então, pode provo car o desvio da lei de Tafel, que chamamos de comportamento anôma 10 (Fig. 7.6), fazendo aparecer um pico de corrente catódica para polarizações próximas a V<sub>BP</sub> e negativas em relação a este.Como es se pico mostra uma forte dependência da concentração de 0, no ele trólito (Figs.7.3 e 7.4), isto sugere que ele está associado COM a redução do oxigênio dissolvido na solução, ocorrendo na superfície do eletrodo semicondutor. Esta hipótese pode ser con firmada pelo decréscimo observado no pico de corrente catódi ca, após sucessivas varreduras de potencial a que foi subme tida a junção SE. Para uma solução alkalina, a redução no semicondutor será uma reação de quatro elétrons (3) dada por (2)

$$4e^{+} + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 40H^{-}$$
 (7.5)

Na platina ocorrerã a reação de oxidação

Para o oxigênio a uma pressão igual a l atm, o po tencial do par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ , pode ser expresso por (9)

$$V(O_2/OH^-) = 1,229-0,0592|pH|$$
 (7.7)

158.

dado em volts, relativo ao Eletrodo Normal de Hidrogenio, ENH. Portan to, em relação ao ESC, tem-se que  $V(O_2/OH^-) = -0,22V$  e o par oxi-re dutor,  $O_2/OH^-$ , está localizado em torno de 1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução do TiO<sub>2</sub>. Se supusermos que a transferência de elétrons do semicondutor para o par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ , é feita iso-energeticamente (10,11), isto implica na existência de um esta do de superfície, que serve de intermediário na reação, o qual deve estar localizado no mesmo nível de energia que o par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ ; ou seja, o estado de superfície deve se encontrar em torno de 1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução.

Para uma polarização V<sub>ext.</sub> < V<sub>H</sub> (Fig.7.7. C) o nível dos elétrons, no interior do semicondutor, atinge uma pos<u>i</u> ção energética que torna favorável a reação de evolução de hidr<u>o</u> gênio na superfície do semicondutor. Esta reação é que provoca o rápido aumento da corrente catódica nessa região de polariz<u>a</u> ção. Para uma solução alkalina, a reação será de redução da água

$$4 H_2 0 + 4e^- \longrightarrow 2H_2 + 40H^-$$
 (7.8)

No contra-eletrodo (Pt) ocorrerá uma reação de oxidação, descr<u>i</u> ta pela Eg. (7.6),completando,desta forma, a eletrólise da água.

O aumento e o deslocamento simultâneo do pico de corrente catódica que se observa quando a célula está sob irradia ção de energia hv >  $E_G$  (Fig.7.1 e 7.2),pode ser explicado como <u>u</u> ma redução adicional do oxigênio que fora produzido na superfície do semicondutor,durante a passagem de correntes anódicas.Esta ex plicação é suportada pelo comportamento que o pico de corrente ca tódica apresenta,quando se aumenta a concentração de O<sub>2</sub> no eletr<u>ó</u> lito (Fig.7.4).

an se al a



C - sob polarização catódica: Vext = -1,5V.

O fenômeno de fotocorrente catódica,  $\Delta$ , estimulada por luz de energia h $\nu < E_{G}$ , foi explicado, anteriormente (1,2),co mo sendo devido à excitação de elétrons da banda de valência para estados de superfície e, então,transferido,iso-energéticamente , para o par oxi-redutor, O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, no eletrólito. Foi observado nas referências l e 2, que a constante de tempo para a ocorrência glo bal deste processo é da ordem de l min.

Considerando que  $\tau \approx 1 \text{ min}$  é uma constante de tempo muito grande para a ocorrência de processos eletrônicos, e tendo em vista a correlação que observamos entre  $\Delta$  e a concentra ção de  $O_2$  no eletrólito, sugerimos outra explicação para o fenôme no. Nossa hipótese é que  $\Delta$  surge devido à redução ( por eletrons da banda de condução) de uma quantidade adicional de oxigênio dis solvido no eletrólito, como consequência de uma contínua renovação da camada de  $O_2$  próximo à interface. A quantidade adicional de  $O_2$  seria trazida por um processo de convecção, devido ao aquecimento da superfície iluminada do semicondutor.

A fim de testar nossa hipótese, fizemos uma experiência de voltametria linear ( característica I-V) na qual de O<sub>2</sub>, junto à interface, podia ser а camada con tinuamente renovada por meio de um borbulhamento constante de O2 no compartimento do eletrodo semicondutor. O resultado dessa experiência é apresentado na Fig. 7.8, que mostra as curvas características I-V para o eletrodo de n-TiO2, tiradas em três condições distintas: i) no escuro, com o eletrólito em equilíbrio com o ar (curva A); ii) sob iluminação visível (h  $\vee$  <  ${\rm E}_{\rm G})$  , com o eletrólito em equilíbrio com o ar (curva B); iii) no escuro, borbulhando-se O<sub>2</sub> no ele trólito (curva C). Pode-se observar que tanto a curva quanto a curva C apresentam modificações seme В lhantes com relação à curva A.Este resultado suporta,então, a



POTENCIAL, V vs. ESC.

Fig. 7.8- CaracterÍstica I-V de um eletrodo de n-Ti0<sub>2</sub> (amostra IICO4), em solução aguosa de KOH-1M.

> <u>Curva A</u> - cristal no escuro e eletro em <u>e</u> quilíbrio com o ar,

> <u>Curva B</u> - cristal iluminado com luz de ener gia hv <  $E_{G}$  e eletrólito em equilíbrio com o ar,

<u>Curva C</u> - cristal no escuro, borbulhando-se 0 no eletrólito. 2

лĘ

nossa hipótese.

Por cronoamperometria mostramos (3) que para um de grau de potencial V= -1,2 V vs. ESC, aplicado ao semicondutor, as correntes catódicas do eletrodo no escuro ou iluminado com luz visível (hv < E<sub>G</sub>) decaem, ambas, com uma relação linear propor cional a  $\tau^{-1/2}$ , observando um perfeito paralelismo (veja Fig... 7.9). Este resultado mostra que, quer o eletrodo esteja no escuro ou iluminado, as reações são controladas pela difusão do oxigênio em direção ao eletrodo semicondutor, e o mesmo número de elétrons é transferido do semicondutor para o eletrólito. Convém lembrar ' neste ponto, que já identificamos o comportamento anômalo das curvas I-V ( desvio da lei de Tafel) na região V > V<sub>H</sub> como sendo devido à redução do 0, dissolvido no eletrólito. Assim sendo, os resultados de cronoamperimetria fornecem mais um suporte à nossa hipótese de que a razão de redução do 0, é aumentada, devi do a um fluxo convectivo, estimulado pelo aquecimento que a luz provoca na superfície do semicondutor. Uma apresentação detalhada sobre essa técnica cronoamperimétrica por nós usada, foi relatada previamente (12).

Realizamos outro conjunto de experiências utiliza<u>n</u> do, sobretudo, técnicas de RRDE ("Rotating Ring Disc Electrode"), cujos resultados, já relatados (12,13), mostraram que a fotocorre<u>n</u> te catódica, Δ, é um efeito puramente térmico, confirmando, mais uma vez, a nossa hipótese inicial.

# 7.3- Estados de Superfície sobre Eletrodos de n-TiO2

A presença de estados de superfície tem sido post<u>u</u> lada para explicar diversos fenômenos que ocorrem numa interface SE, relacionados com a transferência de cargas através da mesma.Um desses feômenos é a redução do O<sub>2</sub> observada num catodo de TiO<sub>2</sub> no



Fig. 7.9- Comportamento das correntes em função de  $t^{-1/2}$ , para o eletrodo de  $n-Ti0_2$ , (amostra IIC04), no escuro e sob iluminação de energia  $hv < E_G$ , submetido a um degrau de potencial de -1,2V vs. ESC. Eletrólito KOH 1M em equilíbrio com o ar.

escuro, tanto em soluções não-aquosas de acetronitila (10) quanto em soluções acuosas diversas (3,15,16). Porém não é claro,na lit<u>e</u> ratura, se esses estados de superfície são intrínsecos ao semico<u>n</u> dutor (estado de TAMM) ou são espécies absorvidas ou ( estados Schokley).

Conforme foi demonstrado por Tomkiewicz (16), para o TiO<sub>2</sub> em solução aguosa, a presença de estados de superfície, de gualquer tipo, pode ser responsável pela não linearidade dos  $gr\underline{\tilde{a}}$ ficos Mott-Schottky, desde que a dopagem da amostra seja homog<u>ê</u> nea.

Nesta seção relatamos os resultados de uma tentat<u>i</u> va de identificação dos estados de superfície que mediam a red<u>u</u> ção do oxigênio sobre a superfície de eletrodo de monocristais de TiO<sub>2</sub> em solução aquosa de KOH 1M, dando origem ao comportamento <u>a</u> nômalo das curvas I - V.

### A- Resultados

Os resultados aqui relatados foram obtidos com dois conjuntos de amostras.Cada conjunto era composto de duas amostras de TiO<sub>2</sub> monocristalino, uma com a superfície normal ao eixo cris talográfico <u>c</u> e outra com a superfície normal ao eixo <u>a</u>. A dif<u>e</u> rença entre cada conjunto estava na preparação da superfície das amostras, que foi a seguinte:

<u>Conjunto A</u> : superfície com preparação do Tipo I (ver seção 5.3) Conjunto B : superfície com preparação do Tipo II(ver seção 5.3)

Sobre cada conjunto de amostras fizemos medidas de corrente em função do potencial e de capacitância em função do p<u>o</u> tencial,para duas condições distintas de superfície:

a) "nova" - superfície de preparação recente:

b) "velha" - superfície que foi deixada imersa numa solução concentrada de KOH 5M durante 16 horas.

Verificamos que, surpreendentemente, as amostras com superfícies "novas", tanto as do conjunto A,quanto as do conjunto B, <u>não apresentaram</u> qualquer comportamento anômalo nas curvas I - V, quando examinadas numa solução tampão de fosfato de sódio. Os gráficos Mott-Schottky para essas amostras são lineares para potenciais até mais ou menos 1,5 V positivos em relação ao pote<u>n</u> cial de banda plana, (Fig. 7.10).

As amostras "velhas" do conjunto A, examinadas,ain da, numa solução tampão de fosfato de sódio, <u>apresentaram</u> o compor tamento anômalo nas curvas I- V e seus gráficos Mott-Schottky, não apresentaram um comportamento linear. Surpreendentemente, as amostras "velhas" do conjunto B, quando examinadas em diversas solu ções (ácidas e básicas) <u>não apresentaram</u> o comportamento anômalo ' nas curvas I - V, e seus gráficos Mott-Schottky <u>não sofreram modi</u>ficações de linearidade em relação aos das amostras "novas" desse conjunto.

A Fig. 7.10 mostra os gráficos Mott-Schottky para uma amostra do conjunto A (superfície 🔟 C), nas duas condicões de superfície: "nova" e "velha". Esses gráficos foram traçados à partir de medidas de capacitância em função do potencial, feitas no escuro em solução tampão de fosfato de sódio (pH=11). A partir de gráficos desse tipo determinamos o potencial de banda plana para essa amostra com sua superfície em três condições distintas: "nova", "velha" e "renovada" por um polimento mecânico em pasta de diaman te com grãos de 0,25µm. Os resultados são apresentados na Fig.7.11. para a superfície na condição "nova", a reta V<sub>RP</sub> x pH apresenta uma inclinação de ~ 58mV/pH. Com a superfície na condição "velha", o comportamento de V<sub>BD</sub> x pH foi modificado, apresentando uma incli nação da ordem de 80 mV/pH. É interessante notar, que guando a su

Net draft



POTENCIAL, V vs. ESC.

