

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOELETRODOS DE SI COM MICRO E NANOTEXTURAÇÃO:
OTIMIZAÇÃO DO CONTATO POSTERIOR E DO COCATALISADOR DE SUPERFÍCIE**

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOELETRODOS DE SI COM MICRO E
NANOTEXTURAÇÃO: OTIMIZAÇÃO DO CONTATO POSTERIOR E
DO COCATALISADOR DE SUPERFÍCIE**

RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

LICENCIADO EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2019



**DESENVOLVIMENTO DE FOTOELETRODOS DE SI COM MICRO E
NANOTEXTURAÇÃO: OTIMIZAÇÃO DO CONTATO POSTERIOR E DO
COCATALISADOR DE SUPERFÍCIE**

RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

LICENCIADO EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. Adriano Friedrich Feil

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto: EDITAL n° 04/2016 da FAPERGS.

**Porto Alegre
Agosto, 2019**

Ficha Catalográfica

D278d de Campos, Rodrigo Carvalho

Desenvolvimento de fotoeletrodos de Si com micro e nanotexturação :
otimização do contato posterior e do cocatalisador de superfície /
Rodrigo Carvalho de Campos . – 2019.

121 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Friedrich Feil.

1. Fotoeletroquímica. 2. silício. 3. cocatalisador. 4. nanotexturação. 5.
microtexturação. I. Feil, Adriano Friedrich. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



**DESENVOLVIMENTO DE FOTOELETRODOS DE SI COM
MICRO E NANOTEXTURAÇÃO: OTIMIZAÇÃO DO CONTATO
POSTERIOR E DO COCATALISADOR DE SUPERFÍCIE**

CANDIDATO: RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. ADRIANO FRIEDRICH FEIL - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. MÁRIO LÚCIO MOREIRA - INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA - UFPEL

DR. DARIO EBERHARDT - PESQUISADOR - PUCRS

DR. ADRIANO MOEHLECKE - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681- P. 32 - sala 505 - CEP: 90619-900

Fone: (51) 3353-4059

- Fax (51) 3320 - 3540

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

No momento em que nos comprometemos, a providência divina também se põe em movimento. Todo um fluir de acontecimentos surge ao nosso favor. Como resultado da atitude, seguem todas as formas imprevistas de coincidências, encontros e ajuda, que nenhum ser humano jamais poderia ter sonhado encontrar. Qualquer coisa que você possa fazer ou sonhar, você pode começar.

A coragem contém em si mesma, o poder, o gênio e a magia.

(Johann Goethe)

*Non nobis Domine, non nobis,
sed nomini tuo da gloriam.*

(Salmos 113:9)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha amada família e amigos, por sempre me apoiarem e incentivarem. Ao meu orientador Adriano Feil e aos professores Dario Eberhardt, Pedro Migowski e Mário Moreira pelas trocas de conhecimento, pela orientação e pelos bons momentos de parceria no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também aos grupos GANDES, NTSolar e GEPSI, aos laboratórios NANOPUC, LABCEMM e IDEIA, as universidades UFPEL, UFRGRS e UNISINOS pelo suporte técnico e material. Um agradecimento especial ao PEGETEMA, à PUCRS pela isenção de taxas e a disposição da infraestrutura necessária para realização deste trabalho e à FAPERGS (Projeto: EDITAL n° 04/2016) por fornecer um auxílio financeiro na forma de um bolsa por um período de 27 meses, além de custear a compra de equipamentos e insumos necessários a viabilização deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
LISTA DE SÍMBOLOS	21
RESUMO	22
ABSTRACT	23
1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS	27
2.1. Objetivos Específicos	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1. Processo fotoeletroquímico (PEC)	30
3.2. Caracterização fotoeletroquímica.....	31
3.3. O silício	32
3.4. Texturação de superfície	35
3.5. Contato posterior	38
3.6. Cocatalisadores de superfície.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Preparação e processo básico de confecção.....	42
4.2. Processo básico de caracterização.....	44
4.3. Microtexturação.....	50
4.4. Nanotexturação	51
4.5. Microtexturação combinada com nanotexturação (micro mais nano)	53
4.6. Contato posterior	54
4.7. Cocatalisador de superfície.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. Cocatalisador de superfície (Platina e Paládio).....	60
5.2. Contato posterior	64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Semireação de redução e oxidação da molécula de água ³⁰.30
- Figura 2. (a) Arranjo de semicondutor tipo n (agente oxidante) e contra eletrodo metálico (agente redutor); (b) arranjo de semicondutor tipo p (agente redutor) e contra eletrodo metálico (agente oxidante); (c) arranjo com semicondutor de tipo n (agente oxidante) e semicondutor tipo p (agente redutor) (traduzido, Abe, 2010) ¹⁸.31
- Figura 3. Curva $J \times V_{RHE}$ genérica de reação HER (redução da água para produção de hidrogênio) em tons de azul (rebatida do terceiro e quarto para o primeiro e segundo quadrantes) e da reação OER (oxidação da água para produção do oxigênio) em tons de vermelho (traduzido e adaptado de Yang, 2014) ³⁵.32
- Figura 4. Espectro de irradiação solar AM1,5G. As curvas de absorção de Si (azul), GaAs (Laranja) e Ge (Vermelho) também são exibidas. Os valores entre parênteses representam a razão entre a área integrada de cada curva e o espectro solar ⁴⁰.33
- Figura 5. Configuração das bandas de energia do silício tipo p e tipo n em comparação com os potenciais de oxidação e redução da água (a) silício intrínseco; (b) Si tipo p alinhado com o potencial de redução da água; (c) Si tipo n alinhado com o potencial de oxidação da água ²⁹.34
- Figura 7. Sucessivas reflexões em superfícies micro e micro mais nanotexturadas ⁴² e imagem de MEV de silício que soma as técnicas de micro e nanotexturação de superfície ⁴².36
- Figura 8. Curva $J \times V$ de (a) silício planar e (b) silício com nanofios para irradiâncias de (0, 11, 23, 48, e 100) mW/cm^2 (c) microscopia eletrônica dos nanofios de silício com visão de topo e (d) de corte transversal ⁵⁴.37
- Figura 9. Processo de *etching* seletivo na produção de nanofios de silício com catalizador de prata e solução de ácido fluorídrico e peróxido de hidrogênio ⁵⁶.37
- Figura 11. Densidade de corrente (em escala logarítmica) versus potencial externo necessário para início do processo *HER* para fotoeletrodos com diferentes cocatalisadores de superfície. A região PEC, é a região relevante para que os fotoeletrodos iniciem a quebra da molécula da água sob iluminação solar e a região eletrolítica é onde a eletrólise no escuro começa a se tornar relevante ⁶⁸.39

- Figura 12. Curva JxV a 100 mA/cm² para Si com nanofios (a) no escuro, sem cocatalisador de superfície (curva cinza), com Ni-Mo 20 segundos (azul), com Ni 1 segundo (verde) e com Pt eletrolítica (preto); e silício planar (b): no escuro, sem cocatalisador de superfície (curva cinza), com Ni-Mo 20 segundos (azul), com Ni 0,5 segundos (verde) com Pt e-beam (chumbo) e com Pt eletrolítica (preto) ⁶⁹ 40
- Figura 13. Curva JxV para processo fotoeletroquímico para produção de H₂. Comparação entre silício plano e nanotexturado com catalisador de platina ⁶³ 41
- Figura 14. Processo básico da confecção do fotoeletrodos desenvolvidos neste trabalho. 42
- Figura 15. Suporte de teflon desenvolvido para etapas químicas do processo de confecção dos fotoeletrodos..... 43
- Figura 16. Fotoeletrodo de silício encapsulado..... 44
- Figura 17. Taxa de deposição de filmes finos depositados via *magnetron sputtering* (MS) para alvos de prata e alumínio (contato posterior) e platina e paládio (cocatalisador de superfície). 45
- Figura 18. Desenho do reator fotoeletroquímico de vidro desenvolvido para este trabalho com vista de (a) topo, (b) frontal, (c) lateral e (d) com ênfase nos eletrodos: 1) Fotoeletrodo, 2) Contra eletrodo de platina e 3) Eletrodo de referência de Ag/AgCl. Ilustrando também 4) Suporte do reator, 5) Ponto de medição onde a célula de referência mede a potência de um Sol (100 mW/cm²), 6) janela de borossilicato e 7) Entrada e saída de gás de purga. 46
- Figura 19. Curva de transmitância de 260 nm a 500 nm de vidro de borossilicato (curva pontilhada) e vidro comum (linha contínua)..... 47
- Figura 20. Simulador solar para medição fotoeletroquímica e seus componentes ... 48
- Figura 22. Esquema do processo de recozimento de contato metálico posterior. 57
- Figura 25. Curva JxV_{RHE} de processo *PEC* que compara fotoeletrodos com diferentes tempos de deposição de cocatalisador de paládio (A - 5 s; B - 10 s; C - 15 s; D - 30 s; E - 60 s; F - 90 s) todos eles são flat e têm contato posterior de alumínio 300 nm mais 300 nm de prata. 62
- Figura 26. Curva JxV_{RHE} de processo *PEC* que compara fotoeletrodos *as-cut* com diferentes cocatalisadores de platina com tempo de deposição de 30 s (contato posterior de 300 nm de Al mais 300 nm de Ag) e cocatalisador de

- paládio com tempo de deposição de 60 s (com contato posterior de Al 300 nm mais 300 nm de Ag). 63
- Figura 27. Curva JxV_{RHE} de processo *PEC* que mostra a influência de dois métodos de remoção de óxido nativo de SiO_2 (*deep* de HF 40% e plasma *etching*) pré-metalização em comparação com fotoeletrodos sem tratamento de retirada de óxidos pré-metalização (*As-cut*). Fotoeletrodos de silício tipo P, com contato posterior de 300 nm de alumínio e cocatalisador de platina de 0 s; 5 s; 15 s de deposição. 65
- Figura 28. Curva JxV_{RHE} de processo *PEC* que mostra a influência do tempo de espera pós *deep* de HF (A - 0 min; B - 10 min; C - 30 min) até a metalização por via MS. Fotoeletrodos de silício tipo P, com contato posterior de 300 nm de alumínio e cocatalisador de platina de 15 s deposição. 66
- Figura 29. Curva JxV_{RHE} de processo que compara fotoeletrodos *as-cut* com contato posterior de 300 nm de prata (A, B e C), 300 nm de alumínio (D, E e F) e a soma de 300 nm de alumínio mais 300 nm de prata (G) com diferentes tempos de cocatalisador de platina 0 s (A e D); 5 s(B e E); 15 s(C, F e G). 68
- Figura 30. Gráfico de eficiência percentual para processo *PEC* de fotoeletrodos de silício tipo P e cocatalisador de platina com tempo de deposição de 15 s com diferentes contatos posteriores e atmosferas de recozimento..... 69
- Figura 31. (a) Refletância e (b) refletância ponderada para espectro solar AM 1,5G para substratos de silício tipo p com diferentes tempos de microtexturação 0, 20, 40, 60, 80 e 100 min, assim como um substrato polido..... 71
- Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura visão de topo (magnificação de 4k vezes) e de corte transversal (corte) (magnificação de 10k vezes) de silício microtexturado com ataque anisotrópico de KOH e isopropanol a 75~85 °C com tempos de ataque de (A) 20 min, (B) 40 min, (C) 60 min, (D) 80 min e (E) 100 min. 72
- Figura 33. Gráfico de curva JxV_{RHE} de processo que compara fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina com tempo de deposição de 15 s e tempos de microtexturação de superfície de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 min. 73
- Figura 35. Refletância (a) e refletância ponderada (b) para espectro A.M. 1,5G de amostras de silício nanotexturado produzidos com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min. 75
- Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura com visão de topo e de corte transversal (ambos com magnificação de 10k vezes) de silício

- nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de (A) 5 min, (B) 15 min, (C) 30 min. 76
- Figura 38. (a) Refletância e (b) refletância ponderada para espectro solar AM 1,5G para substratos de silício tipo p com diferentes tempos de nanotexturação com proteção de fita *kapton* na parte posterior. 78
- Figura 39. Compilação de imagens de microscopia eletrônica de varredura com visão de topo e com visão de corte transversal (ambos com magnificação de 80k vezes) de silício nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de (A) 2,5 min, (B) 5 min e (C) 10 min. Além das medidas de comprimento dos nanofios. 79
- Figura 40. Gráfico que compara a curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositado via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química, sem texturação na face posterior (S/TP - curvas contínuas: B, C, D, E, G e I), com nanotexturação na face posterior (C/TP - curvas serrilhadas: F, H e J) e *as-cut* (curva pontilhada: A). Gráfico que compara a curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositados via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química, sem texturação na face posterior (S/TP - curvas contínuas: B, C, D, E, G e I), com nanotexturação na face posterior (C/TP - curvas serrilhadas: F, H e J) e *as-cut* (curva pontilhada: A). 80
- Figura 41. Imagem de microscopia eletrônica de varredura visão de topo e de corte transversal (ambos com magnificação de 80k vezes) de silício nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempo de 5 min, com método de deposição de sementes catalizadoras de pratas via *MS* com tempos de deposição de (A) 5 s, (B) 15 s, (C) 30 s e (D) 60 min. 81
- Figura 42. Curva JxV_{RHE} de processo *PEC* que compara fotoeletrodos com contato posterior de alumínio 300 nm mais 300 nm de prata, cocatalisador de platina de 15 s e sementes catalizadoras de prata para *etching* seletivo, todos depositados via *MS*. As sementes de prata foram depositadas com tempos de (A) 5 s, (B) 15 s, (C) 30 s e (D) 60 s e o tempo de *etching* seletivo para todos os eletrodos foi de 5 minutos. Verifica-se também um fotoeletrodo (E) nas mesmas condições, porém com sementes catalizadoras de prata depositadas via rota química. 82
- Figura 43. Análise de *EDS* com 20 kV e magnificação de 4,5k vezes da base dos nanofios de silício pós ataque químico com ácido nítrico para retirada de sementes de prata para nanotexturação de superfície. 83
- Figura 44. Compilação de imagem de *MEV* visão de topo (magnificação de 3 k vezes) e de corte transversal (magnificação de A 10 k vezes e B 15 k vezes) de silício microtexturado com tempo de ataque anisotrópico de 60 min e após

nanotexturado por processo químico de *etching* seletivo com tempo de ataque de (A) 10 min e de (B) 30 min. 85

Figura 48. Taxa de crescimento dos nanofios de silício produzidos via com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de 2,5 min, 5 min e 10 min. .. 105

Figura 49. Taxa de crescimento dos nanofios de silício produzidos via com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de 5 min, 15 min e 30 min. ... 105

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Poder Calorífico inferior (PCI) e Superior (PCS) de alguns combustíveis ^{5, 6}.
..... 25
- Tabela 2. Compilação de medidas fotoeletroquímicas obtidas neste trabalho em comparação com medidas semelhantes da literatura. Foram observadas as densidades de corrente (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (n_{STH}) de fotoeletrodos de silício de tipo p, planar, nano e microtexturados e com cocatalisador de platina..... 89
- Tabela3. Processo RC000. Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de prata de 300 nm e diferentes tempos de ataque anisotrópico para microtexturação de superfície (10, 20, 30, 40, 60 e 100) min em reação PEC sob iluminação de AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 110
- Tabela 4. Processo RC001A e RC001B. Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de prata de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, 10, 15, 20 e 30) s em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 111
- Tabela 5. Processo RC002. Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, e 15) s em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 111
- Tabela 6. Processo RC003 (A; B; C). Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de prata de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, e 10) s. RC003B com nanotexturação de (5, 15, 25 e 30) min. RC003C com nanotexturação de 30 min e microtexturação (60 e 100) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 112
- Tabela 7. Processo RC004 (A; B): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência

percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, 10 e 15) s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 113

Tabela 8. Processo RC005: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (Voc), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5 e 15) s. Com diferentes métodos de remoção de óxido nativo pré metalização de contato posterior: Sem remoção de óxido (AS), remoção por plasma etching (PL) e remoção com deep de 30 s de ácido fluorídrico de 40% (HF). Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 113

Tabela 9. Processo RC007A; B: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (Voc), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0 e 15) s. Com tempos de nanotexturação de (10 e 30) min e microtexturação (20, 30, 40, 60 e 100) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl... 114

Tabela 10. Processo RC008A; B: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (Voc), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm. RC008A tempo de microtexturação de (10, 20, 30 e 40) minutos. RC008B com tempos de nanotexturação de (5, 10, 15, 20 e 30) min e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de 0, e 15 s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 115

Tabela 11. Processo RC010: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (Voc), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de 15 s. E diferentes tempos de espera entre a retirada de óxido nativo do silício com deep de HF de 30 s até a metalização do contato posterior tempo de espera de (0, 10 e 30) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 116

Tabela 12. Processo RC011: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (Voc), fator de forma (FF) e Eficiência

percentual (EF %) de fotoeletródos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de (0,15, 20, 40, 60 e 90) s. Todos eletrodos receberam deep de HF de 30 s pré metalização e foram direto para metalização de contato posterior com exceção do eletrodo 10Pt 15 s (HF30 min pré metalização) Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 116

Tabela 13. Processo RC012 (A; B; C, D e E): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletródos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de 0 e 15 s. RC012B com microtexturação com tempos de (20, 40, 60, 80 e 100) min de ataque químico anisotrópico. RC012C com nanotexturação com tempos de (0,5, 1, 2, 5, 15 e 30) min de etching seletivo. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 117

Tabela 14. Processo RC013: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletródos de silício tipo P e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de 15 s. RC013A com metalização de contato posterior de filmes metálicos de alumínio (150, 300, e 600) nm sucedido por um filme de prata 300nm depositados via MS recozidos sob atmosfera de nitrogênio industrial (N_2) e sobe ar atmosférico (ATM). RC013B com metalização de contato posterior de filme metálico de alumínio (150, 300, e 600) nm depositados via MS e recozidos sob atmosfera de nitrogênio industrial (N_2) e sobe ar atmosférico (ATM). Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 118

Tabela 15. Processo RC014 (A; B; C): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletródos de silício tipo P. RC014 (A; B) com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 300 nm e cocatalisador de platina 15 s depositados via MS. RC014A receberam sementes de prata catalizadoras da reação etching de nanotexturação depositadas via MS (PVD) com tempos de (5, 15, 30 e 60) s deposição, seguidos de 5 min de ataque químico de etching seletivo para formação dos nanofios de silício. RC014B recebeu as sementes de prata de forma convencional, via química, como tempos de etching seletivo de (2,5, 5 e 10) min. RC014C com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 600 nm e cocatalisador de platina (30 e 45) s depositados via MS. Além de microtexturação com tempos de ataque anisotrópico de (60, 80 e 100) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 119

- Tabela 16. Processo RC015 (A; B): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 300 nm depositados via MS. RC015A cocatalisador de Pt com tempos de deposição de (15 e 30) s via MS. RC015B cocatalisador de paládio com tempos de deposição de (5, 10, 15, 30, 60 e 90) s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 120*
- Tabela 17. Processo RC016 (A; B): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 600 nm depositados via MS. RC016 (A; B) microtexturação de superfície com tempo de (0, 60, 80 e 100) min de ataque químico anisotrópico, com cocatalisador de Pt com tempos de deposição de (30 e 45) s via MS para RC016A e RC016B respectivamente. RC016C cocatalisador de paládio com tempos de deposição de (30, e 55) s via MS. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 121*
- Tabela 18. Processo RC018 (A - F): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 600 nm depositados via MS. RC018A sem texturação de superfície e cocatalisador de platina depositados via MS com tempo de 30 e 45 s. RC018 (B e C) microtexturação de superfície com tempo de (80 e 100) min de ataque químico anisotrópico, com cocatalisador de Pt com tempos de deposição de (45 e 60) s via MS. RC018D nano texturado com nano fios de silício com tempo de ataque químico de 2,5 min e cocatalisador de platina com tempos de deposição de (30, 45, 60 e 90) s via MS. RC018 (E e F) com a soma das técnicas de micro texturação com tempos de (80 e 100) min e nano texturação com tempo de 2,5 min de ataque químico e cocatalisador de platina depositados via MS com tempo de (30, 45, 60 e 90) s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. 122*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AFM</i>	Microscópio de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BC	Banda de Condução
<i>BSF</i>	Campo Retrodifusor Posterior (<i>Back Surface Field</i>)
BV	Banda de Valência
<i>CVD</i>	Deposição Química de Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CZ	Czochralski
DI	Deionizada
<i>EDS</i>	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FAPERGS	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul
FE	Fotoeletrodo
GANDES	Grupo de Aplicações de Nanoestruturas para Desenvolvimento de Energia Sustentável
GEPSI	Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces
<i>HER</i>	Reação de Evolução do Hidrogênio (<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
<i>MS</i>	<i>Magnetron Sputtering</i>
<i>NHE</i>	Eletrodo Normal de Hidrogênio (<i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
NTSolar	Núcleo de Tecnologia em Energia Solar
<i>OER</i>	Reação de Evolução do Oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PEC	Fotoeletroquímico (<i>Photoelectrochemical</i>)
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
<i>PV</i>	Fotovoltaico (<i>Photovoltaic</i>)
<i>PVD</i>	Deposição Física de Vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
<i>RBS</i>	Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>)

<i>RHE</i>	Eletrodo Reversível de Hidrogênio (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
<i>SHE</i>	Eletrodo Padrão de Hidrogênio (<i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
UFPel	Universidade Federal de Pelotas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

FF	Fator de forma	
$G(\lambda)$	Irradiância	$W/\lambda\text{cm}^2$
I_{sc}	Corrente de curto-circuito	A
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	A/cm^2
J_{MP}	Densidade de corrente no ponto de máxima potência	A/cm^2
n_{STH}	Eficiência STH solar para hidrogênio	%
pH	Potencial hidrogeniônico	
P_{IN}	Potência incidente	W/cm^2
P_{MP}	Potência máxima	W/cm^2
R%	Refletância	%
sccm	Fluxo de gás (<i>standard cubic centimeters per minute</i>)	cm^3/min
$V_{Ag/AgCl}$	Tensão com eletrodo de referência de Ag/AgCl	V
V_{MP}	Tensão no ponto de máxima potência	V
V_{oc}	Tensão de circuito aberto	V
V_{RHE}	Tensão com eletrodo de referência reversível de hidrogênio	V
λ	Comprimento de onda	nm
ρ_w	Refletância ponderada	%

RESUMO

CAMPOS, Rodrigo Carvalho de. **Desenvolvimento de fotoeletrodos de Si com micro e nanotexturação: otimização do contato posterior e do cocatalisador de superfície.** Porto Alegre. 2019. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O processo fotoeletroquímico da água para produção de H_2 e O_2 é uma alternativa promissora às fontes de energia de alto impacto ambiental preponderantes na matriz energética mundial. Neste processo, fotoeletrodos baseados em semicondutores convertem a energia emitida pelo Sol em tensão e corrente fotogerados que fomentam a quebra da molécula da água. O presente trabalho dedica-se à confecção, otimização e caracterização de fotoeletrodos de silício tipo p, com o objetivo de aprimorar sua capacidade de capturar fótons incidentes e escoar portadores de carga nas interfaces frontal e posterior. As texturações de superfície via ataque químico anisotrópico e *etching* seletivo melhoram as propriedades ópticas do fotoeletrodo reduzindo a refletância ponderada média, em consequência das sucessivas reflexões, em 6,18% e 25,27% respectivamente. Aumentam significativamente a área superficial dos fotoeletrodos. A implementação de processos adequados de preparo e deposição de filmes metálicos para criação de contato posterior e decoração com cocatalisadores de superfície via *magnetron sputtering (MS)* otimizado para as superfícies texturadas obtiveram significativa melhora na eficiência dos fotoeletrodos. Os processos desenvolvidos neste trabalho alcançaram resultados como: 1,63% de eficiência para fotoeletrodos *as-cut* com cocatalisador de paládio com 60 s de deposição via *MS* e 3,26% de eficiência com cocatalisador de platina com 30 s de deposição; 2,97% de eficiência para fotoeletrodo nanotexturado via *etching* seletivo com tempo de 2,5 min de ataque químico e com cocatalisador de platina com 15 s de deposição; 5,07% de eficiência para fotoeletrodo microtexturado via ataque químico anisotrópico com cocatalisador de superfície de platina com tempo de deposição de 45 s.

Palavras-Chaves: Fotoeletroquímica, silício, cocatalisador, nanotexturação e microtexturação.

ABSTRACT

CAMPOS, Rodrigo Carvalho de. **Development of micro and nanotexture Si photoelectrodes: optimization of back contact and surface cocatalyst.** Porto Alegre. 2019. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The photoelectrochemical process of water for H₂ and O₂ production is a promising alternative to the predominant high environmental impact energy sources in the global energy matrix. In this process, semiconductor-based photoelectrodes convert the energy emitted by the sun into photogenerated voltage and current that promote the breakdown of the water molecule. The present work is dedicated to the manufacture, optimization and characterization of p-type silicon photoelectrodes, aiming to improve their ability to capture incident photons and to carry charge carriers at the front and rear interfaces. Surface texture via anisotropic chemical etching and selective etching improve the optical properties of the photoelectrode by reducing the average weighted reflectance by 6.18% and 25.27% respectively. Significantly increase the surface area of photoelectrodes. The implementation of adequate metal film preparation and deposition processes for back contact creation and decoration with surface co-catalysts via magnetron sputtering (MS) optimized for textured surfaces has obtained significant improvement in photoelectrode efficiency. The processes developed in this work achieved results such as: 1.63% efficiency for as-cut palladium cocatalyst photoelectrodes with 60 s deposition via MS and 3.26% efficiency with platinum cocatalyst with 30 s deposition; 2.97% efficiency for nanotextured photoelectrode via selective etching with 2.5 min time of chemical etching and with 15 sec deposition cocatalyst; 5.07% efficiency for microtextured photoelectrode via anisotropic chemical etching with platinum surface cocatalyst with 45 s deposition time.

Keywords: Photoelectrochemistry, silicon, cocatalyst, nanotexturation and microtexture.

1. INTRODUÇÃO

Na idade contemporânea, a crescente demanda por energia mostra-se um grande desafio técnico e científico. Uma vez que as fontes não renováveis e de alto impacto ambiental ainda dominam o mercado energético mundial. Segundo a EPE, em 2016 as fontes não renováveis de energia representavam 85,9% da matriz energética mundial e 56,5% da matriz brasileira, representando ainda 77% da matriz de energia elétrica mundial e 18% da brasileira. Inegavelmente, os combustíveis fósseis ocupam uma posição de destaque na manutenção do nosso modo de vida, sendo uma fonte de energia altamente difundida em todo planeta e nas ações mais corriqueiras do cotidiano. No entanto, os combustíveis fósseis e seus derivados são uma fonte finita de recursos, além de, em seu ciclo de vida, gerarem substâncias potencialmente nocivas ao clima e a vida, pois estão diretamente relacionadas ao efeito estufa e conseqüentemente ao aquecimento global. Neste contexto, a emissão de gases do efeito estufa em decorrência das ações antrópicas pós-revolução industrial, tem sido motivo de grande preocupação para a comunidade científica e governos ^{1, 2}. Tendo em vista tais fatores, e norteadas por um intuito de desenvolvimento sustentável, a humanidade dedica recursos e esforço científico em pesquisas que desenvolvam formas menos poluentes, renováveis, estáveis, armazenáveis e economicamente viáveis de energia. Neste cenário, o uso do hidrogênio como combustível é uma alternativa promissora, pois em seu ciclo de utilização, emite como subproduto vapor de água limpo de contaminantes, além de possuir um alto poder calorífico e propiciar processo de conversão energética de alta eficiência como mostra a *Tabela 1*.

Dois dos principais métodos para obtenção de energia elétrica de fonte renovável consolidados são os sistemas fotovoltaico – PV e eólico. Ambos, em seu ciclo de operação, produzem energia elétrica virtualmente livre de emissão de gases de efeito estufa. Porém, possuem pontos fundamentais a ser melhorados, sendo um

dos mais evidentes a dependência da sazonalidade (irradiação solar; velocidade dos ventos). Este fato relega tais sistemas a fontes secundárias de energia. Para resolver tal dependência uma solução bastante usual é o uso de baterias para armazenamento de energia; desta forma, a energia produzida em excesso em momentos de alta produção é estocada e utilizada em momentos de baixa produção. No entanto, a baixa vida útil das baterias convencionais, aliada ao uso, em sua produção, de materiais finitos e potencialmente tóxicos as tornam uma alternativa pouco atrativa no que se refere a impactos ambientais. Em contrapartida, o hidrogênio combustível pode ser estocado por tempo indeterminado, o que o habilita como uma fonte de energia virtualmente independente da sazonalidade e de baterias. Além disso, os tanques de armazenamento do hidrogênio têm vida útil bastante longa e têm componentes recicláveis, dois diferenciais importantes quando comparado às baterias. Outra vantagem notável da utilização do hidrogênio como combustível é a agilidade na manipulação da energia produzida/estocada que, em vez de usar processos de recargas elétricas de bateria que podem durar de vários minutos até várias horas, podem ser substituídos por um processo de recarga de gás e ter seu tempo de recarga reduzido significativamente, além de propiciarem cargas potencialmente mais duradouras. Características muito atrativas para a indústria automobilística e de informática, por exemplo ^{3; 4}.

Tabela 1. Poder Calorífico inferior (PCI) e Superior (PCS) de alguns combustíveis ^{5, 6}.

Combustíveis	PCI			PCS			g/m ³
	MJ/kg	kWh/kg	kcal/kg	MJ/kg	kWh/kg	kcal/kg	
Gás Natural	47	13	11,3	52	15	12,5	777
Hidrogênio	120	33	28,7	142	39	34,0	90
Petróleo Cru	43	12	10,2	46	13	10,9	0,85
Gasolina	43	12	10,4	47	13	11,1	0,75
Diesel	43	12	10,2	46	13	11,0	0,84
Metanol	20	6	4,8	23	6	5,5	0,79
Etanol	27	7	6,4	30	8	7,1	0,79
Butanol	34	10	8,2	37	10	9,0	0,81
Acetona	30	8	7,1	32	9	7,6	0,78
GLP	47	13	11,1	50	14	12,0	0,51
Butano	45	13	10,8	49	14	11,8	0,59
Propano	46	13	11,1	50	14	12,0	0,51
Carvão	23	6	5,4	24	7	5,7	

No que se refere a métodos para obtenção do gás hidrogênio como combustível, uma alternativa barata é gaseificação de combustíveis fósseis. No entanto, o hidrogênio obtido por intermédio deste processo tende a gerar um combustível rico em contaminantes e desta forma necessita de caros processos de purificação para poder ser utilizado em células combustível para produção de energia elétrica com alta eficiência e durabilidade. Outra desvantagem desta abordagem é que ela não pode ser considerada renovável, já que depende de insumos finitos. No estado da técnica para produção de hidrogênio combustível encontramos também o processo de hidrólise, no qual uma diferença de potencial é aplicada em eletrodos em um meio aquoso para fomentar a quebra da molécula da água através da energia elétrica, gerando hidrogênio e oxigênio de alta pureza. Porém, como discutido anteriormente, a matriz elétrica mundial é baseada em fontes de energia não renováveis ou de alto impacto ambiental e, nestas condições, o processo de hidrólise se torna menos vantajoso na mitigação de impactos ambientais. Há também a possibilidade da utilização de fontes renováveis de energia elétrica (como sistemas fotovoltaicos e turbinas eólicas) no processo de hidrólise para evitar a utilização da matriz energética “suja”, ainda que a integração de sistemas de hidrólise fomentado por fontes alternativas de energia elétrica tendem a ser sistemas de baixa eficiência, além de potencialmente depender de eletrodos fabricados com materiais raros e caros, o que pode implicar em inviabilidade econômica e em destruição de ambientes para obtenção de matérias raras.^{7, 8, 9.}

Pode-se citar ainda como uma possível solução para aquisição de hidrogênio combustível os sistemas fotocatalíticos que consistem na utilização de catalizadores em solução aquosa que utilizam a energia solar para fomentar a fotoeletrolise da água. A principal desvantagem deste sistema é a dificuldade de atingir o potencial necessário para iniciar/manter o processo de fotoeletrolise da água, pois semicondutores que geram este potencial possuem energia de *gap* compatíveis com fótons de energia igual ou maior ao ultravioleta, sendo ainda esta faixa do espectro pouco abundante na crosta terrestre. Já os semicondutores com bandas de energia com capacidade de aproveitar a luz visível não conseguem gerar o potencial necessário para a fotoeletrolise. As soluções por fotocatalise não se dispõem com facilidade ao uso de viés externo. Desta forma, a aplicação de fotoeletrolise baseada em fotocatalisadores ainda carece de incremento técnico/tecnológico para se tornar uma solução viável para obtenção de hidrogênio a partir da água na superfície terrestre em larga escala^{6: 8, 10, 11, 12.}

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho está centrado na otimização do processo de confecção e caracterização de fotoeletrodos baseados em substrato de silício tipo p, eficiente na produção dos gases hidrogênio em *PEC (photoelectrochemical)*.

2.1. Objetivos Específicos

- 1) Otimização e caracterização dos processos para criação de contato posterior via *MS (magnetron sputtering)*;
- 2) Otimização e caracterização dos processos de deposição de cocatalisador de superfície via *MS*;
- 3) Otimização e caracterização dos processos de microtexturação de superfície via ataque anisotrópico;
- 4) Otimização e caracterização dos processos de nanotexturação de superfície via ataque químico de *etching* seletivo;
- 5) Combinação das técnicas de texturação de superfície aplicadas ao processo *PEC*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o objetivo de desenvolver fotoeletrodos de silício tipo p eficientes para produção de gás combustível através da quebra da molécula da água utilizando a energia eletromagnética do Sol em processos *PEC* eficientes, faz-se necessária a elaboração de técnicas que melhorem as características intrínsecas do silício. Este trabalho abordará as seguintes técnicas:

- Texturação de superfície: melhora as propriedades ópticas do fotoeletrodo por proporcionar sucessivas reflexões e conseqüentemente a absorção de fótons incidentes, além de aumentar a área superficial dos fotoeletrodos, possibilitando uma maior superfície de contato com o meio eletrolítico e facilitando a cinética dos portadores. Foram desenvolvidos métodos de nanotexturação para criação de nanofios de silício via *etching* seletivo de ácido fluorídrico e peróxido de hidrogênio catalisado por sementes de prata, depositados via método químico e via *MS*. Foram otimizados os tempos de ataque químico e os tempos de deposição de sementes catalisadoras de pratas via *MS*. E métodos de microtexturação com criação de micropirâmides de silício via ataque químico anisotrópico com tempos de ataque otimizado e a confecção e análise de fotoeletrodos que somam as duas técnicas de texturação de superfície. A caracterização dos fotoeletrodos se deu via espectrofotômetro por análise das refletâncias, topografia por *MEV* (*microscopia eletrônica de varredura*) e curva JxV_{RHE} .
- Filmes metálicos para criação de contato metálico posterior, possibilitando um escoamento eficiente dos portadores de carga para o meio externo. Retiradas de óxidos nativos de silício, criação de campo retrodifusor posterior *BSF* (*back surface field*), proteção da face posterior

quando nanotexturada, otimização de composição e espessura dos filmes foram as técnicas desenvolvidas. Os filmes metálicos para contato posterior foram avaliados por microscópio de força atômica - *AFM (Atomic Force Microscopy)* e análise de curva JxV_{RHE} .

- Cocatalisadores de superfície: estabilizam os portadores de carga fotogerados que migram para a superfície do semicondutor, minimizando a recombinação superficial e maximizando a cinética dos portadores de carga para o eletrólito. Foram otimizados os tempos de deposição dos cocatalisadores de paládio e platina para fotoeletrodos *as-cut* e de platina para fotoeletrodos nanotexturados e microtexturados. Os filmes cocatalisadores foram avaliados por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford - *RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)* e análise de curva JxV_{RHE} .

Após o inovador trabalho de Fujishima e Honda, 1972¹³, que utilizou o dióxido de titânio em processo fotoeletroquímico para fomentar a quebra da molécula da água, o processo *PEC* tornou-se um promissor motivo de pesquisa^{14, 15}. Este processo possibilita a utilização da energia emitida pelo Sol por semicondutores que em meio aquoso fomentam a quebra das ligações químicas da molécula da água resultando na obtenção dos gases oxigênio e hidrogênio de alta pureza, que podem ser armazenados e utilizados para produzir energia elétrica e térmica de forma eficiente, num ciclo de operação livre de gases do efeito estufa e potencialmente renovável^{16, 17, 18, 19, 20}.

