

Caracterização Eletroquímica de Semicondutores

Daniela Feijó da Silva,¹ Marcos J. Leite Santos²

¹Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil
danifeijo_@hotmail.com

²Instituto de Química – UFRGS, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
mjls@ufrgs.br

Introdução

Nanocristais de semicondutores conhecidos como *Quantum dots* (QDs) têm sido amplamente empregados na montagem de dispositivos como LEDs e células solares. Estes materiais apresentam alta absorvidade e emissão luminosa; e seus espectros de absorção e emissão podem ser modulados controlando-se a distribuição de tamanho e formato dos QDs. Este trabalho tem como objetivo caracterizar o comportamento eletroquímico de *Quantum Dots* de semicondutores com pequeno bandgap para sua aplicação em células solares sensibilizadas por Quantum Dots. Essa caracterização busca determinar a posição energética dos níveis de HOMO e do LUMO dos semicondutores. A obtenção destes valores de energia é muito importante pois está diretamente associada com a montagem de células solares, de forma a permitir que os elétrons fotoexcitados nos *Quantum Dots* possam ser transferidos para outros *Quantum Dots* e para semicondutores de maior energia de gap, como o TiO₂, e migrar em direção ao eletrodo coletor, sob ação de um campo elétrico.

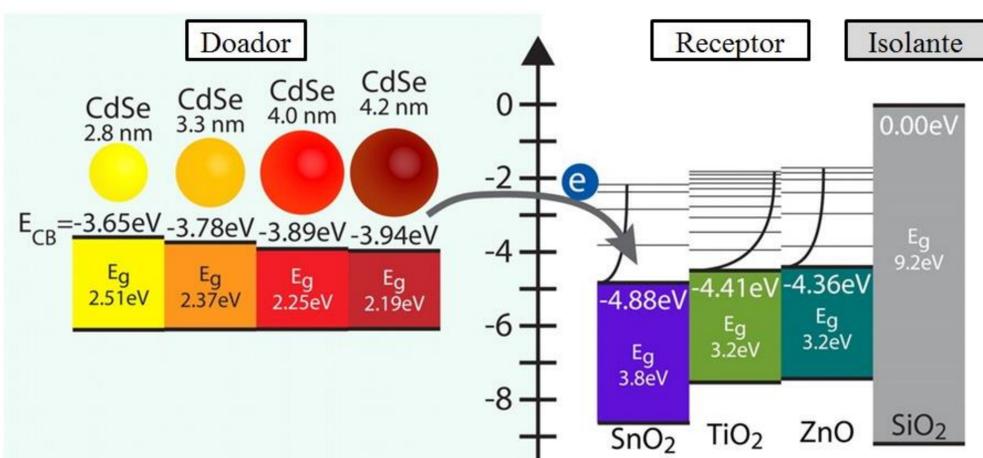


Fig.1. Diagrama mostrando a dependência das energias de gap e da posição do HOMO e do LUMO de QDs de CdSe com o tamanho da partícula. Transferência de elétrons fotoexcitados entre diferentes QDs, com níveis de energia permitidos e entre QDs e semicondutores receptores (SnO₂, TiO₂, ZnO)¹

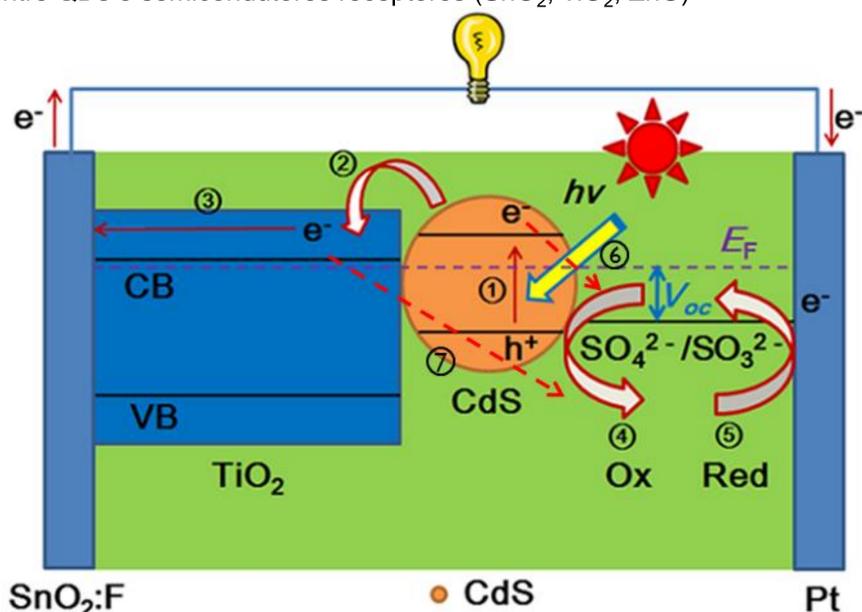


Fig.2. Configuração de uma Célula Solar Sensibilizada por Quantum Dots de CdS. Processos de geração, transferência e transporte nos portadores de carga ocorrendo na célula solar.²