Fig. 7.10- Gráficos Mott-Schottky  $(1/C^2 \times V)$  para um eletrodo de n-Ti0<sub>2</sub> (amostra IICO4) em solu ção tampão de fosfato de sódio (0,5M Na2  $HPO_4 + 0,5M Na_3 PO_4$ ) e pH=11 - superfície "nova" (de 0 0 Θ prepara ção recente) superfície "velha"(deixada por 16 horas em KOH 5M)



Fig. 7.11-

Variação do potencial de banda plana com o pH da solução para um eletrodo de n-Ti02 (amostra IIC04), em três condições distintas de superfície.

0 0 0 - superfície "nova"

 $\Delta \quad \Delta \quad \Delta$  - superfície "velha"

🗉 🖻 – superfície "renovada"

As medidas de capacitância foram feitas p<u>e</u> lo método de PSD e pelo método diferential, obtendo-se o mesmo resultado. perfície foi "renovada" o comportamento de  $V_{\rm BP}$  x pH foi semelhante àquele observado para a superfície "nova", com uma inclinação da ordem de 58 mV/pH. Porém, a reta apresentou-se deslocada de 169 mV em direção a potenciais mais positivos.Convém salientar,que para a amostra nessa condição de superfície,as curvas I - V <u>não apresen</u> <u>taram</u> comportamento anômalo, e esses resultados foram reproduzidos em várias amostras semelhantes àquelas do conjunto A.Fez-se , uso tanto do método PSD como do método diferencial, para as med<u>i</u> das de capacitância em função do potencial.

# B- Discussão

à.

Dos resultados apresentados, pode-se observar que a ocorrência do comportamento anômalo das curvas I - V está perfei tamente associado ao desvio de linearidade dos gráficos Mott-Schottky. Como esses fenômenos só ocorreram após modificação da condição de superfície do TiO, devido ao seu contato por 16 horas com uma solução concentrada de KOH, sugerimos que o KOH cria estados de su perfície no TiO2. Esses estados de superfície parecem localizar-se em vários níveis de energia na banda proibida, como se pode dedu zir do encurvamento dos gráficos Mott-Schottky. Sugerimos ainda que esses estados de superfície são criados por espécies químicas adsorvidas na superfície do TiO2,tendo em vista que eles só se apresentam após o envelhecimento da superfície em KOH e podem ser removidos, fàcilmente, após um leve polimento mecânico. A identidade química das espécies absorvidas não foi entretanto, determinada.

A variação do potencial de banda plana, V<sub>BP</sub>, com o pH, observada para a amostra com superfície "nova" e "renovada", é comum a vários semicondutores como já foi salientado no Cap. 4, s<u>e</u> ção 4.2 (b), e segue, aproximadamente um comportamento Nerstniano.

See and

A modificação do comportamento de  $V_{\rm BP}$  com o pH, ob


COMPRIMENTO DE ONDA (À)

Fig. 7.12-

EFICIENCIA QUANTICA (%

Eficiência quântica aproximada em função do comprimento de onda para diversos eletrodos de n-Ti0<sub>2</sub>.As amostras A  $(N_D \simeq 10^{18} \text{cm}^3)$ ė B ( $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) receberam um tratamento de s<u>u</u> perficie do tipo I. As amostras  $C(N_D^{210}^{17} \text{cm}^{-3})$ e  $D(N_{D} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3})$  receberam um tratamento de superfície do tipo II. A correspondência de nomenclatura dessas amostras com aquelas da Tabela 5.2 é a seguinte: A=IIA01; B=IIC05; C=IID03; D=III02. Curvas A e B:Eletrólito 1M KOH(pH= 13,5)

Curva C:Eletrólito 0,5M Na2HP04+0,5M Na3P04

#### (pH=11)

Curva D: Eletrólito  $1M Na_2SO_4$  (pH=7)

letrodo A = amostra II A 01) e  $N_D^{\simeq} 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> (eletrodo B= II C 05). O eletrófito usado foi o mesmo: KOH 1M (pH=13). As curvas C e D são para amostras com o mesmo grau de redução ( $N_D^{\simeq} \simeq 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>), mesma condi ção de superfície (Tipo II: polimento mecânico + ataque químico), porém em diferentes direções cristalográficas: superfície normal æo eixo <u>c</u> (eletrodo C = amostra II D 03); superfície normal ao eixo <u>a</u> (eletrodo D= amostra III 02a). A curva C foi tirada em eletró lito de pH= 11 e a curva D em eletrólito de pH= 7. Os valores de eficiência quântica , n, foram calculados das curvas respectivas de resposta espectral de fotocorrente,observando-se o mesmo critério adotado na seção 6.3.

Pode-se observar da Fig. 7.12, que a amostra mais reduzida (curva A) apresenta um máximo de eficiência quântica, n<sub>max</sub> maior do que a amostra menos reduzida (curva B). Isto pode ser de vido à menor resistividade da amostra mais reduzida. Note-se ain da, que os valores máximos de ambas as curvas estão em torno de 3.100  $\stackrel{\circ}{A}$ , e que na região entre 3.500  $\stackrel{\circ}{A}$  a 4.100  $\stackrel{\circ}{A}$  a eficiência quântica da amostra menos reduzida (eletrodo B) é maior do que а da amostra mais reduzida (eletrodo A). Este último resultado pode ser explicado pela diferença de espessura das regiões de carga es pacial das amostras.Para a amostra menos reduzida a região de car ga espacial é mais larga e, portanto, mais efetiva na coleção de portadores fotogerados por fotons de mais baixa energia (maior  $\lambda$ ), semicondutor os quais penetram mais profundamente no interior do (veja seção 4.3). Ambos os eletrodos, entretanto, mostram uma baixa <u>eficiência</u> quântica para fótons de energía próximo à energia da banda proibida, E<sub>C</sub>. Este fenômeno pode ser explicado, consideran do-se que a espessura da região de carga espacial, L, de ambos os elétrodos é, substancialmente, menor do que o comprimento de ab sorção,  $\frac{1}{\alpha}$ , fazendo com que a fotocorrente dependa da difusão

171.

172.

dos portadores. A baixa eficiência quântica nessa região de com primento de onda, próximo ao limiar de absorção, indica, então , que o comprimento de difusão,  $L_{\rm D}$ , é menor do que o comprimento de absorção,  $\frac{1}{\alpha}$ .

Pode-se observar ainda na Fig. 7.12, que as amos tras C e D, que sofreram ataque químico em suas superfícies, tēm seus maximos de eficiência quântica deslocados para comprimentos de onda mais longos, e apresentaram baixa eficiência quântica pa ra fótons de maior energia (menor  $\lambda$ ) Este fenômeno é o inverso da quele observado para as amostras A e B, cujas superfícies foram apenas polidas. Comparando-se as curvas B e C, que resultam de amostras com o mesmo grau de redução, ambas com suas superfícies normais ao eixo cristalográfico <u>c</u> , sugerimos qu esse fenômeno possa ser devido a centros de recombinação na superfície (18,19), os quais são criados pelo tipo de ataque químico usado. Fotons de curto comprimento de onda (alta energia) são absorvidos, predominan temente, próximo à superfície, desde que o comprimento de absorção,  $\frac{1}{\alpha}$ , é muito pequeno nessa região (veja a variação de  $\alpha$  com hv para o TiO<sub>2</sub> na Fig. 3.5). Desta forma, à medida que  $\lambda$ dimi nui,  $\frac{1}{\alpha}$  também diminui, fazendo com que a densidade de portado res aumente e, consequentemente, aumente a probabilidade de recom binação destes com os centros de recombinação, presentes na super ficie. Observe-se que para a amostra D (superficie normal ao eixo a ) a baixa eficiência quântica ocorre para um intervalo de com primentos de onda bem maior do que para a amostra C. Isto pode in dicar que na direção do eixo a o TiO, possui centros adicionais de recombinação no interior do semicondutor, próximos à superfície. Embora não tenhamos nenhuma comprovação experimental, especulamos que esses centros possam ser causados por defeitos na rede crista lina.

Estes resultados mostram,por conseguinte,que as propriedades fotoeletroquímicas do TiO<sub>2</sub> dependem, além de outros fatores,da preparação da amostra e da direção cristalográfica.

As curvas de eficiência quântica contra comprimen to de onda, para os eletrodos A, B, C e D, quando tiradas para ou tros pHs, apresentaram a mesma forma como na Fig. 7.12, embora com valores diferentes de eficiência quântica. Para pHs mais baixos os valores de eficiência quântica foram também mais baixos. Isto pode ser explicado pela diminuição do entortamento das bandas,  $E_{EB}$ , (ve ja Eq. 4.2b), causada por uma diminuição no valor do potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , uma vez que o potencial dos eletrodos foi mantido sempre constante no valor OV vs. FSC.

Outro fenômeno interessante pode ser observado nas curvas de eficiência quântica contra comprimento de onda da Fig. 7.12: os guatro eletrodos e, principalmente, os eletrodos C e D, apresentaram fotoresposta para comprimentos de onda maiores do que o comprimento de onda limiar de absorção fundamental ( $h\nu < E_{d}$ , que está em torno de 4.100 Å<sup>O</sup> para o TiO<sub>2</sub>. Observamos o mesmo f<u>e</u> nômeno para eletrodos de SrTiO<sub>3</sub>, que tem um limiar de absorção fun damental em torno de 3.900 Å<sup>O</sup>. O estudo desse fenômeno será o<u>b</u> jeto do próximo capítulo.

### 8. FOTORESPOSTA DE ELETRODOS DE TIO<sub>2</sub> E STTIO<sub>3</sub> A UMA EXCITAÇÃO DE ENERGIA hv < E

#### 8.1- Introdução

Conforme foi salientado no capítulo anterior,os el<u>e</u> trodos de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub>, apresentaram uma pequena fotoresposta com luz de energia hv < E<sub>G</sub>, quando polarizados em OV vs. ESC. Neste capítulo é relatado o estudo que fizemos (1) desse fenômeno, em função de numerosas variáveis, incluindo a intensidadde e compr<u>i</u> mento de onda da luz, potencial aplicado, temperatura e composição do eletrólito.

A excitação de fotoeletrodos de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub> com luz de energia h $v < E_G$ , tem sido objeto de estudo por vários gr<u>u</u> pos (2). Alguns desses resultados foram interpretados como evidê<u>n</u> cia da presença de estados de superfície no TiO<sub>2</sub>(3,4), servindo de intermediários no processo de excitação.

Apresentamos evidência de que os estados eletrônicos, envolvidos no processo de escitação com energia h $v < E_{\rm G}$ , encon tram-se no interior do semicondutor e não na superfície. Mostramos ainda, que a dependência da fotoresposta com o potencial define a natureza do processo de excitação, permitindo uma distinção entre es tados de "bulk" e estados de superfície. É apresentado um modelo, que descreve este processo de excitação e explica a dependência da fotoresposta com a intensidade e o comprimento de onda da luz.