Nas últimas décadas diversos tipos de semicondutores, com variadas técnicas e processo de produção, vêm sendo pesquisados visando conceber fotoeletrodos eficientes, estáveis e economicamente viáveis na produção de combustível solar^{21, 22, 23, 24, 25, 26, 27}. Dentre os semicondutores pesquisados para o processo *PEC*, o silício se destaca por ter um *band gap* compatível com o espectro solar que chega à superfície da Terra AM 1,5G (maiores detalhes na Figura 4 na página 33), ser um elemento abundante na crosta terrestre, possuir baixa toxicidade (quando *bulk*), ter suas características amplamente estudadas e possuir sistemas de produção em escala industrial consolidada há décadas. No entanto, o silício possui também

características intrínsecas que ainda necessitam de pesquisa para que ele seja base de fotoeletrodos ainda mais eficientes^{28, 29}. Deste modo, o objetivo geral do presente trabalho está centrado na otimização do processo de confecção e caracterização de fotoeletrodos baseados em substrato de silício tipo p, eficiente na produção dos gases hidrogênio em *PEC*.

3.1. Processo fotoeletroquímico (PEC)

Para que o processo fotoeletroquímico de quebra da molécula da água ocorra, é necessária uma energia mínima de $238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em um potencial maior que 1,23 V. Sendo assim, os fótons com comprimento de onda menor do que 1000 nm, ao interagirem com um semicondutor, geram pares elétron/lacuna com energia suficiente para fomentar a fotoeletrólise e a geração dos gases hidrogênio e oxigênio a partir da molécula da água, como pode ser observado nas equações de redução e oxidação da água mostradas de forma simplificada na Figura 1.

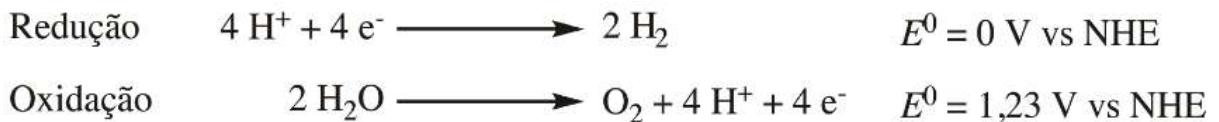


Figura 1. Semireação de redução e oxidação da molécula de água³⁰.

As células fotoeletroquímicas utilizadas para a quebra da molécula da água têm um arranjo mais comum que combina eletrodo e contra eletrodo imersos em um meio eletrolítico. O esquema da Figura 2a-c mostra as possíveis combinações de arranjo de fotoeletrodos (tipo p ou tipo n) e contra eletrodos (metálicos e de semicondutores). Na reação *PEC*, os fótons ($h\nu$) são absorvidos pelo semicondutor fazendo com que os elétrons da camada de valência migrem para banda de condução do semicondutor gerando pares de elétrons/lacunas que nas condições energéticas supracitadas têm potencial para reduzir/oxidar a água, respectivamente.

A concepção de um fotoeletrodo *PEC* ideal deve satisfazer a maior parte das seguintes exigências: (a) absorção de radiação visível, com *band gap* entre 1,5 e 2,2 eV; (b) a separação eficiente e o transporte rápido de pares de elétron/lacuna gerados para evitar a recombinação dos portadores de carga; (c) posição favorável da banda

de valência e condução no que diz respeito ao potencial redox da água; (d) alta estabilidade química no escuro e sob iluminação; e (e) baixo custo ^{16; 31}.

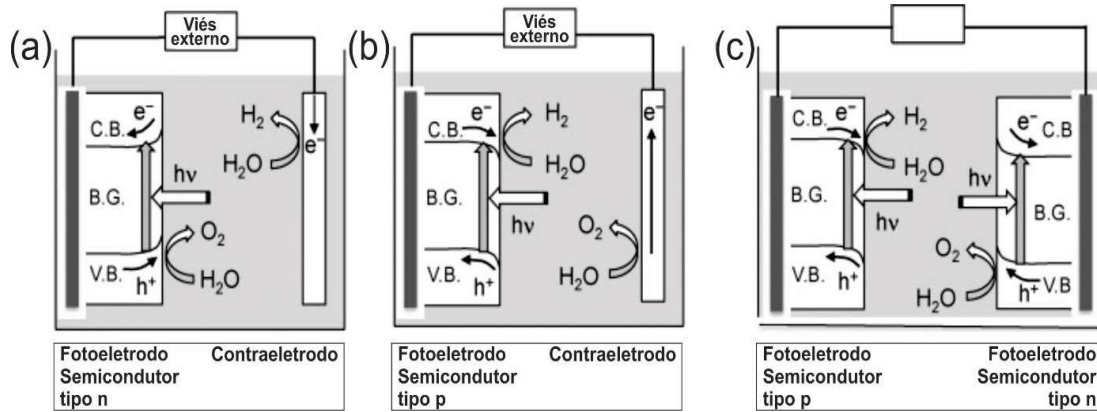


Figura 2. (a) Arranjo de semicondutor tipo n (agente oxidante) e contra eletrodo metálico (agente redutor); (b) arranjo de semicondutor tipo p (agente redutor) e contra eletrodo metálico (agente oxidante); (c) arranjo com semicondutor de tipo n (agente oxidante) e semicondutor tipo p (agente redutor) (traduzido, Abe, 2010) ¹⁸.

No entanto, alcançar estes requisitos tem se mostrado um árduo trabalho de pesquisa e ainda é uma relevante questão a ser pesquisada no âmbito acadêmico. Uma das principais dificuldades encontradas pelo sistema *PEC* é a busca por autonomia do sistema que, para não depender de auxílio energético externo, deve produzir no mínimo 1,23 V de tensão fotogerada. Sistemas com essas características são ainda baseados em fotoeletrodos com engenharia complexa e caras dependentes de materiais raros, caros e potencialmente tóxicos ^{32, 33, 34}.

3.2. Caracterização fotoeletroquímica

Um fotoeletrodo que possua as características supracitadas deverá ser caracterizado quanto aos seus parâmetros fotoeletroquímicos. Um fator importante é a capacidade que o dispositivo tem de transformar a energia incidente em hidrogênio e/ou oxigênio. A este fator podemos atribuir o nome eficiência *solar to hydrogen* (η_{STH}), que é a razão entre a potência máxima (P_{MP}) e a densidade de potência incidente (P_{IN}) como mostra a Equação (1). O fator de forma (*FF – Fill Factor*) é a razão do produto da corrente no ponto de máxima potência (J_{MP}) e o potencial no ponto de máxima

potência (V_{MP}) pelo produto da corrente de curto-circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}), conforme mostras a Equação (2). Estas grandezas estão melhor representadas graficamente na

Figura 3.

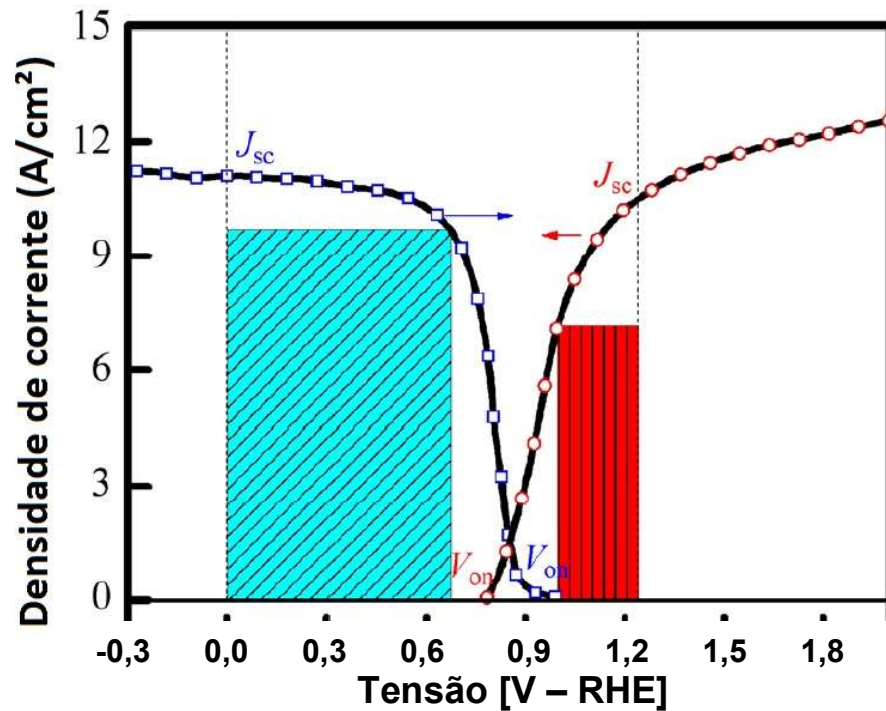


Figura 3. Curva $J \times V_{RHE}$ genérica de reação HER (redução da água para produção de hidrogênio) em tons de azul (rebatida do terceiro e quarto para o primeiro e segundo quadrantes) e da reação OER (oxidação da água para produção do oxigênio) em tons de vermelho (traduzido e adaptado de Yang, 2014) ³⁵.

$$\eta_{STH} = \frac{P_{MP}}{P_{IN}} = \frac{FF(V_{oc} * J_{sc})}{P_{IN}} \quad (1)$$

$$FF = \frac{J_{MP} * V_{MP}}{J_{sc} * V_{oc}} = \frac{P_{MP}}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (2)$$

3.3. O silício

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo 28% de sua massa. Desde a década de 1950, quando os Laboratórios Bell passaram a utilizar o silício como substrato para o desenvolvimento de circuitos de

microeletrônica, este elemento tem suas características estudadas e utilizadas pela indústria de células fotovoltaicas e pela indústria de microeletrônica. Sendo assim, os métodos para sua obtenção e beneficiamento já estão amplamente consolidados, o que torna o uso do silício para confecção de fotoeletrodos em larga escala viável em um curto período de tempo e com custos relativamente reduzidos. Como a maioria dos compostos gerados pelo silício na natureza são inertes, pode ser considerado um elemento de baixo impacto ambiental ^{36, 37, 38}.

Da radiação emitida pelo Sol, somente uma parte chega à superfície terrestre, pois a atmosfera a absorve e retroespalha de forma desigual. O espectro AM 1,5G é tomado como padrão que chega à superfície da Terra ³⁹. A Figura 4 mostra o espectro AM 1,5G e o espectro de absorção do silício (em azul), arsenieto de gálio (em laranja) e germânio (em vermelho).

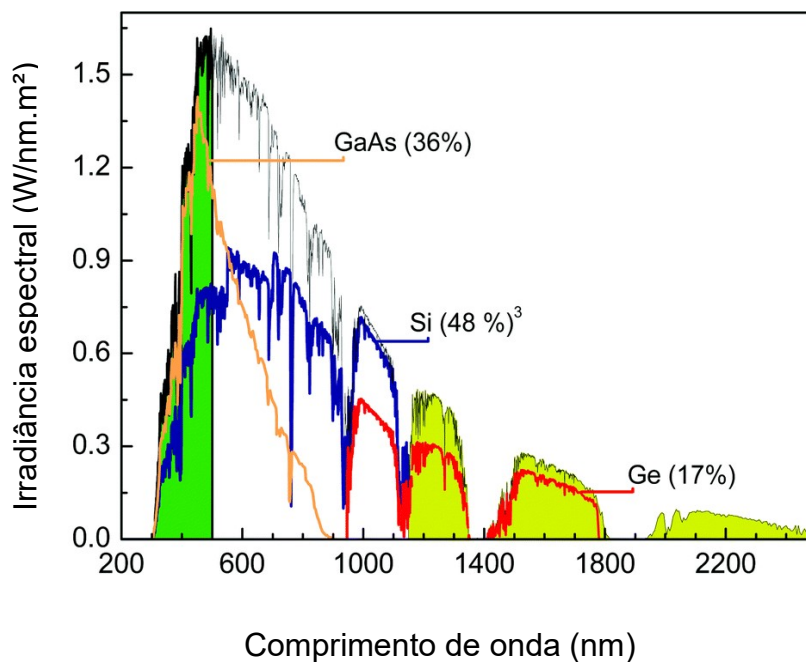


Figura 4. Espectro de irradiação solar AM1,5G. As curvas de absorção de Si (azul), GaAs (Laranja) e Ge (Vermelho) também são exibidas. Os valores entre parênteses representam a razão entre a área integrada de cada curva e o espectro solar ⁴⁰.

A Figura 5 (a) mostra a configuração eletrônica da banda de valência BV e da banda de condução BC do silício intrínseco em comparação com os potenciais de redução e oxidação da água. No caso do Si intrínseco, somente é possível realizar a

reação redução da água (HER - *Hydrogen Evolving Reaction*), pois suas bandas de energia se adequam ao potencial de redução da água. Contudo, para efetuar o processo de oxidação da água (OER - *Oxygen Evolving Reaction*) faz-se necessário modular as bandas de energia do Si. Para tal, realiza-se a inserção de átomos com número de elétrons em sua banda de valência maior do que quatro (família V da tabela periódica p.e.), gerando um silício de tipo n, ideal para reação OER. Ou átomos com banda de valência com menos de quatro elétrons (elementos da família III p.e.) gerando um silício de tipo p, ideal para reação HER, como pode ser observado no diagrama de potenciais da Figura 5 (b,c). A este processo de inserção de átomos na estrutura cristalina do silício dá-se o nome de dopagem.

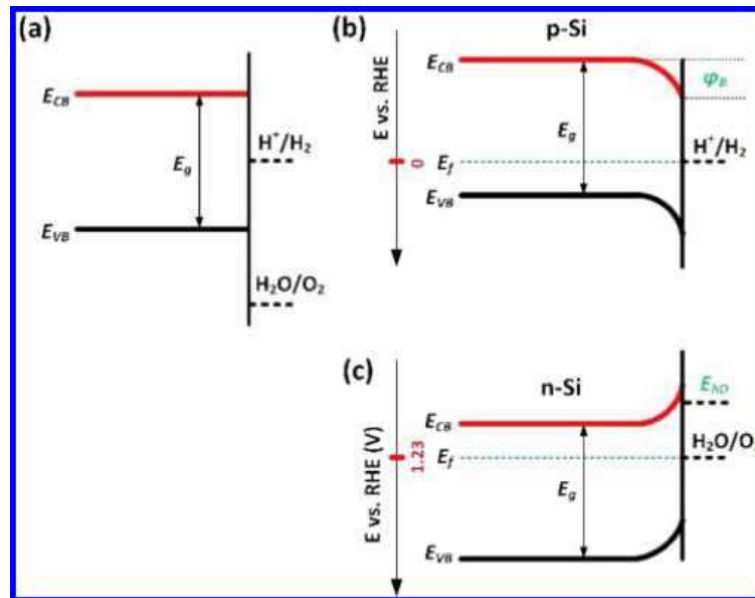


Figura 5. Configuração das bandas de energia do silício tipo p e tipo n em comparação com os potenciais de oxidação e redução da água (a) silício intrínseco; (b) Si tipo p alinhado com o potencial de redução da água; (c) Si tipo n alinhado com o potencial de oxidação da água ²⁹.

A Figura 6 mostra o *band gap* do silício intrínseco, da ordem de 1,1 eV comparado com outros semicondutores e os potenciais de oxidação e redução da água. O pequeno *band gap* do silício, como discutido anteriormente, o torna eficiente na absorção do espectro de ~350 nm a ~1150 nm ⁴¹ espectro abundantes na superfície da Terra, o que é uma significativa vantagem para seu uso como célula fotovoltaica. Porém, acarreta em dois inconvenientes para sua utilização como fotoeletrodo no processo PEC de quebra da molécula da água. Primeiramente, sem o

tratamento com processos adequados, os fotoeletrodos de silício necessitam de sobrepotencial externo para que atinjam a tensão necessária para fomentar a quebra da molécula de água. Outro fator importante é que o silício é um semiconductor bastante reativo, não sendo muito durável em meios muito ácidos ou muito alcalinos. Com o objetivo de superar estas (e outras) inadequações intrínsecas do silício, assim como reforçar suas características adequadas para sua utilização em processo *PEC*, diversas linhas de pesquisa vêm sendo desenvolvidas ^{29, 42, 43, 44 45, 18, 46.}

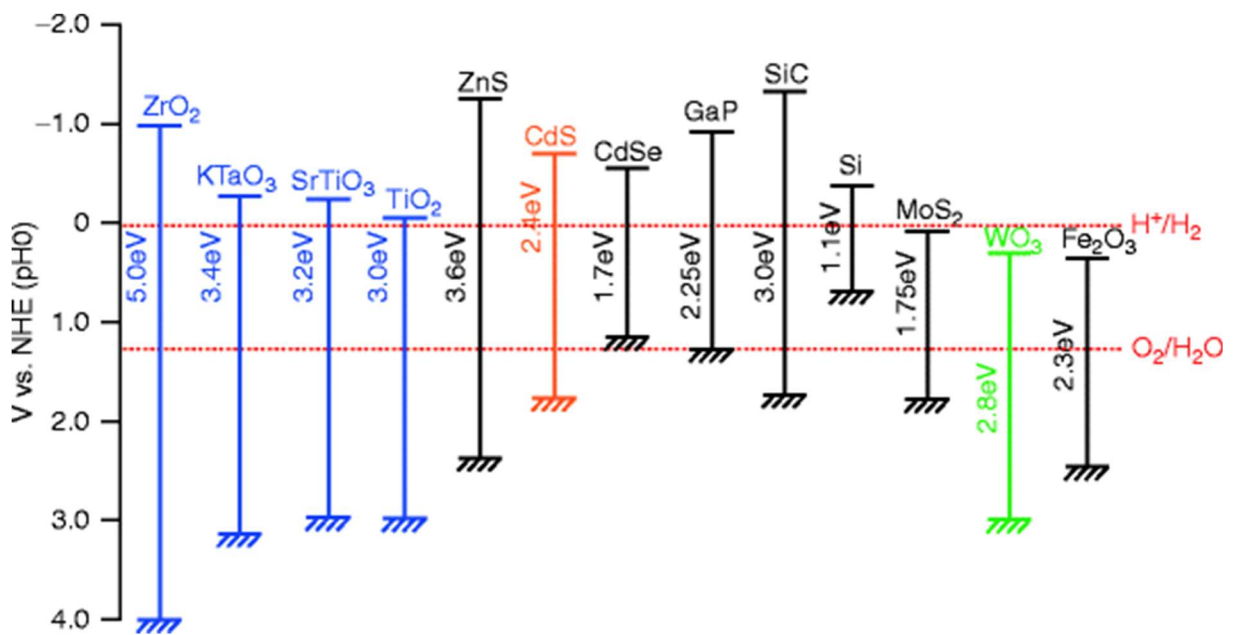


Figura 6. *Band gap* de diversos semicondutores relacionados aos potenciais de oxidação e redução da água. A escala de potencial em NHE (eletrodo de hidrogênio normal) em pH 0. ⁴⁷

3.4. Texturação de superfície

A texturação de superfície tem um importante papel na confecção de fotoeletrodos eficientes para o processo *PEC*, já que pode propiciar um significativo incremento na área de interface entre o eletrólito e o fotoeletrodo, facilitando assim a cinética de cargas entre eles e, conseqüentemente, a eficiência do processo de quebra das moléculas da água. Outra significativa vantagem obtida pela texturação de superfície é a otimização da captura de fótons incidentes ^{42, 48, 49, 50, 51, 52, 53.} A Figura 7 mostra como um fóton passa por sucessivas reflexões em uma superfície texturada.

Primeiramente em uma superfície com micropirâmides e depois uma superfície de micropirâmides com nanofios.

No entanto, nem sempre as técnicas de texturação de superfície têm um efeito positivo na corrente fotogerada e conseqüentemente na eficiência dos fotoeletrodos. As técnicas de texturação podem gerar defeitos superficiais na rede cristalina dos semicondutores ou inserir impurezas que em última análise criam diferentes estados de energia que servem como centros de recombinação para portadores de carga.

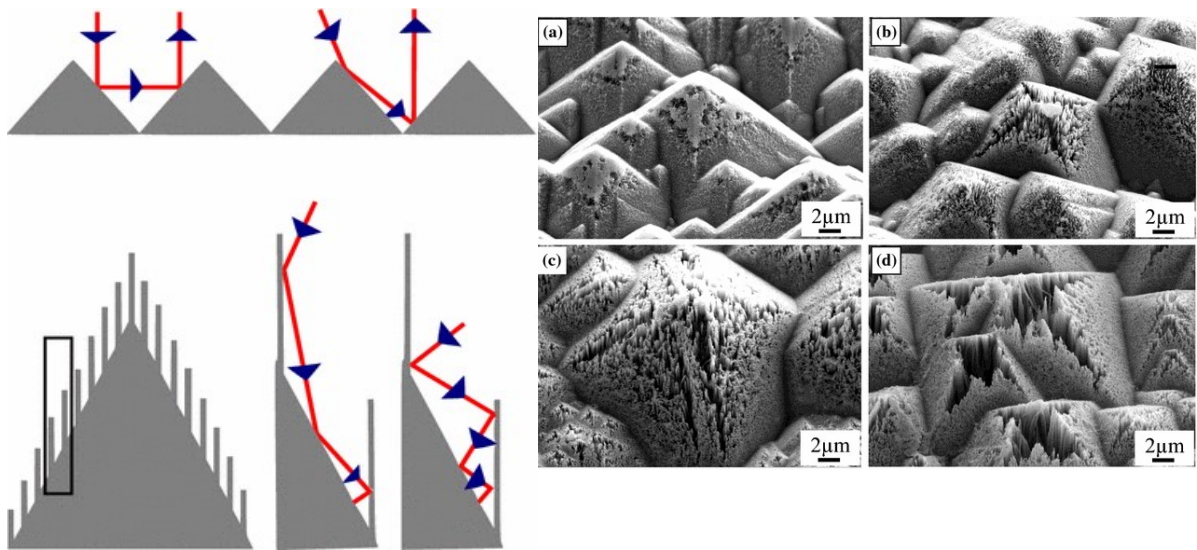


Figura 7. Sucessivas reflexões em superfícies micro e micro mais nanotexturadas ⁴² e imagem de MEV de silício que soma as técnicas de micro e nanotexturação de superfície ⁴².

No trabalho de Boettcher de 2011 ⁵⁴, que produziu nanofios de silício com uma abordagem *bottom-up* (de baixo para cima) em CVD (*chemical vapor deposition*) e catalizador de cobre, pode-se observar que as amostras de silício planar (*as-cut*) possuem fotocorrentes mais elevadas que as amostras com nanofios, como aponta a Figura 8, que mostra curvas JxV de Si planar (a) e com nanofios (b) sob diferentes irradiâncias 0, 11, 23, 48, 100 mW/cm².

No trabalho realizado por Singh em 2015 ⁵⁵ eles optaram por técnicas químicas numa abordagem *top-down* (de cima para baixo) para obtenção de células fotovoltaicas. Num primeiro procedimento, o silício recebeu um ataque químico anisotrópico de isopropanol e hidróxido e sódio, gerando micropirâmides em sua

superfície. Logo após passando por um *etching* seletivo com catalizador de sementes de prata depositados sobre a superfície do Si por via química em solução de nitrato de prata e ácido fluorídrico.

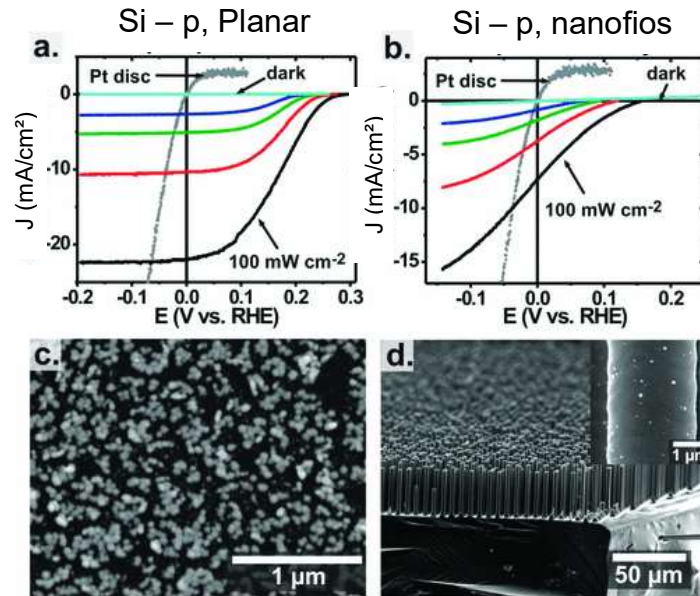


Figura 8. Curva JxV de (a) silício planar e (b) silício com nanofios para irradiâncias de (0, 11, 23, 48, e 100) mW/cm² (c) microscopia eletrônica dos nanofios de silício com visão de topo e (d) de corte transversal ⁵⁴.

O ataque químico se deu por uma solução de peróxido de hidrogênio (agente oxidante do Si) e ácido fluorídrico (agente redutor do SiO₂), que atacam preferencialmente as regiões com as sementes de prata como indica o desenho esquemático da Figura 9. Como resultado da união das duas técnicas de texturação de superfície foram obtidos índices de reflexão da ordem de 2% ~3%.

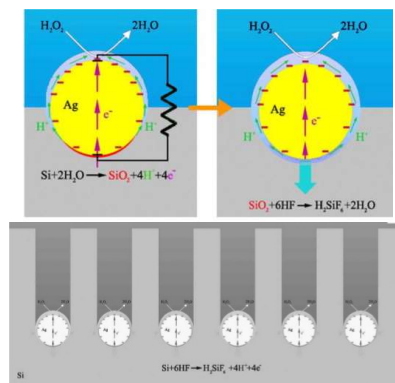


Figura 9. Processo de *etching* seletivo na produção de nanofios de silício com catalizador de prata e solução de ácido fluorídrico e peróxido de hidrogênio ⁵⁶.

3.5. Contato posterior

A deposição de filmes metálicos na face posterior dos dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos tem por objetivo facilitar o escoamento das cargas fotogeradas para o meio externo. O alumínio metálico é um material bastante utilizado na confecção de contato posterior para dispositivos baseados em silício de tipo p, pois além de facilitar o escoamento das cargas fotogeradas cria uma região p^+ na interface entre o metal e o semicondutor. Elétrons da região p migram para região p^+ para ocupar estados quânticos vacantes até alcançar uma configuração de mínima energia gerando um desequilíbrio de carga local e um campo elétrico localizado na interface das regiões. Este campo é denominado campo retrodifusor posterior. O processo de formação do *BSF* é ilustrado na Figura 10.

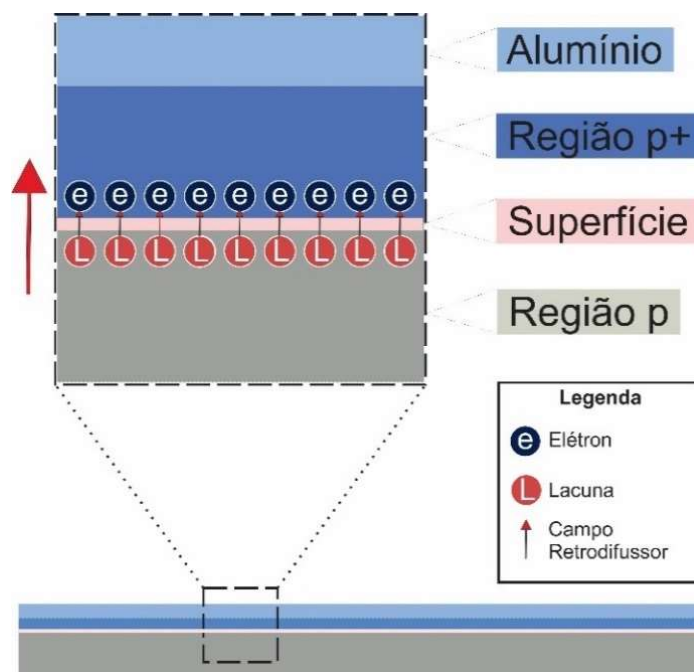


Figura 10. Ilustração do contato posterior de silício tipo p e alumínio. Em detalhe a zona de criação da região p^+ e do campo retrodifusor *BSF*.

Este campo elétrico repele os elétrons e diminui a probabilidade deles interagirem com a superfície do semiconductor que é uma região com grande densidade de centros de recombinação (quando comparada ao interior do semiconductor), reduzindo a taxa de recombinação de superfície e maximizando o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e em consequência as densidades de corrente fotogeradas e tensão de circuito aberto. Temperatura e tempo de recozimento, espessura e qualidade dos filmes de alumínio, assim como a preparação pré-deposição do filme metálico podem influenciar na qualidade do contato posterior 57, 58, 59, 60; 61.

3.6. Cocatalisadores de superfície

Os cocatalisadores de superfície são uma excelente opção na confecção de fotoeletrodos eficientes, pois têm a capacidade de estabilizar os portadores de carga que migram para superfície do semiconductor, retardando assim o processo de recombinação e melhorando a cinética de cargas entre o fotoeletrodo e eletrólito. Inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos na busca de cocatalisadores eficientes e viáveis baseados em metais nobres ^{62, 63}, e em metais não nobres ^{64, 65, 66, 67} para produção de oxigênio e de hidrogênio.

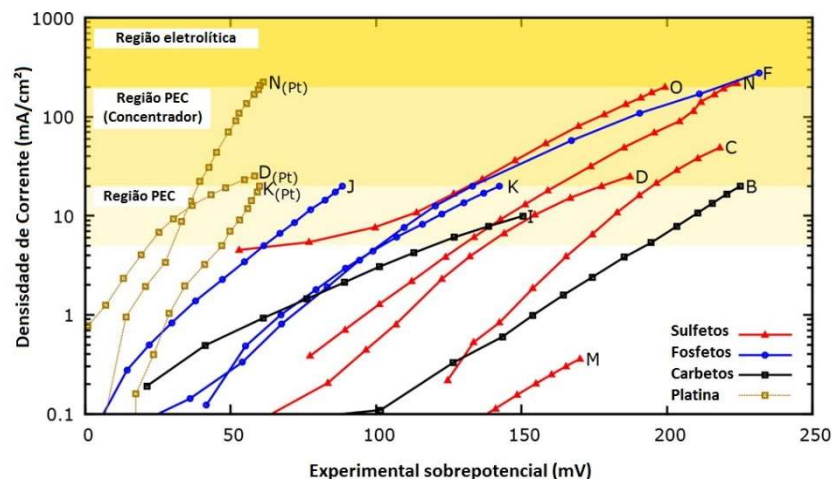


Figura 11. Densidade de corrente (em escala logarítmica) versus potencial externo necessário para início do processo *HER* para fotoeletrodos com diferentes cocatalisadores de superfície. A região PEC, é a região relevante para que os fotoeletrodos iniciem a quebra da molécula da água sob iluminação solar e a região eletrolítica é onde a eletrólise no escuro começa a se tornar relevante ⁶⁸.

A Figura 11 adaptada do artigo de revisão do ano de 2015 de Vesborg ⁶⁸ faz uma compilação de alguns artigos dos últimos anos que experimentaram diferentes cocatalisadores de superfície para produção de hidrogênio. De todos os fotoeletrodos analisados por este estudo, os com cocatalisador de platina são os mais eficientes por necessitar de menor tensão externa para efetuar a quebra da molécula da água. Todavia, a platina é um material raro e de alto custo, o que justifica a busca por materiais mais abundantes e economicamente mais acessíveis.

A Figura 12 (a), adaptada do trabalho 2011 de Mckone, mostra as curvas JxV que comparam o resultado do uso de cocatalisadores de superfície utilizando materiais abundantes (Ni, Ni-Mo por eletrodeposição) com materiais raros (Pt via química) na produção de hidrogênio em processo *PEC* com eletrólito alcalino e fotoeletrodos de silício tipo p planos e nano texturizados com nanofios de Si (b). Estes nanofios foram crescidos por *CVD* utilizando catalizador de Cu numa câmara com SiCl_4 e BCl_3 (abordagem *bottom-up*).

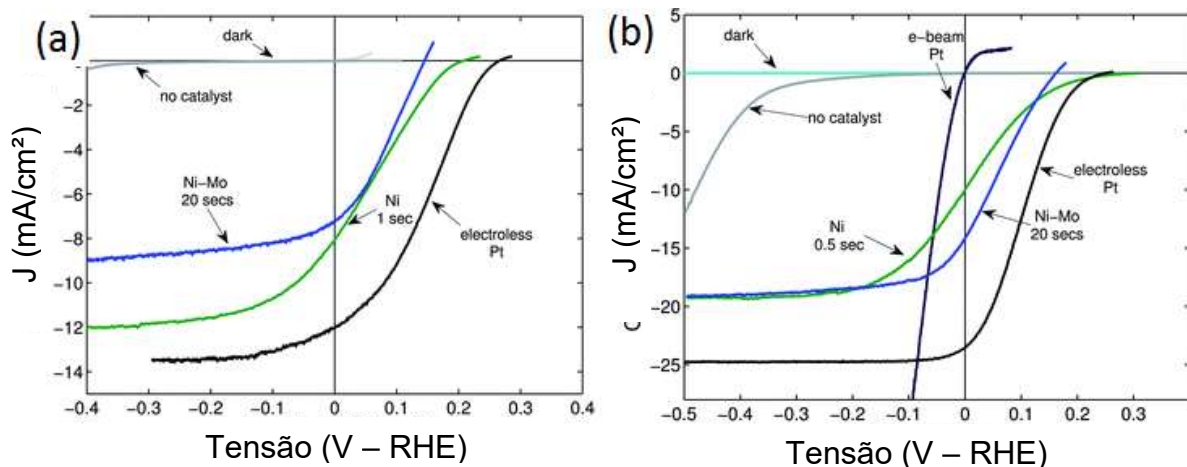


Figura 12. Curva JxV a 100 mA/cm² para Si com nanofios (a) no escuro, sem cocatalisador de superfície (curva cinza), com Ni-Mo 20 segundos (azul), com Ni 1 segundo (verde) e com Pt eletrolítica (preto); e silício planar (b): no escuro, sem cocatalisador de superfície (curva cinza), com Ni-Mo 20 segundos (azul), com Ni 0,5 segundos (verde) com Pt e-beam (chumbo) e com Pt eletrolítica (preto) ⁶⁹.

No estudo realizado em 2012 por Oh e Kye ⁶³ foram combinadas as técnicas de nanotexturação de superfície com a criação de nanofios de silício via química por *etching* seletivo (*top-down*) decorados com um catalisador à base de nanopartículas de platina, também por via química. A nanotexturação teve o efeito de melhorar a

capacidade de absorção de fótons, além de aumentar a superfície de contato entre o meio eletrolítico e o semiconductor e em conjunto com a estabilização de cargas superficiais.

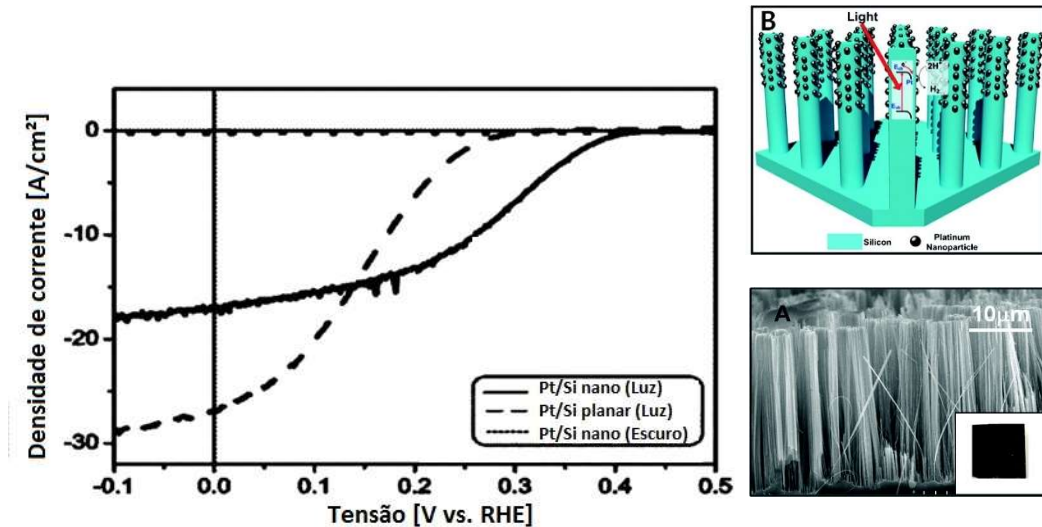


Figura 13. Curva JxV para processo fotoeletroquímico para produção de H₂. Comparação entre silício plano e nanotexturado com catalisador de platina ⁶³.

As nanopartículas de platina favorecem o escoamento das cargas do semiconductor para o meio eletrolítico, obtendo então uma tensão de circuito aberto de 0,42 V. Até hoje uma das maiores tensões de circuito aberto para processo fotoeletroquímico para produção de gás hidrogênio com cátodo de silício tipo p. Por outro lado, silício planar (sem nanotexturação) com cocatalisador de platina apresentou uma tensão de circuito aberto de 0,33V. Tanto o uso da platina, quanto a nanotexturação de superfície se mostraram positivas para o processo de produção de H₂, como é possível ver no gráfico da Figura 13 adaptada do trabalho de Oh, 2011.