Procedimento Experimental

A síntese dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe foram realizadas conforme o método descrito na literatura que utiliza o ácido oleico como estabilizante ou ligante. O método utilizado para determinação dos níveis de Energia foi através de voltametria cíclica. Foram obtidos voltamogramas de soluções de Quantum Dots dispersos em solução 0,1 M de TBAPF6 em acetonitrila anidro. Os voltamogramas foram obtidos entre -2,5V e + 2,5V com velocidades de varredura variando entre 10 mV/s e 100 mV/S.

Resultados e Discussões

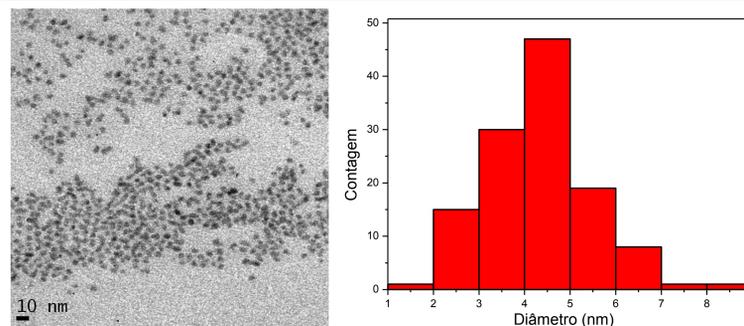


Fig.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão e contagem da diâmetro médio dos quantum dots de CdSe.

Como previsto pela equação de Randles-Sevick (abaixo) o pico de corrente depende da velocidade de varredura durante a voltametria, a concentração das espécies e ao coeficiente de difusão. A melhor velocidade de varredura encontrada experimentalmente foi 100mV/s e a concentração das espécies 1 M.

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Durante a voltametria cíclica, o processo de oxidação envolve a retirada de elétrons do HOMO, enquanto o processo de redução envolve a injeção de elétrons no LUMO, portanto através de voltametria cíclica podemos determinar as posições energéticas relativas de diferentes materiais (ver equação abaixo). Através destas posições energéticas podemos determinar o bandgap eletroquímico do material e compará-lo com o bandgap óptico (obtido através de espectros de absorção na região do Uv-vis).

$$E^{\text{HOMO/LUMO}} = [-e(E_{\text{onset}}(\text{vs. Ag/AgCl}) - E_{\text{onset}}(\text{Fc/Fc}^+ \text{ vs. Ag/AgCl}))] - 4.8 \text{ eV}$$

A Figura 4 mostra os voltamogramas dos três semicondutores estudados. CdSe e CdTe apresentam bandgaps de aproximadamente 1.6 e 1.7 eV respectivamente. o LUMO do CdTe está localizado acima do LUMO do CdSe, característica que favorece a transferência de carga. Já o HOMO do CdTe também está localizado acima do HOMO do TiO₂, característica que favorece a recombinação de portadores de carga.

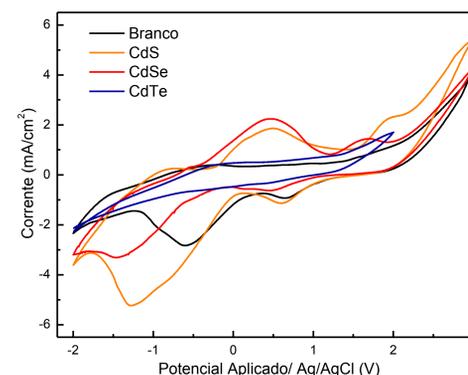


Fig.4. Voltamétricas cíclicas do Quantum Dots de CdS, CdSe e CdTe.

Conclusões

A determinação dos níveis energéticos requer picos de oxidação e redução bem definidos, portanto é necessário se trabalhar com voltamétricas controladas por difusão, como previstas pela lei de Fick. Nesta primeira etapa do trabalho foi possível se obter as condições ideais de concentração, geometria, velocidade de varredura, temperatura e intervalo de potencial. Os valores de energia de gap são similares aos obtidos por espectroscopia na região do UV-vis.

Bibliografia

- (1) Kevin Tvrdy, Pavel A. Frantsuzov, and Prashant V. Kamat; PNAS 2011 | 108: 29-34.
- (2) Zhou, J., Song, B., Zhao, G. Dong, W, Han, G, Appl. Phys. A, 107, 2012, 321 - 331.

Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq, CAPES, CME/UFRGS e CNANO/UFRGS.