### 8.2- <u>Resultados</u> <u>Experimentais</u>

Resultados representativos para TiO2 e SrTiO3 são mostra

175.

dos, respectivamente, nas Figs. 8.1 e 8.2. Esses espectros não fo corrigidos com relação à intensidade da luz incidente. Por es ram te motivo, eles mostram estrutura em torno de 4.700 Å, que é de vido à estrutura no espectro da lâmpada, como pode ser vista na Fig.5.8. Ha uma certa vantagem em apresentar o espectro de 👘 cada eletrodo dessa maneira, porque fica provado que a fotoresposta é, realmente, devido à excitação com luz de energia hv < E<sub>c</sub>. Estes espectros foram tirados usando-se luz interrompida periòdicamente. A fotocorrente medida por esta técnica a.c., pode conter uma com ponente transiente e outra estacionária. Para assegurarmo-nos de que a medida não representa fenômeno transiente, a fotocorrente, em função do comprimento de onda, foi observada usando técnicas d. c. . Dos resultados, podemos afirmar que este espectro vem de um fenômeno estacionário e tem o mesmo sinal que a fotocorrente ob servada com luz de energia hv >  $E_c$  (isto é, estas fotocorrentes são anódicas). As eficiências quânticas típicas para este proces so de excitação, com luz de energia hv <  $E_c$ , são  $\leq 10^{-5}$ .

Convém notar, que estas fotocorrentes ocorrem sob polarização anódica, que é o intervalo normal de potencial para operação de fotoanodos em uma célula fotoeletroquímica. Isto se contrapõe à fotoresposta que observamos no TiO, e SrTiO, em pola rizações catódicas, conforme foi relatado no capítulo anterior e que foi explicada como um efeito fototérmico (5). Examinamos 0 comportamento dessas fotocorrentes em função do potencial do ele trodo semicondutor, e os resultados são ilustrados nas Figs. 8.3 e 8.4 para o TiO<sub>2</sub> e o SrTiO<sub>3</sub>, respectivamente. O comportamento é idêntico àquele observado para iluminação de energia logo acima da banda proibida. Este resultado consititui uma primeira sugestão de que aquilo que estamos observando provém de um processo de "bulk" e não da excitação de estados de superfície.

> ेर अपूर्व इन्द्र



# COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

Fig. 8.1- A fotoresposta para luz de energia hv <  $E_G$  de um eletrodo de Ti0<sub>2</sub> (amostra IICO5) em KOH lM, polarizado em OV vs. ESC.A supressão da resposta para curtos comprimentos de onda é dev<u>i</u> do à ação do filtro ótico que corta a luz com energia hv  $\geq E_G$ , proveniente da fonte.



COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

Fig. 8.2- A fotoresposta para luz de energia hv <  $E_G$ de um eletrodo de  $SrTiO_3$  (amostra Ol) em KOH 1M, polarizado em -0,14V vs. ESC. A su pressão da resposta em curtos comprimentos de onda é devido ao filtro ótico que corta a luz de energia hv  $\geq E_G$ , proveniente da fonte.





POTENCIAL, Vvs. ESC.

Fig. 8.3- O quadrado da fotocorrente em função do poten cial para o TiO<sub>2</sub> em KOH 1M, iluminado com luz de energia  $h\nu < E_G$  ( $h\nu$ = 2,95 eV).Note que a fotocorrente desaparece no potencial de ban da plana.

Fig. 8.4- O quadrado da fotocorrente em função do potencial para o  $SrTiO_3 e_M KOH IM$ , ilumi nado com luz de energia hv <  $E_G$ . Foi usa do a linha  $\lambda$ = 4880 Å (hv= 2,54 EV) de um laser de Argônio em 100 mW de intensida de. Note que a fotocorrente desaparece no potencial de banda plana.



POTENCIAL, V vs. ESC.

Durante a exploração da fotoresposta com luz de е nergia hv <  $E_{G}$ , variamos a intensidade da luz incidente, que é um parâmetro muito útil para compreensão do fenômeno. Os resultados ob tidos para o TiO2, usando nossa fonte normal de luz (com lâmpada de Xe, etc.) e filtros neutros de densidade ótica variável, são mos trados na Fig. 8.5.Dentro do erro experimental, a fotocorrente de pende linearmente da intensidade luminosa. Para examinar o compor tamento dessas fotocorrentes em maiores intensidades luminosas usamos a linha  $\lambda$  = 4880 Å (hv= 2,54 eV) de um laser de Argônio. Na Fig. 8.6, são mostrados os resultados para o SrTiO, num gráfi co log-log. Nota-se uma relação linear em três ordens de gran deza da fotocorrente e nenhuma saturação desta para densidades de potências até 200 mW/cm<sup>2</sup>.

Outras variáveis foram examinadas para verificar seu efeito sobre a fotoresposta à luz de hv <  $E_{_{\rm C}}$  . Além dos da dos já mostrados, e que foram tomados em solução de KOH 1M, vā rios outros eletrólitos foram usados, de modo a abranger o inter valo completo de pH, desde ácido forte a base forte. A variação de pH não apresentou qualquer efeito significante, a não ser a varia ção na dependência do potencial, em consequência do deslocamento do potencial de banda plana . Os eletrólitos foram saturados COM vários gases, incluindo O2, N2 e Ar. Contudo, não observamos ne nhuma variação na fotoresposta com luz de de hv < E<sub>c</sub>. A tempera tura da célula fotoeletroquímica foi aumentada de 30°C acima da temperatura ambiente, mas nenhum efeito foi observado sobre a foto resposta.

O problema que temos a resolver, frente a estes r<u>e</u> sultados, é sobre a origem da fotoresposta com luz de hv <  $E_{G}$ : se ela é um efeito de "bulk" ou de superfície, e qual o mecanismo responsável por este processo.

181.

FOTOCORRENTE ( n A



## INTENSIDADE LUMINOSA (mW/cm<sup>2</sup>)

Fig.8.5- Relação linear entre a intensidade da luz in cidente e a fotocorrente do  $\text{Ti0}_2$  em KOH 1M, iluminado com luz de energia hv <  $\text{E}_{\text{G}}$ . O el<u>e</u> trodo foi polarizado em OV vs. ESC e a ener gia do feixe luminoso estava logo abaixo da energia da banda proibida(hv= 2,95 eV).

Fig. 8.6- A relação linear mostrada num gráfico log-log entre a intensidade da luz inci dente e a fotocorrente do SrTi03 em KOH 1M, iluminado com luz de energia  $hv < E_{G}$ . O eletrodo foi polarizado em OV vs. ESC e usou-se a linha  $\lambda$ = 4880 Å (hv= 2,54 eV) de uma laser de Argônio. A linha sólida mostra comportamento **li** near sobre três ordens de grandeza da corrente para potências maior que 200  $mW/cm^2$ .



#### 8.3 - Discussão

A pista verdadeiramente importante sobre a natureza da fotoresposta com luz de hv <  $E_{G}$ , provém do comportamento do potencial. As Figs. 8.3 e 8.4 mostram que o quadrado da fotocorren te depende linearmente do potencial, e extrapola a um valor zero no potencial da banda plana. Uma análise da junção tipo Schottky na interface semicondutor/eletrólito , como foi feita na seção 5. 3, mostra que a fotocorrente é linearmente dependente da espessura da camada de deplexão, através das Eqs. (4.46) e (4.38),que reescr<u>e</u> vemos abaixo:

$$J^{2} \approx \left[ q(1-R) I_{o} \alpha L_{o} \right]^{2} (V - V_{BP})$$
(8.1)

$$L = L_{0} (V - V_{BP})^{1/2}, \qquad (8.2)$$

onde I é a intensidade da luz incidente, R é a refletividade do eletrodo semicondutor, a é o coeficiente de absorção ótica, L é a largura da camada de deplexão, V é o potencial aplicado,V<sub>RP</sub> é 0 potencial de banda plana, e L é uma constante que depende das pro priedades do semicondutor. Esperamos, portanto, que para um proces so de "bulk", que ocorra uniformemente em toda a região da camada de deplexão, a fotocorrente dependa linearmente do potencial apli cado e tenda a zero no potencial de banda plana. Este resultado mostra/então, que a fotoresposta com luz de energia hv <  $E_c$ , ob servada, é um fenômeno de "bulk", que está ocorrendo do começo ao fim da camada de deplexão. Para excitação de estados de 👘 superfí cie, não esperariamos esta dependência do quadrado da fotocorrente com o potencial. Desta forma, a dependência da fotocorrente com o potencial constitui um meio para se distinguir entre processos de exci tação de estados de "bulk" e processos de excitação de estados de superfície.

A próxima questão a responder é sobre a natureza do processo de excitação de "bulk", e se é possível construir um mode lo consistente que possa explicar a dependência da fotoresposta com o comprimento de onda e intensidade da luz. Considerando que a fo tocorrente é um efeito d.c., assumimos que a resposta com luz de  $h\upsilon < E_{\sigma}$  ,envolve um processo de dois passos como aquele mostrado na Fig. 8.7.Isto parece ser necessário, uma vez que é difícil ... admi tir suficiente condução por níveis de impureza, capaz de manter as fotocorrentes relativamente grandes,que foram observadas com а forte luz de um laser, sem a ocorrência de efeitos de saturação. A outra possibilidade seria um processo de dois passos, no qual um de les seria um processo assistido termicamente. Porém, sob estas con dições, é improvável que ocorresse a relação linear entre a foto corrente e a intensidade luminosa mostrada na Fig.8.6. Além disso, não foi observada nenhuma dependência da fotocorrente com a tempe ratura. Desta forma, acreditamos que o mecanismo de excitação seja um processo de dois passos, onde ambos os passos são foto-excita ções, e o estado intermediário é uma impureza ou um defeito, que ocupa uma posição no intervalo da banda proibida.

Para um processo de excitação de dois fótons, onde não existe nenhum estado real intermediário, haveria uma dependência quadrática da fotocorrente com a intensidade luminosa.Contudo, para um processo de dois fótons com um estado intermediário real, pode-se mostrar que a taxa efetiva de transição é dada por

$$W_{\rm EF} = \frac{W_{12} + W_{23}}{W_{12} + W_{23}}, \qquad (8.3)$$

onde  $W_{12}$  é a taxa de transição da banda de valência para o estado intermediário e  $W_{23}$  é a taxa de transição de estado intermediário para a banda de condução.Como  $W_{12}$  e  $W_{23}$  dependem linearmente da

186.



Fig. 8.7- Diagrama de energia mostrando o modelo imaginado para explicar a fotoresposta a luz de energia h $v < E_G do TiO_2$  e SrTiO<sub>3</sub>. Dependendo do exemplo partic<u>u</u> lar, pode haver uma distribuição de e<u>s</u> tados no meio do gap. intensidade da luz, então N<sub>FF</sub> também dependerá linearmente da in tensidade da luz. Este modelo ignora, é claro, a relaxação dos elétrons fotoexcitados. Entretanto, como ele explica a dependên cia linear da fotocorrente com a intensidade luminosa, isto parece justificado.