O trabalho que será apresentado a seguir desenvolve uma lógica parecida com a dos eletrodos apresentados, otimizando processos de texturação e cocatalisadores de superfície para fotoeletrodos de silício de tipo p para o processo *PEC* da água e obtenção de gás combustível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação e processo básico de confecção

No desenvolvimento deste trabalho foram confeccionados 406 fotoeletrodos (FE) que chegaram até a caracterização da curva $J \times V_{RHE}$. Todos os fotoeletrodos desenvolvidos utilizaram como substrato silício Czochralski, de tipo p, monocristalino, com planos cristalográficos com orientação (100), 200 μm de espessura e resistividade de 1~3 $\Omega\cdot\text{cm}$. A Figura 14 mostra um esquema do processo básico de confecção destes fotoeletrodos.

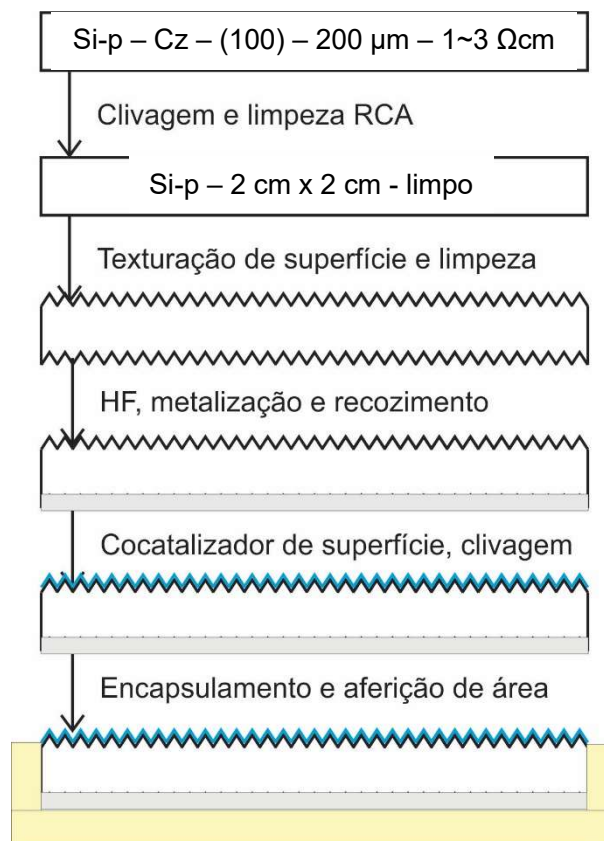


Figura 14. Processo básico da confecção do fotoeletrodos desenvolvidos neste trabalho.

Da lâmina de silício foram retiradas amostras clivadas com formato quadrado de aresta de 2 cm, adequadas ao suporte de teflon (Figura 15) desenvolvido para os processos químicos realizados neste trabalho. As amostras clivadas, por padrão,

foram submetidas ao processo de limpeza química *RCA*⁷⁰ para remoção do SiO₂, contaminações metálicas e orgânicas remanescentes à confecção do substrato de silício. Para tal, as amostras foram acomodadas no suporte de teflon e submetidas a uma sequência de banhos de HF (150 ml água *deionizada* e 6% de HF) para remoção do SiO₂ nativo; *RCA2* (100 ml de água DI, 20 ml de HCl e 20 ml de peróxido de hidrogênio) a 80 °C, para remoção de impurezas metálicas; e *RCA1* (100 ml de água DI, 20 ml de hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio) a 80 °C, para remoção de impurezas orgânicas, intercaladas sempre por três banhos com água *deionizada*. Ao final do processo, as amostras foram secas com nitrogênio. A água utilizada neste trabalho é água deionizada (DI) de tipo 1 (resistividade maior que 18 MΩ-cm) do equipamento *Direct-Q 3_{UV} MILLIPORE* (do laboratório LASINE-PUCRS). A sequência de banhos químicos para limpeza *RCA* foram:

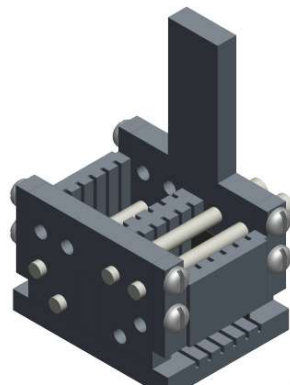
$$HF6\% \rightarrow 3xH_2O \rightarrow RCA2 \rightarrow 3xH_2O \rightarrow HF6\% \rightarrow 3xH_2O \rightarrow RCA2 \rightarrow 3xH_2O \rightarrow RCA1 \rightarrow 3xH_2O \rightarrow RCA2 \rightarrow 3xH_2O$$


Figura 15. Suporte de teflon desenvolvido para etapas químicas do processo de confecção dos fotoeletrodos.

Após os processos de texturação de superfície, metalização para o contato posterior, recozimento, deposição de cocatalisador de superfície (que serão descritos em detalhes nos próximos tópicos da sessão de metodologia), as amostras foram clivadas novamente, agora com arestas de 1 cm. Em cada amostra, na parte metalizada com o contato posterior, foi estabelecido contato elétrico com um fio

envernizado de cobre com diâmetro de 0,5 mm. Este fio teve sua ponta lixada, espiralada e planificada. Nesta ponta, foi depositada uma gota de solda de estanho, que também foi planificada e lixada com a intenção de aumentar a superfície de contato do sistema fio/solda de estanho com a superfície metálica do contato posterior do fotoeletrodo. Para efetuar um bom contato entre o fio de cobre com ponta planificada de estanho e o filme metálico na parte posterior do silício, foi usada cola prata solução coloidal de Ag da marca TED PELLA, INC. que, depois de aplicada, foi seca em uma estufa a 80 °C por 10 min. O sistema Si metalizado e o fio de cobre foram encapsulados com resina epóxi LOCTITE® 9462 Hysol® e afixados em uma pipeta de vidro, tomando cuidado para que a superfície do fotoeletrodo tenha sua área paralela à lateral da pipeta de vidro. Dentro da pipeta de vidro foi acrescentada uma etiqueta de papel para identificar cada fotoeletrodo. Para secar a resina epóxi, ela foi curada por 60 min em estufa a 80°C com resultado final como na Figura 16, que exemplifica alguns fotoeletródos produzidos. Maiores detalhes da confecção dos fotoeletródos podem ser encontrados no livro *Photoelectrochemical Water Splitting*⁷¹.



Figura 16. Fotoeletrodo de silício encapsulado.

4.2. Processo básico de caracterização

O método físico de deposição de filmes finos *magnetron sputtering* (MS) foi utilizado em diversos passos do processo de confecção dos fotoeletródos (metalização do contato posterior, deposição de cocatalizador de superfície e deposição de sementes catalizadoras para a reação de criação dos nanofios de Si). Ao longo deste trabalho, foi desenvolvido e implementada uma montagem de MS com capacidade de pressões de base da ordem de 10^{-6} mbar e potência de 600 W (no

laboratório NanoPUCRS). Para calcular a taxa de deposição, neste equipamento, para os alvos de alumínio e prata (utilizados como contato posterior) e platina e paládio (utilizados como cocatalisadores de superfície) foi utilizado um microscópio de força atômica (*AFM* – do laboratório LabCEMM). Assim, foram feitas deposições de filmes finos metálicos em substratos de vidro. Estes filmes foram cuidadosamente riscados com bisturi gerando um risco bastante delgado e com bordas regulares, até o substrato de vidro (tomando cuidado para não arranhar o vidro). A diferença de altura entre o fundo do risco (substrato) e a superfície do filme foi tomada como uma medida da espessura do filme naquele ponto. Para cada condição de deposição (potência e tempo de deposição) de cada alvo metálico foram efetuadas em torno de vinte medidas de espessura em diferentes partes do risco. Destas vinte medidas foi calculada a média da altura em função da energia (nm/Ws) gerando um ponto. Para o alvo de alumínio foram analisadas quatro condições de deposição (Ws) gerando quatro pontos (nm/Ws), para o alvo de prata sete condições de posição e para os alvos de platina e paládio três condições de posição para cada. Em posse destes dados foi possível mensurar via aproximação por curva de tendência de função linear com origem em (0,0) a taxa de deposição em função da energia [nm/W.s] para cada alvo como mostra a Figura 17.

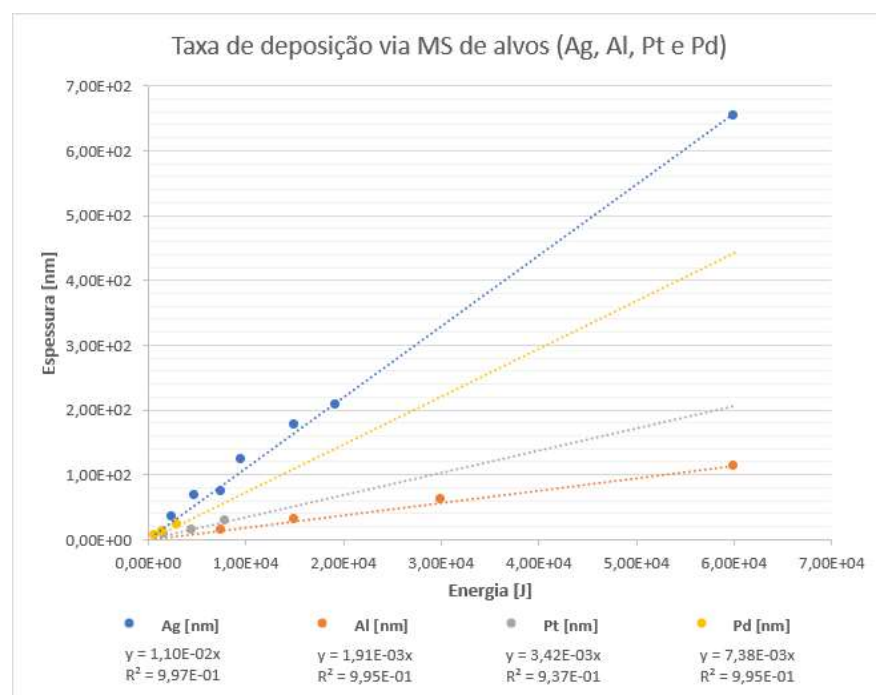


Figura 17. Taxa de deposição de filmes finos depositados via *magnetron sputtering* (MS) para alvos de prata e alumínio (contato posterior) e platina e paládio (cocatalisador de superfície).

O principal método utilizado neste trabalho para mensuração da eficiência dos fotoeletrodos foi a análise da curva de densidade de corrente em função da tensão *RHE* (que estabelece como $V = 0$ V o potencial de redução do hidrogênio), curva $J \times V_{RHE}$, em processo *PEC* sob iluminação de simulador solar e no escuro (no laboratório NanoPUCRS). Para tal, foi desenvolvido um reator fotoeletroquímico (Figura 18) de vidro com janela de borossilicato adequado ao processo *PEC*, sendo:

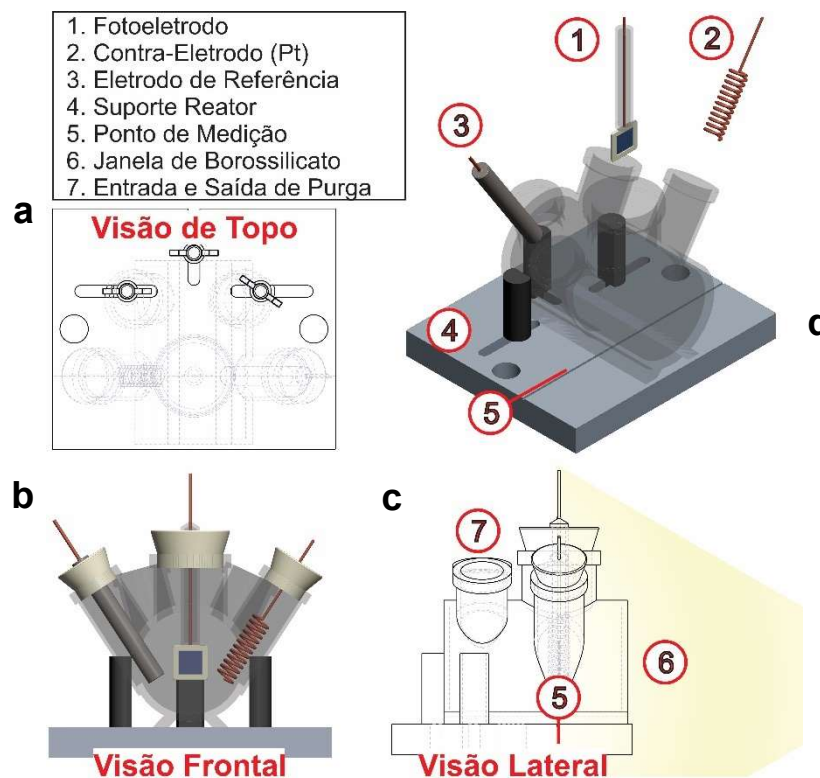


Figura 18. Desenho do reator fotoeletroquímico de vidro desenvolvido para este trabalho com vista de (a) topo, (b) frontal, (c) lateral e (d) com ênfase nos eletrodos: 1) Fotoeletrodo, 2) Contra eletrodo de platina e 3) Eletrodo de referência de Ag/AgCl. Ilustrando também 4) Suporte do reator, 5) Ponto de medição onde a célula de referência mede a potência de um Sol (100 mW/cm^2), 6) janela de borossilicato e 7) Entrada e saída de gás de purga.

1) Espaço para os fotoeletrodos (da Figura 16), que garante que estes estejam perpendiculares a fonte luminosa em numa posição fixa e mensurável; 2) Espaço para contra eletrodo de platina; e 3) eletrodo de referência de Ag/AgCl. O reator fotoeletroquímico toma uma posição fixa ajustável em relação a fonte luminosa quando se encaixa no 4) suporte do reator que por sua vez se conecta a caixa escura

do simulador solar (Figura 20 na página 48) por uma haste de fixação em um ponto ajustável e mensurável para que o fotoeletrodo esteja na mesma posição ((5) Ponto de medição) que a célula de referência que calibra a irradiância equivalente a de um Sol padrão (100 mW/cm^2) no ponto de medição. Uma 6) janela de borosilicato foi inserida no reator de vidro, pois este material tem uma transmitância maior que a do vidro comum como podemos observar na Figura 19. Este reator conta ainda com 7) Entrada e saída de gás de purga. Para as medidas fotoeletroquímicas realizadas neste trabalho, o reator foi repleto com um meio eletrolítico idêntico ao utilizada por Oh, 2012⁶³ de $0,5\text{M K}_2\text{SO}_4$ e $\text{pH}=1$.

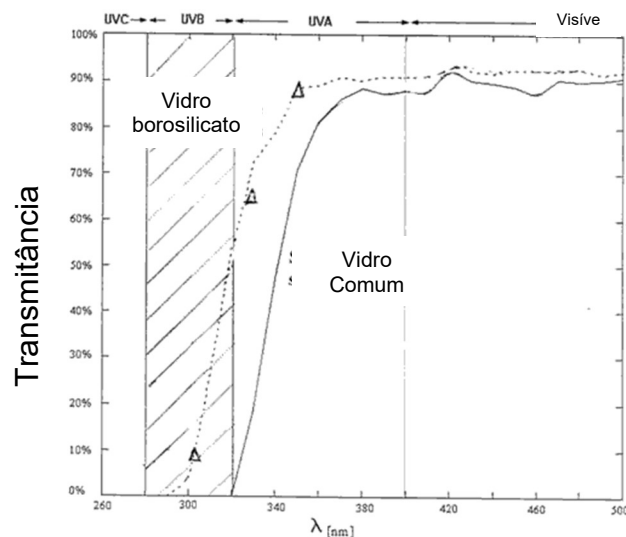


Figura 19. Curva de transmitância de 260 nm a 500 nm de vidro de borosilicato (curva pontilhada) e vidro comum (linha contínua).

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas sob a iluminação do simulador solar desenvolvido neste trabalho. A Figura 20 apresenta um desenho com os principais elementos deste equipamento. As medidas foram realizadas em uma 1) câmara escura para evitar influência da iluminação externa. Para garantir que os fotoeletrodos alocados no 3) reator PEC recebam uma irradiância padrão de 100mW/cm^2 , foi utilizada uma célula de referência de silício calibrada em simulador solar classe AAA (que nos foi fornecida gentilmente pelo grupo NTSolar - Figura 21). Esta célula de referência foi encapsulada junto a um termopar tipo K para aferição de temperatura em um suporte adequado à 4) haste de fixação. A célula de referência foi

acomodada de forma que sua superfície ficasse perpendicular aos feixes de luz oriundos da 8) lâmpada de Xe e numa posição ajustável e mensurável (designado a partir de agora como ponto de medição).



Figura 20. Simulador solar para medição fotoeletroquímica e seus componentes

Nesta posição a célula de referência foi iluminada pela radiação emitida por uma lâmpada de Xe que passou por uma 7) coluna de 20 cm de água deionizada (com temperatura inferior a 100 °C) e por 6) filtro difusor de borosilicato e filtro de espectro AM 1,5G. Sob esta iluminação foi aferida a curva IxV da célula de referência em voltametria linear com tensões de 0 mV a 600 mV com o potenciostato Gamry I1000 e computador. A curva IxV mensurada foi comparada com a curva IxV de referência e, caso necessário, a fonte luminosa foi afastada ou aproximada do ponto de medição até que I_{sc} (corrente de curto-circuito) medido tivesse um valor como desvio máximo de $\pm 1\%$ em relação a medição de referência de I_{sc} da célula. As medidas de curva IxV foram tomadas quando o termopar media na célula uma temperatura de 25 ± 3 °C.

As medidas fotoeletroquímicas de curvas $IxV_{Ag/AgCl}$, de corrente em função da tensão (Ag/AgCl – do eletrodo de referência) foram realizadas com os fotoeletrodos alocados no ponto de medição com distância da fonte luminosa previamente

calibrada, como acima descrito. As medidas fotoeletroquímicas foram obtidas a partir do potenciostato *Gamry 11000* em voltametria linear com intervalo de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ até $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ com arranjo de medição de três pontas.

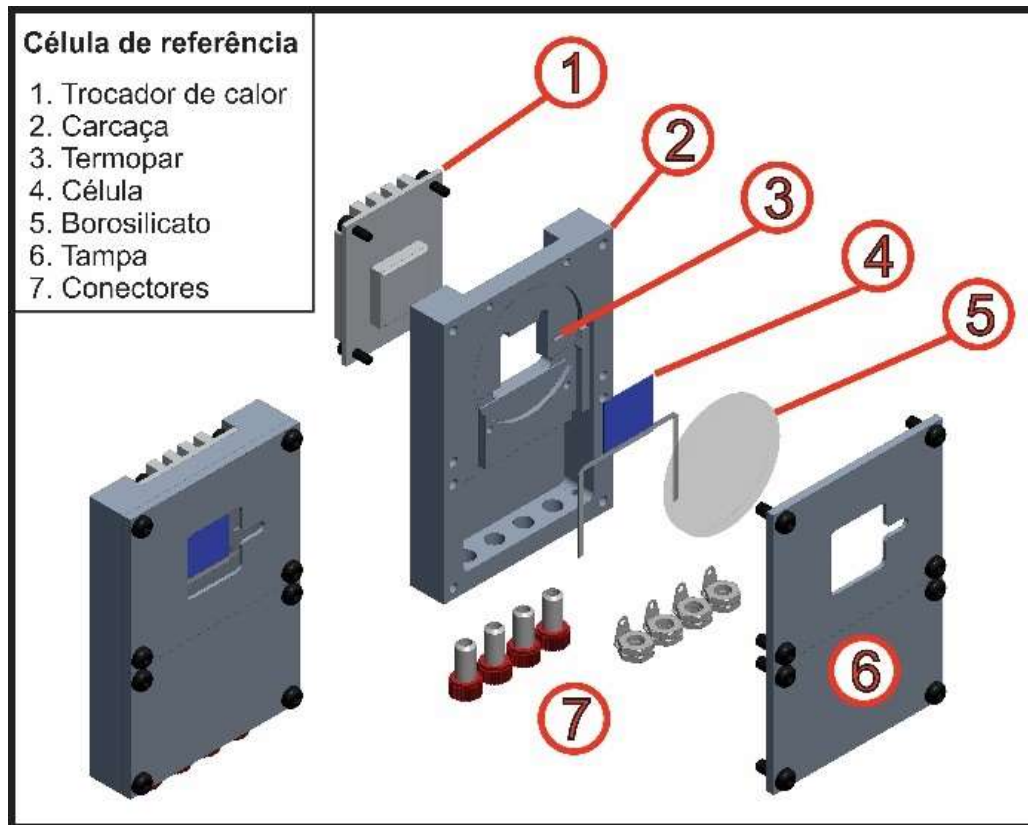


Figura 21. Desenho esquemático da célula de referência encapsulada.

As curvas $I \times V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ foram convertidas em curvas $J \times V_{\text{RHE}}$, primeiramente dividindo as correntes pela área ativa dos eletrodos mensuradas via o programa *ImageJ*. As tensões $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ foram convertidas em V_{RHE} usando a fórmula

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,059\text{pH} + V_0 \quad (3)$$

Onde V_0 é: $0,1976\text{V}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH é o potencial hidrogeniônico da solução eletrolítica para reação *PEC*. Antes de cada medição, os fotoeletrodos receberam um

banho de HF 40% por 30 s e, em seguida, foram lavados três vezes com água deionizada.

4.3. Microtexturação

Após o processo padrão de clivagem e limpeza, 138 fotoeletrodos (FE), passaram por ataque químico anisotrópico para formação de micropirâmides na superfície da amostra. O ataque anisotrópico segue a seguinte rota: 150 ml de água deionizada, 19,3 ml de isopropanol 8,6 g de hidróxido de potássio sob uma temperatura de 75~85 °C, ajustados por um controlador dinâmico de temperatura, em banho-maria de 800 ml de água ^{70, 72}. O parâmetro variado no processo de ataque anisotrópico foi o tempo de exposição ao banho. Foram estes os tempos de microtexturação explorados e o número de fotoeletrodos (FE) produzidos com cada tempo de microtexturação: 10 min (4 FE), 20 min (14 FE), 30 min (10 FE), 40 min (14 FE), 60 min (25 FE), 80 min (24 FE) e 100 min (37 FE). Após o ataque anisotrópico as amostras foram novamente limpas por processo *RCA* ⁷³. Até o momento ainda não obtivemos sucesso no desenvolvimento de um processo para a proteção da área posterior dos fotoeletrodos ao ataque químico anisotrópico de microtexturação.

A quantificação da energia eletromagnética refletida pelos fotoeletrodos é uma medida importante, pois tem influência direta na capacidade dos fotoeletrodos em capturar os fótons incidentes, gerar portadores de carga e produzir fotocorrente de forma eficiente. Neste trabalho, foram analisadas a refletância de amostras microtexturadas. Em cada amostra foram realizadas três medições utilizando feixes monocromáticos de 350 nm a 1100 nm com passo de 10 nm no espectrofotômetro *UV-VIS-NIR Lambda 90 Perkin da Elmer* (no laboratório NTSolar – PUCRS). Foram calculadas as médias das refletâncias para cada comprimento de onda em cada tempo de microtexturação gerando uma curva de refletância e ainda a média global da refletância (de todos os comprimentos de onda medidos) para cada tempo de microtexturação (20 min, 40 min, 60 min, 80 min e 100 min de ataque anisotrópico). Além disso foram medidas também a refletância de amostras de silício polido e *as-cut* como pode ser visto na Figura 31 (a) na página 71. Foi calculada ainda a refletância ponderada para o espectro solar padrão AM 1,5G *vide* Figura 31 b na página 71. A

Equação (4) ⁷⁴ faz a ponderação da refletância obtida pelo espectrofotômetro (R%), para refletância ponderada (ρ_w) para o espectros AM 1,5G:

$$\rho_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)R\%(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)d\lambda} \quad (4)$$

Onde: λ [nm] é o comprimento de onda , $G(\lambda)$ [$w/\lambda.m^2$] é irradiância solar e R% é a refletância.

A forma das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de alto campo (MEV – no laboratório LABCEMM - PUCRS). Foram efetuadas medidas com magnificação de 200, 500, 2000, 3000, 4000, 5000 e 10000 vezes de topo e de corte transversal. Para tal foi desenvolvido um suporte metálico que assegurasse o melhor paralelismo possível com o feixe de elétrons. A coletânea de imagens apresentadas neste documento foram as com magnificação de 4000 vezes para a visão de topo e 10000 vezes para corte transversal. A altura das micropirâmides foi mensurada pelo *software* do próprio microscópio. Coletânea das imagens de MEV para as amostras microtexturadas pode ser vista na Figura 32.

4.4. Nanotexturação

Neste estudo 136 fotoeletrodos (FE) receberam um processo de nanotexturação química inspirada no trabalho de Oh, Kye e Hwang de 2012 ⁶³ para formação de nanofios de silício. Os eletrodos passaram pela seguinte sequência de banhos químicos para nanotexturação: 1) 5 min de ataque químico de uma solução com 125 ml de água de *deionizada* e 17,8 ml de HF 40% para retirada de óxidos. 2) Banho em solução de 125 ml de água *deionizada*, 31,2 ml de HF 40% e 0,203 g de $AgNO_3$ por 1 min sob agitação de ultrassom para deposição de sementes de prata via processo químico, que servirão de catalizadores para reação de *etching* seletivo. Logo após, recebendo três lavagens consecutivas com água *deionizada*. 3) Reaproveitando

a solução 1) e acrescentando 14,7 ml de HF 40% e 3,7 ml de H₂O₂ 35%, para ataque reação de *etching* seletivo (*vide* Figura 9). Foram estes os tempos de ataque de *etching* seletivo (seguido do número de fotoeletrodos produzidos com cada tempo de nanotexturação): 0,5 min (4 FE), 1 min (4 FE), 2 min (4 FE), 2,5 min (26 FE), de 5 min (21 FE), 10 min (18 FE), 15 min (11 FE), 20 min (4 FE), 25 min (3 FE), 30 min (41 FE). 4) Todas as amostras nanotexturadas receberam um banho químico de 30 min de HNO₃ 35% a 80 °C para remoção das sementes de prata depositadas no passo 2) do processo de nanotexturação. Sessenta e oito fotoeletrodos nanotexturados partiram de silício sem prévia texturação (*as-cut*). Destes, trinta e oito receberam a nanotexturação sem nenhuma proteção na face posterior. Foram estes os tempos de *etching* seletivo aplicados para a nanotexturação sem proteção na face posterior: 5 min (7 FE), 10 min (6 FE), 15 min (7 FE), 20 min (4 FE), 25 min (3 FE), 30 min (11 FE).

Seguindo ainda a mesma sequência de banhos químicos para criação de nanofios, trinta amostras foram produzidas partindo-se de substrato de silício sem texturação prévia. Porém estas amostras tiveram sua parte posterior preservada do ataque químico que gera os nanofios por uma fita adesiva *kapton*, evitando assim a geração de texturação na parte posterior do substrato. As amostras que tiveram sua parte posterior protegida com fita *kapton* passaram ainda, após a remoção da fita, por um banho de 10 min de acetona em ultrassom para remoção de possíveis resíduos orgânicos remanescentes da fita. Os tempos de *etching* seletivo para estas amostras foram: 0,5 min (4 FE), 1 min (4 FE), 2 min (4 FE), 2,5 min (26 FE), 5 min (6 FE), 10 min (2 FE), 15 min (4 FE) e 30 min (4 FE).

Foi experimentado ainda um método físico de deposição de sementes catalizadoras de prata via *magnetron sputtering* para o *etching* seletivo para substituir o passo 2) que se dá via método químico. Foram produzidas oito amostras com esta metodologia. A deposição das sementes de prata via processo físico iniciou imediatamente após o passo 1) Então as amostras foram secas com nitrogênio seco e colocadas na câmara de vácuo do equipamento de deposição com uma pressão de base de 10⁻⁴ mbar. A câmara então recebeu argônio 6.0 até uma pressão de trabalho de 8,6x10⁻³ mbar. O alvo utilizado compõe-se de prata com 99,99% de pureza. Antes da deposição, o alvo de prata foi limpo com plasma *etching* (*pré-sputtering*) por 60 s para remoção de qualquer impureza que possa ter se fixado no alvo. A deposição se

deu com uma potência fixa de ~50 W, ~170 mA de corrente e ~290 V de tensão com uma taxa de deposição de $\sim 1,10 \times 10^{-2}$ nm/Ws. Os tempos de deposição foram 5 s, 15 s, 30 s e 60 s (dois FE para cada tempo). Após a deposição das sementes de prata o passo 3) de *etching* seletivo foi seguido como descrito acima com tempo de 5 min de *etching* seletivo.

Para assegurar que o passo 4) foi efetivo na retirada das sementes de prata, uma análise via espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS – no laboratório LabCEMM) foi realizada após o processo de nanotexturação. Foram feitas medidas de topo (1k vezes de magnificação) e de sessão transversal na base dos nanofios (45k vezes de magnificação) com (20, 11 e 3) kV na busca de possível resquício de prata nas amostras, como mostra a Figura 43 na página 83.

Nas amostras nanotexturadas, também foi avaliada a refletância dos fotoeletrodos com os seguintes tempos de *etching*: 5, 10, 15, 20 e 30 min para amostras nanotexturadas de ambos os lados; e 0,5, 1, 2, 5, 15 e 30 min para amostras nanotexturadas com proteção posterior. Em cada amostra foram realizadas três medições utilizando feixes monocromaticos de 350 nm a 1100 nm com passo de 10 nm no espectrofotômetro *UV-VIS-NIR Lambda 90 Perkin da Elmer*. Foram calculadas as médias das refletâncias para cada comprimento de onda gerando uma curva de refletância Figura 35(a) (na página 75) e Figura 38 (a) (na página 78); e refletância ponderada Figura 35 (b) e Figura 38 (b), em processo semelhante ao descrito na sessão de microtexturação.

4.5. Microtexturação combinada com nanotexturação (micro mais nano)

Dos 136 fotoeletrodos nanotexturados, 52 partiram de silício previamente microtexturado com ataque anisotrópico com tempos de 20 min (6 FE), 30 min (6 FE), 40 min (6 FE), 60 min (9 FE), 80min (8 FE) e 100 min (17 FE), *vide* página 50. Para cada tempo de microtexturação foram feitas a combinação com técnica de nanotexturação de 10 min (2 FE para os tempos de 20, 30, 40, 60 e 100 min de microtexturação), 26 FE microtexturados receberam ainda 30 min de *etching* seletivo para nanotexturação. Para os tempos de 80 min e 100 min de microtexturação ainda

foram produzidos 16 FE com tempos de nanotexturação de 2,5 min de *etching* seletivo. Das amostras de microtexturadas com tempos de 80 min e 100 min e nano de 2,5 min, foram analisados os aspectos morfológicos em microscópio MEV, de composição de cocatalisador de superfície via RBS e curva JxV de processo fotoeletroquímico.

4.6. Contato posterior

Os filmes finos metálicos depositados na parte posterior dos fotoeletrodos têm por objetivo propiciar um contato elétrico eficiente entre a interface posterior do fotoeletrodo e o meio externo, otimizando assim o escoamento dos portadores de carga, a densidade de corrente e em consequência a eficiência do processo *PEC*. Foram avaliados neste trabalho contatos posteriores metálicos de prata (70 FE), alumínio (201 FE) e a combinação alumínio mais prata (Al mais Ag) (114 FE) com diferentes espessuras de filme. A prata possui algumas características físico químicas que a habilitam como um bom metal para contato posterior, pois se trata de um metal com excelente condutividade e baixa reatividade. Por este motivo pode ser depositada via *MS* sem a necessidade de atmosferas com baixo nível de oxigênio propiciado por bombas de alto vácuo, sendo viável sua deposição em forma metálica com equipamentos de montagem simples com bomba mecânica. Foram confeccionados (70 FE) fotoeletrodos com contato posterior de prata com o seguinte processo: 1) Amostras receberam um banho de HF 40% por 30 s e secas com nitrogênio seco e a seguir colocadas na câmara de vácuo do equipamento de deposição. 2) Ao atingir uma pressão de base de 10^{-2} mbar, quando então em 3) a câmara foi enriquecida com argônio até uma pressão de trabalho de 10^{-1} mbar. 4) O alvo utilizado compõe-se de prata com 99,999% de pureza. Antes da deposição o alvo de prata foi limpo com plasma *etching* (*pré-sputtering*) por 60 s para remoção de qualquer impureza que possa ter se fixado no alvo. 5) A deposição foi efetuada pelo período de nove minutos com uma potência fixa de ~50 W, ~170 mA de corrente e ~290 V de tensão a uma taxa de deposição de $\sim 1,10 \times 10^{-2}$ nm/Ws, gerando um filme de ~300 nm. O alumínio é uma excelente opção de metal para contato posterior para alumínio tipo p, sendo amplamente utilizado pela indústria solar fotovoltaica por ter a capacidade de produzir

uma região p^+ no semiconductor criando um campo elétrico na superfície posterior do fotoeletrodo (*BSF - back surface field*) que minimiza a recombinação de portadores minoritários por dificultar seu fluxo para a superfície do semiconductor, já que esta é uma zona de alta taxa de recombinação^{75, 76, 77}. Foram confeccionados (201 FE) fotoeletródos com contato posterior de alumínio, destes 4 FE com ~150 nm, 193 FE com ~300 nm e 4 FE com 600 nm conforme o seguinte processo: 1) Amostras receberam um banho de HF 40% por 30 s e secas com nitrogênio seco e colocadas na câmara de vácuo do equipamento de deposição. 2) Ao atingir uma pressão de base de $3,0 \times 10^{-5}$ mbar, quando então em 3) a câmara foi enriquecida com argônio 6.0 até uma pressão de trabalho de $8,6 \times 10^{-3}$ mbar. 4) O alvo utilizado compõe-se de alumínio com 99,99% de pureza. Antes da deposição o alvo de Alumínio foi limpo com plasma *etching* (*pré-sputtering*) por 600 s para remoção de óxido nativo de alumínio e de qualquer impureza que possa ter se fixado no alvo. 5) A deposição se deu com uma potência de ~45 W, corrente fixa de 150 mA e ~300 V de tensão a uma taxa de deposição de $\sim 1,91 \times 10^{-3}$ nm/Ws. Nestas condições, os tempos de deposição foram de: ~29 min para filmes de 150 nm, ~59 min para filmes de ~300 nm e ~118 min para filmes de ~600 nm.

Com a intenção de somar as características positivas de ambos os metais foram desenvolvidos também fotoeletródos com contato posterior de alumínio recoberto por um filme de prata (114 FE) com diferentes espessuras de ambos os filmes, conforme a seguir relacionado: ~150 nm de Al mais ~300 nm de Ag (4 FE); ~300 nm de Al mais ~300 nm de Ag (34 FE); ~300 nm de Al mais ~600 nm de Ag (72 FE); e ~600 nm de Al mais ~300 nm de Ag, seguindo os mesmos procedimentos descritos acima para a deposição dos filmes de alumínio. Logo em seguida a deposição do filme de Al, sem permitir que ele entrasse em contato com o oxigênio, foi iniciado o processo de deposição de Ag, sem efetuar a decapagem de óxidos com HF, mas com a mesma metodologia descrita acima.

Para avaliar a influência dos métodos de limpeza dos óxidos nativos de silício antes da deposição dos filmes metálicos para contato posterior, foram feitas comparações entre as características elétricas (via análise de curva $J \times V_{RHE}$) de dois métodos de limpeza de óxidos nativos pré-metalização para contato posterior: a) Plasma *etching* e b) ataque químico com HF 40% por 30 s. Neste teste, foram organizados três grupos de seis fotoeletródos com processos de confecção idênticos,

porém com diferentes tratamentos de limpeza de óxidos que tiveram suas curvas JxV_{RHE} comparadas, como mostra a Figura 27 na página 65. Os dezoito fotoeletrodos são *as-cut* e com contato posterior de alumínio de 300 nm, sendo que em I) seis deles sem cocatalisador de superfície, em II) seis com cocatalisador de platina com tempo de deposição de 5 s e em III) seis com cocatalisador de platina de 15 s. Cada grupo (I, II e III) é composto por seis fotoeletrodos, sendo eles: 1) dois FE não tiveram nenhum tratamento para retirada de óxidos, 2) dois FE receberam um tratamento por plasma *etching* e 3) dois FE receberam um ataque químico de 30 s com HF 40%. O tratamento por plasma *etching* se deu no equipamento *Femto PCCE da Diener* com pressão de base de $1,0 \times 10^{-2}$ mbar, pressão de trabalho de $1,0 \times 10^{-1}$ mbar e fluxo de 2,2 sccm de argônio 6.0. Esta limpeza teve duração de 60 min.

Para avaliar a rapidez do crescimento do óxido nativo após o processo de limpeza e o quanto estes óxidos impactam na eficiência do processo *PEC*, foi realizado um teste no qual seis fotoeletrodos idênticos esperaram tempos diferentes, expostos ao ar atmosférico, entre os processos de limpeza e metalização via *MS* para criação de contato posterior, que tiveram suas curvas JxV_{RHE} comparadas, como mostra a Figura 28 na página 66. Estes seis FE são *as-cut*, com contato posterior de 300 nm de alumínio e cocatalisador de platina de 15 s, passaram pelo mesmo processo de limpeza de óxidos com ácido fluorídrico 40% por 30 s. Porém, dois deles ficaram expostos ao ar atmosférico por 30 min, dois ficaram expostos por 10 min e dois entraram diretamente em vácuo após a limpeza. Logo em seguida os seis fotoeletrodos receberam metalização para o contato posterior de alumínio.

Após a deposição dos filmes finos metálicos para contato posterior eles passaram por um tratamento térmico de recozimento para diminuir centros de recombinação no filme, melhorar sua adesão e propiciar uma difusão do metal no semicondutor, com o objetivo de criar um gradiente de energia menos abrupto entre as interfaces do filme fino metálico e o semicondutor ⁷⁸.

O processo de recozimento foi efetuado em forno elétrico tubular com atmosfera controlada (desenvolvido ao longo deste trabalho e que se encontra no laboratório NanoPUCRS), obedecendo aos seguintes passos: 1) Iniciando com uma purga, da atmosfera interna do forno, de 10 min com fluxo de 500 sccm de nitrogênio. 2) Após este período o fluxo é alterado para 20 sccm. 3) Inicia uma rampa de

crescimento de temperatura com taxa de 10 °C por minuto até a temperatura de 400 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 min. 4) Seguido por um período de resfriamento lento e natural com forno fechado até a temperatura de 100 °C, quando o fluxo de gás foi desligado. O processo é finalizado quando o forno chega à temperatura ambiente. A Figura 22 resume o processo de recozimento do contato metálico posterior. Foram testadas três opções de atmosfera para o recozimento: a) Nitrogênio 6.0; b) Nitrogênio seco; c) ar atmosférico, sendo que neste caso, não foi realizada purga e fluxo de gás.

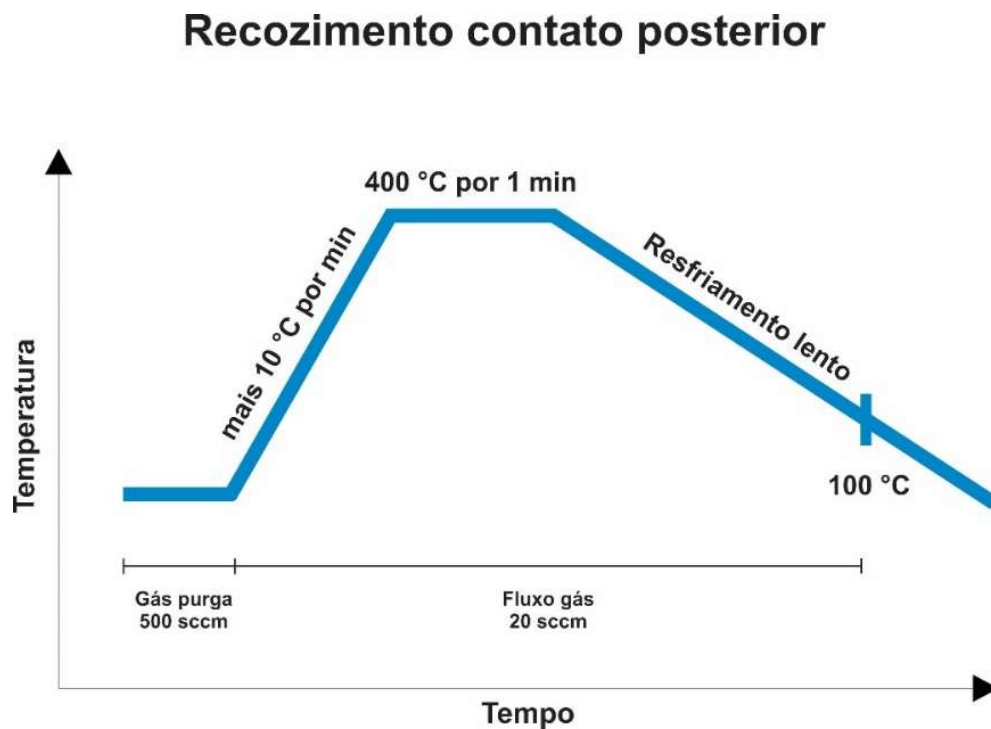


Figura 22. Esquema do processo de recozimento de contato metálico posterior.

4.7. Cocatalisador de superfície

Os cocatalisadores de superfície têm um importante papel na estabilização e no escoamento dos portadores de carga que ocupam as regiões próximas à interface do semiconductor e do eletrólito, no entanto, cocatalisadores metálicos podem ser uma barreira para que o semiconductor capture os fótons incidentes, criando área de sobra

que podem reduzir a fotocorrente do processo *PEC*^{71,29}. Por esse motivo é necessário encontrar um ponto ótimo na densidade superficial dos cocatalisadores para maximizar a sua influência. Neste trabalho foram avaliados cocatalisadores de platina (264 FE) e paládio (15 FE) com diferentes tempos de deposição. A deposição dos cocatalisadores metálicos de superfície são feitas na parte frontal dos fotoeletrodos e ocorreram logo após o processo de recozimento do contato posterior (Figura 14) via processo físico de *magnetron sputtering*.

O sistema de *MS* utilizado foi uma montagem desenvolvida pelo grupo GANDES no laboratório NANOPUC ao longo deste trabalho que depositou o cocatalisador de superfície em duzentos e vinte e oito FE. Os parâmetros de deposição foram: pressão de base de $\sim 3,4 \times 10^{-4}$ mbar e pressão de trabalho de $\sim 3,4 \times 10^{-2}$ mbar; deposição em uma atmosfera enriquecida com argônio 6.0 com uma corrente fixa de 60 mA, ~ 310 V e uma potência de $\sim 18,6$ W. A taxa de deposição da platina nesta montagem é de $3,42 \times 10^{-3}$ nm/Ws (Figura 17). Os tempos de deposição de platina realizados com este equipamento foram de: 5 s (27 FE), 10 s (19 FE), 15 s (124 FE), 20 s (4 FE), 30 s (30 FE), 40 s (2 FE), 45 s (28 FE), 60 s (12 FE) e 90 s (14 FE). Calculando a espessura dos filmes depositados nestas condições, eles teriam espessuras da ordem de 0,32 nm para deposição de 5 s e de 5,7 nm para deposição de 90 s. No entanto, para filmes com espessuras desta ordem de grandeza, com estes métodos de deposição, é mais provável que o metal depositado se acomode em formato de nanopartículas dispersas e não num filme contínuo. Sendo assim, a técnica de *RBS* foi utilizada para determinação da densidade superficial de átomos de cocatalisador em fotoeletrodos com diferentes texturações. A análise de *RBS* foi feita no Laboratório de Implantação Iônica no Instituto de Física da UFRGS com partículas de He ionizado e com energia de 1,4 MeV. Foram analisados fotoeletrodos *As-cut* com cocatalisador de platina depositado via *MS* com tempo de deposição de 15, 30, 45, 60 e 90 s e de paládio com tempos de 15, 30 e 60 s; Fotoeletrodos microtexturados com micropirâmides por ataque anisotrópico com tempos de ataque de 80 e 100 min e cocatalisador de platina com tempos de deposição de 15, 30, 45 e 60 s; Fotoeletrodos nanotexturados com nanofios de silício por *etching* seletivo com tempo de ataque de 2,5 min e tempos de deposição de cocatalisador de platina de 15, 30, 45, 60 e 90 s; e fotoeletrodos que combinam ambas as técnicas de microtexturação de 80 min mais nanotexturação de 2,5 min, assim como microtexturação de 100 min mais

nanotexturação de 2,5 min, ambos com tempos de deposição de cocatalisador de platina de 15, 30, 45, 60 e 90 s. A Figura 23 mostra uma compilação dos dados de *RBS*, analisadas com *software* de simulação *Simnra 7.02* para determinação das densidades superficiais de átomos de cocatalisador de superfície para os diferentes tempos de deposição em cada tipo de superfície. Os resultados obtidos para cada condição foram interpolados por uma função linear com origem no ponto (0,0).

Para deposição do cocatalisador de paládio via *MS* foi utilizado o seguinte protocolo: pressão de base de $\sim 3,4 \times 10^{-4}$ mbar e pressão de trabalho de $\sim 3,4 \times 10^{-2}$ mbar; deposição em uma atmosfera enriquecida com argônio 6.0 com uma corrente fixa de 60 mA, ~ 353 V e uma potência de $\sim 21,2$ W. A taxa de deposição do paládio nesta montagem é de $7,38 \times 10^{-3}$ nm/Ws (Figura 17). Neste trabalho foram produzidos dezesseis fotoeletrodos de paládio. Os tempos de deposição foram: 5 s (2 FE), 10 s (2 FE), 30 s (4 FE), 55 s (2 FE), 60 s (2 FE) e 90 s (2 FE). Dentro destas condições, estima-se a espessura dos filmes entre 0,78 nm e 14,1 nm.

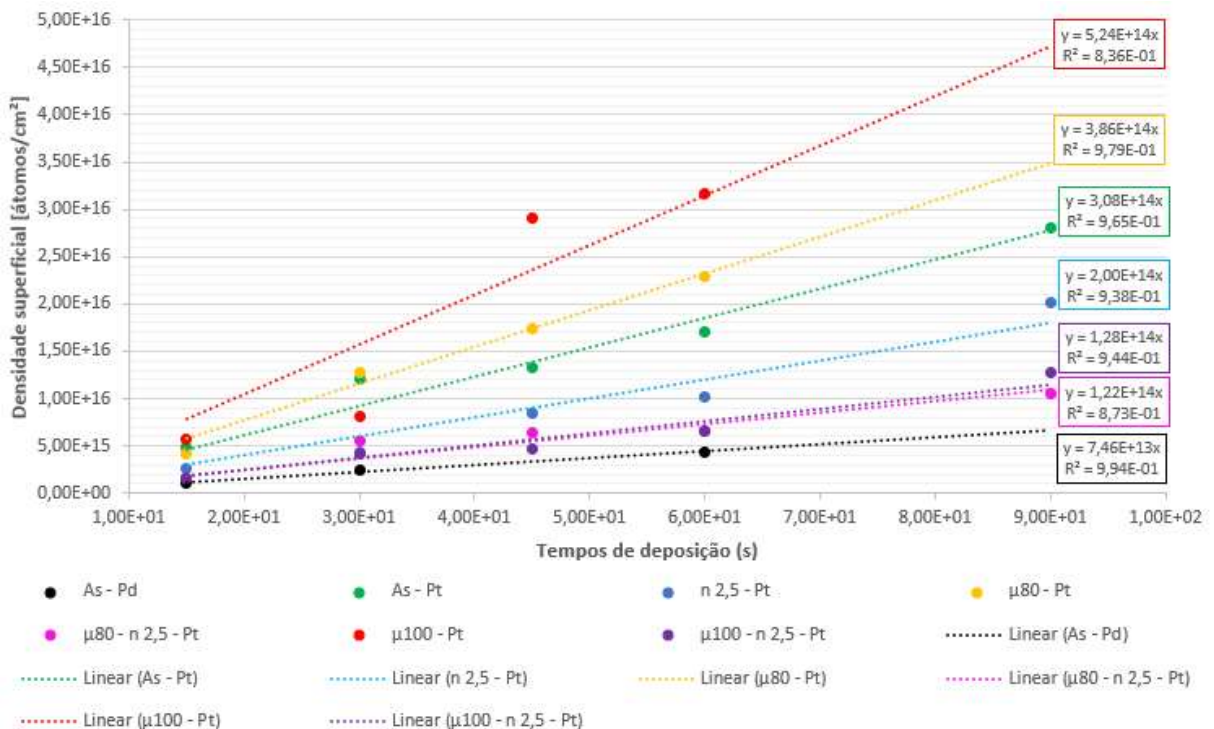


Figura 23. Compilação da análise de dados de *RBS* de densidade superficial de átomos de cocatalisador de superfície de platina e paládio em fotoeletrodos com diferentes texturações de superfície.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Cocatalisador de superfície (Platina e Paládio)

Dos parâmetros analisados neste trabalho, o uso de cocatalisador de superfície, assim como a sensível relação entre os efeitos positivos e negativos da sua utilização com diferentes tempos de deposição (e em consequência diferentes concentrações superficiais), é sem dúvida um ponto crucial e de grande impacto na eficiência do processo *PEC*. A Figura 24 mostra um gráfico de densidade de corrente em função da tensão ($J \times V_{RHE}$) que compara fotoeletrodos *as-cut* com contato posterior de Al de 300 nm, com diferentes tempos de deposição via *MS* de cocatalisador de superfície de platina (A - 0 s; B - 15 s; C - 20 s; D - 30 s; E - 40 s; F - 60 s; G - 90 s) em processo *PEC* sob iluminação (linhas contínuas) e no escuro (linhas serrilhadas).

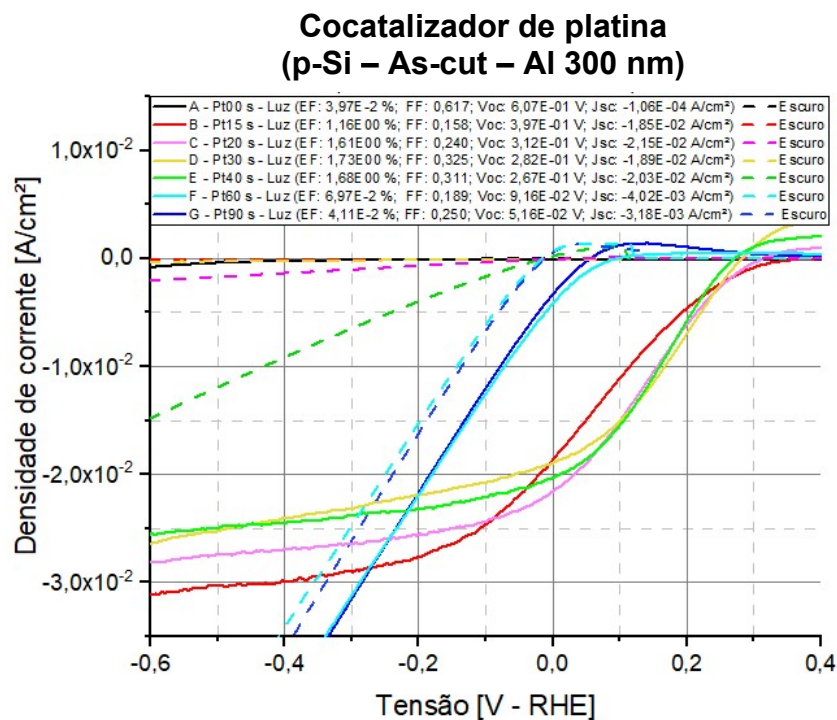


Figura 24. Curva $J \times V_{RHE}$ sob iluminação (linha contínua) e no escuro (linha serrilhada) de fotoeletrodos *as-cut* com contato posterior de alumínio 300 nm e com diferentes tempos de deposição de cocatalisador de platina via *MS* de: A - 0 s; B - 15 s; C - 20 s; D - 30 s; E - 40 s; F - 60 s; G - 90 s.

Através da análise da curva JxV_{RHE} do fotoeletrodo (A) e comparado com as curvas JxV_{RHE} dos fotoeletródos (B, C, D e E), fica perceptível a diferença de corrente fotogerada produzida por eletrodos com e sem cocatalisador de platina. O fotoeletrodo (A) gera uma corrente de curto-circuito (J_{sc}) duas ordens de grandeza inferior aos fotoeletródos (B, C, D e E), apesar do fotoeletrodo (A) gerar uma tensão de circuito aberto (V_{oc}) maior que a dos demais fotoeletródos. Esta grande diferença de geração de fotocorrente em fotoeletródos com processos de confecção idênticos, porém com a única diferença de possuir ou não cocatalisador de superfície, já é esperada e amplamente discutida na literatura. E se deve ao fato do cocatalisador facilitar o escoamento dos portadores de carga fotogerados no semicondutor para o meio eletrolítico ^{62, 63, 64, 65, 66, 67, 68}.

Na Figura 24 ainda é possível verificar a existência de um ponto de saturação no tempo de deposição do cocatalisador de superfície. A eficiência dos fotoeletródos apresenta uma tendência de crescimento com o aumento do tempo de deposição (consequentemente um aumento da densidade superficial) do cocatalisador de superfície para os fotoeletródos (B, C e D). Contudo, a partir do fotoeletrodo (E) se observa uma queda da eficiência que se torna ainda mais evidente nos fotoeletródos (F e G). Interessante perceber que os fotoeletródos (F e G) geram tensão de circuito aberto e corrente de curto-circuito fotogerada uma ordem de grandeza inferior aos demais fotoeletródos com cocatalisador de superfície. Ao observar as curvas JxV_{RHE} no escuro, fica ainda mais perceptível esta mudança de comportamento em função do tempo de deposição de cocatalisador. Nos fotoeletródos (B, C e D) as correntes em função da tensão foram inexpressivas e a partir do fotoeletrodo (E) começa a ocorrer um crescimento nas correntes no escuro, ainda mais proeminentes em (F e G). No que se refere aos fotoeletródos com tempos de deposição de platina de 60 s e de 90 s as correntes sob iluminação e no escuro foram quase idênticas (em formato e valor), com um comportamento cada vez mais semelhante a um eletrodo metálico. Sendo assim, concluiu-se que para as condições descritas neste trabalho para fotoeletródos *as-cut* o tempo ótimo de deposição de platina via *MS* é de 30 s.

O paládio pode ser uma opção viável para substituir a platina como cocatalisador de superfície. A Figura 25 mostra um gráfico de densidade de corrente em função da tensão (JxV_{RHE}) que compara fotoeletródos *as-cut* com contato posterior de alumínio de 300 nm, mais prata 300 nm com diferentes tempos de deposição via

MS de cocatalizador de superfície de paládio (A - 5 s; B - 10 s; C - 15 s; D - 30 s; E - 60 s; F - 90 s) em processo PEC sob iluminação (linhas contínuas) e no escuro (linhas serrilhadas).

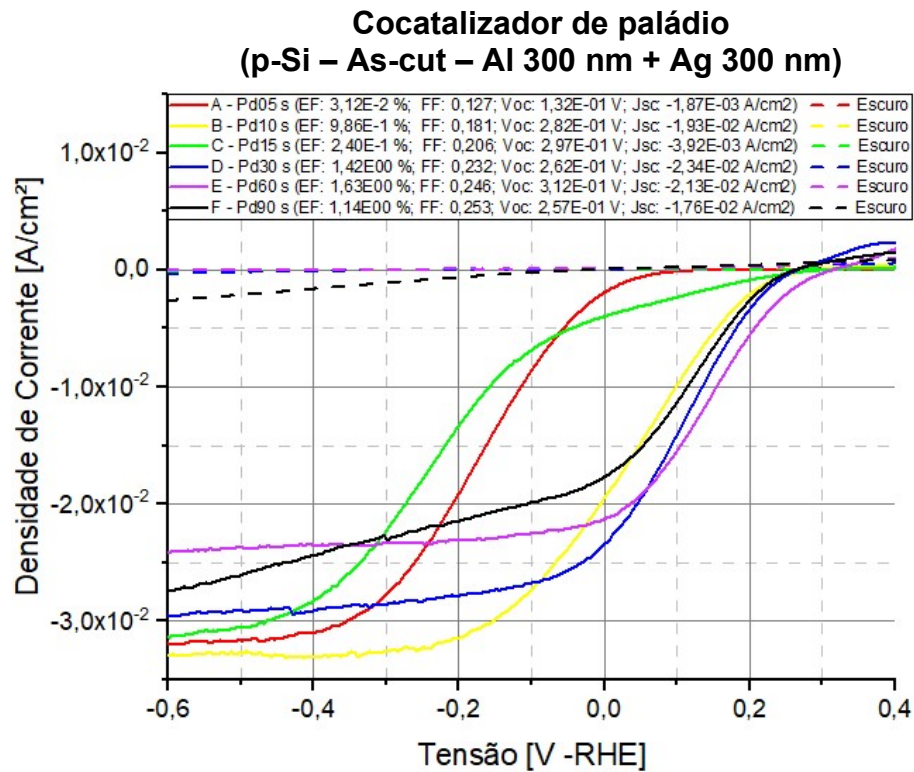


Figura 25. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo PEC que compara fotoeletrodos com diferentes tempos de deposição de cocatalizador de paládio (A - 5 s; B - 10 s; C - 15 s; D - 30 s; E - 60 s; F - 90 s) todos eles são flat e têm contato posterior de alumínio 300 nm mais 300 nm de prata.

Os fotoeletrodos com cocatalizador de paládio (Figura 25) apresentaram comportamento semelhante ao fotoeletrodo de platina (Figura 24), pois demonstraram um incremento nas eficiências com o aumento do tempo de deposição (e da maior densidade superficial) do cocatalizador. No entanto o ponto de inflexão da curva de aumento da eficiência em função do aumento do tempo de deposição para os fotoeletrodos com cocatalizador de paládio é alcançado no fotoeletrodo (E) com tempo de deposição via MS de 60 s. Neste estudo não se chegou a uma concentração de paládio suficiente para que os fotoeletrodos demonstrassem comportamento de eletrodos metálicos como na Figura 24 (F e G). Porém, o fotoeletrodo (F) começou a

apresentar um incremento da densidade de corrente no escuro e uma aproximação das densidades de corrente no escuro e na luz. Logo, indicando que com o tempo de 90 s de deposição de paládio começam formar um filme metálico contínuo na superfície do fotoeletrodo, dificultando a absorção dos fótons incidentes e a geração de portadores de carga fazendo um fotoeletrodo se comportar como um eletrodo metálico.

Neste estudo a platina se mostrou mais eficiente que o paládio como cocatalisador de superfície para fotoeletrodos *as-cut* quando comparados em suas melhores condições como mostra a Figura 26.

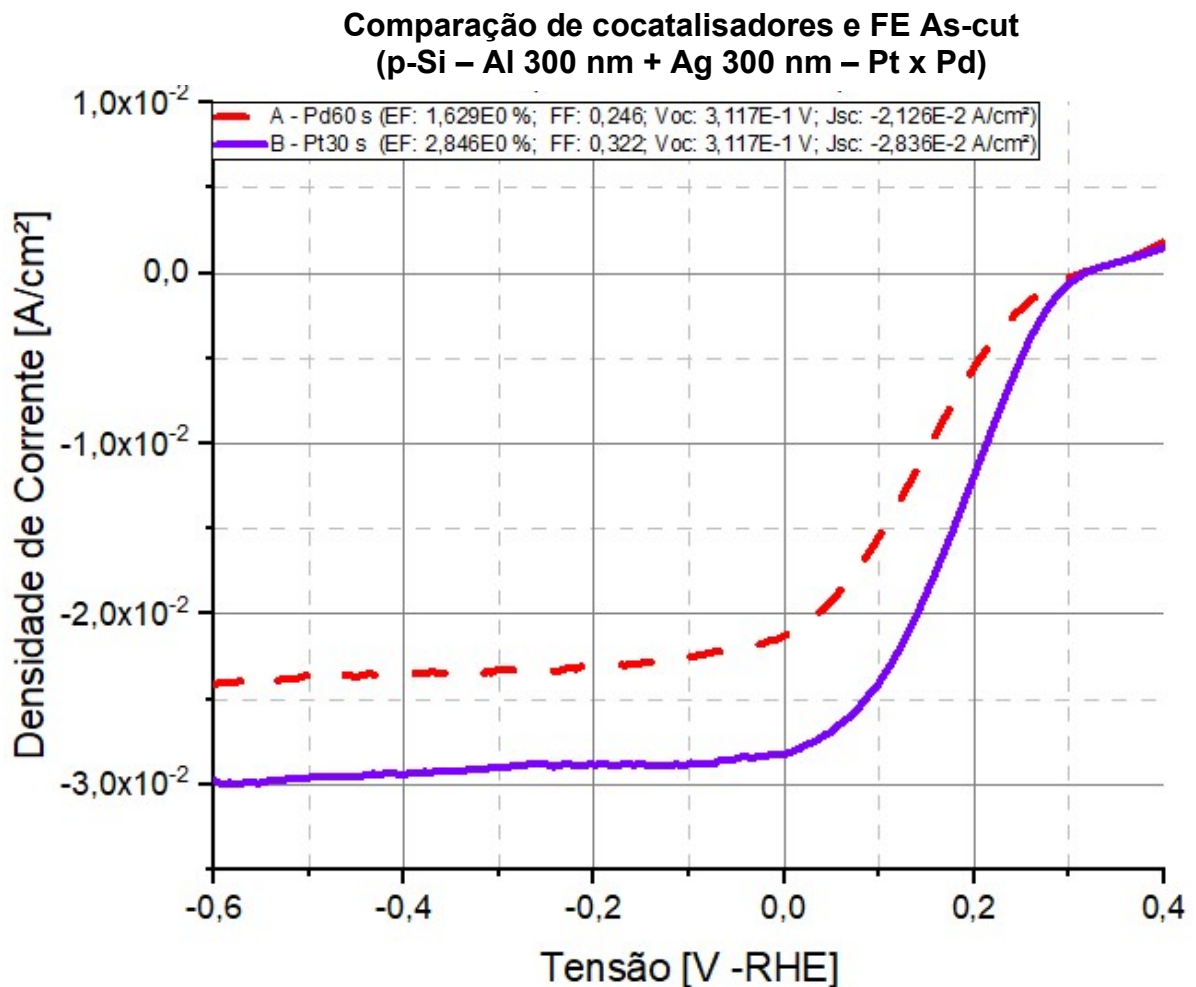


Figura 26. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo PEC que compara fotoeletrodos *as-cut* com diferentes cocatalisadores de platina com tempo de deposição de 30 s (contato posterior de 300 nm de Al mais 300 nm de Ag) e cocatalisador de paládio com tempo de deposição de 60 s (com contato posterior de Al 300 nm mais 300 nm de Ag).

Além disso, nestas condições, como a taxa de deposição da platina de $3,42 \times 10^{-3}$ nm/Ws e a do paládio é de $7,38 \times 10^{-3}$ nm/Ws com tempos de 30 s e 60 s de deposição, respectivamente. A espessura média do filme de cocatalisador de platina nestas condições é de 1,91 nm gerando uma densidade de potência em processo *PEC* de $8,21 \times 10^{-3}$ W/cm² e a espessura média do filme de cocatalisador de paládio é de 9,39 nm gerando uma densidade de potência em processo *PEC* de $6,63 \times 10^{-3}$ W/cm². Ao comparar as eficiências dos fotoeletrodos em razão da quantidade de cocatalisador depositados (taxa de deposição, extrapolada - como discutido na página 45) concluiu-se que a platina tem capacidade de gerar uma potência até seis vezes maior em processo *PEC* do que o paládio com a mesma espessura de filme. Para uma estimativa mais precisa da potência gerada por fotoeletrodo *as-cut* de silício em função do uso dos cocatalisadores de Pt e Pd.

5.2. Contato posterior

5.2.1. Métodos de remoção de SiO₂ nativo pré-metalização de contato posterior

Ao entrar em contato com o ar atmosférico, mesmo em temperatura ambiente, o silício reage com o oxigênio gerando uma camada isolante de dióxido de silício nativo. Esta camada isolante pode ter um efeito negativo na corrente fotogerada caso reduza a mobilidade e o escoamento dos portadores de carga. A Figura 27 mostra a análise de curva $J \times V_{RHE}$ de fotoeletrodos *as-cut* de silício, que antes da deposição de filme fino metálico de alumínio de 300 nm para contato receberam diferentes tratamentos para remoção do SiO₂ nativo. Os fotoeletrodos B, E e H (curvas pontilhadas) receberam um tratamento de retirada de óxidos via plasma *etching*, os fotoeletrodos C, F e I (curvas contínuas) receberam um *deep* de 30 s de HF 40% e o fotoeletrodos A, D e G (curvas serrilhadas) não receberam tratamento de retirada de óxido nativo. Após a deposição do contato metálico posterior e do recozimento (detalhes do processo de tratamento para retirada de óxidos e metalização vide capítulo 4.6), os fotoeletrodos D, E e F (curvas em vermelho) receberam cocatalisador de platina via *MS* com 5 s de deposição, os fotoeletrodos G, H e I (curvas em azul)

receberam cocatalisador de platina via *MS* com 15 s de deposição e os fotoeletrodos A, B e C (curvas em verde) não receberam cocatalisador de superfície (*as-cut* posterior). A retirada do SiO_2 via *deep* de HF impactou de forma positiva também na eficiência e no fator de forma dos fotoeletrodos, virtualmente não alterando a tensão de circuito aberto destes. Uma explicação coerente para este comportamento é que a remoção do SiO_2 da interface semiconductor/metal reduziu a resistência em série dos fotoeletrodos. Contudo, o efeito gerado pelo processo de retirada de óxidos por plasma *etching* surtiu um efeito negativo nos fotoeletrodos, pois foram obtidos resultados ainda piores que os fotoeletrodos sem tratamento de retirada de óxidos de superfície.

Métodos de remoção de SiO_2 pré-metalização (p-Si – As-cut – Al 300 nm)

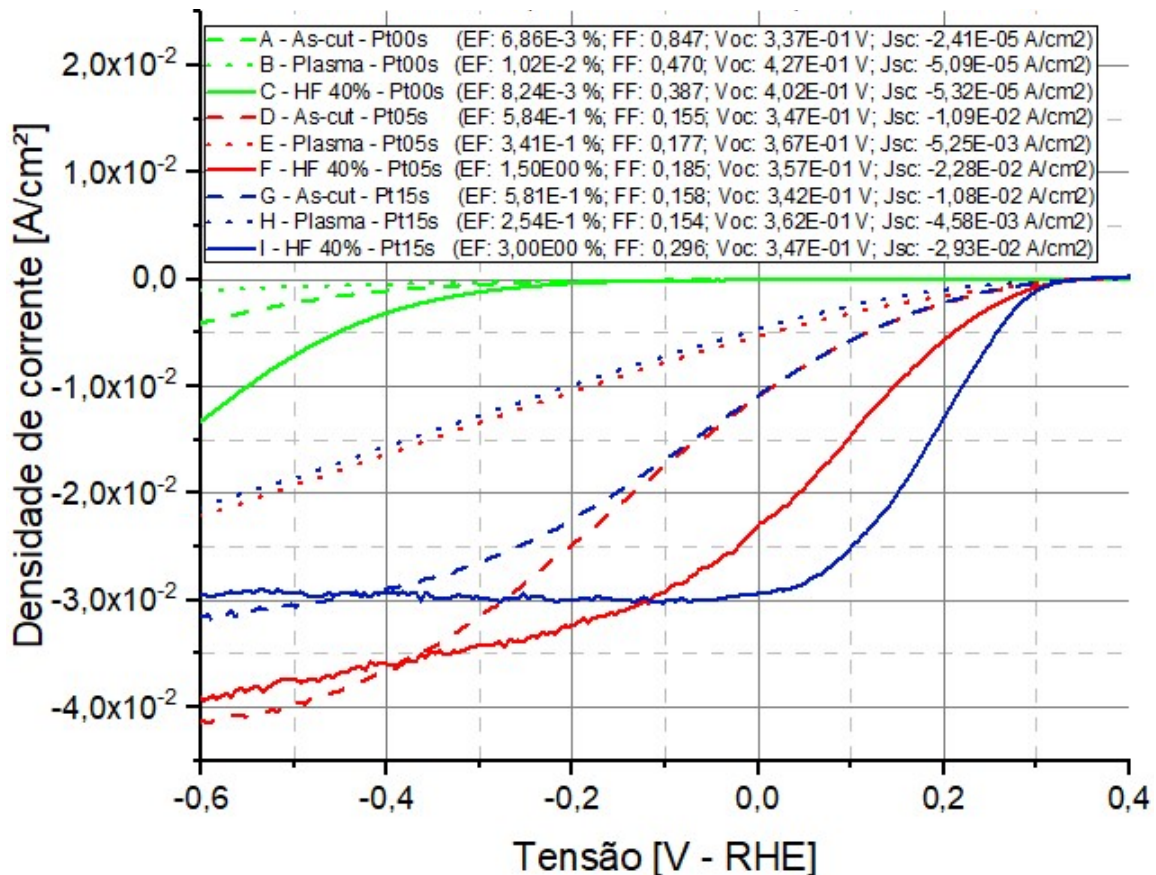


Figura 27. Curva $J \times V_{\text{RHE}}$ de processo *PEC* que mostra a influência de dois métodos de remoção de óxido nativo de SiO_2 (*deep* de HF 40% e plasma *etching*) pré-metalização em comparação com fotoeletrodos sem tratamento de retirada de óxidos pré-metalização (*As-cut*). Fotoeletrodos de silício tipo P, com contato posterior de 300 nm de alumínio e cocatalisador de platina de 0 s; 5 s; 15 s de deposição.

Nos fotoeletrodos com o mesmo tempo de deposição de platina (curvas de mesma cor) o método mais eficiente para remoção do SiO_2 é o *deep* de HF. Este método de limpeza de óxidos duplica a J_{sc} de fotoeletrodos com 0 s e 5 s de platina e triplica J_{sc} para fotoeletrodos com 15 s de platina, quando comparado a fotoeletrodos que não receberam nenhum tratamento de limpeza de óxidos. Esse efeito negativo ao aplicar o plasma *etching* pode ter origem na atmosfera na qual ocorreu este processo. Uma pressão de base de 1×10^{-2} mbar não retirou oxigênio suficiente da atmosfera para uma limpeza eficiente, introduzindo oxigênio mais profundamente no substrato, aumentando a resistência e criando centros de recombinação. Para testar esta hipótese seria necessário utilizar uma bomba de vácuo com capacidade de gerar atmosferas mais limpas de oxigênio antes de realizar a limpeza. Ou, ainda, que o ataque físico criou centros de recombinação ao romper ligações na superfície do substrato.

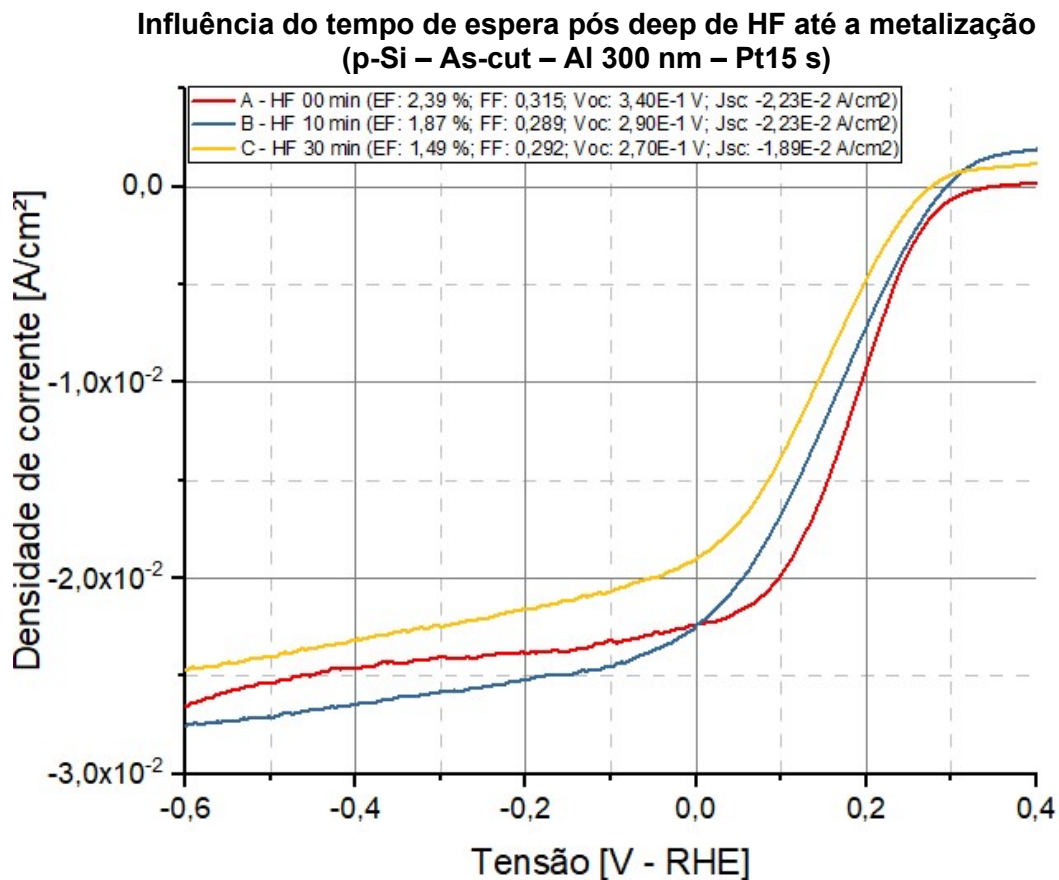


Figura 28. Curva $J \times V_{\text{RHE}}$ de processo *PEC* que mostra a influência do tempo de espera pós *deep* de HF (A - 0 min; B - 10 min; C - 30 min) até a metalização por via MS. Fotoeletrodos de silício tipo P, com contato posterior de 300 nm de alumínio e cocatalisador de platina de 15 s deposição.