A dependência espectral da fotoresposta com luz de energia hv < E<sub>c</sub> é algo mais difícil de explicar do que a dependên cia com a intensidade luminosa, una vez que uma série de fatores, tais como os elementos da matriz de transição e a 🦳 distribuição de energia dos estados intermediários, não são conhecidos. Assim sendo, vamos supor um aceitável modelo simplificado, para que pos samos examinar as características gerais do comportamento que de ve ser esperado. Seguindo argumentos usados na discussão da absor ção ótica em semicondutores (6), vamos supor que as bandas de va lência e condução são parabólicas e que o elemento da matriz de tansição é independente da energia do fóton. Outrossim, consideran do que as transições interbandas do TiO, e do SrTiO, são indire tas (7), como já foi mostrado neste trabalho, suporemos que o mo mentum k não é conservado. Em primeiro lugar, para examinar a de pendência espectral da fotoexcitação, vamos usar argumentos de den sidade de estados. A taxa ou velocidade de transição efetiva é da da, então, por:

$$W_{\rm EF} (hv) = \int_{-(hv-E_{\rm G}/2)}^{(hv-E_{\rm G}/2)} \int_{-(hv-E_{\rm G}/2)}^{(hv-E_{\rm G}/2)} (x,hv) dx , \qquad (8.4)$$

onde x é a energia do estado intermediário, mostrado na Fig.8.7, medido a partir do centro da banda proibida, e f(x) é a energia desses estados no intervalo de energia da banda proibida.Os limi tes da integral asseguram a conservação da energia no processo de excitação. As taxas de

N. 242

transição individuais neste processo de dois passos,podem ser e<u>s</u> critas como:

$$W_{12} = M_{12} (hv - E_G/2 - x)^{1/2}$$
 (8.5)

$$W_{23} = M_{23} (h_{U} - E_{G}/2 + x)^{1/2}$$
 (8.6)

onde  $M_{12} e M_{23}$  são constantes que incluem os elementos da matriz de transição, e outros fatores independentes de x e hu.Se usar mos o valor pleno da taxa de transição efetiva, dado pela Eq (8.3), a integral, embora simples para ser calculada numericamente, não exibirá, claramente, as características qualitativas do modelo.As sim, vamos simplificar, supondo  $W_{12} < W_{23}$ .Uma vez que  $M_{12} \simeq M_{23}$ , esta suposição será razoável se os estados na banda proibida esti verem localizados numa posição mais próxima da banda de condução do que da banda de valência.Neste caso, a taxa efetiva de transi ção, dada pela Eq.(8.4), pode ser escrita como

$$W_{EF}(hv) = M_{12} \begin{cases} (hv - E_G/2) \\ f(x) & (hv - E_G/2 - x)^{1/2} dx \end{cases} (8.7) \\ - (hv - E_G/2) \end{cases}$$

Para sermos consistentes com a aproximação feita acima, suporemos que existe uma distribuição contínua e uniforme de estados na ba<u>n</u> da proibida, os quais se estendem até uma energia E<sub>O</sub> abaixo do fundo da banda de condução. Isto limita a integral na Eg. (8.7), de modo que teremos:

$$W_{EF}(hv) \simeq M_{12} \int_{(hv-E_G/2-x)}^{(hv-E_G/2)} dx$$
 (8.8)  
(E\_G/2-E\_O)

Portanto, neste modelo simplificado, a taxa de tansição efetiva é dada por:

$$W_{\rm EF}(hv) \simeq \frac{2}{3} M_{12} [hv - (E_{\rm G} - E_{\rm O})]^{3/2}$$
 (8.9)

Diante da dependência de  $W_{\rm EF}$  com hv<sup>3/2</sup>, dado pela Eq.(8.9), vemos que a eficiência quântica, elevada à potência 2/3, precisa ser linear com a energia do fóton. A interseção,  $(E_{\rm C}-E_{\rm o})$ , define a borda da distribuição dos estados de "bulk". No outro extremo, o<u>n</u> de um contínuo de estados, localizados na banda proibida, se este<u>n</u> dem desde a banda de valência até uma energia  $E_{\rm o}$  acima da banda de valência, teremos  $W_{12} >> W_{23}$ . Se a integração de Eq.(8.4) é fe<u>i</u> ta, agora, neste limite, o resultado é o mesmo da Eq.(8.9), exceto que  $N_{12}$  é substituido por  $M_{23}$ . Um único estado discreto dominante, de energia  $E_{\rm o}$ , na banda proibida, daria a seguinte taxa de tra<u>n</u> sição efetiva:

$$W_{\rm EF}(h\nu) \simeq [h\nu - (E_{\rm G} - E_{\rm O})]^{1/2},$$
 (8.10)

que apresenta uma dependência com a raiz quadrada da energia do fóton.Naturalmente,distribuições mais complexas,dos estados inte<u>r</u> mediários f(x), resultaria em outras formas para a taxa de transição efetiva, W<sub>EF</sub> (hν).

Embora o modelo apresentado seja, é claro, excess<u>i</u> vamente simplificado, é instrutivo compará-lo com os dados que t<u>e</u> mos para o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{SrTiO}_3$ . As Figs. 8.8 e 8.9 mostram gráf<u>i</u> cos de eficiência quântica elevada à potência 2/3 ( $n^{2/3}$ ) contra a energia do foton, para o TiO<sub>2</sub> e o  $\text{SrTiO}_3$ , respectivamente. A r<u>a</u> zoável dependência linear exibida pelos dados, sugerem que o mod<u>e</u> lo com um contínuo de estados na banda proibida, se estendendo desde o fundo da banda de condução até uma energia E<sub>0</sub>, não é uma



Fig. 8.8- Eficiência quântica elevada à potência 2/3 versus energia do fóton. Os pontos são p<u>a</u> ra os dados do TiO<sub>2</sub> não dopado da Fig.1. As cruzes são para o TiO<sub>2</sub> dopado com Cr e foram tomados da referência 9. A linha r<u>e</u> ta é esperada pelo modelo discutido no texto.



hν (eV)

Fig. 8.9- Eficiência quântica elevada à potência 2/3 versus energia do fóton para os dados do SrTi0<sub>3</sub> mostrados na Fig. 8.3. A linha reta é esperada pelo modelo discutido no texto.

despropositada descrição para os dados. A priori, não existe uma razão para supor que os estados existentes na banda proibida se estendam abaixo da banda de condução, ao invés de acima da banda dé valência. No entanto, uma distribuição de defeitos, relacionados com armadilhas rasas, e que se estendem até ~0,8eV abaixo do fundo da banda de condução, fora observado (8) no TiO<sub>2</sub>.O valor de 0,8eV concorda muito bem com a energia E, mostrada na Fig.8.8. A semelhança nas propriedades físicas e químicas do TiO<sub>2</sub> e do SrTiO3, sugerem que um comportamento semelhante pode ser admitido para oSrTiO3. Os pontos dos dados, que se encontram abaixo de 2,4eV e aparecem como resíduo do comportamento linear, são devi dos ao nivel de ruido e à pobre localização da linha, tomada como nivel zero de fotocorrente. O pico exibido em torno de 2,9eV po deria vir de uma distribuição não uniforme de estados na banda proibida. Esta é uma região que necessita de posterior exploração

Infelizmente, o modelo descrito acima não é único-Pode-se obter a mesma dependência com a energia do fóton, supondo o modelo de dois passos com um único estado intermediário discr<u>e</u> to, localizado numa energia  $E_0$  relativo à borda de uma banda, e que cada transição é uma transição direta proibida (6). Este modelo levaria à mesma dependência de W<sub>EF</sub> com a potência 3/2 da <u>e</u> nergia do fóton. Contudo, a conhecida distribuição de estados na banda proibida (8) favorece nosso modelo inicial para interpret<u>a</u> ção dos dados.

A dopagem intencional do TiO<sub>2</sub> para estender a fot<u>o</u> resposta a energias abaixo de E<sub>G</sub>, fora examinada por Gosh e Maruska(9).Os resultados mostraram alguma promessa.Contudo, o m<u>e</u> canismo para este efeito não fora bem definido.Na Fig.8.8,ao l<u>a</u> do dos dados para o TiO<sub>2</sub> não dopado, mostramos a fotoresposta observada para o TiO<sub>2</sub> dopado com Cr(9), num gráfico de  $\eta^{2/3}$  versus v. Surpreendentemente, verifica-se uma dependência linear, e a inte<u>r</u> seção ocorre num valor de energia semelhante ao encontrado em nos sas amostras de TiO, não dopado. A fotoresposta, entretanto, é mui to mais forte. Este resultado sugere, então, uma semelhança no me canismo para a amostra de TiO, dopado com Cr e aquela nãodopada. Uma vez que o valor de E, mostrado na Fig.8.8 não parece correlacionar com a posição do nível aceitador Cr,no  $\text{TiO}_2(9)$ , nós gostaríamos de propor uma outra interpretação destes dados.A dopagem substitucional do TiO, com Cr requer a geração de defeitos de com pensação de carga. Sugerimos que este mesmo tipo de defeitos seja responsável pela resposta à luz de energia hu < $E_{c}$ , obser vada em ambas as amostras de TiO<sub>2</sub>: a dopada com Cr e a não-dopada. Outrossim, o modelo de dois passos, sugerido por nós, é aplicável às duas espécies de amostra. Esta interpretação explicaria a depen dência espectral dos dados, assim como a lei de potência e a in terseção, além de dispensar a exigência de uma significante banda de condução de impurezas nessas amostras.

194.

9- FOTOCÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM ELETRODOS DE TIO, e BaTIO,

#### 9.1- Introdução

Este capítulo apresenta, brevemente, alguns resulta dos sobre fotocélulas eletroquímicas ou CFE, incluindo, principal mente, seu funcionamento no modo fotogalvânico (conversão de ener qia ótica em energia elétrica). Mais células são conhecidas como "células fotovoltaicas molhadas". Examinamos a eficiência de con versão, n<sub>c</sub>, para células de TiO<sub>2</sub> sintéticas e TiO<sub>2</sub> natural poli cristalino, e sugerimos algumas modificações com relação aos ele trodos e sua disposição geométrica, a fim de melhorar a eficiên cia. Examinamos também as características de uma célula fotoele troquímica com eletrodo da BaTiO 3, tanto no modo fotoeletrolítico como no modo fotogalvânico. É mostrado que a fotoeletrólise da água com eletrodo de BaTiO, pode ocorrer sem o auxílio de uma polarização externa.

### 9.2- <u>Resultados para o TiO</u>,

Na Fig. 9.1 são mostradas as características de tensão, corrente e potência, de uma célula fotovoltaica molhada com eletrodo de monocristal de TiO<sub>2</sub> sintético (amostra II C 04), em função da resistência de carga, R, variada no circuito externo. Essa amostra teve um tratamento de superfície do tipo I (veja Cap. 5) e o eletrólito usado foi NaOH 1M em equilíbrio com o ar.A dis posição geométrica dos eletrodos desta célula foi o mesmo usado em todas as nossas experiências anteriores, conforme foi mostrado na Fig. 5.4. O eletrodo semicondutor foi iluminado com luz monocro nática ( $\lambda = 3650$   $\stackrel{\circ}{h}$  de intensidade I<sub>o</sub> = 10 mW/cm<sup>2</sup>. Das curvas IXR

195.



RESISTÊNCIA EXTERNA ( $\Omega$ )

Fig.9.1- Tensão (V), corrente (I) e potência (P) da cél<u>u</u> la fotovoltaica molhada n-Ti0<sub>2</sub>/NaOH 1M/Pt, (amo<u>s</u> tra IICO4), em função da resistência de carga. O anodo foi iluminado com luz monocromática  $(\lambda = 3650 \text{\AA})$  de 10 mW/cm<sup>3</sup> de intensidade. O el<u>e</u> trólito foi mantido em equilíbrio com o ar.Area útil do eletrodo semicondutor: 0,17cm<sup>2</sup>. e V x R traçamos a característica I - V da célula, a qual é mo<u>s</u> trada na Fig. 9.2. Dos gráficos I - V vs. ESC dos eletrodos desta célula, obtidos potenciostaticamente sob as mesmas condições de iluminação, traçamos também a característica I - V da célula, que coincidiu com aquela ilustrada na Fig. 9.2.

Medimos também as características de tensão, cor rente e potência em função da resistência externa de carga, para uma célula fotovoltaica molhada com eletrodo de TiO, natural policristalino (amostra RN 0104). Esta amostra recebeu o mestratamento de superfície da amostra de TiO<sub>2</sub> sintético, acima mo mencionado. O eletrólito usado também foi NaOH 1M em equilibrio com o ar. A iluminação do eletrodo semicondutor foi feita com luz policromática de intensidade I ~  $80 \text{mW/cm}^2$ . As características dessa célula também foram medidas sob irradiação com luz solar de um dia claro do mês de março de 1980 (14 horas). A intensidade luminosa medida foi  $I_{SOLAR} = 77 \text{mW/cm}^2$ . Na TABELA 9.1 são apresentados os parâmetros característicos dessas células sob as várias condições de iluminação.

#### TABELA 9.1

Parâmetros característicos de células fotovoltaicas molhadas com eletrodos de TiO. V é a tensão de circui to aberto; I é a corrente<sup>2</sup>de curto circuito; n é a eficiencia <sup>CC</sup> de conversão na potência máxima e FF e o fator de forma.

Amostra	Feixe lum <u>i</u> noso	Intens.luminosa (mW/cm <sup>2</sup> )	V <sub>ca</sub> (V)	Icc (mA/cm <sup>2</sup> )	<sup>n</sup> c ( <u>%)</u>	FF
II C 04 (MS) .	$\lambda = 3650 \text{ A}^{O}$ (lamp.Hg)	10	0,85	0,70	2,2	0,34
RN 0104	Policromático (lamp.Hg)	80	0,70	0,75	0,15	0,23
(PN)	Policromatico (SOL)	77	0,43	0,25	0,004	0,22

Fig. 9.2- Característica I-V da célula fotovoltáica molhada n-TiO<sub>2</sub>/NaOH lM/Pt, obtida das cu<u>r</u> vas IxR e VxR da Fig. 9.1. Área útil do eletrodo semicondutor : 0,17cm<sup>2</sup>.





совяеите (да)

#### Resultados para o BaTiO 9.3-

Uma célula fotoeletroquímica com eletrodo de BaTiO3 também foi examinada em ambos os modos de operação: no modo foto eletrolítico, em que o eletrólito (NaOH 1M) foi desoxigenado no compartimento da platina, e no modo fotogalvânico, em que o eletró lito (NaOH 1M) foi deixado em equilíbrio com o ar. Na Fig.9.3 são mostradas as características I - V vs. ESC do semicondutor e da platina para a célula funcionando no modo fotoeletrolítico.As cur vas foram tiradas potenciostaticamente, com o eletrodo semicondu tor iluminado por luz monocromática ( $\lambda$ = 3650 Å) de intensidade ~ 10 mW/cm<sup>2</sup>. Curvas do mesmo estilo, para a célula funcionando no modo fotogalvânico, são mostradas na Fig.9.4. A partir das cur da Fig. 9.3, foi obtida a característica  $I-V_{\rm FF}$  e  $I-V_{\rm AP}$ vas da célula fotoeletrolítica, mostrada na Fig.9.5. A característica I-V da célula fotovoltaica molhada, mostrada na Fig. 9.6, foi obtida à partir das curvas da Fig. 9.4.

Os parâmetros característicos da CFE de BaTiO3, de terminados a partir das Figs. 9.5 e 9.6, são os seguintes:

Modo Fotoeletrolítico	MO	do 1	Fotogalvânico
$V_{AP(P_{max})} = 0,23 V$	v <sub>ca</sub>	=	1,15 V
$I_{cc} = 0, 11 \text{ mP/cm}^2$	Icc	<del>.</del>	0,22 mA/cm <sup>2</sup>
$v_{ca} = 0,27 v$	'nc	21	18
η <sub>c</sub> = 2,5%	F.F.	=	0,41
F.F. = 0,45			

Medimos também, para esta mesma célula, as carac . 9.3- Características I-V dos eletrodos de uma cé lula fotoeletrolítica n-BaTi0<sub>3</sub>/NaOH 1M/Pt (amostra BaTi0<sub>3</sub> 01). O anodo foi iluminado com luz monocromática ( $\lambda$ = 3650Å) de intensi dade 10 mW/cm<sup>2</sup>. O eletrólito do compartimen to da Pt foi desoxigenado. A luz era inter rompida manualmente, de modo a se obter, si multaneamente, as características I-V do anodo iluminado e no escuro. As flechas in dicam os potenciais padrões dos pares oxiredutores H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> e 0<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>. Área útil do ele trodo semicondutor: 0,20cm<sup>2</sup>.

201.



(АД) ЭТИЭЯЯОО

Fig. 9.4- Características I-V dos eletrodos de uma cé lula fotovoltaica molhada n-BaTi0<sub>3</sub>/NaOH 1M/ pt (amostra BaTi0<sub>3</sub> 01). O anodo foi ilumina do com luz monocromática ( $\lambda$ = 3650Å) de in tensidade 10 mW/cm<sup>2</sup>. O eletrólito foi manti do em equilíbrio com o ar. A Pt é mantida praticamente, em 0,2 V vs. ESC. A flecha in dica o potencial padrão do par oxi-redutor 0<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>. Area útil do eletrodo semicondutor: 0,20cm<sup>2</sup>.



CORRENTE (HA)



Fig. 9.5- Característica  $I-V_{EF} \in I-V_{AP}$  da célula foto<u>e</u> letrolítica n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH lM/Pt, obtida da Fig.9.3. Os valores positivo e negativo de  $V_{AP}$  indicam que tanto energia química como energia elétrica (área hachurada) podem ser extraídas desta célula.


Fig. 9.6- Característica I-V da célula fotovoltaica mo lhada n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH lM/Pt, obtida da Fig.9.4.

terísticas de tensão, corrente e potência em função da resistên cia de carga, R, em condições fotogalvânicas (eletrólito em equ<u>i</u> líbrio com o ar) sob irradiação de luz solar de intensidade I<sub>solar</sub> = 77 mW/cm<sup>2</sup>. Os parâmetros característicos,determinados à partir de uma curva característica I - V, obtida dos dados de I x R e V x R, foram :

$$V_{ca} = 1.0 V$$
  $n_c = 0.16\%$   
 $I_{cc} = 0.24 m A/cm^2$   $FF = 0.45$ 

## 9.4- Piscussão

Para uma célula fotoeletroquimica funcionando no modo fotogalvânico (célula fotovoltaica molhada) com um el<u>e</u> trodo NaOH 1M (pH=13,5), em equilíbrio com o ar, o par oxi-redutor reversível é o OH  $/H_2$ O. No anodo iluminado de n - TiO<sub>2</sub> ou n - DaTiO<sub>3</sub> ocorre uma reação de foto-oxidação en que há evolução de oxigênio. Esta reação já fora estudada para esses óxidos sem<u>i</u> condutores (1,2). Ela pode ser representada por

$$4 \text{ OH}^+ + 4p^+ \longrightarrow 0_2 + 2\Gamma_2 0$$
 (solução básica) (3.1)

Os luração  $(n^+)$  são produzidos pela iluminação com fótons de <u>e</u> nergia  $hv \ge E_G$  e a eficiência do processo depende do <u>potencial</u> do eletrodo semicondutor, como foi salientado no Cap.4. A reação no catodo metálico (Pt) é a redução do oxigênio, representada **por** 

 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  (solução básica) (9.2)

Esta é justamente o inverso da reação que ocorre no anodo, com excessão do fato de que agora são os elétrons que participam, ao invés dos buracos. Neste modo de funcionamento, nenhuma espécie química é consumida durante a operação da célula. Por esta razão, tais células são chamadas de regenerativas. As reações (9.1) e (9.2) causam variações locais na composição química do eletróli to próximo à interface, as quais não podem ser evitadas complet<u>a</u> mente. Essas variações de concentração caminham em direções opo<u>s</u> tas nos dois eletrodos, e o equilíbrio da composição do eletrólito é alcançado por difusão e convecção. Para minimizar tais diferenças de comcentração, uma das duas providências abaixo devem ser tomadas:

a) tornar a distância entre os eletrodos,tão curta guanto possível;
b) agitar o detrólito para que ocorra uma eficiente taxa de trans porte por convecção.

A disposição física dos eletrodos de nossas célu las era bastante desfavorável para se obter um perfeito equilí brio da composição do eletrólito. Acreditamos, então,que esta de ve ser uma das razões porque nossas células, funcionando em modo fo togalvânico, apresentaram uma queda de eficiência de conversão da ordem de 50%, quando comparadas com o seu funcionamento no modo fotoeletrolítico. O material usado como catodo (Pt) também tem grande influência na baixa eficiência dessas células regenerati vas, cujo par oxi-redutor é OH /H2O, como foi mostrado previamen te (3). Portanto, para se melhorar a eficiência dessas células. seria interessante um melhor desenho da célula assim como o uso de um eletrodo metálico, que se aproximasse o mais possível de um eletrodo de oxigênio.

As características I - V vs, ESC do anodo de BaTiO<sub>3</sub> e do catodo de Pt se interceptam num potencial em torno de -1,0 V. Neste ponto de interseção que indica a condição de cur to-circuito entre os eletrodos da célula, a corrente é anódica e

208.

tem o valor de I = 0,11 mA/cm<sup>2</sup>. Isto indica que o BaTiO<sub>3</sub> tem a capacidade de fotoeletrolisar a água sem o auxílio de qualquer polarização externa. De fato, observamos evolução de O2 no ano do de BaTiO<sub>3</sub> e pequeníssimas bolhas de H<sub>2</sub> na superfície da Pt, quando a célula, com os eletrodos curto-circuitados, foi iluminada com luz monocromática ( $\lambda$ = 3650 A<sup>O</sup>) de intensidade ~ 10 mW/cm<sup>2</sup>, ou diretamente com a luz solar, de intensidade  $\sim$  77 mW/cm<sup>2</sup>. Entretanto, a máxima potência fornecida pela célula, na primeira con dição de iluminação, so foi alcançada com uma tensão aplicada de 0,23V, como pode ser visto na Fig. 9.5. Nesta mesma figura nota-se que a tensão de polarização V<sub>AP</sub>, abrange um intervalo entre +1,2 V e - 0,3 V. Isto indica, de acordo com a Eq. (4.61), que é possível extrair desta célula, tanto potencia química quanto po tência elétrica. Esta última é representada pela área hachurada da figura. Isto indica que o BaTiO3 tem a capacidade de fotoeletrizar a água sem o auxílio de qualquer polarização externa.