Outro parâmetro de interesse é compreender a influência do tempo de espera entre a limpeza de óxidos superficiais pré-metalização e a metalização propriamente dita. A Figura 28 a acima, apresenta a análise da curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos *as-cut* que antes da metalização de contato posterior de alumínio de 300 nm receberam *deep* de HF 40% por 30 s. O fotoeletrodo C (curva em amarelo), após o HF foi lavado e seco com nitrogênio seco, ficou exposto ao ar atmosférico dentro de uma capela química por 30 min antes de entrar para câmara de vácuo para receber a metalização do contato posterior. O fotoeletrodo B (curva em azul) ficou exposto ao ar atmosférico por 10 min e o fotoeletrodo A (curva em vermelho) foi colocado em vácuo imediatamente após a secagem. É perceptível que o aumento de tempo de exposição ao ar atmosférico teve impacto negativo na eficiência dos fotoeletrodos. Um tempo de espera entre os dois processos de 10 min reduziu em 25% a eficiência do fotoeletrodo, um tempo de espera de 30 min reduziu a eficiência do fotoeletrodo em ~40%. Fatos estes que sugerem que, ao trabalhar com substratos reativos como o silício, mesmo pequenos detalhes do processo podem impactar de forma significativa na eficiência e na reprodutibilidade do processo.

5.2.2. Metalização de contato posterior

O contato elétrico metal-semicondutor é de importância fundamental para os fotoeletrodos, pois ele é responsável pela conexão do dispositivo com o mundo externo. Neste contexto a escolha dos metais que farão o contato posterior é um fator de grande impacto na eficiência dos fotoeletrodos. A Figura 29 mostra gráfico que compara curvas JxV_{RHE} de fotoeletrodos de *as-cut* com cocatalisador de platina com 5 s de deposição via *MS* (B e C – curvas em e azul), 15 s (C, F – curvas e em vermelho e G – curva em roxo) e sem cocatalisador de superfície (A e D – curvas em verde). Com contato posterior de prata de 300 nm (A, B, e C – curvas pontilhadas), de alumínio 300 nm (D, E e F – Curvas contínuas) e alumínio 300 nm mais prata 300 nm (G – curva serrilhada).

É possível verificar que apesar da prata ser um metal com propriedades físicas como a alta condutividade e baixa reatividade, não foi uma boa opção de contato

posterior, já que os fotoeletrodos confeccionados, com a prata metálica interfaceando o silício, apresentaram eficiências até quatro ordens de grandeza menor do que fotoeletrodos nos quais o alumínio fez interface com o silício. Por outro lado, apesar do uso de múltiplas camadas metálicas gerar mais interfaces que servem de centros de recombinação, as atrativas propriedades físicas da prata puderam ser bem aproveitadas quando utilizadas em um arranjo de contato elétrico do tipo Si/Al/Ag. Este resultado fica claro se compara os fotoeletrodo F, que usa somente alumínio no contato posterior, com o fotoeletrodo G, que utiliza uma camada de alumínio seguido de uma camada de prata para contato posterior. Neste caso, o fotoeletrodo G obteve uma eficiência ~50% maior do que o fotoeletrodo F. Estes comportamentos se devem ao fato de que o alumínio cria um campo retrodifusor posterior (*BSF*) que diminui drasticamente a recombinação na face posterior. Quando o alumínio cumpre este papel, uma segunda camada de prata protege o filme de alumínio do contato com a atmosfera, além de proporcionar um eficiente contato elétrico ⁷⁸.

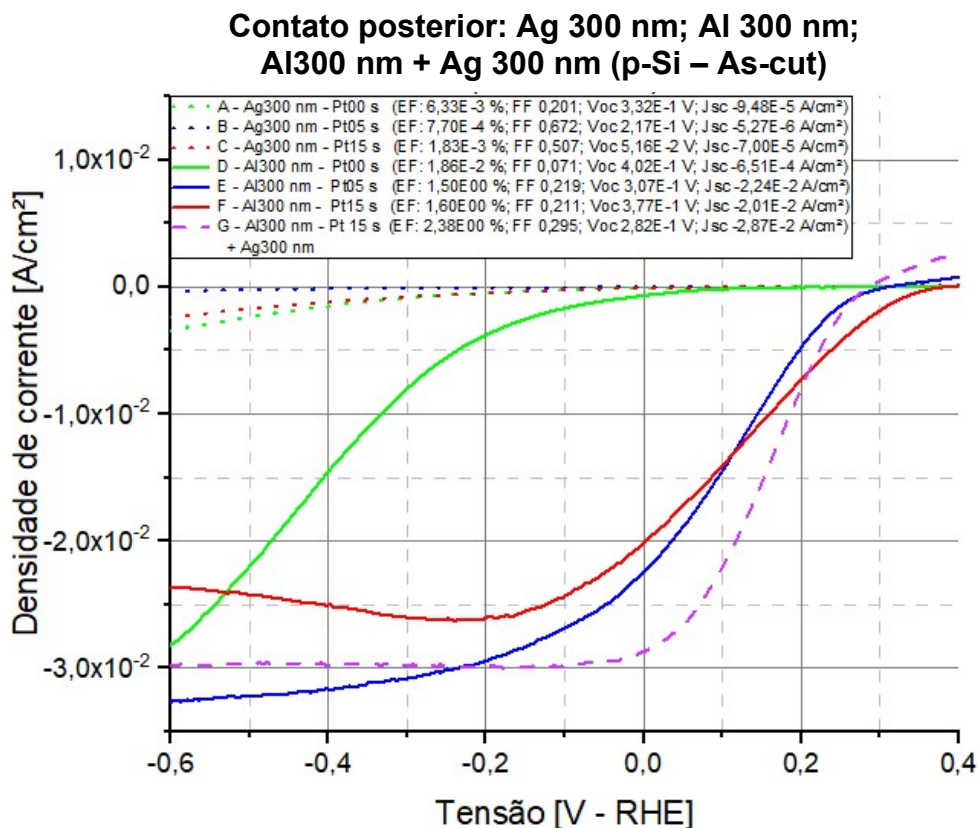


Figura 29. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo que compara fotoeletrodos as-cut com contato posterior de 300 nm de prata (A, B e C), 300 nm de alumínio (D, E e F) e a soma de 300 nm de alumínio mais 300 nm de prata (G) com diferentes tempos de cocatalisador de platina 0 s (A e D); 5 s (B e E); 15 s (C, F e G).

Filmes metálicos depositados via *MS* podem ter espessuras que variam de poucos nanômetros até poucos micrômetros. No entanto, filmes mais espessos tendem a apresentar problemas de delaminação com maior frequência. Além disso, a deposição de filmes mais espessos que o necessário, implica em desperdício de material e de energia. Por outro lado, filmes muito finos podem acabar por difundirem-se completamente no substrato semiconductor quando recozidos, acarretando em contatos elétricos menos eficientes. Neste trabalho foi tomado como referência a espessura de 300 nm⁶³ para experimentar diferentes espessuras de filme.

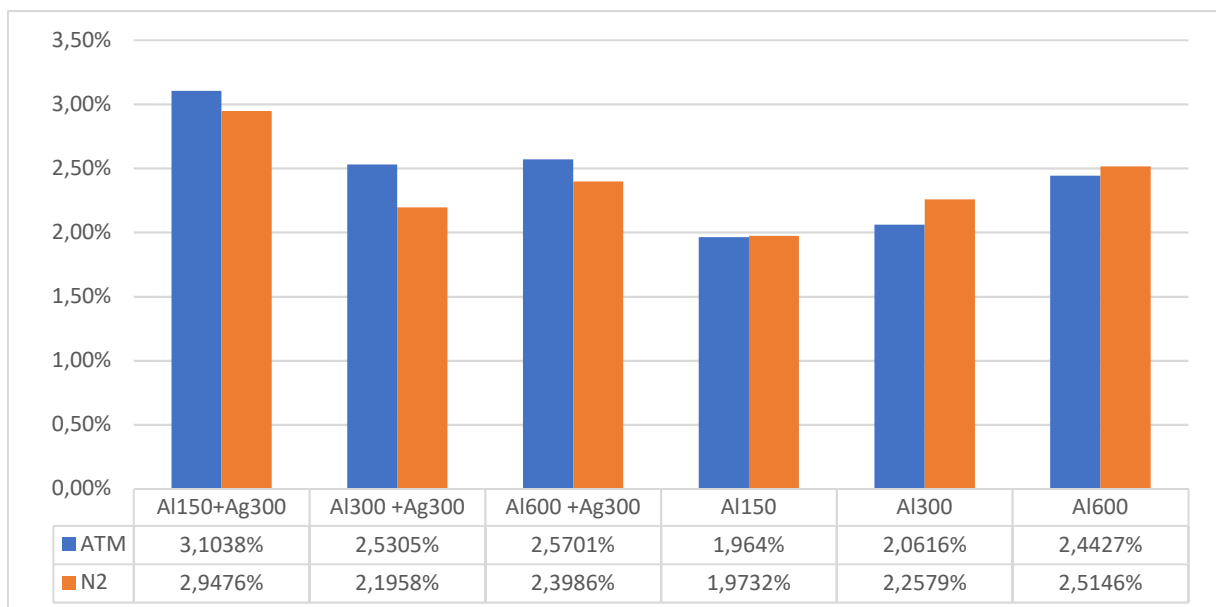


Figura 30. Gráfico de eficiência percentual para processo *PEC* de fotoeletrodos de silício tipo P e cocatalisador de platina com tempo de deposição de 15 s com diferentes contatos posteriores e atmosferas de recozimento.

A Figura 30 mostra gráfico com uma compilação que compara a eficiência de fotoeletrodos *as-cut* com cocatalisador de platina depositado via *MS* com tempo de deposição de 15 s e com diferentes espessuras e composições de filmes finos metálicos depositados via *MS* para contato posterior recozidos em atmosfera de ar atmosférico ou fluxo de nitrogênio seco. Nesta compilação é possível perceber que filmes de alumínio puro foram levemente menos eficientes quando recozidos em forno tubular com ar atmosférico em comparação ao recozimento em forno tubular com fluxo de nitrogênio seco. Creditamos este resultado à concentração muito maior de oxigênio

no ar atmosférico quando comparado ao nitrogênio seco. Neste caso, o alumínio reage como o oxigênio diminuindo a condutividade do filme metálico do contato posterior. Este mesmo comportamento era esperado para os fotoeletrodos com face exterior do contato posterior de prata metálica, ou até mesmo que as eficiências destes fotoeletrodos independessem da atmosfera de recozimento, já que a prata é menos sensível ao oxigênio do que o alumínio. Todavia, para os fotoeletrodos com prata, o recozimento com fluxo de nitrogênio seco é menos eficiente do que o recozimento em ar atmosférico. Ainda não está claro o motivo deste comportamento, mas possíveis hipóteses são que o fluxo de gás frio de nitrogênio seco possa influenciar negativamente o recozimento por alterar a temperatura do recozimento no forno tubular, o que não ocorre no recozimento em forno tubular com ar atmosférico sem fluxo. Outra possibilidade é que algum componente do nitrogênio industrial tenha reagido com a prata diminuindo a mobilidade dos portadores de carga.

Das diferentes espessuras e combinações de filmes analisadas nesta compilação, o contato posterior com 150 nm de Alumínio e 300 nm de prata apresentou a maior eficiência, 3,10% quando recozido em ar atmosférico e de 2,95% quando recozido sob fluxo de nitrogênio seco. Esta configuração de contato posterior é promissora, mas ainda não foi testada com a melhor condição do cocatalisador de platina, o que pode propiciar fotoeletrodos ainda mais eficientes. Outra configuração possível que deve ser testada é fotoeletrodo com 150 nm de Al e 600 nm de Ag e 30 s de cocatalisador de Pt.

5.3. Texturação de superfície

5.3.1. Micro

A texturação de superfície é uma estratégia de maximização de eficiência amplamente utilizada de dispositivos para processo *PEC* e *PV*, já que ambos dependem da absorção de fótons como fonte de energia. Superfícies texturadas possibilitam múltiplas reflexões dos fótons incidentes e maximizam a probabilidade de sua absorção e geração dos portadores de carga ^{79, 80, 81}. A Figura 31 mostra a curva

de refletância (a) e refletância ponderada (b) para o espectro solar de amostras de silício com microtexturação por ataque anisotrópico de isopropanol e hidróxido de potássio (sessão 4.3). Os tempos de ataque anisotrópico foram de 20, 40, 60, 80 e 100 min. Há uma amostra de silício *as-cut* e uma polida para servir de referência. O intervalo de medição foi 350 nm à 1100 nm com passo de 10 nm. Dos tempos de texturação o que obteve uma menor refletância foi a microtexturação com ataque de 60 min com refletância média de 20,44% e refletância ponderada de 21,09%. Uma diminuição de 9,88% de refletância e de 6,18% de refletância ponderada média em relação as amostras *as-cut*. Ou seja, estes 6,18% de energia que é refletida por fotoeletrodos *as-cut* (na superfície terrestre) pode ser aproveitada por um eletrodo microtexturado nestas condições.

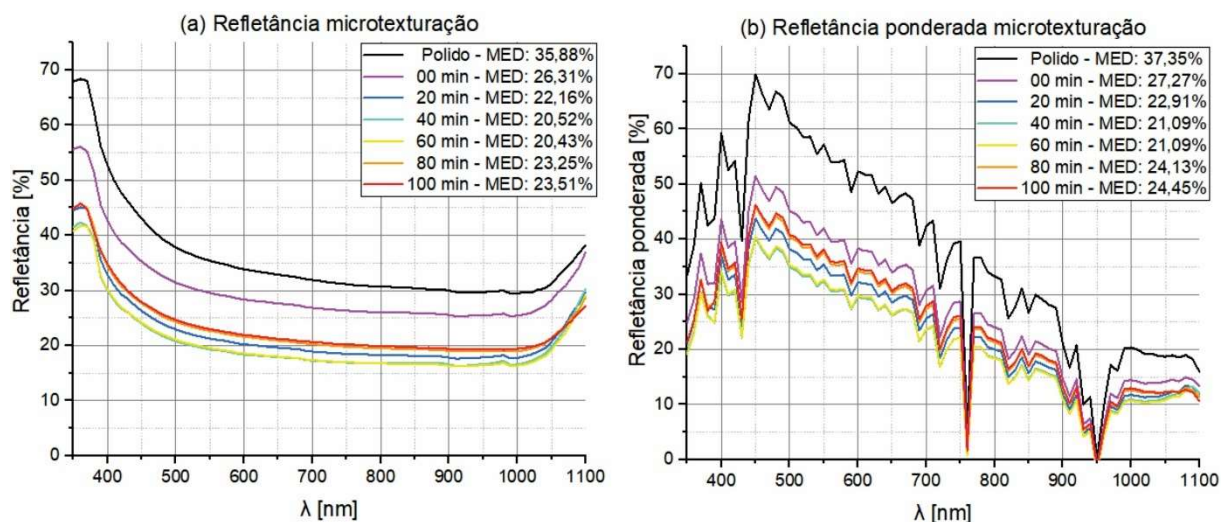


Figura 31. (a) Refletância e (b) refletância ponderada para espectro solar AM 1,5G para substratos de silício tipo p com diferentes tempos de microtexturação 0, 20, 40, 60, 80 e 100 min, assim como um substrato polido.

Amostras texturadas possuem áreas de superfície maiores quando comparadas a amostras *as-cut*. Esse incremento de área superficial possibilita uma maior interação entre o semicondutor e o meio eletrolítico facilitando a reação de fotoeletrolise. A Figura 32 é uma compilação de imagens de *MEV* de amostras de silício microtexturadas com visão de topo (magnificação de 4 k vezes) e de corte transversal (magnificação de 10k vezes). Nesta compilação é possível perceber que

os tempos de ataque anisotrópico de 20 min e 40 min geram pirâmides pequenas e com aspecto irregular. As amostras com tempos de ataque anisotrópico de 60 min e 80 min formaram pirâmides com aspecto mais uniforme e de maior tamanho. Já as amostras de 100 min apresentaram um maior número de micropirâmides, porém com tamanho diminuído.

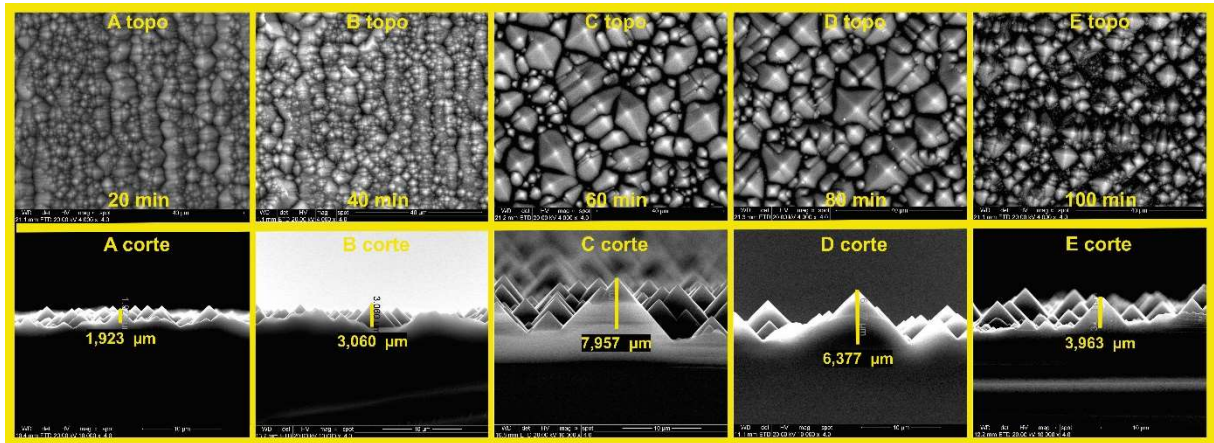


Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura visão de topo (magnificação de 4k vezes) e de corte transversal (corte) (magnificação de 10k vezes) de silício microtexturizado com ataque anisotrópico de KOH e isopropanol a 75~85 °C com tempos de ataque de (A) 20 min, (B) 40 min, (C) 60 min, (D) 80 min e (E) 100 min.

A Figura 33 apresenta gráfico que compara curvas JxV_{RHE} de fotoeletrodos com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositados via MS com o cocatalisador com tempos de 15 s. Estes fotoeletrodos foram microtexturizados com ataque anisotrópico com tempos de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 min. Neste gráfico podemos perceber que as melhores eficiências são atingidas com fotoeletrodos com microtexturação de 20 min seguido pelo fotoeletrodo *as-cut*. Para os demais tempos de microtexturação com maior número de micropirâmides e consequentemente maior área superficial, a densidade de platina não é o suficiente para gerar o efeito benéfico e o incremento na eficiência.

Esta mesma conclusão é reforçada ao analisarmos a Figura 34 que apresenta gráfico que compara curvas JxV_{RHE} de fotoeletrodos com contato posterior de alumínio 300 nm mais 300 nm de prata e cocatalisador de platina depositados via MS com

tempos de 30 s (curvas serrilhadas) e 45 s (curvas contínuas), microtexturados por ataque anisotrópico com tempos de 60 min (curvas em verde), 80min (curvas em azul), 100 min (curvas em violeta) e 00 min (*as-cut*, curvas em vermelho). Neste gráfico é possível perceber que os fotoeletrodos microtexturados foram mais eficientes que o eletrodo *as-cut*. Assim como a deposição de cocatalisador de 30 s de platina é ~33% mais eficiente do que que a deposição de 45 s para fotoeletrodos *as-cut*. Este mesmo comportamento se mantém para fotoeletrodos com 60 min de microtexturação com uma diferença nas eficiências de ~7%. Para os fotoeletrodos microtexturados com tempos de 80 min e 100 min, se inverte este comportamento e os fotoeletrodos com deposição de platina de 45 s passam a ser mais eficientes, com diferença de ~9% para fotoeletrodos com 80 min de microtexturação e ~18% para os eletrodos de 100 min microtexturação.

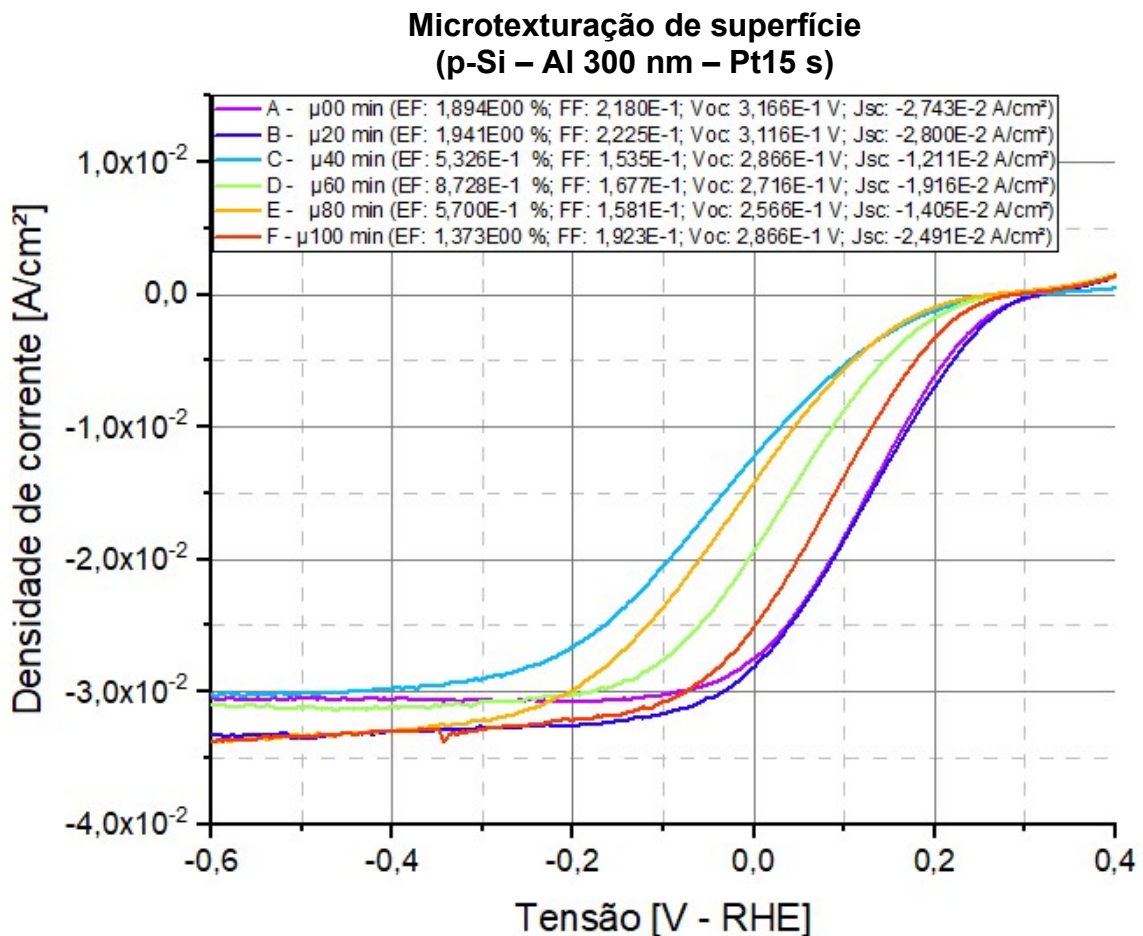


Figura 33. Gráfico de curva JxV_{RHE} de processo que compara fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina com tempo de deposição de 15 s e tempos de microtexturação de superfície de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 min.

Creditamos esse efeito ao incremento da área superficial das amostras com tempos mais elevados de microtexturação. Uma maior área superficial necessita de uma deposição mais longa de cocatalisador para atingir a relação ótima de densidade superficial de cocatalisador. Assim, sendo é recomendável dar prosseguimento ao estudo para determinação do ponto de inflexão dos efeitos positivos do cocatalisador em fotoeletrodos com 80 min e 100 min de microtexturação, sendo este tempo o de melhor eficiência para fotoeletrodos microtexturados.

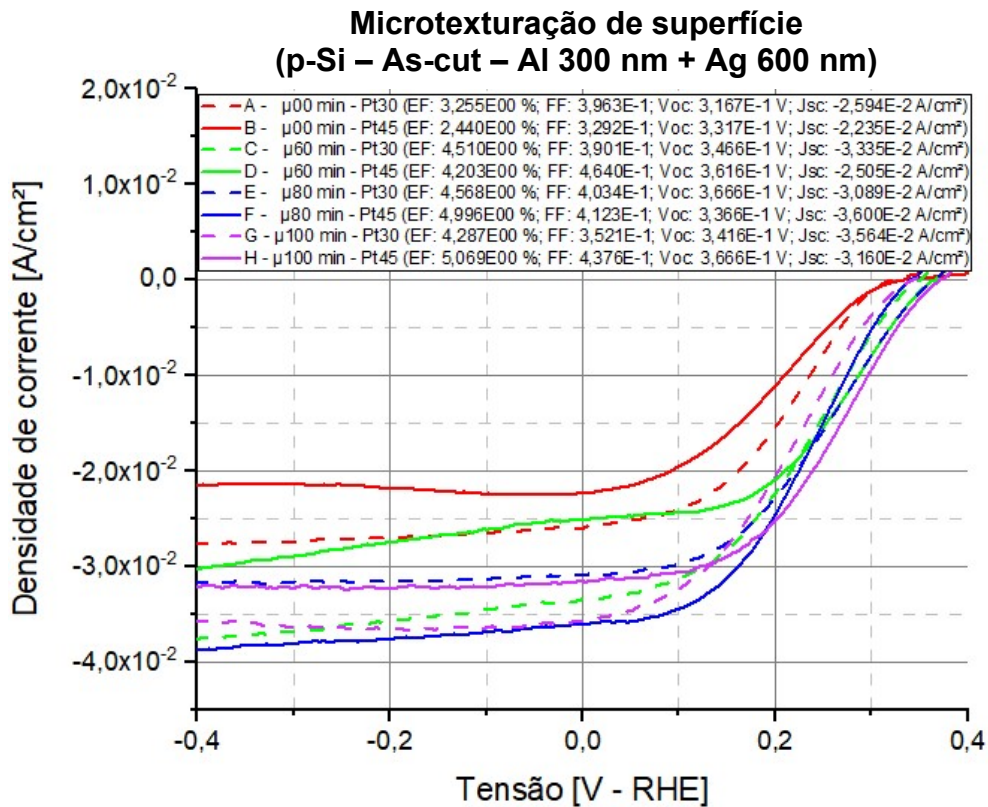


Figura 34. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo que compara fotoeletrodos com tempos de microtexturação de 0, 60, 80 e 100 min com tempos de deposição de cocatalisador de platina de 30 e 45 s.

5.3.2. Nano

A nanotexturação de superfície, mais especificamente a criação de nanofios de silício por intermédio da técnica química de *etching* seletivo catalisado por sementes

de prata, é outra maneira de otimizar a absorção de fótons incidentes por intermédio de múltiplas reflexões. A Figura 35 mostra a curva de refletância (a) e refletância ponderada (b) para o espectro solar, de amostras de silício com nanotexturação por técnica química de *etching* seletivo catalisado por sementes de prata depositados via método químico, sem proteção de face posterior (sessão 4.4). Os tempos de ataque químico foram de 5, 10, 15, 20 e 30 min. O intervalo de medição foi de 350 nm a 1100 nm com passo de 10 nm. Dos tempos de nanotexturação, o que obteve uma menor refletância foi a amostra com tempo de ataque de 10 min com uma refletância média de 2,2% e uma refletância ponderada de 2,0%, o que equivale a uma diminuição de 24,11% e de refletância de 25,27% de refletância ponderada média em relação às amostras *as-cut* (Figura 31).

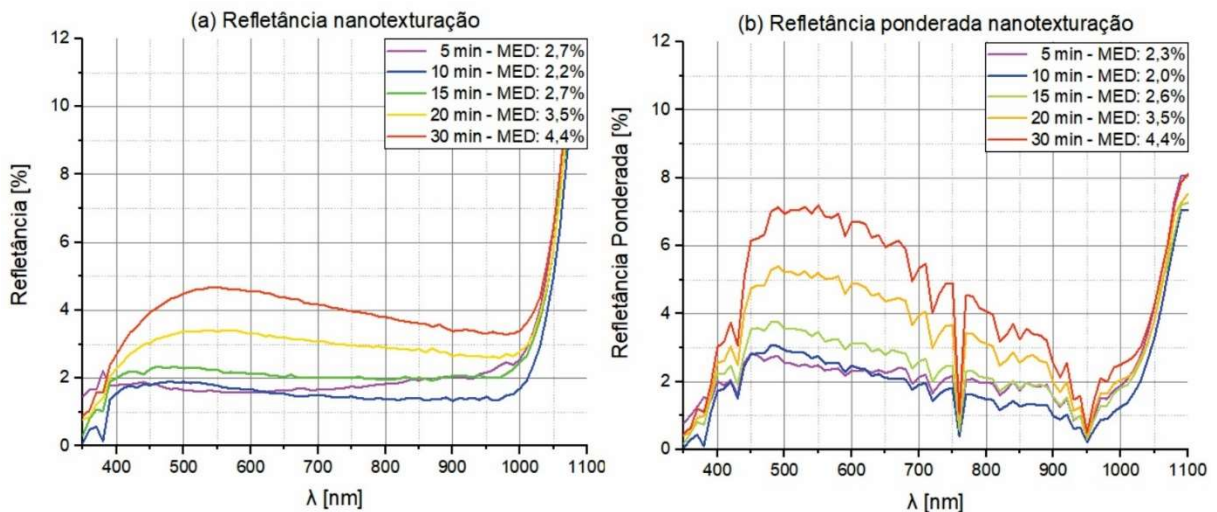


Figura 35. Refletância (a) e refletância ponderada (b) para espectro A.M. 1,5G de amostras de silício nanotexturado produzidos com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min.

A Figura 36 apresenta uma compilação de imagens de *MEV* de amostras de silício nanotexturadas com semente catalizadora de prata produzidas via rota química e sem proteção da face posterior com visão de topo (magnificação de 10 k vezes) e de corte transversal (magnificação de 10k vezes). Nesta compilação é possível perceber que o crescimento dos nanofios segue um comportamento linear em relação ao tempo de ataque químico com uma taxa de 488 nm por minuto de tempo de ataque (Figura 49). A espessura dos filmes varia entre 70 nm a 310 nm. Possível observar

também que tempos maiores de *etching* seletivo geram uma maior quantidade de depressões (áreas escuras).

A Figura 37 mostra gráfico que compara a curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositados via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química e sem proteção de texturação na face posterior. A Figura 37 mostra gráfico que compara a curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositados via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química e sem proteção de texturação na face posterior.

Neste gráfico é possível perceber uma acentuada diminuição nas tensões fotogeradas quando comparado aos resultados obtidos por fotoeletrodos com mesmo contato posterior e tempo de deposição de cocatalisador, porém *as-cut* e microtexturados (Figura 33).

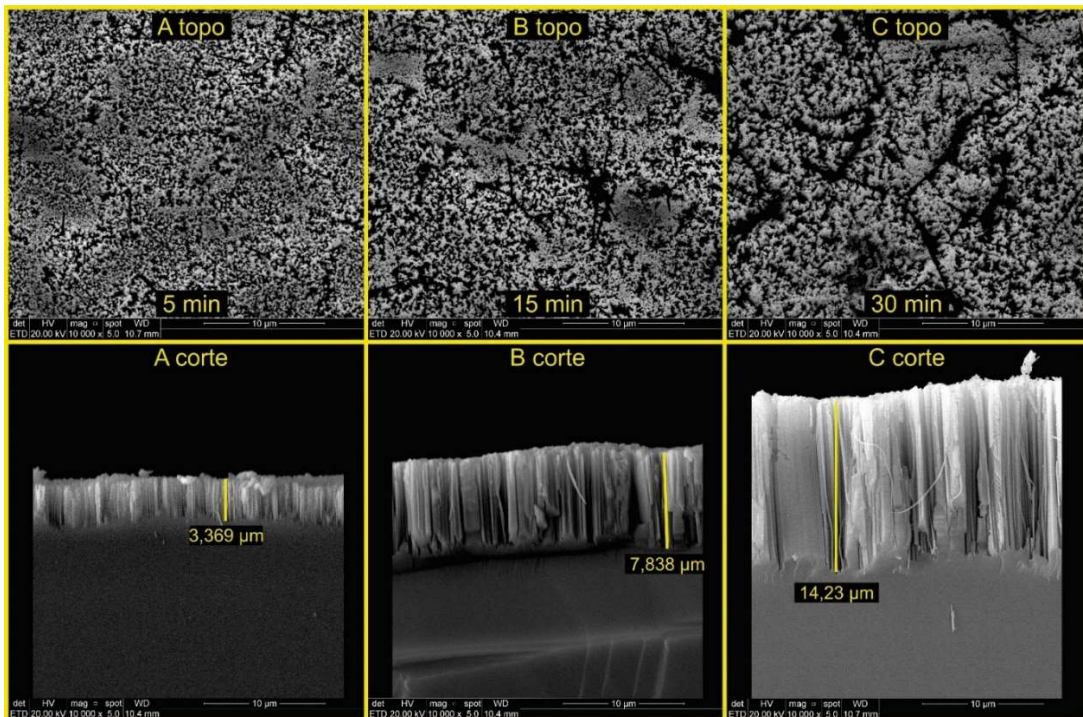


Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura com visão de topo e de corte transversal (ambos com magnificação de 10k vezes) de silício nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de (A) 5 min, (B) 15 min, (C) 30 min.

Esse comportamento pode ser explicado pelo grande incremento da área superficial que diminuiu de forma significativa a densidade superficial do cocatalisador de superfície, ou ainda porque a nanotexturação na face posterior reduziu a resistência em paralelo dos fotoeletrodos.

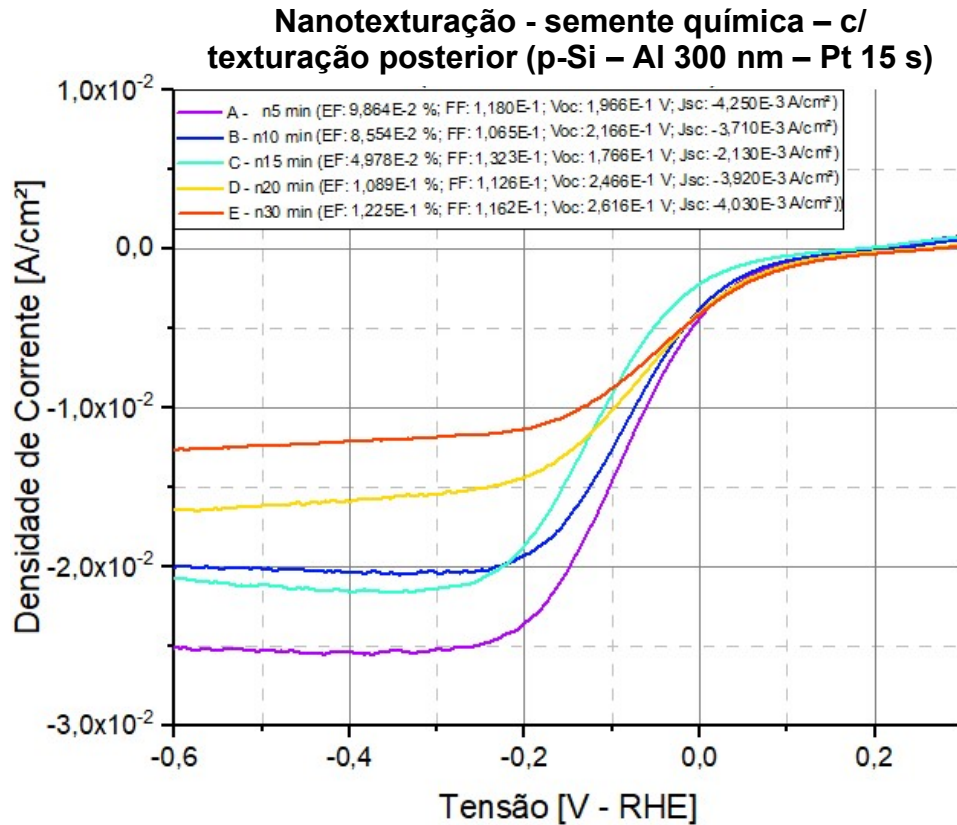


Figura 37. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo que compara fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositado via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química e sem proteção de texturação na face posterior.

A Figura 38 mostra a curva de refletância (a) e refletância ponderada (b) para o espectro solar, de amostras de silício com nanotexturação por técnica química de *etching* seletivo catalisado por sementes de prata depositados via método químico, com proteção de face posterior (sessão 4.4). Os tempos de ataque químico foram de 0,5, 1, 2, 5, 15 e 30 min. O intervalo de medição foi de 350 nm a 1100 nm com passo de 10 nm. Dos tempos de nanotexturação, o que obteve uma menor refletância foi o

fotodiodo com tempo de ataque de 2 min com refletância média de 4,3% e refletância ponderada de 4,1%, representando uma diminuição de 22,01% de refletância e de 23,17% de refletância ponderada média em relação às amostras *as-cut* (Figura 31). Porém, há um perceptível aumento na refletância das amostras nanotexturadas com proteção (com fita *Kapton*) da face posterior quando comparadas com as amostras sem proteção da face posterior (Figura 35). Para os fotodiodos com nanotexturação de 5 min, houve um acréscimo de 2,1% na refletância média e de 2,5% na refletância ponderada média quando comparados aos fotodiodos sem e com proteção da face posterior, respectivamente. Para os fotodiodos com nanotexturação de 30 min, houve um acréscimo de 4,6% na refletância média e de 4,8% na refletância ponderada média. É provável que este efeito ocorra em consequência de uma alteração da cinética da reação de *etching* seletivo pela inserção da fita *kapton* que não apresentou sinais de corrosão ou diluição, mas que pode ter liberado alguma substância na solução.

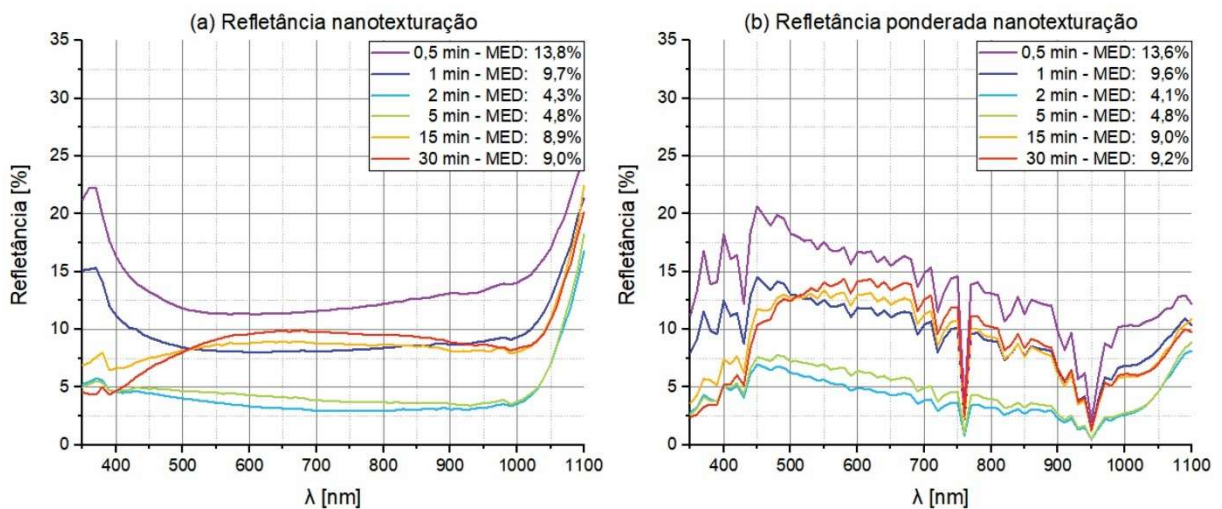


Figura 38. (a) Refletância e (b) refletância ponderada para espectro solar AM 1,5G para substratos de silício tipo p com diferentes tempos de nanotexturação com proteção de fita *kapton* na parte posterior.

Esta hipótese é ratificada pela análise de topografia compilada na Figura 39, que apresenta imagens de *MEV* de amostras de silício nanotexturadas com proteção da face posterior com visão de topo (magnificação de 80 k vezes) e de corte transversal (magnificação de 80k vezes). Nesta compilação é possível perceber que o crescimento dos nanofios segue um comportamento linear em relação ao tempo de

ataque químico com uma taxa de 87,3 nm por minuto de tempo de ataque (Figura 48 em anexo na página 105). Uma taxa de crescimento 5,59 vezes menor do que para as amostras nanotexturadas sem proteção de face posterior (Figura 49 em anexo na página 105). Possível observar também que tempos maiores de *etching* seletivo geram uma maior quantidade de depressões (áreas escuras).

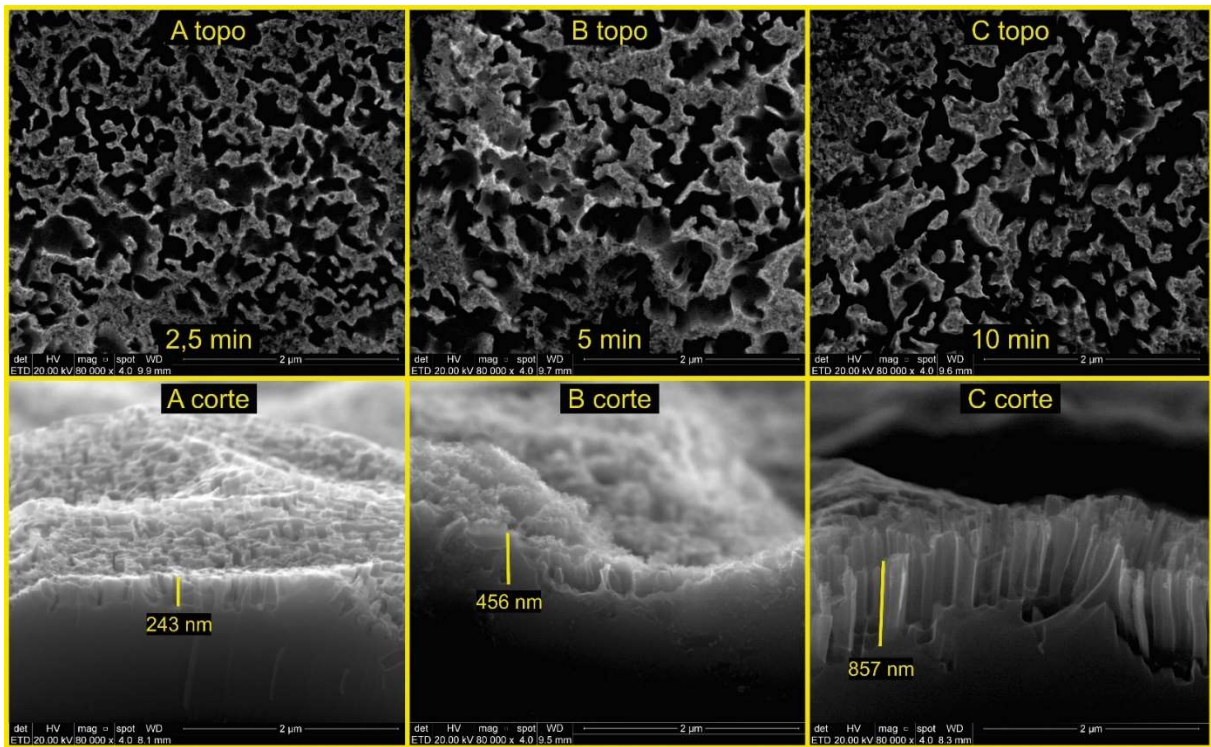


Figura 39. Compilação de imagens de microscopia eletrônica de varredura com visão de topo e com visão de corte transversal (ambos com magnificação de 80k vezes) de silício nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de (A) 2,5 min, (B) 5 min e (C) 10 min. Além das medidas de comprimento dos nanofios.

A Figura 40 apresenta gráfico que compara a curva $J \times V_{RHE}$ de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositados via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química, sem texturação na face posterior (S/TP - curvas contínuas: B, C, D, E, G e I), com nanotexturação na face posterior (C/TP - curvas serrilhadas: F, H e J) e *as-cut* (curva pontilhada: A). Nesta comparação, fica evidente a maior eficiência dos fotoeletrodos que não tiveram a face posterior

nanotexturada (protegidos por fita *kapton*). Os fotoeletrodos com face posterior nanotexturada chegam a ter menos de um décimo da eficiência gerada pelos fotoeletrodos confeccionados de forma idêntica, porém sem nanotexturação na face posterior. No entanto, os eletrodos nanotexturados, ainda têm eficiências inferiores aos eletrodos idênticos, porém *as-cut*.

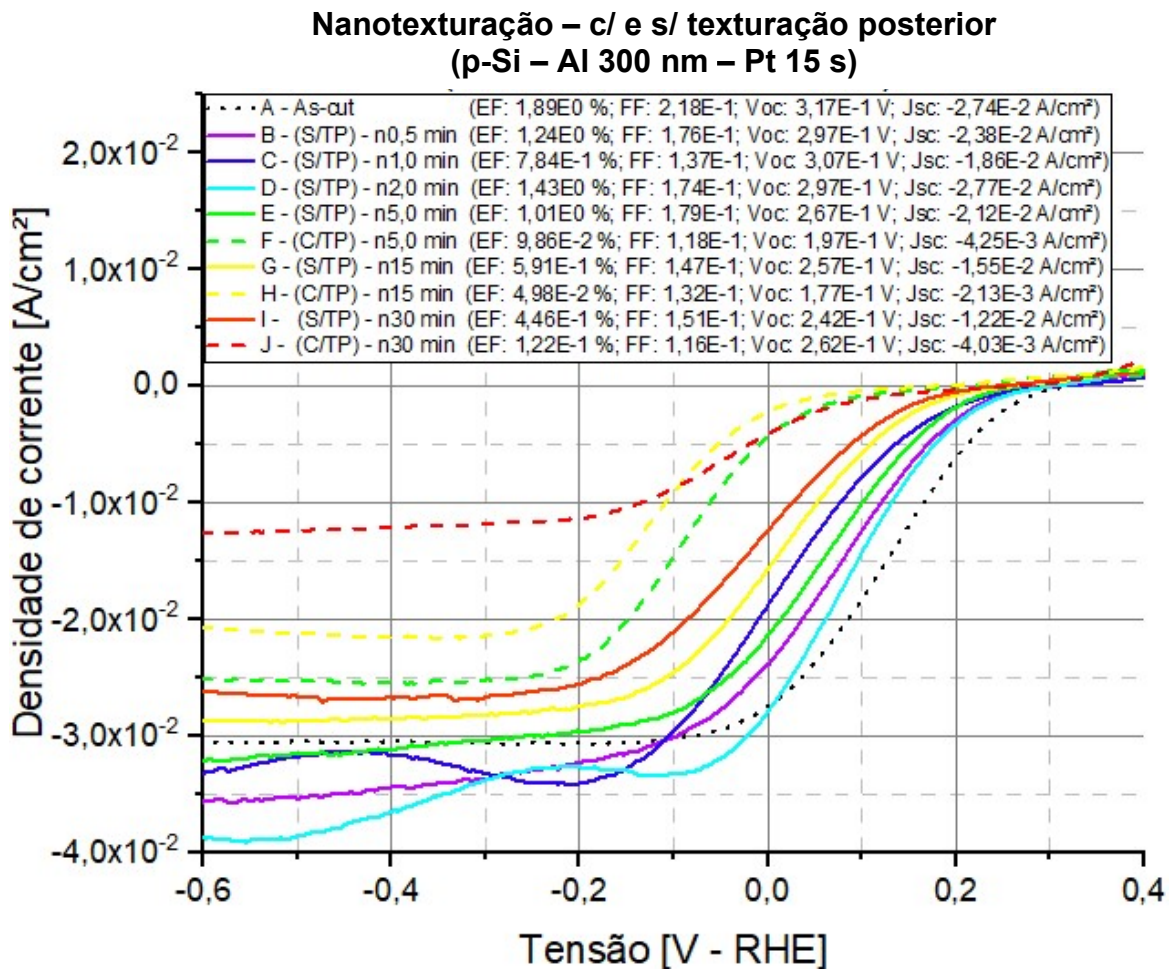


Figura 40. Gráfico que compara a curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositado via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química, sem texturação na face posterior (S/TP - curvas contínuas: B, C, D, E, G e I), com nanotexturação na face posterior (C/TP - curvas serrilhadas: F, H e J) e *as-cut* (curva pontilhada: A). Gráfico que compara a curva JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício com contato posterior de alumínio 300 nm e cocatalisador de platina de 15 s, ambos depositados via *MS*, nanotexturados por *etching* seletivo com semente catalizadora de prata depositada via rota química, sem texturação na face posterior (S/TP - curvas contínuas: B, C, D, E, G e I), com nanotexturação na face posterior (C/TP - curvas serrilhadas: F, H e J) e *as-cut* (curva pontilhada: A).

Esta diminuição na tensão para fotoeletrodos nanotexturados pelos métodos de *etching* seletivo não era esperado, já que, como visto na Figura 13^{63, 69}, a nanotexturação tem a capacidade de maximizar a tensão fotogerada. Um provável motivo para esta diferença entre o presente trabalho e o trabalho desenvolvido por OH e.KYE em 2012 é o método de deposição de cocatalisador de platina, que foi depositado via método químico por OH e.KYE e por método de *MS* neste trabalho. Sendo o método químico independente de direção e o método por *MS* dependente da geometria da montagem do *magnetron* Sputtering, o que pode significar uma menor eficiência na decoração de nanofios com o cocatalisador. Outra possibilidade para essa baixa tensão fotogerada, como discutido anteriormente, pode ter origem na baixa densidade superficial de cocatalisador nos fotoeletrodos analisados.

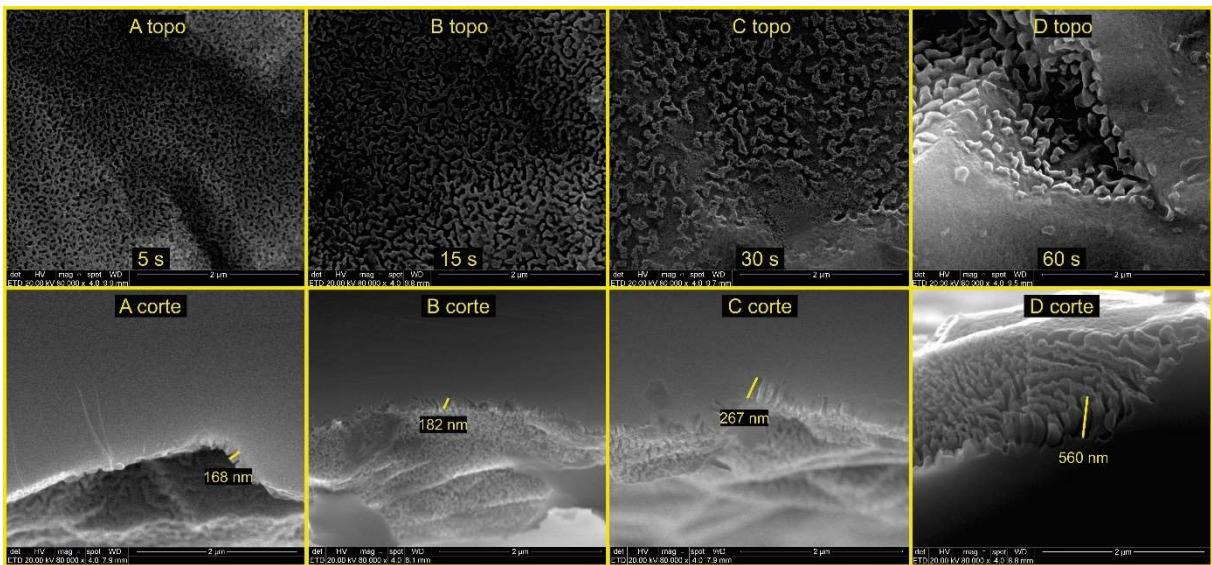


Figura 41. Imagem de microscopia eletrônica de varredura visão de topo e de corte transversal (ambos com magnificação de 80k vezes) de silício nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempo de 5 min, com método de deposição de sementes catalizadoras de pratas via *MS* com tempos de deposição de (A) 5 s, (B) 15 s, (C) 30 s e (D) 60 min.

Um método alternativo para confecção de nanofios de silício consiste na deposição das sementes catalizadoras de prata para reação de *etching* seletivo via *MS*. Este método tem um potencial de ser menos poluente por minimizar a utilização de produtos químicos tóxicos como o ácido fluorídrico. A Figura 41 apresenta uma

compilação de imagens de microscopia eletrônica de varredura, com visão de topo e de corte transversal (ambos com magnificação de 80k vezes), de silício nanotexturado com *etching* químico seletivo com tempo de 5 min, com método de deposição de sementes catalizadoras de pratas via *MS* com tempos de deposição de (A) 5 s, (B) 15 s, (C) 30 s e (D) 60 s. Nesta compilação é possível verificar que um maior tempo de deposição de sementes gera uma maior quantidade de depressões no silício, resultado esperado já que uma maior densidade superficial de prata implica em uma área maior da amostras atacadas pelo *etching* seletivo (Figura 9). Por este motivo, amostras com maior densidade de sementes catalizadoras de pratas geram nanofios de maior comprimento, mesmo estando expostas a tempos idênticos de ataque por *etching* seletivo (5 min). Importante ressaltar que este experimento foi realizado no mesmo banho químico para *etching* seletivo realizado para produzir as amostras da Figura 39 e apresentam tamanho de nanofios compatíveis (corte transversal), porém com diferentes aspectos quando analisados em visão te topo.

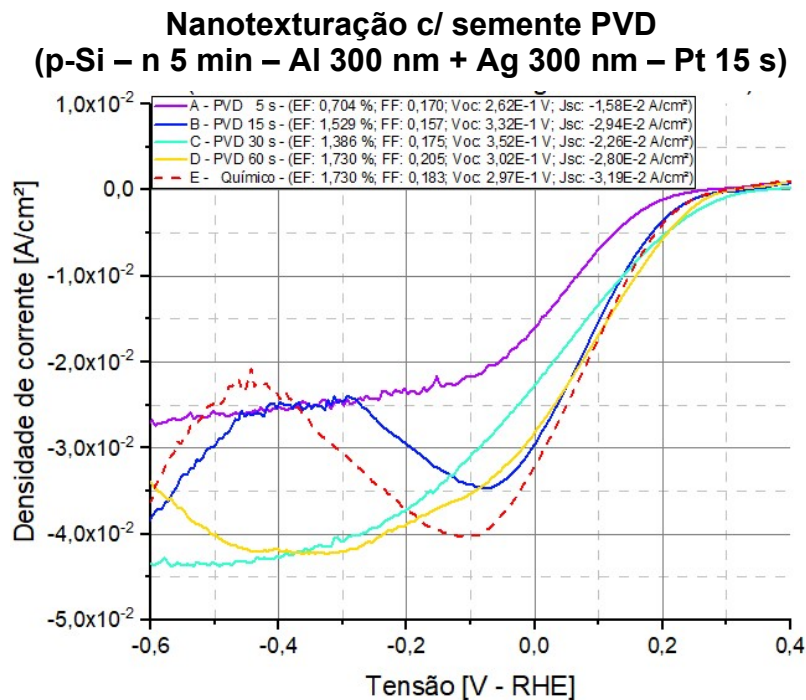


Figura 42. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo *PEC* que compara fotoeletrodos com contato posterior de alumínio 300 nm mais 300 nm de prata, cocatalisador de platina de 15 s e sementes catalizadoras de prata para *etching* seletivo, todos depositados via *MS*. As sementes de prata foram depositadas com tempos de (A) 5 s, (B) 15 s, (C) 30 s e (D) 60 s e o tempo de *etching* seletivo para todos os eletrodos foi de 5 minutos. Verifica-se também um fotoeletrodo (E) nas mesmas condições, porém com sementes catalizadoras de prata depositadas via rota química.

A Figura 42 apresenta gráfico de curva JxV_{RHE} de processo *PEC* que compara fotoeletrodos com contato posterior de alumínio 300 nm mais 300 nm de prata, cocatalisador de platina de 15 s e sementes catalizadoras de prata para *etching* seletivo, todos depositados via *MS*. As sementes de prata foram depositadas com tempos de (A) 5 s, (B) 15 s, (C) 30 s e (D) 60 s e o tempo de *etching* seletivo para todos os eletrodos foi de 5 minutos. Verifica-se também um fotoeletrodo (E) nas mesmas condições, porém com sementes catalizadoras de prata depositadas via rota química.

Neste gráfico, é possível constatar que os fotoeletrodos D com sementes catalizadoras de prata depositadas via *MS* com tempo de 60 s têm a mesma eficiência dos fotoeletrodos E, que teve suas sementes de prata depositadas via rota química. Logo, consolidando a ideia de que a rota química e a rota física de deposição de catalizadores de prata para *etching* seletivo foram igualmente eficientes. Por outro lado, como a deposição das sementes de prata via *MS* são direcionais, não é necessário o uso de métodos para proteger a face posterior do fotoeletrodos ao ataque do *etching* seletivo.

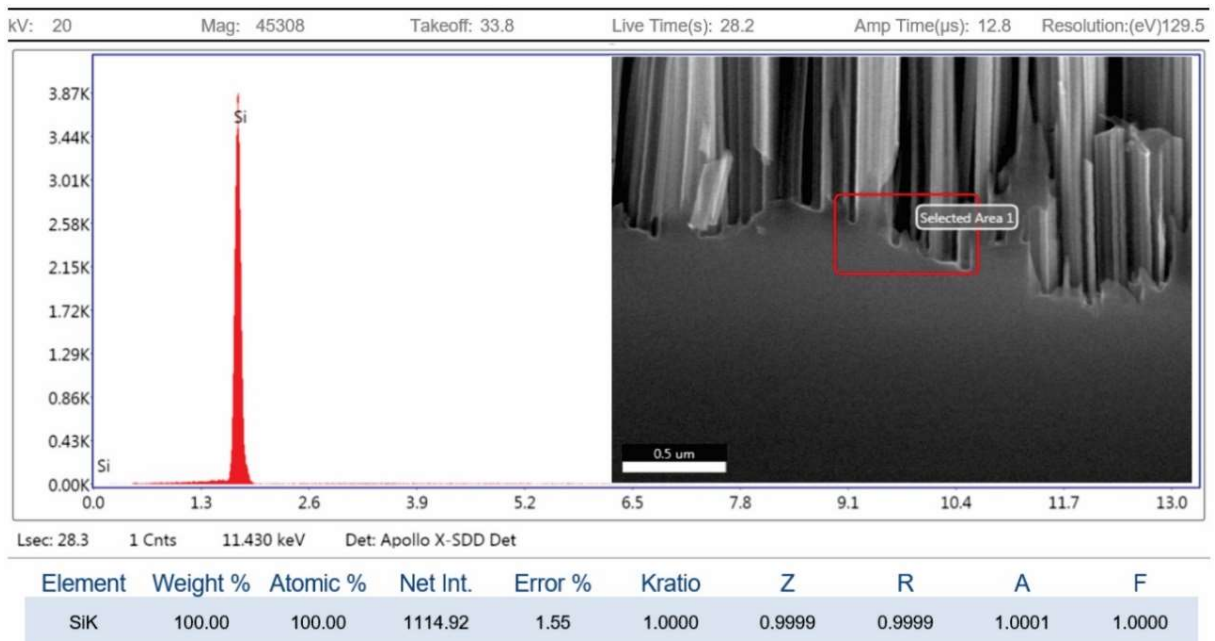


Figura 43. Análise de *EDS* com 20 kV e magnificação de 4,5k vezes da base dos nanofios de silício pós ataque químico com ácido nítrico para retirada de sementes de prata para nanotexturação de superfície.

A prata utilizada como catalizador do processo de confecção de nanofios, se difundida na face frontal do silício, pode introduzir diferentes estados energéticos no semicondutor que podem servir como centros de recombinação, diminuindo a fotocorrente gerada pelo fotoeletrodo. Por este motivo é de suma importância que a prata seja removida completamente dos fotoeletródos antes que eles passem por qualquer processo de recozimento. A Figura 43 mostra a análise de *EDS* com 20 kV e magnificação de 4,5k vezes da base dos nanofios de silício pós ataque químico com ácido nítrico para retirada de sementes de prata para nanotexturação de superfície. Nesta análise é possível que a limpeza realizada foi efetiva em remover a prata da base dos nanofios, local mais provável para encontrar as sementes de prata (Figura 9).

5.3.1. Micro mais nano

A combinação das técnicas de microtexturação com micropirâmides por ataque químico anisotrópico e nanotexturação com nanofios de silício via *etching* seletivo é uma estratégia empregada para otimizar a eficiência de células fotovoltaicas ^{42, 49,82}. Esta mesma abordagem pode ser uma interessante estratégia para aprimorar fotoeletródos para processo PEC. A Figura 44 revela uma compilação de imagem de *MEV* com visão de topo (magnificação de 3 k vezes) e de corte transversal (magnificação de A 10 k vezes e B 15 k vezes) de silício microtexturado com tempo de ataque anisotrópico de 60 min e, logo após, nanotexturado por processo químico de *etching* seletivo, com sementes de prata depositadas via processo químico e com texturação em ambas as faces. Os tempos de ataque químico por *etching* seletivo foram de (A) 10 min e de (B) 30 min. É possível observar nesta compilação que o efeito da nanotexturação penetrou profundamente nas micropirâmides excedendo a base da pirâmide gerando fotoeletródos com uma topografia de nanofios com diferentes alturas, porém com comprimentos uniformes com uma matriz piramidal.

Foram experimentados também as combinações de microtexturação de 80 min de ataque anisotrópico somada a nanotexturação com tempo de 2,5 min de *etching* seletivo e 100 min de microtexturação combinado com 2,5 min de *etching* seletivo com

o intuito de reduzir a penetração dos nanofios na estrutura das micropirâmides como mostra a Figura 45 com uma compilação de imagem de MEV. As imagens (A) com visão de corte transversal e (E) com visão de topo mostram a face frontal de fotoeletrodos com microtexturação de 80 min mais 2,5 min de nano texturação; As imagens (B) visão de corte transversal e (F) visão de topo mostram a face frontal de fotoeletrodos com microtexturação de 100 min mais 2,5 min de nanotexturação. As imagens (C) e (D) mostram uma visão de corte transversal da face posterior somente microtexturada com tempos de 80 min e 100 min respectivamente. Todas a imagens com magnificação de 15 k vezes. Nas imagens de *MEV* é possível verificar que as técnicas de texturação de superfície empregadas reproduz a forma das estruturas descritas na Figura 7 (página 36 ⁴²), que apesar da redução nos tempos de ataque químico de *etching* seletivo reduzirem o comprimento dos nanofios, há ainda uma perceptível degradação acentuada das micropirâmides, o que indica a necessidade de tempos ainda menores de *etching* seletivo para que as microestruturas piramidais sejam preservadas.

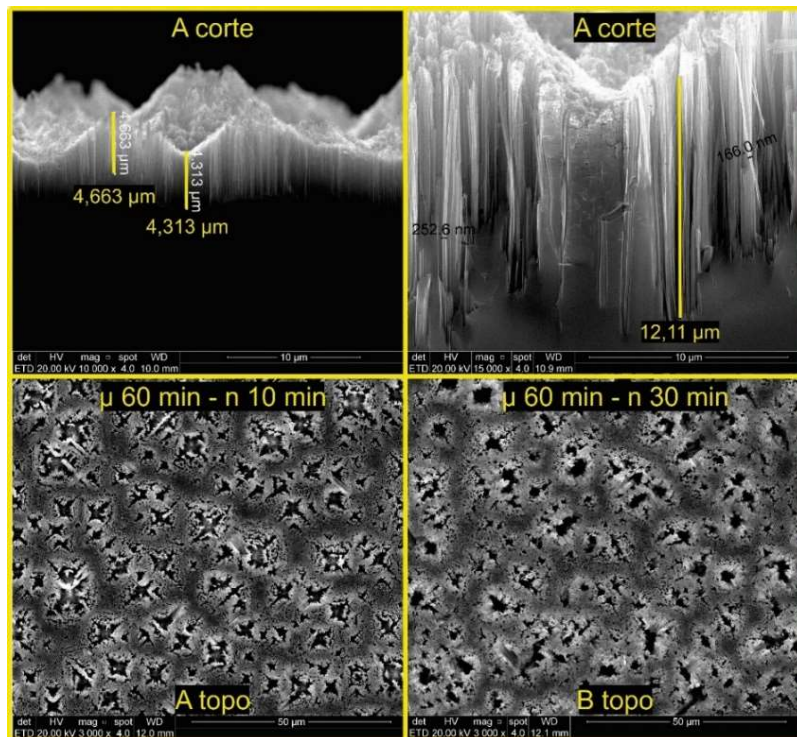


Figura 44. Compilação de imagem de *MEV* visão de topo (magnificação de 3 k vezes) e de corte transversal (magnificação de A 10 k vezes e B 15 k vezes) de silício microtexturado com tempo de ataque anisotrópico de 60 min e após nanotexturado por processo químico de *etching* seletivo com tempo de ataque de (A) 10 min e de (B) 30 min.

No que se refere à análise de curva JxV_{RHE} , as combinações de microtexturação mais nanotexturação experimentados neste trabalho obtiveram eficiências, densidades de fotocorrente e fototensões menores do que obtidas por fotoeletrodos sem texturação de superfície, microtexturado ou nanotexturados. A Figura 46 apresenta uma compilação de curvas JxV_{RHE} de fotoeletrodos de silício tipo p que combinam as técnicas de microtexturação com tempos de 20, 30 e 80 min com nanotexturação de 2,5, 10 e 30 min, com contato posterior de Al 300 nm mais Ag 600 nm e cocatalisador de platina com tempos de deposição de 15, 30 e 45 s depositados via MS.

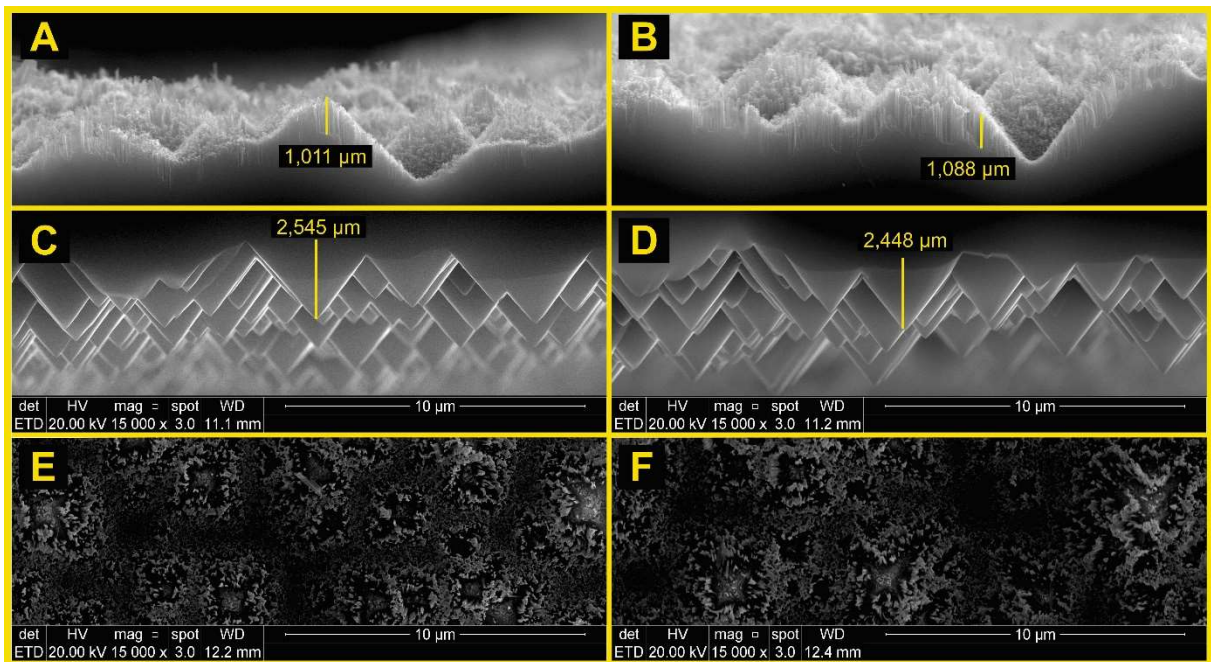


Figura 45. Compilação de imagem de MEV. As imagens (A) com visão de corte transversal e (E) com visão de topo mostram a face frontal de fotoeletrodos com microtexturação de 80 min mais 2,5 min de nanotexturação; As imagens (B) visão de corte transversal e (F) visão de topo mostram a face frontal de fotoeletrodos com microtexturação de 100 min mais 2,5 min de nanotexturação. As imagens (C) e (D) mostram uma visão de corte transversal da face posterior somente microtexturada com tempos de 80 min e 100 min respectivamente. Todas as imagens com magnificação de 15 k vezes.

Nesta compilação fica claro que os fotoeletrodos que combinam as técnicas de micro e nanotexturação carecem ainda de desenvolvimento. Uma possível solução é

a implementação de protocolo que proteja a face posterior do processo de microtexturação. Esta medida tem potencial para otimizar as características elétricas dos fotoeletrodos como o protocolo de proteção de face posterior fez para o processo de nanotexturação. Outra medida com potencial para melhorar as características elétricas dos fotoeletrodos micro mais nanotexturados é a redução do tempo de nanotexturação criando fios menores que não degradem a estrutura das micropirâmides. Da análise de *RBS* na página 59 é possível constatar que a densidade superficial de átomos de cocatalisador de superfície para fotoeletrodos micro mais nanotexturados é até 48% menor do que as densidades superficiais de fotoeletrodos *as-cut*. Desta forma, tempos mais elevados de deposição podem ter a capacidade de maximizar as propriedades elétricas destes fotoeletrodos. Ou ainda o uso de filmes passivadores de superfície com o objetivo de reduzir os possíveis centros de recombinação criados na superfície do semiconductor com os processos de texturação de superfície.

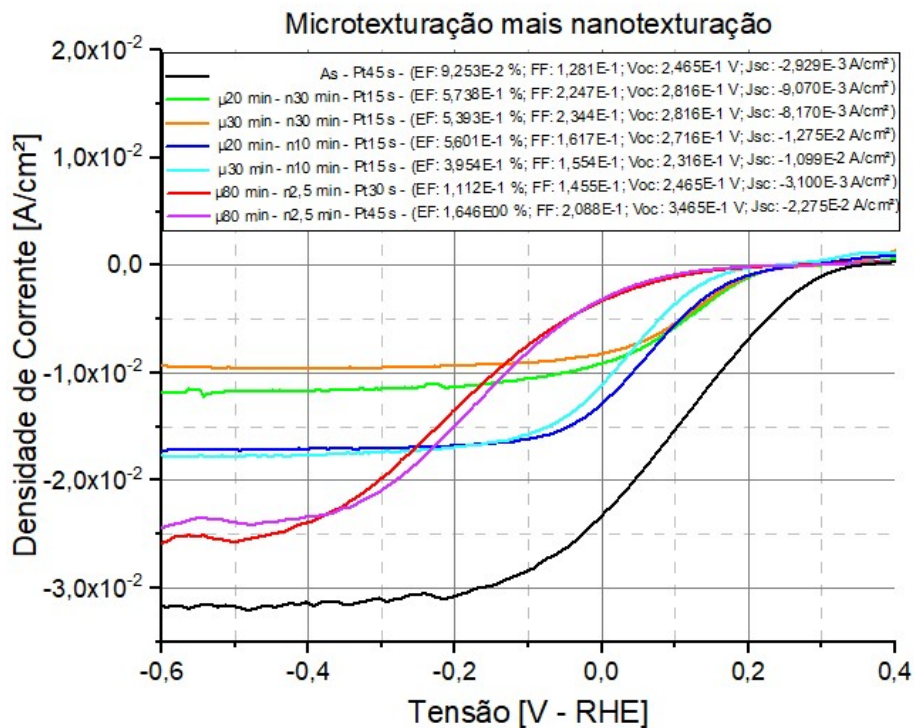


Figura 46. compilação de curvas JxVRHE de fotoeletrodos de silício tipo p que combinam as técnicas de microtexturação com tempos de 20, 30 e 80 min com nanotexturação de 2,5, 10 e 30 min, com contato posterior de Al 300 nm mais Ag 600 nm e cocatalisador de platina com tempos de deposição de 15, 30 e 45 s depositados via MS.