O potencial de banda plana, do  $BaTiO_3$ , estimado das curvas I - V (Figs. 9.3 e 9.4) foi tomado como sendo igual ao potencial do fotocorrente nula. Encontramos que  $V_{BP}$ -1,3 V vs. ESC em NaOH 1M (pH=13,5). Este valor de  $V_{BP}$  é superior ao encontrado anteriormente para o  $BaTiO_3$  monocristalino (4) e poli cristalino (5), calculado de gráficos  $1/C^2 \times V$  em solução de NaOH 2M( $V_{BP}$ =-0,8 V Vs. ESC) e NaOH 1M ( $V_{BP}$ = -0,72 V Vs.ESC), res pectivamente. Essa discrepância poderá indicar a existência de centros de recombinação ou estados de superfície (6) em nossas amostras. Este é um assunto que necessita de posterior explora ção.

## CONCLUSÕES

Apresentamos agora, as conslusões mais importantes que podem ser tiradas dos resultados apresentados neste trabalho.

O rutilo  $(\text{TiO}_2)$  natural pode ser usado como anodo para fotoeletrólise da água, desde que lhe seja aplicado um pote<u>n</u> cial externo, ligeiramente maior do que o exigido pelo TiO<sub>2</sub> sint<u>é</u> tico. Quando o rutilo natural possui vaixo teor de impurezas de Fe, pode apresentar um desempenho fotoeletroquímico semelhante ao do TiO<sub>2</sub> sintético.

A presença de impurezas de Fe no TiO<sub>2</sub>, seja nat<u>u</u> ral ou sintético, modifica o seu comportamento fotoeletroquímico, causando:

- a) efeito de avalanche na corrente anódica, para potenciais aci ma de 0,5 V vs. ESC;
- b) decréscimo na eficiência quântica de fotocorrente e, conse quentemente, na eficiência de conversão.

Como orutilo é um minério abundante no Brasil, no<u>s</u> sos resultados sugerem posteriores pesquisas nesta área, no se<u>n</u> tido de caracterizar, fotoeletroliticamente, os rutilos existe<u>n</u> tes em diversas regiões brasileiras. Isto permitiria uma melhor avaliação da potencialidade do uso deste minério como eletrodo s<u>e</u> micondutor em fotocélulas eletroquímicas para conversão de energia.

Foi observada uma anomalia nas características I-V de monocristais de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub>, atribuída à redução do O<sub>2</sub> na superfície do semicondutor. Esta reação de redução parece ser catalizada por estados de superfície, localizados na banda proibida do semicondutor, em ~ 1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução. Este f<u>e</u> nômeno só foi observado em cristais apenas polidos mecanicamente e ime<u>r</u> sos anteriormente em solução concentrada de KOH. Sugerimos, então, que os estados de superfície são devidos a espécies químicas ad sorvidas na superfície do semicondutor, cuja adsorção depende da rugosidade da superfície e do eletrólito. Para determinação da identidade química dessas espécies, são necessárias posteriores pesquisas.

A fotocorrente catódica induzida no  $\text{TiO}_2$  e no  $\text{SrTiO}_3$  por luz de energia hv <  $\text{E}_{\text{G}}$ , é causada por um aumento na taxa de redução do  $\text{O}_2$ , como consequência da renovação da camada sa turada de  $\text{O}_2$ , junto à interface. Sugerimos, que essa renovação se ja causada por correntes de convecções, originárias do aquecimento da superfície iluminada.

A fotocorrente anódica induzida no  $\text{TiO}_2$  e no  $\text{SrTiO}_3$  por luz de energia hv <  $\text{E}_{\text{G}}$ , provém de excitações eletrôn<u>i</u> cas através da camada de deplexão. Este processo de excitação po de ser distinguido da excitação de estados de superfície, pela de pendência linear do quadrado da fotocorrente com o potencial do eletrodo. Esta dependência, inclusive, pode ser usada como uma técnica para distinguir efeitos de "bulk" de efeitos de superfície.

A dependência da fotocorrente com a intensidade e o comprimento de onda da luz, pode ser explicada por um modelo simplificado, que apresentamos, envolvendo transições da banda de valência para a banda de condução, através de estados localizados na banda proibida. Do exame comparativo das respostas do  $\text{TiO}_2$  dopado com Cr e do  $\text{TiO}_2$  não dopado, propomos que os estados relevantes, localizados na banda proibida do  $\text{TiO}_2$  com Cr, surgem de defeitos de compensação de carga, gerados pelo processo de dopagem com a impureza Cr.

Estes resultados sugerem posteriores experiências com impurezas que produzam estados conhecidos na banda proibida

212.

do TiO<sub>2</sub>. Essas experiências são necessárias, para testar a val<u>i</u> dade do modelo proposto e explorar alguns aspectos detalhados, tais como o tipo de transição e a validade das suposições do modelo.

Células fotoeletroquímicas de TiO<sub>2</sub> (natural e sinté tico) e de BaTiO<sub>3</sub> em solução aquosa, quando funcionando no modo fotogalvânico, apresentam eficiências de conversão da ordem de 50% do valor apresentado, quando funcionando no modo fo toeletrolítico. Sugerimos, que para melhorar a eficiência dessas células (modo fotogalvânico), é necessário uma disposição f<u>í</u> sica mais adequada dos eletrodos e o uso de um contra-eletrodo metálico, que se aproxime de um eletrodo de oxigênio.

Eletrodos de BaTiO<sub>3</sub> podem fotoeletrizar a água sem o auxílio de qualquer polarização externa, quando expostos à luz solar. A máxima eficiência de conversão só é alcançada, entretanto, com uma polarização externa de 0,23V.

Ao contrário das células fotovoltaicas convencionais, a eficiência das fotocélulas eletroquímicas depende, forte mente do processo de transferência de cargas através da interface semicondutor/eletrólito. Em particular, os estados de superfície parecem desempenhar um importante papel neste processo de transferência. Por esta razão é que a pesquisa no campo fotoeletroquímico para conversão de energia, tende, atualmente, a concentrar seus esforços na investigação dos detalhes do processo de transferência de cargas através da interface semicondutor/ele trólito. Do progresso que for alcançado neste sentido, é que as fotocélulas eletroquímicas, construidas com material de banda proibida adequada ao espectro solar, poderão chegar a competir, comercialmente, com as células fotovoltaicas convencionais.

### APÊNDICE

# DEDUÇÃO DA CAPACITÂNCIA DE CARGA ESPACIAL

A densidade de carga elétrica  $\rho(x)$  da região de car ga espacial, pode ser correlacionada com o potencial eletrostáti co  $\phi(x)$ , usando-se a equação de Poisson para uma dimensão

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon}, \qquad (1)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material,  $\varepsilon_0$  é a constante di elétrica do vácuo ( $\varepsilon_0$ = 8,854 x 10<sup>-</sup>12 F/m).

A densidade de cargas  $\rho(x)$  é dada por

$$\rho(x) = q \left( p(x) - n(x) + N_{D}^{+}(x) - N_{A}^{-}(x) \right)$$
(2)

onde p(x) e n(x) são as concentrações de buraços e elétrons livres, respectivamente, e  $N_D^+$  e  $N_A^+$  são as concentrações de doadores e aceitadores ionizados, respectivamente, medidos num ponto x a partir da superfície.

Para semicondutores tipo - n de larga banda proibi da, podemos supor que  $N_A^+(x)=0$  e a concentração de buracos p(x)também é desprezível ( $p(x) \approx 0$ ). Supondo que n(x) obedece a uma dis tribuição de Boltzman, temos que na presença de um campo elétrico, o(x) é dado por

$$\rho(\mathbf{x}) = \alpha \left[ N_{\mathrm{D}}^{+}(\mathbf{x}) - n_{\mathrm{O}} \mathrm{e}^{\left( \phi(\mathbf{x}) - \phi_{\mathrm{I}} \right) \frac{\alpha}{\mathbf{k} \mathrm{T}}} \right] , \qquad (3)$$

Conforme referências 12 e 23 do Cap. 4

onde  $\phi_{4}$  representa o campo no interior ("bulk") do semicondutor .

razendo

$$y = \left[\phi(x) - \phi_{i}\right] / kT , \qquad (4)$$

e substituindo (4) em (3) e esta em (1), temos a equação de Poisson-Boltzman para o sistema

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{q^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \left[ n_0 e^y - N_D^+(x) \right], \qquad (5)$$

onde n<sub>o</sub> é a concentração de elétrons no interior do semicondutor. Para as seguintes condições de contorno no int<u>e</u> rior do cristal

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = 0 \tag{6}$$

 $n_{O} = N_{D}^{+}(x) = N_{D}$  (todos os doadores completamente ionizados),

obtemos a sequinte solução para a Eq. (5), que dã o campo elétrico em qualquer ponto x.

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{y}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = \left(\frac{2q^2 \, \mathrm{E}_{\mathrm{D}}}{\varepsilon \varepsilon_{\mathrm{O}} \, \mathrm{E}_{\mathrm{T}}}\right)^{1/2} \left[\mathrm{e}^{\mathrm{Y}} - 1 + \mathrm{y}\right]^{1/2} \tag{7}$$

A capacitância de carga espacial, C<sub>CF</sub>, é dada por

$$C_{CE} = - \frac{\partial \Omega_{CE}}{\partial \Delta \phi_{S}} , \qquad (8)$$

onde  $\cap_{CE}$  é a carga da região de carga espacial e  $\phi_s = \phi(x) - \phi_i$ .

A carga espacial, Ocr, é encontrada, usando a lei de Gauss. Esta

estabelece, que a carga total numa região fechada é proporcional à componente normal do campo elétrico, no contorno da superfície. Assim, temos que

$$\Omega_{CE} = \varepsilon \varepsilon_{0} \quad \frac{kE}{dx} \quad \left(\frac{dy}{dx}\right) x=0$$

Substituindo (7) em (9) e depois diferenciando, con

forme a Eq. (8) temos  $C_{CE} = \left(\frac{q^2 N_{\rm p} \varepsilon \varepsilon_{\rm o}}{2 \ \rm kT}\right)^{1/2} \frac{e^{\rm Y} - 1}{(e^{\rm Y} - {\rm y} - 1)^{1/2}},$ (10)

gue dá a capacitância de carga espacial por unidade área.

## (Capítulo 1)

216

- 1 FUJISHIMA, A. and HONDA, K. a) <u>Bull.Chem. Soc.Japan</u> <u>44</u>, 1148 (1971);; b) <u>J. Chem.Soc.Japan</u> <u>74</u>, 355 (1971); c) <u>Nature</u> <u>238</u>, 37 (1972);
- 2 MORISAKI, H., HARIYA, M., and YAZAWA, K. <u>Appl.Phys.Lett</u>. <u>30</u>, 7 (1977);
- 3 MAVROIDES, J.G. and KOLESAR, D.F. <u>J. Vac.Sci</u>.Technol. <u>15</u>,538 (1978);
- 4 JULIÃO ,J.F., DECKER, F., and ABRAMOVICH, M.-Anais da 31<sup>a</sup> Reu nião Anual da SBPC, Fortaleza-Ce, 11-18 julho 1979,pg. 299, resumo nº 382 D-1;
- 5 JULIÃO, J.F., DECKER, F., and ABRAMOVICH, M. submetido ao J. Electrochem. Soc.
- JULIÃO, J.F., DECKER, F., BRENZIKOFER, R., and ABRAMOVICH, M.
   J. Electrochem. Soc. (aceito para publicação)
- 7 JULIÃO, J.F., MENEZES,E.A., e ABRAMOVICH,M. <u>Anais da 29<sup>d</sup></u> <u>Reunião Anual da SBPC</u>, São Paulo, 6-13 julho 1977;pg. 361; <u>Atomindex</u>, Vol. 10(2), pg. 3094, maio 1979;resumo D.I. 409;
  8 - JULIÃO,J.F., DECKER,F., and ABRAMOVICH,M. - <u>Anais da 31<sup>d</sup></u> <u>Reu</u> <u>nião Anual da SBPC</u>, 11-18 julho 1979, pg. 299,resumo nº 380 D.1;
- 9 BUTLER, M.A., ABRAMOVICH, M., DECKER, F., and JULIÃO, J.F.- a) <u>Electrochem.Soc. Fall.Meeting</u>, Los Angeles, California, o<u>c</u> tober 14-19, 1979, pg. 1613, abstract n.643; b) submetido ao J. Electrochem.Soc.