5.4. Fotoeletrodos mais eficientes

Dos fotoeletrodos desenvolvidos neste trabalho, os mais eficientes foram (Figura 47): (A: $n_{STH} = 1,629\%$; $FF = 0,2459$; $V_{oc} = 3,117 \times 10^{-1} V$; $J_{sc} = -2,126 \times 10^{-2} A/cm^2$) para fotoeletrodo *as-cut*, com contato posterior de 300 nm de Al mais 300 nm de Ag e cocatalisador de paládio com 60 s de deposição; (B: $n_{STH} = 3,255\%$; $FF = 3,963 \times 10^{-1}$; $V_{oc} = 3,167 \times 10^{-1} V$; $J_{sc} = -2,594 \times 10^{-2} A/cm^2$) para fotoeletrodo *as-cut*, com contato posterior de 300 nm de Al mais 600 nm de Ag e cocatalisador de platina de 30 s; (C: $n_{STH} = 2,972\%$; $FF = 2,636 \times 10^{-1}$; $V_{oc} = 3,764 \times 10^{-1} V$; $J_{sc} = -2,995 \times 10^{-2} A/cm^2$) para fotoeletrodos nanotexturados com tempo de ataque químico de 2,5 min, com contato posterior protegido da nanotexturação, com 300 nm de Al mais 300 nm de Ag e cocatalisador de platina de 45 s.

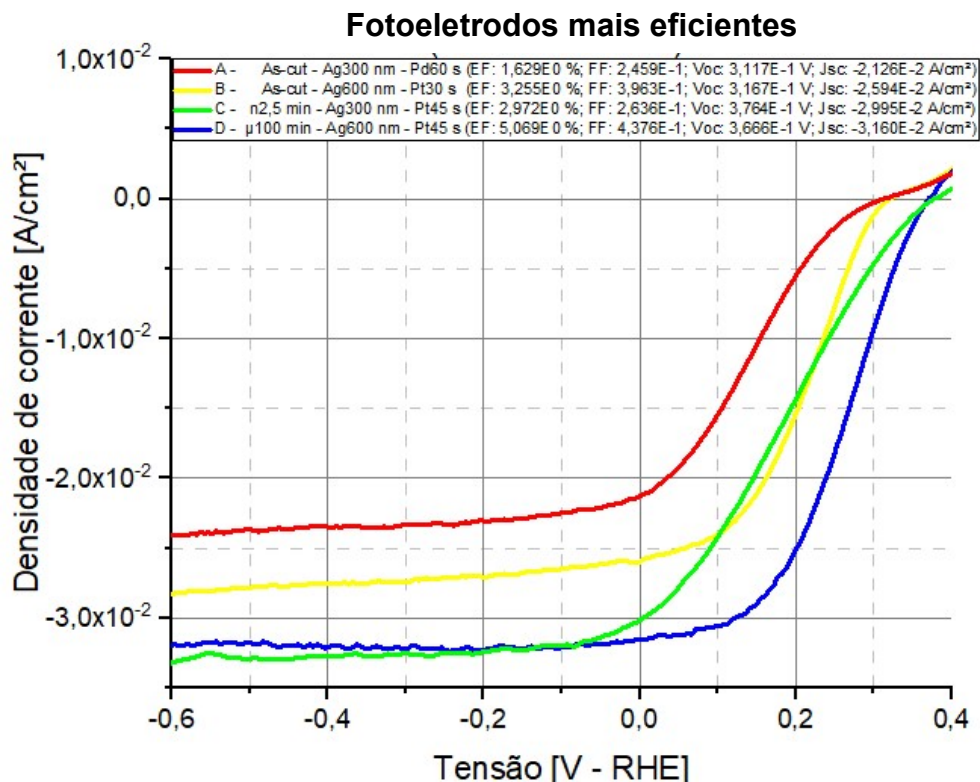


Figura 47. Curva $J \times V_{RHE}$ de processo PEC com os fotoeletrodos mais eficientes produzidos neste trabalho: (A) 1,63% de eficiência (as-cut - Al300 nm + Ag300 nm - Pd 60 s); (B) 3,26% de eficiência (as-cut - Al300 nm + Ag600 nm - Pt 30 s); (C) 2,97% de eficiência (n2,5 min STP Al300 nm + Ag300 nm Pt 45 s); e (D) 5,07% de eficiência (μ 100 min - Al300 nm + Ag600 nm - Pt 45 s).

Importante salientar que, apesar do fotoeletrodo nanotexturado (C) ter maiores tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito que fotoeletrodo *As-cut* (B), ainda apresenta eficiência 7,84% menor, pois possui um fator de forma com valores 33,48% inferior; e (D: $n_{STH} = 5,069\%$; $FF = 4,376 \times 10^{-1}$; $V_{oc} = 3,66 \times 10^{-1} V$; $J_{sc} = -3,160 \times 10^{-2} A/cm^2$) para fotoeletrodo microtexturado com ataque anisotrópico de 100 min, contato posterior de 300 nm de Al mais 600 nm de Ag e cocatalisador de superfície de 45 s.

A *Tabela 2* compara densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (n_{STH}) de fotoeletródos produzidos neste trabalho (A – D), com fotoeletródos da literatura (E – L). Nos trabalhos de Boettcher⁵⁴ e McKone⁶⁹ foram produzidos fotoeletródos de silício tipo p planares com catalizador de platina com eficiências de 2,10 % e 1,1 % respectivamente. No presente trabalho, os fotoeletródos com características semelhantes atingiram eficiências de até 3,26 %. Boettcher⁵⁴, McKone⁶⁹, Dai⁸³ e Dasgupta⁸⁴ produziram fotoeletródos de silício tipo p com nanofios de silício e cocatalisador de platina com eficiências de 2,10 %, 1,00%, 1,53 % e 1,30 % respectivamente. No presente trabalho os fotoeletródos produzidos em condições semelhantes obtiveram eficiências de até 2,97 %.

Tabela 2. Compilação de medidas fotoeletroquímicas obtidas neste trabalho em comparação com medidas semelhantes da literatura. Foram observadas as densidades de corrente (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (n_{STH}) de fotoeletródos de silício de tipo p, planar, nano e microtexturados e com cocatalisador de platina.

		J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	n_{STH} (%)
A	P-Si - as-cut - Pd	2,12E+01	3,12E-01	2,46E-01	1,63E+00
B	P-Si - as-cut - Pt	2,59E+01	3,17E-01	3,96E-01	3,26E+00
C	P-Si - nano - Pt	2,99E+01	3,76E-01	2,64E-01	2,97E+00
D	P-Si - micro - Pt	3,16E+01	3,67E-01	4,38E-01	5,07E+00
E ⁵⁴	P-Si - as-cut - Pt	2,30E+01	3,00E-01	3,00E-01	2,10E+00
F ⁶³	P-Si - as-cut - Pt	2,67E+01	3,30E-01		
G ⁶⁹	P-Si - as-cut - Pt	2,18E+01	2,30E-01	2,20E-01	1,10E+00
H ⁵⁴	P-Si - nano - Pt	7,30E+00	1,60E-01	1,80E-01	2,10E-01
I ⁶³	P-Si - nano - Pt	1,71E+01	4,20E-01		
J ⁶⁹	P-Si - nano - Pt	1,17E+01	2,65E-01	3,10E-01	1,00E+00
K ⁸³ ; 84	P-Si - nano - Pt	9,00E+00	3,10E-01		1,53E+00
L ⁸⁴	P-Si - nano - Pt	2,07E+01	2,50E-01		1,30E+00

6. CONCLUSÕES

Com os experimentos realizados neste trabalho foi possível aprimorar algumas das características que tornam um fotoeletrodo eficiente para realização do processo *PEC*. Dentre elas podemos destacar a facilitação da cinética de trocas entre o semiconductor e o meio eletrolítico propiciado pela otimização do cocatalisador de superfície de platina, que em comparação com eletrodos sem cocatalisador confeccionados sobre as mesmas condições propiciaram um incremento de até 43 vezes na eficiência e de 203 vezes de corrente de curto-circuito. Para fotoeletródos *as-cut* o melhor resultado atingido com cocatalisador de platina foi de 3,25% de eficiência com J_{sc} de $2,59 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ quando depositada por 30 s. A otimização do cocatalisador de superfície de paládio obteve resultados semelhantes, porém mais discretos do que com a platina, atingindo uma eficiência máxima de 1,63% para fotoeletródos *as-cut* e fotocorrente de curto-circuito de $2,13 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. No que se refere à cinética de cargas na interface do contato metálico e da face posterior do semiconductor nos fotoeletródos, é importante destacar que o método de remoção de SiO_2 com *deep* de HF 40% antes da deposição do filme metálico do contato posterior propiciou fotoeletródos com eficiência 5,2 vezes maiores e J_{sc} 2,7 vezes maiores do que fotoeletródos que não receberam este mesmo tratamento. Além disso, foi observado que mesmo fotoeletródos com tratamento de remoção de óxidos pré-metalização do contato posterior sofrem uma perda significativa de eficiência quando expostos ao ar atmosférico mesmo que por alguns minutos. Observou-se que 30 min de exposição ao ar atmosférico repercutiu em diminuição da eficiência em 38% dos fotoeletródos. Quando comparados fotoeletródos confeccionados com processos idênticos, porém com diferentes composições de metalização de contato posterior, constatou-se que fotoeletródos com 300 nm de alumínio mais 300 nm de prata têm eficiência 48% maior do que eletrodos com contato posterior de Al 300 nm e foram 1300 vezes mais eficientes que fotoeletródos com contato posterior de Ag 300 nm.

Para fotoeletrodos *as-cut*, a melhor configuração alcançada foi com metalização de 300 nm de Al mais 600 nm de Ag. Entretanto, 150 nm de Al mais 600 nm apresentam um grande potencial.

A texturação de superfície apresentou bons resultados na diminuição da refletância dos fótons incidentes para fotoeletrodos com texturação de superfície em relação aos fotoeletrodos *as-cut* com diminuição de até 6,18% de refletância ponderada média para amostras microtexturadas e 25,27% para amostras nanotexturadas. Além disso, o aumento da área superficial propiciou maiores eficiências para fotoeletrodos microtexturados que precisaram de maiores tempos de deposição de cocatalisador de superfície para atingir um ponto ótimo de densidade superficial de cocatalisador, quando comparados com os fotoeletrodos *as-cut*. Fotoeletrodos microtexturados atingiram eficiência de até 5,07%. Fotoeletrodos nanotexturados que tiveram a face posterior protegidas do ataque químico de *etching* seletivo apresentaram eficiências até 10,2 vezes maiores do que fotoeletrodos nanotexturados sem proteção na face posterior, apesar de apresentarem refletâncias até 4,8%, mais altas. A taxa de crescimento de nanofios de fotoeletrodos sem proteção posterior foi de 488 nm/min de ataque químico. Já a taxa de crescimento dos nanofios de fotoeletrodos que tiveram sua face posterior protegida por fita *kapton* é de 87,3 nm/min de ataque químico. Foi constatado que fotoeletrodos nanotexturados com sementes catalizadoras de prata depositadas via *MS* atingem o mesmo patamar de eficiência do que os fotoeletrodos com sementes de prata depositados via processo químico. Este fato pode diminuir a quantidade de uso de HF para o processo de nanotexturação do silício. Fica claro também que fotoeletrodos com superfícies texturadas necessita de deposições mais massivas de cocatalisador para atingir o ponto ótimo de densidade superficial de cocatalizador.

Os melhores resultados alcançados foram de: ($n_{STH} = 1,629\%$; $FF = 0,2459$; $V_{oc} = 3,117 \times 10^{-1} V$; $J_{sc} = -2,126 \times 10^{-2} A/cm^2$) para fotoeletrodos *as-cut*, com contato posterior de 300 nm de Al mais 300 nm de Ag e cocatalisador de paládio com 60 s de deposição; ($n_{STH} = 3,255\%$; $FF = 3,963 \times 10^{-1}$; $V_{oc} = 3,167 E-1 V$; $J_{sc} = -2,594 E-2 A/cm^2$) para fotoeletrodo *as-cut*, com contato posterior de 300 nm de Al mais 600 nm de Ag e cocatalisador de platina de 30 s; ($n_{STH} = 2,972\%$; $FF = 2,636 \times 10^{-1}$; $V_{oc} = 3,764 \times 10^{-1} V$; $J_{sc} = -2,995 E-2 A/cm^2$) para fotoeletrodos nanotexturados com tempo de ataque químico de 2,5 min, com contato posterior protegido da nanotexturação, com 300 nm

de Al mais 600 nm de Ag e cocatalisador de platina de 15 s; ($n_{STH} = 5,069 \%$; $FF = 4,376 \times 10^{-1}$; $V_{oc} = 3,66 \times 10^{-1} \text{ V}$; $J_{sc} = -3,160 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$) para fotoeletrodo microtexturado com ataque anisotrópico de 100 min, contato posterior de 300 nm de Al mais 600 nm de Ag e cocatalisador de superfície de 45 s.

Importante destacar que ao longo deste trabalho foram desenvolvidos laboratórios, equipamentos, ferramentas e protocolos de ação que possibilitam desenvolvimento de linhas pesquisa inéditas na PUCRS e que ainda carecem muito desenvolvimento no Rio Grande do Sul e no Brasil. Este trabalho possibilitou também o desenvolvimento de um sistema que integra sistema *PEC* e *PV* para obtenção dos gases hidrogênio e oxigênio de alta pureza que está em processo de submissão de patente e que tem potencial para se tornar um produto comercial.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Está em processo de implementação um novo dispositivo de *magnetron sputtering* que abre novas possibilidades de processo para otimização dos fotoeletrodos. Neste equipamento será possível realizar deposições com atmosfera reativa possibilitando a criação de filmes finos de óxidos que são eficientes protetores de superfície, passivadores e filmes antirreflexo ^{49, 85, 86}. Será possível fazer deposição direta de semicondutores, possibilitando assim a criação de junções pn e multijunções de forma eficiente, além da deposição de camadas de silício amorfo que têm a capacidade de maximizar a tensão fotogerada ^{54, 67, 86}. Além disso, haverá a possibilidade da deposição concomitante de mais de um alvo para geração de ligas como cocatalisador, recozimento *in situ*, evitando os problemas com óxidos indesejados, além da possibilidade de *plasma etching* em atmosfera altamente pura. Estas são as possibilidades de desenvolvimento de linhas de pesquisa com viáveis implementações a curto e médio prazo na infraestrutura disponível na PUCRS. Além disso, há forte interesse que a patente supracitada renda frutos e se torne um produto comercial que demandará tempo e esforço científico para sua implementação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CEBALLOS, G. et al. Accelerated modern human–induced species losses: Entering the sixth mass extinction. 2015-06-01 2015. Disponível em: < <http://advances.sciencemag.org/content/1/5/e1400253.full> >.
- 2 WAKE, D. B.; VREDENBURG, V. T. Are we in the midst of the sixth mass extinction? A view from the world of amphibians. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, p. 11466-11473, Aug 2008. ISSN 0027-8424. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000258561200003 >.
- 3 LEMUS, R. G.; DUART, J. M. M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 3929-3936, May 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000277857600001 >.
- 4 SHOKO, E. et al. Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, n. 3-4, p. 213-222, Jan 2006. ISSN 0166-5162. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000234708800004 >.
- 5 ARAGÃO, R. F. Incêndios e explosivos: uma introdução à engenharia forense. **Campinas, SP: Millennium**, 2010.
- 6 DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094-11111, Sep 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000360772200041 >.
- 7 KORONEOS, C. et al. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 14, p. 1443-1450, Nov 2004. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000224134300002 >.

- 8 ACAR, C.; DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 1-12, Jan 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000330921800001 >.
- 9 PILAVACHI, P. A.; CHATZIPANAGI, A. I.; SPYROPOULOU, A. I. Evaluation of hydrogen production methods using the Analytic Hierarchy Process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 13, p. 5294-5303, Jul 2009. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000268402000002 >.
- 10 DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954-1971, Jan 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300470100084 >.
- 11 LIANOS, P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 210, p. 235-254, Aug 2017. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000400585500023 >.
- 12 DINCER, I. Environmental and sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems. **International Journal of Energy Research**, v. 31, n. 1, p. 29-55, Jan 2007. ISSN 0363-907X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000243476400003 >.
- 13 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-+, 1972 1972. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1972M852600031 >.
- 14 DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 332-337, Nov 15 2001. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000172150700052 >.
- 15 BAK, T. et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991-1022, Oct 2002. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000177282600002 >.

- 16 CHEN, Z. B. et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 3-16, Jan 2010. ISSN 0884-2914. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000273858900002 >.
- 17 TURNER, J. A. Sustainable hydrogen production. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 972-974, Aug 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000223250700036 >.
- 18 ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 179-209, Dec 2010. ISSN 1389-5567. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000290555300003 >.
- 19 PEERAKIATKHAJOHN, P. et al. Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: from material modification to configuration design. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7, n. 1, p. 21, Jan-Mar 2017. ISSN 1947-7988. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000398028100005 >.
- 20 GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, n. 5, p. 389-399, Oct 2002. ISSN 1359-0286. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000179963800004 >.
- 21 NOCERA, D. G. The Artificial Leaf. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 767-776, May 2012. ISSN 0001-4842. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000303965300009 >.
- 22 INOUE, Y. Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d(0)- and d(10)-related electronic configurations. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 4, p. 364-386, 2009. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000264978400003 >.
- 23 SHEN, S. H.; MAO, S. S. Nanostructure designs for effective solar-to-hydrogen conversion. **Nanophotonics**, v. 1, n. 1, p. 31-50, 2012. ISSN 2192-8606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000208897700006 >.

- 24 MAO, S. S.; SHEN, S. H. HYDROGEN PRODUCTION Catalysing artificial photosynthesis. **Nature Photonics**, v. 7, n. 12, p. 944-946, Dec 2013. ISSN 1749-4885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000327738400007 >.
- 25 FABRE, B. Functionalization of Oxide-Free Silicon Surfaces with Redox-Active Assemblies. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 8, p. 4808-4849, Apr 2016. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000375244000002 >.
- 26 AGER, J. W. et al. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 2811-2824, 2015. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000362351700002 >.
- 27 AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599-610, Mar 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000348880600048 >.
- 28 GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years. **Progress in Photovoltaics**, v. 13, n. 5, p. 447-455, Aug 2005. ISSN 1062-7995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000230664000007 >.
- 29 SUN, K. et al. Enabling Silicon for Solar-Fuel Production. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 17, p. 8662-8719, Sep 2014. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000341544800010 >.
- 30 CHOUDHARY, S. et al. Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting - A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 24, p. 18713-18730, Dec 2012. ISSN 0360-3199.
- 31 VAN DE KROL, R.; GRÄTZEL, M. **Photoelectrochemical hydrogen production**. Springer, 2012.
- 32 KHASELEV, O.; TURNER, J. A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. **Science**, v. 280, n. 5362, p. 425-427, Apr 1998. ISSN 0036-8075. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000073159600044 >.

- 33 VERLAGE, E. et al. A monolithically integrated, intrinsically safe, 10% efficient, solar-driven water-splitting system based on active, stable earth-abundant electrocatalysts in conjunction with tandem III-V light absorbers protected by amorphous TiO₂ films. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 11, p. 3166-3172, 2015. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000364324500008 >.
- 34 URBAIN, F. et al. Light-induced degradation of adapted quadruple junction thin film silicon solar cells for photoelectrochemical water splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 145, p. 142-147, Feb 2016. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000367772200009 >.
- 35 YANG, X. G. et al. Enabling practical electrocatalyst-assisted photoelectron-chemical water splitting with earth abundant materials. **Nano Research**, v. 8, n. 1, p. 56-81, Jan 2015. ISSN 1998-0124. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000348200300004 >.
- 36 BUTZ, S. D. **Science of earth systems**. Cengage Learning, 2002. ISBN 0766833917.
- 37 TSAKALAKOS, L. **Nanotechnology for Photovoltaics**. CRC Press, 2010. Disponível em: < https://books.google.com.br/books/about/Nanotechnology_for_Photovoltaics.html?hl=pt-BR&id=dwLMBQAAQBAJ >.
- 38 EL-KAREH, B. **Silicon Devices and Process Integration: Deep Submicron and Nano-Scale Technologies**. Springer, 2009. 1–597 ISBN 0387367985. Disponível em: < <http://www.amazon.com/Silicon-Devices-Process-Integration-Technologies/dp/0387367985> >.
- 39 DURABILITY, A. S. F. T. A. M. C. G. O. W. A. **Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface**. ASTM International, 2003.
- 40 MARINANGELI, R. E.; OLLIS, D. F. PHOTO-ASSISTED HETEROGENEOUS CATALYSIS WITH OPTICAL FIBERS .3. PHOTO-ELECTRODES. **Aiche Journal**, v. 28, n. 6, p. 945-955, 1982. ISSN 0001-1541. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1982PS91100008 >.

- 41 ROY, J. et al. **Validation of proposed photovoltaic energy rating standard and sensitivity to environmental parameters**. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 2008. p.
- 42 SINGH, P. et al. Fabrication of vertical silicon nanowire arrays on three-dimensional micro-pyramid-based silicon substrate. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 20, p. 6631-6641, Oct 2015. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000358653500010 >.
- 43 SUN, K. et al. 3D branched nanowire heterojunction photoelectrodes for high-efficiency solar water splitting and H₂ generation. **Nanoscale**, v. 4, n. 5, p. 1515-1521, 2012. ISSN 2040-3364. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300433700016 >.
- 44 FAN, R. L. et al. Stable and efficient multi-crystalline n(+)p silicon photocathode for H₂ production with pyramid-like surface nanostructure and thin Al₂O₃ protective layer. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 1, p. 4, Jan 2015. ISSN 0003-6951. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000347976900073 >.
- 45 PESSOA, R. S. et al. Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, Jan 2015. ISSN 1369-8001.
- 46 CHEN, X. B. et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503-6570, Nov 2010. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000284134300004 >. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/cr1001645> >.
- 47 GRAHAM, J. D.; HAMMER, N. I. Photocatalytic Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction. **Handbook of Climate Change Mitigation**, p. 1755-1780, 2012. ISSN 1441979905.
- 48 OSTERLOH, F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2294-2320, 2013. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000315356300008 >.
- 49 HUANG, Z. et al. An effective way to simultaneous realization of excellent optical and electrical performance in large-scale Si nano/microstructures.

- Progress in Photovoltaics**, v. 23, n. 8, p. 964-972, Aug 2015. ISSN 1062-7995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000357792700003 >.
- 50 PENG, K. Q. et al. Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage. **Nano Today**, v. 8, n. 1, p. 75-97, Feb 2013. ISSN 1748-0132. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000318050600009 >.
- 51 DASGUPTA, N. P. et al. 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires Synthesis, Characterization, and Applications. **Advanced Materials**, v. 26, n. 14, p. 2137-2184, Apr 2014. ISSN 0935-9648. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000334398400003 >.
- 52 LIU, L. et al. Preparation and Optoelectronic Applications of Silicon Nanowire Arrays. **Progress in Chemistry**, v. 25, n. 2-3, p. 248-259, Mar 2013. ISSN 1005-281X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000317321000007 >.
- 53 CABAN-ACEVEDO, M. et al. Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide. **Nature Materials**, v. 14, n. 12, p. 1245-1251, Dec 2015. ISSN 1476-1122. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000365839000022 >.
- 54 BOETTCHER, S. W. et al. Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 5, p. 1216-1219, Feb 2011. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000287228500021 >.
- 55 SINGH, M. R. et al. An electrochemical engineering assessment of the operational conditions and constraints for solar-driven water-splitting systems at near-neutral pH. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 9, p. 2760-2767, 2015. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000360456600022 >.
- 56 PENG, K. Q. et al. Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 19, p. 3026-3035, Oct 2008. ISSN 1616-301X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000260398300022 >.
- 57 KAMINSKI, A. et al. Aluminium BSF in silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 72, n. 1-4, p. 373-379, Apr 2002. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000175101100042 >.

- 58 SRIVASTAVA, S. K. et al. **SILICON NANOWIRE ARRAYS BASED "BLACK SILICON" SOLAR CELLS**. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Philadelphia, PA: Ieee. Jun 07-12, 2009. 1008-1013 p.
- 59 HOVEL, H. J. et al. **COMPARISON OF BACK INTERFACE STRUCTURE ALTERNATIVES USING TWO SIDED OPTICAL EXCITATION**. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Honolulu, HI: Ieee. Jun 20-25, 2010. 3173-3178 p.
- 60 MEEMONGKOLKIAT, V. et al. Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-back-surface field and its potential. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. G53-G58, 2006. ISSN 0013-4651. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000234142400068 >.
- 61 ALI, K.; KHAN, S. A.; JAFRI, M. Z. M. Enhancement of silicon solar cell efficiency by using back surface field in comparison of different antireflective coatings. **Solar Energy**, v. 101, p. 1-7, Mar 2014. ISSN 0038-092X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000331921800001 >.
- 62 KEMPPAINEN, E. et al. Scalability and feasibility of photoelectrochemical H₂ evolution: the ultimate limit of Pt nanoparticle as an HER catalyst. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 2991-2999, 2015. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000362351700020 >.
- 63 OH, I.; KYE, J.; HWANG, S. Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Production from Silicon Nanowire Array Photocathode. **Nano Letters**, v. 12, n. 1, p. 298-302, Jan 2012. ISSN 1530-6984. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000298943100052 >.Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/nl203564s> >.
- 64 WARREN, E. L. et al. Hydrogen-evolution characteristics of Ni-Mo-coated, radial junction, n(+)p-silicon microwire array photocathodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9653-9661, Nov 2012. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000310006200053 >.
- 65 VRUBEL, H.; MERKI, D.; HU, X. L. Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 6136-6144, Mar 2012. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300710600026 >.

- 66 VRUBEL, H.; HU, X. L. Molybdenum Boride and Carbide Catalyze Hydrogen Evolution in both Acidic and Basic Solutions. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, n. 51, p. 12703-12706, 2012. ISSN 1433-7851. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000312305400008 >.
- 67 SEGER, B. et al. Hydrogen Production Using a Molybdenum Sulfide Catalyst on a Titanium-Protected n plus p-Silicon Photocathode. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, n. 36, p. 9128-9131, 2012. ISSN 1433-7851. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000308043900034 >.
- 68 VESBORG, P. C. K.; SEGER, B.; CHORKENDORFF, I. Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 6, p. 951-957, Mar 2015. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000351563100007 >.
- 69 MCKONE, J. R. et al. Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3573-3583, Sep 2011. ISSN 1754-5692. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000294306900054 >.
- 70 CAMPOS, R. C. D. Desenvolvimento e comparação de células solares finas com estruturas p+ nn+ e n+ np+. 2014. . 65p. Tese (doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.
- 71 CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. **Photoelectrochemical water splitting**. Springer, 2013. ISBN 1461482976.
- 72 OSÓRIO, V. D. C. Células solares bifaciais finas com campo retrodifusor localizado de alumínio e seletivo de boro e alumínio. 2012. 155p. Tese (doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.
- 73 KERN, W. Handbook of semiconductor wafer cleaning technology. **New Jersey: Noyes Publication**, p. 111-196, 1993.
- 74 ZHAO, J.; GREEN, M. A. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar-cells. **Ieee Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, p. 1925-

1934, Aug 1991. ISSN 0018-9383. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1991FW96400034 >.

- 75 KERSCHAUER, E. V.; BEAUCARNE, G. Back-contact solar cells: A review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, n. 2, p. 107-123, 2006. ISSN 1062-7995.
- 76 FOSSUM, J. G. Physical operation of back-surface-field silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 24, n. 4, p. 322-325, 1977. ISSN 0018-9383.
- 77 CRESTANI, T.; ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. INFLUÊNCIA DA PASSIVAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE ALUMÍNIO E BORO. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 14, n. 3, 2017. ISSN 2176-1515.
- 78 SWART, J. W. Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores. **CAMPINAS: UNICAMP**, 2004.
- 79 LY, M. **Influência do ataque anisotrópico e do processo de queima de pastas metálicas em células solares industriais**. 2011. Tese de doutorado PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- 80 SPARBER, W. et al. Comparison of texturing methods for monocrystalline silicon solar cells using KOH and Na₂CO₃. **Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols a-C**, p. 1372-1375, 2003. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000222658800350 >.
- 81 ZUBEL, I.; KRAMKOWSKA, M. Etch rates and morphology of silicon (h k l) surfaces etched in KOH and KOH saturated with isopropanol solutions. **Sensors and Actuators a-Physical**, v. 115, n. 2-3, p. 549-556, Sep 2004. ISSN 0924-4247. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000224141500052 >.
- 82 LIU, Y. et al. Hybridizing ZnO Nanowires with Micropyramid Silicon Wafers as Superhydrophobic High-Efficiency Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 1, p. 47-51, Jan 2012. ISSN 1614-6832. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000298982500005 >.

- 83 DAI, P. C. et al. Solar Hydrogen Generation by Silicon Nanowires Modified with Platinum Nanoparticle Catalysts by Atomic Layer Deposition. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 52, n. 42, p. 11119-11123, Oct 2013. ISSN 1433-7851. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000328812600035 >.
- 84 DASGUPTA, N. P. et al. Atomic Layer Deposition of Platinum Catalysts on Nanowire Surfaces for Photoelectrochemical Water Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 35, p. 12932-12935, Sep 4 2013. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000330163100003 >.
- 85 ESPOSITO, D. V. et al. H₂ evolution at Si-based metal-insulator-semiconductor photoelectrodes enhanced by inversion channel charge collection and H spillover. **Nature Materials**, v. 12, n. 6, p. 562-568, Jun 2013. ISSN 1476-1122. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000319402200027 >.
- 86 LIN, Y. J. et al. Amorphous Si Thin Film Based Photocathodes with High Photovoltage for Efficient Hydrogen Production. **Nano Letters**, v. 13, n. 11, p. 5615-5618, Nov 2013. ISSN 1530-6984. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000327111700097 >.

APÊNDICES

Dados extras

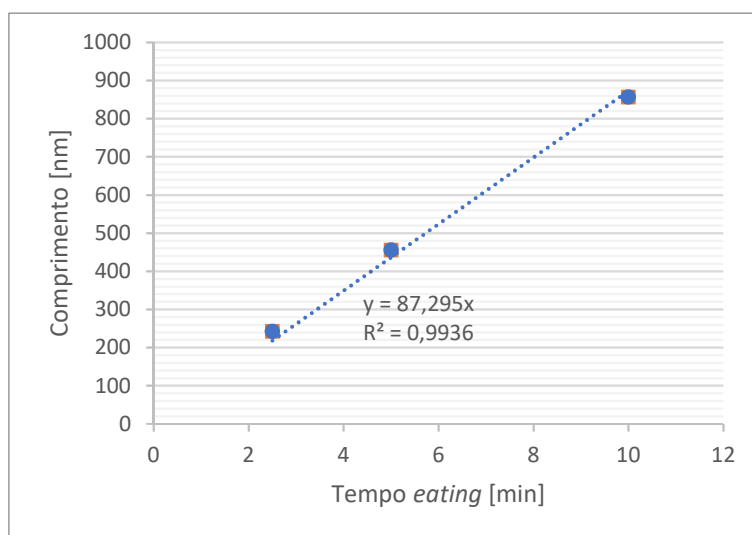


Figura 48. Taxa de crescimento dos nanofios de silício produzidos via com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de 2,5 min, 5 min e 10 min.

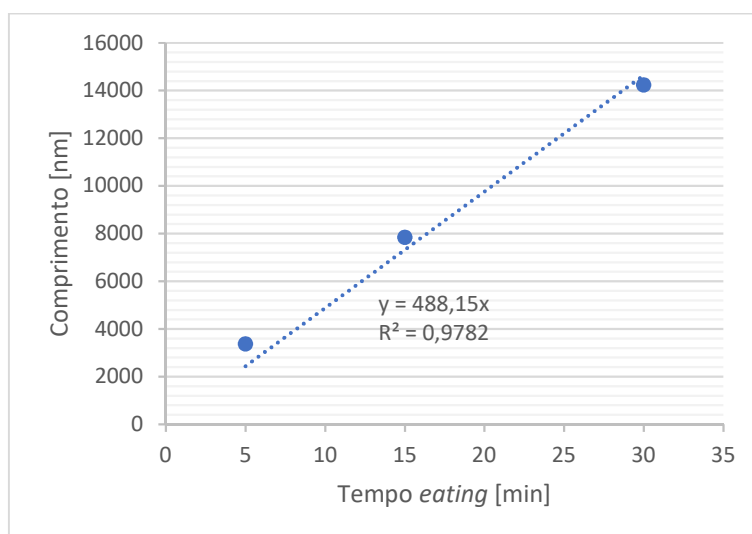


Figura 49. Taxa de crescimento dos nanofios de silício produzidos via com *etching* químico seletivo com tempos de ataque de 5 min, 15 min e 30 min.

Dados de RBS

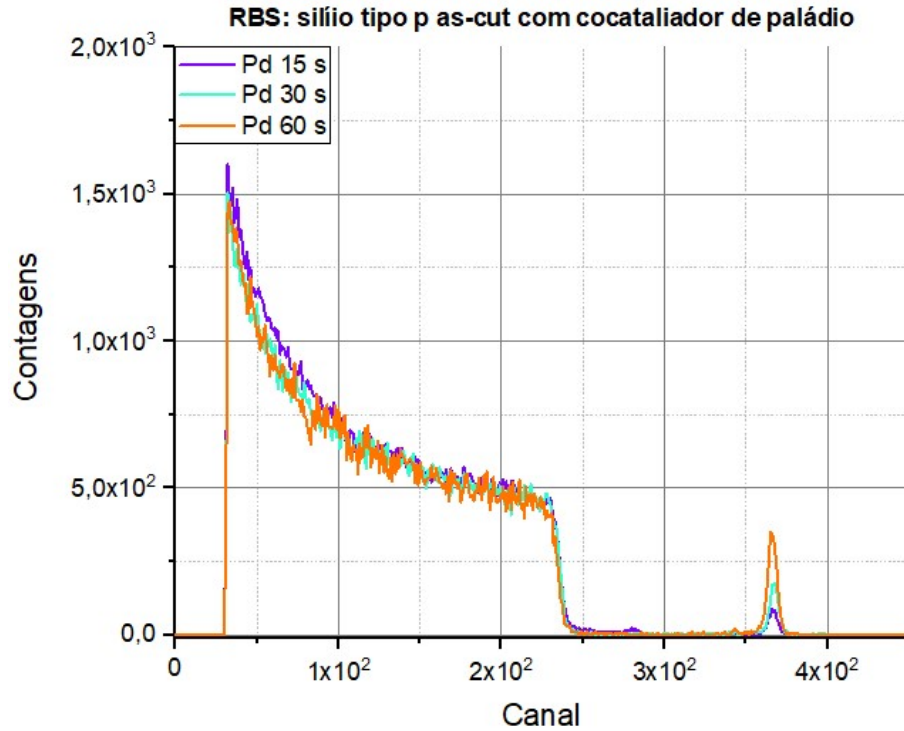


Figura 50. Gráfico de RBS de contagens por canal de amostra de silício tipo p, *as-Cut* com cocatalizador de Pd depositado via MS com tempos de deposição de 15, 30 e 60 s.

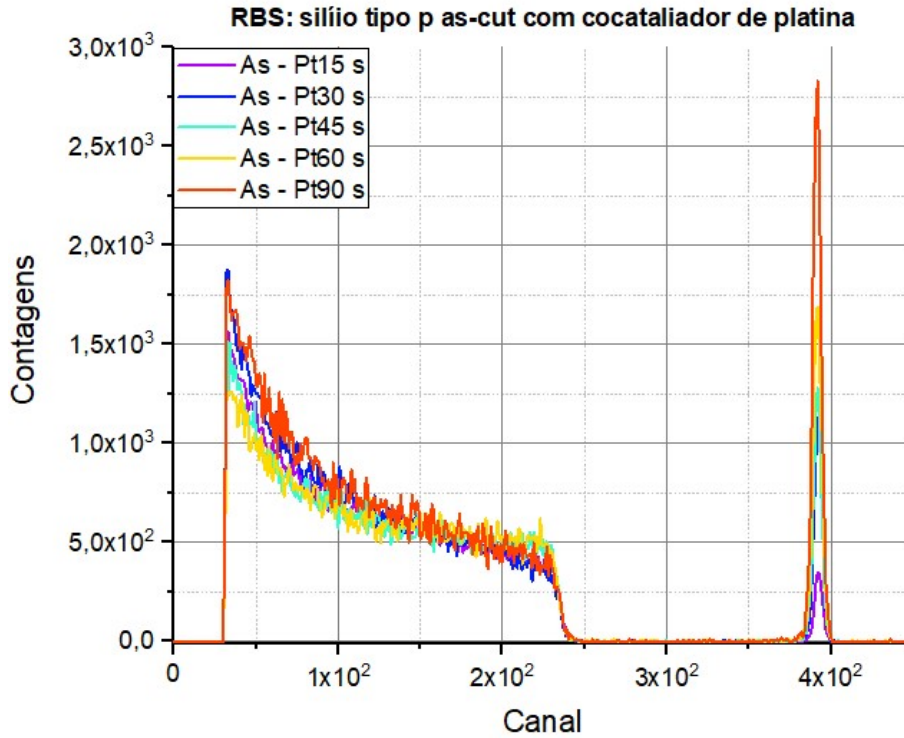


Figura 51. Gráfico de RBS de contagens por canal de amostra de silício tipo p, *as-Cut* com cocatalizador de Pt depositado via MS com tempos de deposição de 15, 30, 45, 60 e 90 s.