#### (Capítulo 2)

- 1.- Veja Referência 1 Cap.1
- 2 WATANABE, T., FUJISHIMA, A., and HONDA, K. Chem Lett. (japan), 897 (1974);
- 3 MOLLERS, F., TOLLE, H., and MEMMING, R. <u>J.Electrochem</u>. Soc. 121, 1160 (1974);
- 4 MAVROIDES, J.C., TCHERNEV, D.I., KAFALAS, J.A., and KOLESAR, D.F. - <u>Mat. Res. Bull.</u> 10, 1023 (1975);
- 5 DUTOIT, E.C., VAN MEIRHAEGHE, R.L., CARDON, F. and GOMES, W. -Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1026 (1975);
- 6 FUJISHIMA, A., KOHAYAKAWA, K., and HONDA, K. <u>J. Electrochem</u>. <u>Soc</u>. <u>122</u>, 1487 (1975);

Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1041 (1975);

- 7 KEENEY, J., WEINTEIN, D., and HAAS, G. Nature 253,719(1975);
- 8 FRANK, S.N., and BARD, A.J. J. Am. Chem. Soc. 97, 7427(1975);
- 9 WRIGHTON, M.S., GINLEY, D.S., WOLCZANSKI, P.T., ELLIS, A.B. , MORSE, D.L., and LINZ, A. - <u>Proc. Nat. Acad. Sci.</u> 72, 1518 (1975);
- 10 NOZIK, A.J. Nature 257 , 383 (1975);
- 11 HARDEE, K.L. and BARD, A.J. <u>J. Electrochem. Soc</u>. <u>122</u>, 739 (1975);
- 12 AREY, J. and OLIVER, B. Nature 259, 554 (1976);
- 13 HARRIS, L.A. and WILSON, R.H. <u>J. Electrochem. Soc</u>. <u>123</u>, 1010 (1976);
- 14 GISSLER, W., LENSI, P., and PIZZINI, S. J. Appl. Electrochem .
  6 , 9 (1976);
- 15 CLECHET, P., MARTIN, J., OLIVER, R. and VALLOUY, C. C.R.Acad. Sci. C 282, 887 (1976);

- 17 MAVROIDES, J.C., KAFALAS, J.A., and KOLESAR, D.F. <u>Appl</u>. Phys. Lett. 28, 241 (1976);
- 18 WATANABE, T. FUJISHIMA, A. and HONDA, K. Bull.Chem. Soc. Japan 49, 355 (1976);
- 19 QUINN, R.D., NASBY, R.K. and BAUGMAN, R. Mat. Res. Bull. 11, 1011 (1976);
- 20 TCHERNEV, D.I. Proc. Int. Conf. on Photochemical Conver sion and Storage of Solar Energy, London, Ontario, 1976;
- 21 ELLIS, A.B., KAISER, S.W., and WRIGHTON, M.S. J. Phys.

<u>Chem.</u> 80, 1325 (1976);

- 22 ARCHER, M.D. J. Appl. Electrochem. 5, 17 (1975);
- 23 BUTLER, M.A., NASBY, R.K. and QUINN, R.D. Solid State Commun. 19, 1011 (1976);
- 24 KIM, H. and LATINEN, H. <u>J. Electrochem. Soc</u>. <u>122</u>, 53 (1975);
- 25 HARDEE, K.L. and BARD, A.J. <u>J. Electrochem. Soc. 123</u>,1024 (1976);
- 26 NASBY, R.K. and QUINN, R.D. <u>Mat.Res.Bull</u>. <u>11</u>, 985 (1976);
  27 KUNG, H.H., JARRETT, H.S., SLEIGHT, A.W., and FERRETTI, A.J. Appl. Phys. 48, 2463 (1977);
- 28 GINLEY, D.S. and BUTLER, M.A. <u>J. Electrochem. Soc</u>. <u>124</u>, 833 (1977);
- 29 BUTLER, M.A. and GINLEY, D.S. <u>Chem. Phys.Letters</u>, <u>47</u>, 319 (1977);
- 30 GOSH, A.K. and MARUSKA, H.P. J. Electrochem. Soc. <u>124</u>, 1516 (1977);

- 31 WANG, R. and HENAGER, C.H. Jr. <u>J. Electrochem.Soc.126</u>, 83 (1979);
- 32 Veja Referência 4 Cap. 1
- 33 Veja Referência 5 Cap. 1
- 34 ELLIS, A.B., KAISER, S.W., and WRIGHTON, M.S. J. Am. Chem. Soc. 98, 1635 (1976);
- 35 HELLER, A., SCHWARTZ, A.P., VADIMSKY,R.G., MENEZES,S., and MILLER, B. - J. Electrochem. Soc. 125, 1156 (1979);
- 36 ELLIS, A.B., KAISER, P.W., and WRIGHTON, M.S., J. Am.Chem. Soc. 99, 2839 (1977);
- 37 CHANG, K.C., HELLER, A., SCHWARTZ, B., MENEZES, S. and MILLER, B. - Science 196, 1097 (1977);
- 38 BUTLER, M.A., GINLEY, D.S.-Principles of photoelectrochemical Solar Energy Conversion, submetido a J.Vac.Sci. Tech.;
- 39 PARKINSON, B.A., HELLER, A., and MILLER, B. <u>Appl.Phys.Lett.</u> 33, 521 (1978);
- 40 BOLTS, J. M., and WRIGHTON, M.S. J. A. Chem. Soc.100, 5257 (1978);
- 41 WRIGHTON, M.S., BOLTS, J.M., BOCARSLY, A.B., PALAZZOTTO, E. G., and WALTON, E.G., J. Vac. Sci. Tech. 15, 1429 (1978);
- 42 WAGNER, S. and SHAY, J.-Appl. Phys. Lett. 31, 446 (1977(;
- 43 KOHL, P.A., FRANK, S.N. and BARD, A.J. <u>J. Electrochem.Soc</u> . 124, 225 (1977);
- 44 TOMKIEWICZ, M. and WOODALL, J.M., Science 196, 990 (1977);
- 45 GOBRECHT, J., GERISCHER, H. and TRIBUTSCH, H. Ber.Bunsenges, Phys. Chem. 82. 1331(1978);
- 46 TRIBUTSCH, H., GERISCHER, H., CLEMEN, C., and BUCHER, E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 655 (1979);
- 47 TRIBUTSCH, H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 361 (1977);

219.

48 - FAN, FU-REN, WHITE, H.S., WHEELER, B., and BARD, A.J. J.Electrochem Soc, 127, 518 (1980);

49 - NOZIK, A.J. - Am. Rev. Phys. Chem. 29, 189 (1978);

50 - BUTLER, M.A. and GINLEY, D.S. - J. Mat. Sci. 15, 1 (1980);

51 - WILSON, R.H. - CRC Critical Reviews ( em fase de impressão).

#### (Capftulo 3)

- 1 ZIMAN, J.M., Principles of the Theory of Solids, 2. ed. Cambridge University Press, 1972;
- 2 CRONEMEYER, D.C. Phys Rev. 87, 876 (1952);
- 3 ARNTZ, F. and YACOBI, Y. Phys. Rev. Lett. 17, 857 (1966);
- 4 FROVA, A., BODDY P.J., and CHEN Y.S. <u>Phys.Rev</u>. <u>157</u>, 700 (1967);
- 5 BUBE, R.H. <u>Photoconductivity of Solids</u>, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960;
- 6 KITTEL, C. Introducion a la física del estado sólido,2.ed., Editorial Reverté, S.A., 1975;
- 7 SZE, S.M. <u>Physics of Semiconductor Devices</u>, Willey Interna tional ed., New York, 1969;
- 8 PANKOVE, J.I. <u>Optical Processes in Semiconductors</u>, Nick Holonyak, Jr., ed., Prentice-Hall Inc., New York Jersey , 1971;
- 9 EAGLES, D.M. J. Phys. Chem. Solids. 25, 1243 (1964);
- 10 COHEN, M.I. and BLUNT, R.F. Phys.Rev. 168, 929 (1968);
- 11 CASELLA, R.C. and KELLER, S.P. Phys.Rev. 116,1469 (1959);
- 12 NOLAND, J.A. Phys.Rev. 94, 724 (1954);
- 13 CARDONA, M. Phys. Rev. 140, A651 (1965);
- 14 VOS, K. and KRUSEMEYER, H.J. Sol.State Comm. 15, 949 (1974);
- 15 SHANER, J.W. Department of Physics, University of Utah, preprint to be submitted,
- 16 PASCUAL, J., CAMASSEL J, and MATHIEU, H. Phys.Rev.Lett, 39, 1490 (1977);
- 17 HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 52.ed., E-204, Chemical Rubber Co.,Ohio, 1972;

- 18 INTERNATIONAL CRITICAL TABLES vol. VII, l. ed., Mc Graw-Hill Book Company Ind. New York, 1929;
- 19 SERAPHIN, B.O. and BENNETT, H.E. em <u>Semiconductors and Semi</u> <u>metals</u> vol. 3, cap. 12, R.K. Willardson and Albert C. Beer ed., Academic Press New York, 1967;
- 20 HOVEL, H.J. em <u>Semiconductors and Semimetals</u>,vol.11,cap. 9 , R.K. Willardson and Albert C.Beer ed., Academic Press, New York, 1975;
- 21 JOHNSON, E.J., em <u>Semiconductors and Semimetals</u>, vol.3, cap.6, R.K. Willardson and Albert C.Beer ed., Academic Press, New York, 1967;

22 - Veja Referência 5 - Cap. 1

23 - SANJURJO, Neusa, L. - Tese de Mestrado, UNICAMP (1979);

24 - MYAMLIN, V.A. and PLESKOV, Yu.V. - <u>Electrochemistry of Semi</u> <u>conductors</u> Plenum Press, 1967.

222.

## (Capítulo 4)

- 1 BECQUEREL, E., -C.R. Acad Sci. Paris ,9, 561 (1839);
- 2 BRATTAIN, W.H. and GARRETT, C.G.B. <u>Bell System Tech. J.</u>, 34, 129 (1955);
- 3 WILLIAMS, R.- J.Chem.Phys 32, 1505 (1960);
- 4 MEMMING, R. and SCHWANDT, G. <u>Electrochim Acta</u>, <u>13</u>, 1299 (1968);
- 5 LAITINEN, H.A., VINCENT, C.A. and BEDNARSKI, T.M. J. Electro Chem.Soc. 115,1024 (1968);
- 6 GOMES, W.P. Surface Sci. 19, 172 (1970);
- 7 LOHMANN, F. <u>Ber. Buns.Ges.</u> 70, 87 (1966);
- 8 HAUFFE, K. and RANGE J. Ber.Buns.Ges. 71,690 (1967);
- 9 ELLIOT, D., ZELLMER, D.L. and LAITINEN, H.A. J. Electrochem. Soc. 117, 1343 (1970);
- 10 BODDY, P.J. J. Electroch. Soc. 115, 199 (1968);
- 11 Veja Referência 24 Cap. 3
- 12 GERISCHER, H. em <u>Physical chemistry</u>: <u>An Advanced Preatise</u>, vol. IX A, p. 463, H. Eyring, D. Henderson and W.Jost, ed; Academic Press, New York, 1970;
- 13. GERISCHER, H. Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1, 139 (1960);
- 14 GERISCHER, H. and MINDT, W. Electrochim. Acta. 13,1329 (1968);
- 15 GERISCHER, H. J. Electrochem. Soc. 113, 1174 (1966);
- 16 WILLIAMS, R. J. Electroch. Soc. 114,1173 (1967);
- 17 Veja Referência 4 Cap. 2

- 18 Veja Referência 8 Cap. 3
- 19 Veja Referência 1 Cap. 1
- 20 BOCKRIS, J. O'M and REDDY, A.K.N. Modern Electrochemistry, vol.2, Plenum/Rosetta ed., Plenum Press, New York, 1977;

21 - GOMER, R. and TRYSON, G. - J. Chem. Phys. <u>66</u>, 4413 (1977);

- 22 REISS, H. J. Electrochem.Soc. 125, 937 (1978);
- 23 DEWALD, J.F. Bell.Syst.Tech. J. 39, 615 (1960);
- 24 NOZIK. A.J. em Proc.of the 2nd.World Hydrogen Energy Confe rence,p. 1217-1245,Zurich, Switzerland.(21-24 Bagust 1978);
- 25 GERISCHER, H. Electroan. Chem. and Interf. Eletroch. 58,263 (1975);
- 26 Veja Referência 7 Cap. 3
- 27 FRESE, K.W. Ph.D. Thesis, Univ. of Califórnia, Santa Barba ra, 1977;
- 28 ELLIS, A.B. Ph.D. Thesis, Cal. Inst.Techn, 1977;
- 29 MORRISON, S.R. em, "Progress in Surface Science" Sidney G. Davi son, ed., vol. I, Pergamon Press, N.York, 1972;
- 30 WILLIAMS, R. <u>Física dos Isolantes</u>, Departamento de Física Escola de Engenharia de São Paulo, USP, 1970;
- 31 LOHMAN, F.- Z.f. <u>Naturforschung</u>, <u>Teil A</u>, <u>22</u>, 843 (1967);
- 32 TOMKIEWCZ, M. J. Electroch. Soc. 126, 1505 (1979),
- 33 MOTT, N.F. Proc. Roy. Soc. (Londom) A171, 27 (1939);
- 34 SCHOTTKY, W. Z. Phys. 113, 317 (1939); 118, 539 (1942);
- 35 GERISCHER, H. em <u>Solar Energy Conversion</u>, Topics in Applied Physics, vol. 31 Springer, New York, 1979;
- 36 DUTOIT, E.C., CARDON, F. and GOMES W.P. Ber.Buns.Phys.Chem. 80 , 475 (1976);

37 - BOLTS, J.M. and WRIGHTON, M.S. - J. Phys.Chem. 80,2641 (1976);
38 - BUTLER, M.A. and GINLEY, D.S. - J. Electrochem.Soc. <u>125</u>, 228 (1978);

39 - GARTNER, W. W. - Phys. Rev. 116, 84 (1959);

40 - BUTLER, M. A. - J. Appl. Phys. <u>48</u>, 1914 (1977);

41 - WILSON, R.H. - J. Appl. Phys. 48,4292 (1977);

- 42 GILEADI, E., KIROWA-EISNER, E., PENCINER, J.- <u>Interfacial Elec</u> <u>trochemistry</u>, Addson Wesley, London, 1975
- 43 A distinção entre reação fotosintética e fotocatalítica foi <u>a</u> presentada por A.J. Bard no Am. Ceram. Soc. Fall.Meeting , Dallas, TX, September 19, 1978.

44 - Veja Referência 20 - Cap. 3

#### (Capítulo 5)

- 1 REMEIKA, J.P. J. Am. Chem. Soc. 76,940 (1954);
- 2 GRANT, F.A. Rev. Mod. Phys. 31, 646 (1959);
- 3 Veja Referência 13 Cap. 3
- 4 NETO, Y.F. <u>Perfil Analítico do Titânio</u>, Ministério das M<u>i</u> nas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Boletim nº 23, Rio de Janeiro, 1973;
- 5 Análises feitas pelo Centro de Tecnologia (CT) da UNICAMP;
- 6 MIYAKE, M., YONEYAMA, H. and TAMURA, H. <u>Electrochim.Acta.</u> 21, 1065 (1976);
- 7 MIYA, M., YONEYAMA, H. and TAMURA, H. <u>Bull.Chem.Soc.Japan.50</u>, 1492 (1977);
- 8 Veja Referência 2 Cap. 3
- 9 BRECKENRIDHE, R. and HOSLER, W.R. Phys. Rev. 91, 793 (1953);
- 10 BARBANEL, V.I., BOGOMOLOV, V.N., BODORIN, S.A., and BUDARINA, S.I. - Sov. Phys. - solid.state 11, 431 (1969);
- 11 CHU, C.H. Phys. Rev.B. 1, 4700 (1970)
- 12 IGUCHI, E. and YAJIMA, K. J. Phys. Soc. Japan 32, 1415 (1972);
- 13 VALDES, L.B. Proc.I.R.E. 42,420 (1954);
- 14 van der PAUW, L.J. <u>Philips Res.Repts.13</u>, 1 (1958);
- 15 DECKER F. Tese de Doutorado, UNICAMP, setembro de 1979;
- 16 Veja Referência 42. Cap. 4
- 17 BRENZIKOFER, R. Grupo de Energia da UNICAMP, publicação inter na, 1978;
- 19 OHSAKA T., SAWADA, Y. YOSHIDA <u>J. Electrochem.Soc</u>. <u>123</u>, 1339 (1976);
- 20 NOUFI, R.N., KOHL, P.A., FRANK, S.N., and BARD, A.J. -J. Electrochem.

## Soc. 125, 246 (1978);

21 - BUTLER, M.A. - Comunicação particular

- 1 Veja Referência 5 Cap. 1
- 2 TOMKIEWICA, M. and FAY H. Appl. Phys. 18, 1 (1979);
- 3 Veja Referência 31. Cap. 2
- 4 Veja Referência 9. Cap. 2
- 5 FUJISHIMA, A., KOHAYATAWA, H., and HONDA, K. J.Electrochem . Soc. 122, 1487 (1975);

(Capitulo 6)

- 6 Veja Referência 4. Cap. 2
- 7 HOULIHAN, J.F. and MADACSI, D.P. Mat. Res. Bull. 11, 1191(1976);
- 8 Veja Referência 11. Cap. 2
- 9 HARDEE, K.L. and BARD, A.J. <u>J. Electrochem. Soc.</u> 124, 215 (1977);
- 10 Veja Referência 37. Cap. 4
- 11 BUTLER, M.A. Comunicação particular
- 12 GOSH, A.K. and MARUSKA, H.P. Comunicação particular
- 13 Veja Referência 10. Cap. 4
- 14 ANDERSSON, P.O., KOLBERG, F.L., and JELENSKI, A. J.Phys C : Solid State Phys., 7, 1868 (1974);
- 15 JOHNSON, O.W., OHLSEN, W.D., and KINGSBURY, P.I. Phys. Rev. 175, 1102 (1968);
- 16 Veja Referência 4. Cap. 3
- 17 WILSON R.H., HARRIS, L.A., and GERSTNER, M.E. J.Electrochem. Soc. 126, 844 (1979;
- 18 Veja Referência 5. Cap. 2

19 - Veja Referência 36.Cap. 4

- 20 DUTOIT, E.C., CARDON, F., and GOMES, W.P. Ber.Bunsenges.Phys Chem. 80, 1285 (1976);
- 21 Veja Referência 2.Cap. 5
- 22 Veja Referência 3. Cap. 2

- 23 Veja Referência 32. Cap. 4
- 24 Veja Referência 24. Cap. 3
- 25 KENNEDY, J.H. and FRESE, K.W., Jr. <u>J. Electrochem.Soc</u>. <u>125</u>, 723 (1978);
- 26 ACKET, G.A. and VOLGER, J. Physica 30, 1667 (1964);
- 27 BLOEM; J. Philips Res. Rep. 28, 596 (1973);
- 28 MIZUSHIMA, K. and IIDA, S.J. Phys.Soc.Japan 32,1519 (1972);

## (Capitulo 7)

- 1 Veja Referência 2. Cap. 1.
- 2 Veja Referência 3. Cap. 1.
- 3 Veja Referência 6. Cap. 1.
- 4 Veja Referência 20. Cap.4.
- 5 Veja Referência 7. Cap. 3.
- 6 Veja Referência 37.Cap. 4.
- 7 MARUSKA, H.P. and GOSH, A.M. Solar Fnergy 20, 443 (1978);
- 8 Veja Referência 24.Cap. 4.
- 9 Veja Referência 2. Cap. 6
- 10 Veja Referência 8. Cap. 2
- 11 Veja Referência 12 e 13.Cap. 4.
- 12 Veja Referência 15.Cap. 5.
- 13 DECKER, F. JULIÃO, J.F., and ABRAMOVICH, M. <u>Appl.Phys.Lett</u>. 35, 397 (1979);
- 14 Veja Referência 20.Cap. 5.
- 15 PARKINSON, B., DECKER, F. JULIÃO, J.F., ABRAMOVICH, M., and CHAGAS, H.C., Electrochimica Acta, (1979);
- 16 Veja Referência 32.Cap. 4.
- 17 Veja Referência 23.Cap. 3.
- 18 HELLER, A., CHANG, K.C., and MILLER, B. J.Am.Chem.Soc. 100, 684 (1978);
- 19 Veja Referência 20.Cap. 3.

(Capitulo 8)

- 1 Veja Referência 9. Cap.1;
- 2 Veja Referência 3. Cap. 1;
- 3 LASER, D. and GOTTESFELD, S. J. Electrochem.Soc.126,475(1979);
- 4 Veja Referência 2. Cap. 1;
- 5 Veja Referência 13. Cap. 7;
- 6 Veja Referência 8. Cap. 3;
- 7 KOFFYBERG, F.P., DWIGHT, K. and WOLD, A. <u>Sol.State Comn</u>. <u>30</u>,433 (1979);
- 8 GOSH, A.K., WAKIM, F.G. and ADDISS, R.R. <u>Phys.Rev</u>. <u>184</u>, 979 (1969);
- 9 Veja Referência 30. Cap. 2.

(Capitulo 9)

- 1 Veja Referência 10.Cap. 4;
- 2 GERISCHER, H. Proc. 1<sup>st</sup> Conf. on Photochemical Conversion and Storege of Solar Energy, Academic Press, New York, 1976;
- 3 Veja Referência 15.Cap. 5;
- 4 Veja Peferência 26.Cap. 2;
- 5 Veja Referência 27.Cap. 4;
- 6 GINLFY, D.S. and BUTLER, M.A. Electrochem.Soc.Meeting, Boston,

MA, 5/6 - 11/79