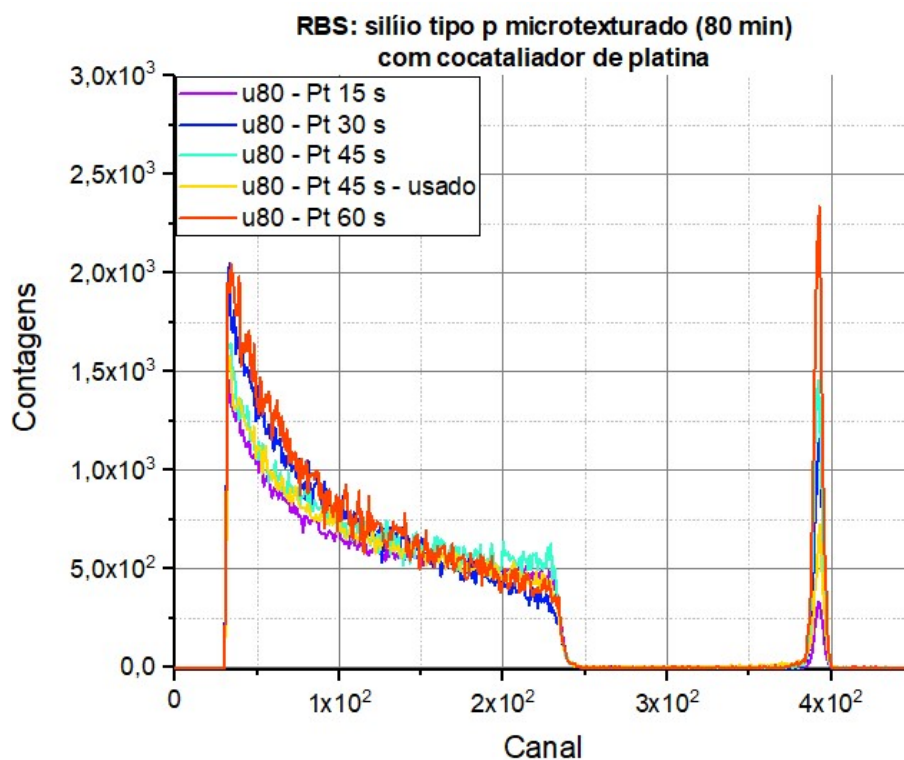


Figura 52. Gráfico de *RBS* de contagens por canal de amostra de silício tipo p, microtexturado com micropirâmides por ataque anisotrópico com tempo de 80 min com cocatalisador de Pt depositado via *MS* com tempos de deposição de 15, 30, 45 e 60 s.

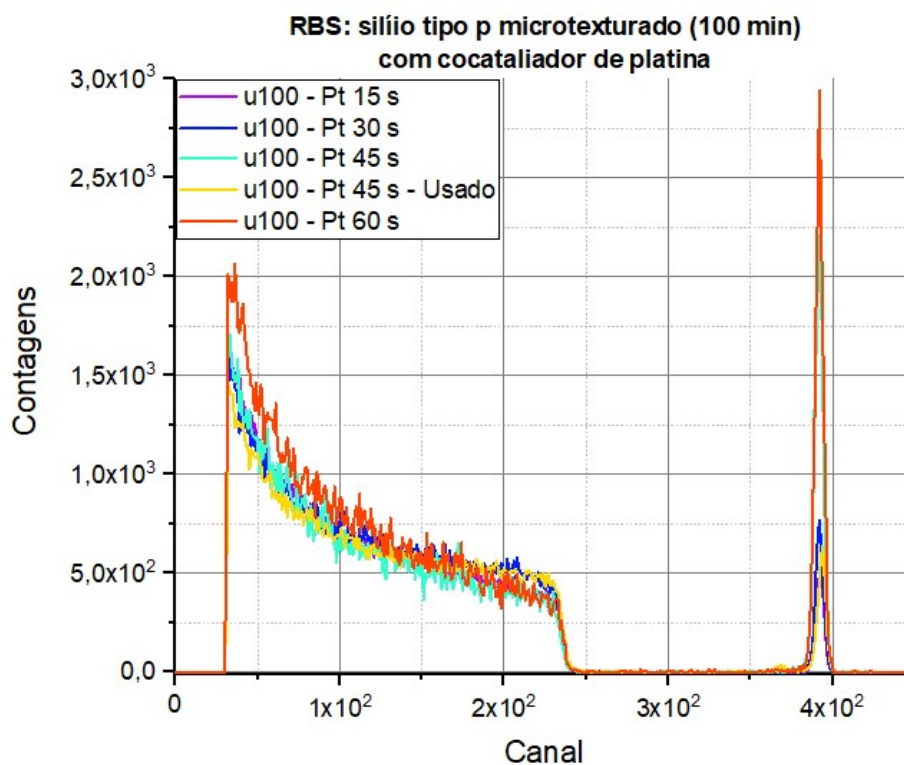


Figura 53. Gráfico de *RBS* de contagens por canal de amostra de silício tipo p, microtexturado com micropirâmides por ataque anisotrópico com tempo de 100 min com cocatalisador de Pt depositado via *MS* com tempos de deposição de 15, 30, 45 e 60 s.

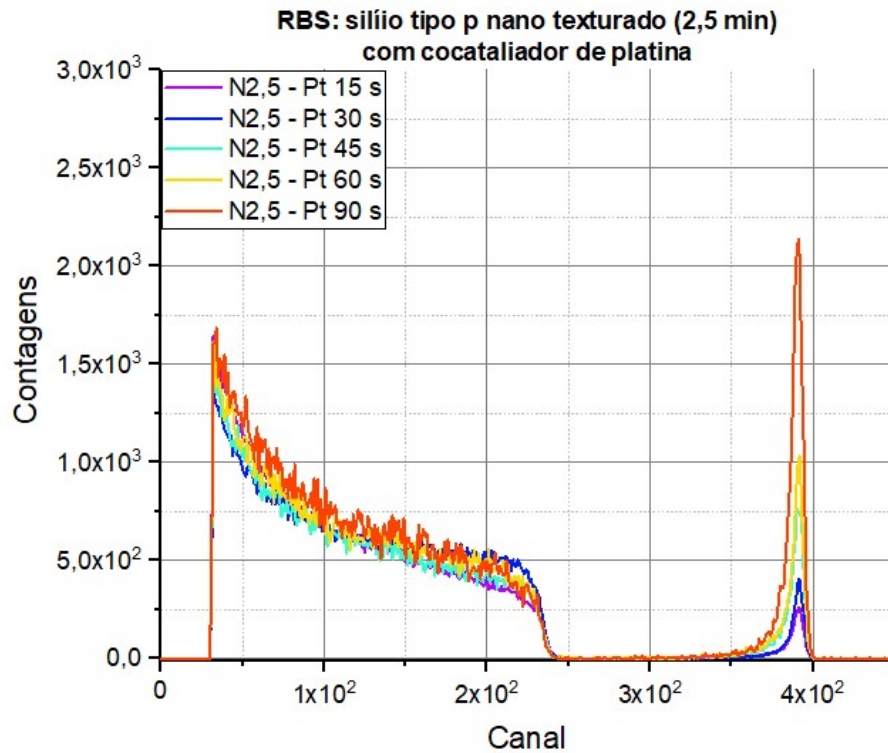


Figura 54. Gráfico de *RBS* de contagens por canal de amostra de silício tipo p, nanotexturado com nanofios por ataque de químico de *etching* seletivo com tempo de 2,5 min com cocatalisador de Pt depositado via *MS* com tempos de deposição de 15, 30, 45, 60 e 90 s.

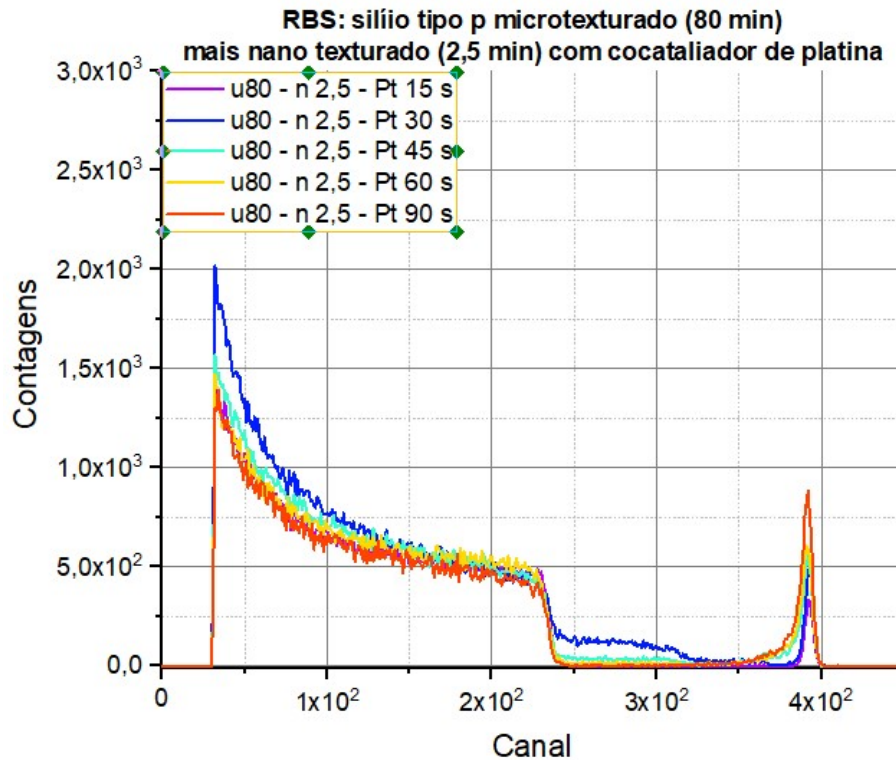


Figura 55. Gráfico de *RBS* de contagens por canal de amostra de silício tipo p, microtexturado com micropirâmides por ataque anisotrópico com tempo de 80 min e nanotexturado com nanofios por ataque de químico de *etching* seletivo com tempo de 2,5 min com cocatalisador de Pt depositado via *MS* com tempos de deposição de 15, 30, 45, 60 e 90 s.

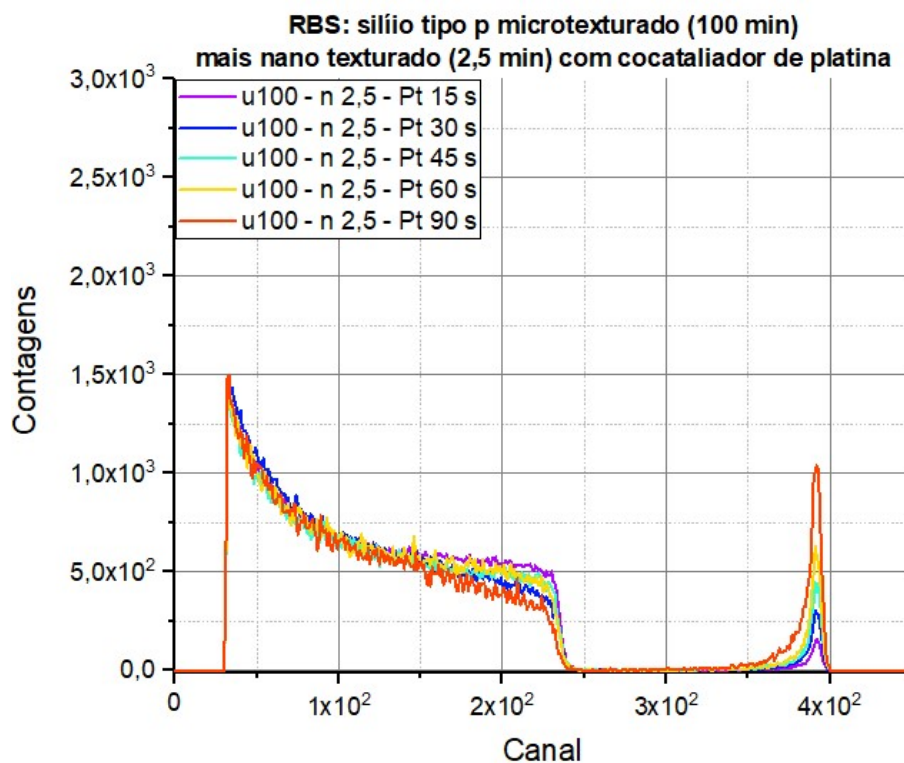


Figura 56. Gráfico de *RBS* de contagens por canal de amostra de silício tipo p, microtexturado com micropirâmides por ataque anisotrópico com tempo de 100 min e nanotexturado com nanofios por ataque de químico de *etching* seletivo com tempo de 2,5 min com cocatalisador de Pt depositado via *MS* com tempos de deposição de 15, 30, 45, 60 e 90 s.

Tabelas e gráficos dos processos que chegaram até medidas fotoeletroquímicas:

Legenda dos processos



Figura 57. Legenda dos processos.

RC000 – p-Si – Ag300 nm – 1 μ (10, 20, 30, 40, 60 e 100) min

Tabela3. Processo RC000. Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de prata de 300 nm e diferentes tempos de ataque anisotrópico para microtexturação de superfície (10, 20, 30, 40, 60 e 100) min em reação PEC sob iluminação de AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC000 – p-Si – 0Ag 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
AS-cut	-6,823E-05	2,566E-01	4,056E-01	7,101E-03
1 μ 10 min	-1,135E-04	1,916E-01	2,695E-01	5,862E-03
1 μ 20 min	-9,501E-05	2,366E-01	1,843E-01	4,142E-03
1 μ 30 min	-5,713E-05	1,366E-01	2,834E-01	2,212E-03
1 μ 40 min	-9,660E-05	2,066E-01	3,552E-01	7,090E-03
1 μ 60 min	-2,018E-05	2,916E-01	1,431E+00	8,420E-03
1 μ 100 min	-1,403E-04	4,216E-01	2,665E-01	1,577E-02

RC001A – p-Si – 1Ag 300 nm – 1Pt (00, 05, 10, 15 e 20) s;
RC001B – p-Si – 2Ag 300 nm – 2Pt (00, 05, 15, 30) s

Tabela 4. Processo RC001A e RC001B. Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de prata de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, 10, 15, 20 e 30) s em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC001A – p-Si – 1Ag 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
1Pt00 s	-9,477E-05	3,316E-01	2,014E-01	6,329E-03
1Pt05 s	-5,266E-06	2,166E-01	6,722E-01	7,667E-04
1Pt10 s	-3,190E-05	7,161E-02	3,156E+00	7,209E-03
1Pt15 s	-6,995E-05	5,161E-02	5,074E-01	1,832E-03
1Pt20 s	-5,659E-05	1,161E-02	6,254E-01	4,109E-04
RC001B – p-Si – 2Ag 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
2Pt00 s	-8,737E-04	2,566E-01	1,358E-01	3,044E-02
2Pt05 s	-4,946E-05	1,866E-01	6,590E-01	6,082E-03
2Pt15 s	-5,287E-05	8,161E-02	5,876E-01	2,535E-03
2Pt30 s	-1,313E-04	6,610E-03	2,436E-01	2,114E-04

RC002 – p-Si – 1Al 300 nm – 3Pt (00, 05, e 15) s

Tabela 5. Processo RC002. Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, e 15) s em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC002 – p-Si – 1Al 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
3Pt00 s	-6,513E-04	4,016E-01	7,094E-02	1,856E-02
3Pt05 s	-2,237E-02	3,066E-01	2,188E-01	1,500E+00
3Pt15 s	-2,008E-02	3,766E-01	2,112E-01	1,597E+00

RC003A – p-Si – 3Ag 300 nm – 4Pt (00, 05 e 10) s;
RC003B – p-Si – 3Ag 300 nm – 1n (05, 15, 25 e 30) min – 4Pt (00, 05 e 10) s;
RC003C – p-Si – 3Ag 300 nm – 1n 30 min – 2 μ (60 e 100) min – 4Pt (00, 05 e 10) s

Tabela 6. Processo RC003 (A; B; C). Densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de prata de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, e 10) s. RC003B com nanotexturação de (5, 15, 25 e 30) min. RC003C com nanotexturação de 30 min e microtexturação (60 e 100) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC003A – p-Si – 3Ag 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
AS – 4Pt00 s	-5,796E-05	6,566E-01	6,578E-01	2,503E-02
AS – 4Pt05 s	-2,939E-05	9,661E-02	4,282E-01	1,216E-03
AS – 4Pt10 s	-5,094E-05	1,516E-01	2,674E-01	2,065E-03
RC003B – p-Si – 3Ag 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
1n05 min – 4Pt00 s	-1,210E-03	3,966E-01	1,058E-01	5,076E-02
1n15 min – 4Pt00 s	-1,558E-05	4,466E-01	1,467E+00	1,021E-02
1n25 min – 4Pt00 s	-3,322E-04	4,866E-01	2,689E-01	4,347E-02
1n30 min – 4Pt00 s	-4,603E-04	4,316E-01	1,609E-01	3,196E-02
1n05 min – 4Pt05 s	-7,286E-04	3,816E-01	9,605E-02	2,670E-02
1n15 min – 4Pt05 s	-9,639E-04	3,466E-01	1,060E-01	3,543E-02
1n25 min – 4Pt05 s	-8,622E-04	6,716E-01	6,516E-02	3,773E-02
1n30 min – 4Pt05 s	-9,467E-04	3,466E-01	1,129E-01	3,704E-02
1n05 min – 4Pt10 s	-7,278E-04	4,016E-01	1,223E-01	3,576E-02
1n15 min – 4Pt10 s	-8,585E-04	3,666E-01	1,009E-01	3,175E-02
1n25 min – 4Pt10 s	-9,929E-04	6,816E-01	6,620E-02	4,480E-02
1n30 min – 4Pt10 s	-1,400E-03	4,466E-01	1,066E-01	6,667E-02
RC003C – p-Si – 3Ag 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
1n30 min – 2 μ 60 min – 4Pt00 s	-5,652E-04	3,916E-01	1,510E-01	3,342E-02
1n30 min – 2 μ 100 min – 4Pt00 s	-6,350E-04	3,316E-01	1,270E-01	2,674E-02
1n30 min – 2 μ 60 min – 4Pt05 s	-9,912E-04	4,566E-01	9,319E-02	4,218E-02
1n30 min – 2 μ 100 min – 4Pt05 s	-1,640E-03	3,866E-01	1,023E-01	6,488E-02
1n30 min – 2 μ 60 min – 4Pt10 s	-1,050E-03	4,016E-01	1,049E-01	4,424E-02
1n30 min – 2 μ 100 min – 4Pt10 s	-1,650E-03	3,866E-01	1,112E-01	7,095E-02

RC004 (A; B) – p-Si – 1 e 2Al 300 nm – 5Pt (00, 05, 10 e 15) s

Tabela 7. Processo RC004 (A; B): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5, 10 e 15) s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC004A – p-Si – 1Al300 nm	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
5Pt00 s	-1,205E-04	1,916E-01	3,300E-01	7,621E-03
5Pt05 s	-1,609E-02	3,716E-01	1,356E-01	8,110E-01
5Pt10 s	-1,924E-02	3,666E-01	1,492E-01	1,053E+00
5Pt15 s	-1,900E-02	3,516E-01	1,629E-01	1,088E+00
RC004B – p-Si – 2Al300 nm	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
5Pt00 s	-3,669E-04	4,866E-01	9,071E-02	1,620E-02
5Pt05 s	-1,523E-02	3,066E-01	1,792E-01	8,367E-01
5Pt10 s	-1,617E-02	3,016E-01	1,888E-01	9,207E-01
5Pt15 s	-1,710E-02	3,016E-01	1,963E-01	1,012E+00

RC005 – p-Si – 3Al 300 nm – 6Pt (00, 05 e 15) s

Tabela 8. Processo RC005: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0, 5 e 15) s. Com diferentes métodos de remoção de óxido nativo pré metalização de contato posterior: Sem remoção de óxido (AS), remoção por plasma etching (PL) e remoção com deep de 30 s de ácido fluorídrico de 40% (HF). Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC005 – p-Si – 3Al300 nm	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
AS – 6Pt00 s	-2,407E-05	3,366E-01	8,468E-01	6,860E-03
PL – 6Pt00 s	-5,089E-05	4,266E-01	4,703E-01	1,021E-02
HF – 6Pt00 s	-5,325E-05	4,016E-01	3,869E-01	8,272E-03
AS – 6Pt05 s	-1,088E-02	3,466E-01	1,549E-01	5,841E-01
PL – 6Pt05 s	-5,250E-03	3,666E-01	1,772E-01	3,411E-01
HF – 6Pt05 s	-2,277E-02	3,566E-01	1,848E-01	1,500E+00
AS – 6Pt15 s	-1,078E-02	3,416E-01	1,578E-01	5,811E-01
PL – 6Pt15 s	-4,580E-03	3,616E-01	1,536E-01	2,543E-01
HF – 6Pt15 s	-2,930E-02	3,466E-01	2,958E-01	3,004E+00

RC007A – p-Si – 4Al 300 nm – 3 μ (00, 20, 30, 40, 60 e 100) min – 2n (00, 10 e 30) min – 7Pt (00 e 15) s;
RC007B – p-Si – 5Al 300 nm – 3 μ (00, 40, 60 e 100) min – 2n (00, 10) min – 7Pt (00 e 15) s

Tabela 9. Processo RC007A; B: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de (0 e 15) s. Com tempos de nanotexturação de (10 e 30) min e microtexturação (20, 30, 40, 60 e 100) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC007A – p-Si – 4Al 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
3 μ 00 min – 2n00 min – 7Pt15 s	-2,078E-02	3,066E-01	1,873E-01	1,193E+00
3 μ 00 min – 2n30 min – 7Pt15 s	-1,096E-02	2,416E-01	1,894E-01	5,016E-01
3 μ 20 min – 2n30 min – 7Pt15 s	-9,070E-03	2,816E-01	2,247E-01	5,738E-01
3 μ 30 min – 2n30 min – 7Pt15 s	-8,170E-03	2,816E-01	2,344E-01	5,393E-01
3 μ 40 min – 2n30 min – 7Pt15 s	-2,570E-03	3,016E-01	1,064E-01	8,245E-02
3 μ 60 min – 2n30 min – 7Pt15 s	-5,830E-03	2,416E-01	1,638E-01	2,307E-01
3 μ 100 min – 2n30 min – 7Pt15 s	-8,760E-03	2,916E-01	1,767E-01	4,514E-01
3 μ 00 min – 2n30 min – 7Pt00 s	-6,202E-04	3,066E-01	1,825E-01	3,470E-02
3 μ 20 min – 2n30 min – 7Pt00 s	-8,129E-04	3,166E-01	1,318E-01	3,391E-02
3 μ 30 min – 2n30 min – 7Pt00 s	-2,919E-04	6,161E-02	2,114E-01	3,801E-03
3 μ 40 min – 2n30 min – 7Pt00 s	-8,214E-04	2,816E-01	1,448E-01	3,350E-02
3 μ 60 min – 2n30 min – 7Pt00 s	-1,590E-03	3,516E-01	1,903E-01	1,064E-01
3 μ 100 min – 2n30 min – 7Pt00 s	-5,757E-04	3,316E-01	8,012E-02	1,529E-02
3 μ 20 min – 2n10 min – 7Pt15 s	-1,275E-02	2,716E-01	1,617E-01	5,601E-01
3 μ 30 min – 2n10 min – 7Pt15 s	-1,099E-02	2,316E-01	1,554E-01	3,954E-01
RC007A – p-Si – 5Al 300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
3 μ 00 min – 2n00 min – 7Pt00 s	-2,261E-05	3,766E-01	6,061E-01	5,161E-03
3 μ 00 min – 2n00 min – 7Pt15 s	-1,640E-03	3,616E-01	1,360E-01	8,065E-02
3 μ 00 min – 2n10 min – 7Pt15 s	-2,822E-05	3,366E-01	8,846E-01	8,403E-03
3 μ 40 min – 2n10 min – 7Pt15 s	-6,461E-04	2,166E-01	1,911E-01	2,674E-02
3 μ 60 min – 2n10 min – 7Pt15 s	-1,470E-03	2,816E-01	1,651E-01	6,832E-02
3 μ 100 min – 2n10 min – 7Pt15 s	-1,080E-03	2,916E-01	1,536E-01	4,838E-02

RC008A – p-Si – 5Al 300 nm – 4 μ (10, 20, 30 e 40) min;
RC008B – p-Si – 6Al 300 nm – 3n (00, 5, 10, 15, 20 e 30) min – 8Pt (00 e 15) s

Tabela 10. Processo RC008A; B: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm. RC008A tempo de microtexturação de (10, 20, 30 e 40) minutos. RC008B com tempos de nanotexturação de (5, 10, 15, 20 e 30) min e cocatalisador de platina depositado de via MS com tempo de deposição de 0, e 15 s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC008A – p-Si – 5Al 300nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
4 μ 10 min	-2,905E-05	4,216E-01	4,727E-01	5,790E-03
4 μ 20 min	-4,030E-05	3,716E-01	5,536E-01	8,290E-03
4 μ 30 min	-2,880E-05	2,816E-01	4,114E-01	3,336E-03
4 μ 40 min	-2,157E-05	4,666E-01	4,733E-01	4,762E-03
RC008B – p-Si – 6Al 300nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
As – 8Pt30 s	-1,680E-02	2,016E-01	2,611E-01	8,844E-01
3n5,0 min – 8Pt00 s	-1,850E-03	2,216E-01	1,414E-01	5,798E-02
3n5,0 min – 8Pt15 s	-4,250E-03	1,966E-01	1,180E-01	9,864E-02
3n10 min – 8Pt00 s	-2,580E-03	2,166E-01	1,313E-01	7,336E-02
3n10 min – 8Pt15 s	-3,710E-03	2,166E-01	1,065E-01	8,554E-02
3n15 min – 8Pt00 s	-3,980E-03	3,866E-01	8,913E-02	1,371E-01
3n15 min – 8Pt15 s	-2,130E-03	1,766E-01	1,323E-01	4,978E-02
3n20 min – 8Pt00 s	-3,800E-03	2,516E-01	1,236E-01	1,182E-01
3n20 min – 8Pt15 s	-3,920E-03	2,466E-01	1,126E-01	1,089E-01
3n30 min – 8Pt00 s	-3,720E-03	1,866E-01	1,569E-01	1,089E-01
3n30 min – 8Pt15 s	-4,030E-03	2,616E-01	1,162E-01	1,225E-01

RC0010 – p-Si – 7Al 300 nm – HF pré metal (00, 10 e 30) min – 9Pt15 s

Tabela 11. Processo RC010: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de 15 s. E diferentes tempos de espera entre a retirada de óxido nativo do silício com deep de HF de 30 s até a metalização do contato posterior tempo de espera de (0, 10 e 30) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC0010 – p-Si – 7Al300 nm – As – 9Pt15 s	J_{sc} [A/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
HF00 min pré metalização	-2,233E-02	3,400E-01	3,149E-01	2,391E+00
HF10 min pré metalização	-2,234E-02	2,900E-01	2,889E-01	1,872E+00
HF30 min pré metalização	-1,894E-02	2,700E-01	2,916E-01	1,491E+00

RC0011 – p-Si – 8Al 300 nm – 10Pt (00, 15, 20, 40, 60 e 90) s

Tabela 12. Processo RC011: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de (0,15, 20, 40, 60 e 90) s. Todos eletrodos receberam deep de HF de 30 s pré metalização e foram direto para metalização de contato posterior com exceção do eletrodo 10Pt 15 s (HF30 min pré metalização) Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC011 – p-Si – 8Al 300 nm	J_{sc} [A/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
10Pt00 s	-1,062E-04	6,066E-01	6,170E-01	3,974E-02
10Pt15 s	-1,846E-02	3,966E-01	1,581E-01	1,157E+00
10Pt15 s (HF30 min pré metalização)	-1,599E-02	3,266E-01	1,702E-01	8,888E-01
10Pt20 s	-2,152E-02	3,116E-01	2,398E-01	1,608E+00
10Pt30 s	-1,889E-02	2,816E-01	3,248E-01	1,728E+00
10Pt40 s	-2,028E-02	2,666E-01	3,106E-01	1,679E+00
10Pt60 s	-4,020E-03	9,161E-02	1,892E-01	6,967E-02
10Pt90 s	-3,180E-03	5,161E-02	2,503E-01	4,108E-02

RC0012A – p-Si – 9Al 300 nm – 11Pt (00 e 15) s;
 RC0012B – p-Si – 9Al 300 nm – 5 μ (20, 40, 60, 80 e 100) min – 11Pt (00 e 15) s;
 RC0012C – p-Si – 9Al 300 nm – 4n (0,5, 1, 2, 5, 15 e 30) min – 11Pt (00 e 15) s

Tabela 13. Processo RC012 (A; B; C, D e E): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de alumínio de 300 nm e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de 0 e 15 s. RC012B com microtexturação com tempos de (20, 40, 60, 80 e 100) min de ataque químico anisotrópico. RC012C com nanotexturação com tempos de (0,5, 1, 2, 5, 15 e 30) min de etching seletivo. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC012A – p-Si – As – 9Al 300 nm – 11Pt	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
Pt00 s	-3,275E-05	5,816E-01	8,719E-01	1,661E-02
Pt15 s	-2,743E-02	3,166E-01	2,180E-01	1,894E+00
RC012B – p-Si – Micro – 9Al 300 nm – 11Pt 00 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
5 μ 20	-2,436E-05	3,316E-01	9,808E-01	7,924E-03
5 μ 40	-4,694E-05	2,666E-01	2,179E-01	2,726E-03
5 μ 60	-3,338E-05	1,366E-01	4,071E-01	1,856E-03
RC012C – P-Si – micro – 9Al 300 nm – 11Pt 15 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
5 μ 20	-2,800E-02	3,116E-01	2,225E-01	1,941E+00
5 μ 40	-1,211E-02	2,866E-01	1,535E-01	5,326E-01
5 μ 60	-1,916E-02	2,716E-01	1,677E-01	8,728E-01
5 μ 80	-1,405E-02	2,566E-01	1,581E-01	5,700E-01
5 μ 100	-2,491E-02	2,866E-01	1,923E-01	1,373E+00
RC012D – p-Si – Nano – 9Al 300 nm – 11Pt 00 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
4n0,5	-9,206E-05	2,566E-01	1,733E-01	4,094E-03
4n1,0	-8,750E-05	2,766E-01	2,051E-01	4,963E-03
4n2,0	-1,623E-04	4,216E-01	5,483E-01	3,751E-02
4n5,0	-7,062E-05	2,916E-01	3,867E-01	7,963E-03
4n15	-4,765E-05	1,966E-01	2,877E-01	2,695E-03
4n30	-1,101E-04	3,116E-01	2,692E-01	9,237E-03
RC012E – p-Si – Nano – 9Al 300 nm – 11Pt 15 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
4n0,5	-2,380E-02	2,966E-01	1,757E-01	1,240E+00
4n1,0	-1,861E-02	3,066E-01	1,374E-01	7,837E-01
4n2,0	-2,772E-02	2,966E-01	1,738E-01	1,429E+00
4n5,0	-2,121E-02	2,666E-01	1,790E-01	1,012E+00
4n15	-1,550E-02	2,566E-01	1,486E-01	5,910E-01
4n30	-1,225E-02	2,416E-01	1,507E-01	4,460E-01

RC0013A – p-Si – 10Al (150, 300, 600) nm – 4Ag 300 nm – ATM/N₂ – 12Pt15 s;
RC0013B – p-Si – 10Al (150, 300, 600) nm – 5μ (20, 40, 60, 80 e 100) min – ATM/N₂ – 12Pt15 s

Tabela 14. Processo RC013: densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (Jsc), tensão de circuito aberto (Voc), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P e cocatalisador de platina depositado via MS com tempo de deposição de 15 s. RC013A com metalização de contato posterior de filmes metálicos de alumínio (150, 300, e 600) nm sucedido por um filme de prata 300nm depositados via MS recozidos sob atmosfera de nitrogênio industrial (N₂) e sobre ar atmosférico (ATM). RC013B com metalização de contato posterior de filme metálico de alumínio (150, 300, e 600) nm depositados via MS e recozidos sob atmosfera de nitrogênio industrial (N₂) e sobre ar atmosférico (ATM). Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K₂SO₄ 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC013A – p-Si – 4Ag300 nm - 12Pt15 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
10Al150 nm – ATM	-3,190E-02	3,466E-01	2,807E-01	3,104E+00
10Al150 nm – N ₂	-3,373E-02	3,216E-01	2,717E-01	2,948E+00
10Al300 nm – ATM	-3,200E-02	3,416E-01	2,315E-01	2,531E+00
10Al300 nm – N ₂	-2,742E-02	3,516E-01	2,278E-01	2,196E+00
10Al600 nm – ATM	-2,966E-02	3,316E-01	2,613E-01	2,570E+00
10Al600 nm – N ₂	-2,864E-02	3,566E-01	2,349E-01	2,399E+00
RC013B – p-Si – 12Pt15 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
10Al150 nm – ATM	-2,750E-02	3,366E-01	2,552E-01	2,362E+00
10Al150 nm – N ₂	-2,499E-02	3,366E-01	2,346E-01	1,973E+00
10Al300 nm – ATM	-2,556E-02	3,466E-01	2,327E-01	2,062E+00
10Al300 nm – N ₂	-2,676E-02	3,316E-01	2,545E-01	2,258E+00
10Al600 nm – ATM	-2,926E-02	3,366E-01	2,480E-01	2,443E+00
10Al600 nm – N ₂	-2,880E-02	3,366E-01	2,594E-01	2,515E+00

RC0014A – p-Si – 11Al 300 nm – 5Ag 300 nm – 1PVD (5, 15, 30, 60) s – 6n5 min – 13Pt15 s;
RC0014B – p-Si – 11Al 300 nm – 5Ag 300 nm – 6n (2,5, 5, 10) min – 13Pt15 s
RC0014C – p-Si – 13Al 300 nm – 7Ag 600 nm – 6 μ (60, 80, 100) min – 15Pt (30 e 45) s

Tabela 15. Processo RC014 (A; B; C): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P. RC014 (A; B) com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 300 nm e cocatalisador de platina 15 s depositados via MS. RC014A receberam sementes de prata catalizadoras da reação etching de nanotexturação depositadas via MS (PVD) com tempos de (5, 15, 30 e 60) s deposição, seguidos de 5 min de ataque químico de etching seletivo para formação dos nanofios de silício. RC014B recebeu as sementes de prata de forma convencional, via química, como tempos de etching seletivo de (2,5, 5 e 10) min. RC014C com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 600 nm e cocatalisador de platina (30 e 45) s depositados via MS. Além de microtexturação com tempos de ataque anisotrópico de (60, 80 e 100) min. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC014A – p-Si – 11Al300 nm + 5Ag300 nm – 13Pt 15 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
1PVD5 s – 6n5 min	-1,584E-02	2,617E-01	1,699E-01	7,042E-01
1PVD15 s – 6n5 min	-2,940E-02	3,317E-01	1,568E-01	1,529E+00
1PVD30 s – 6n5 min	-2,257E-02	3,516E-01	1,747E-01	1,386E+00
1PVD60 s – 6n5 min	-2,797E-02	3,017E-01	2,050E-01	1,730E+00
RC014B – p-Si – 11Al300 nm + 5Ag300 nm – 13Pt 15 s	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
6n2,5	-3,801E-02	3,067E-01	2,447E-01	2,852E+00
6n5,0	-3,188E-02	2,967E-01	1,829E-01	1,730E+00
6n10	-2,714E-02	3,267E-01	1,781E-01	1,579E+00
RC014C – p-Si – 13Al300 nm + 7Ag600 nm	Jsc [A/cm²]	Voc [V]	FF	EF (%)
4 μ 60 – 13Pt 30 s	-3,034E-02	3,416E-01	2,561E-01	2,655E+00
4 μ 80 – 13Pt 30 s	-2,585E-02	3,716E-01	2,506E-01	2,408E+00
4 μ 100 – 13Pt 30 s	-3,193E-02	3,566E-01	3,092E-01	3,521E+00
4 μ 60 – 13Pt 45 s	-3,143E-02	3,666E-01	2,335E-01	2,691E+00
4 μ 80 – 13Pt 45 s	-3,322E-02	3,666E-01	3,570E-01	4,348E+00
4 μ 100 – 13Pt 45 s	-3,000E-02	3,466E-01	3,310E-01	3,442E+00

RC0015A – p-Si – 12Al 300 nm – 6Ag 300 nm – 14Pt (15 e 30) s;
RC0015B – p-Si – 12Al 300 nm – 6Ag 300 nm – 1Pd (5, 10, 15, 30, 60 e 90) s

Tabela 16. Processo RC015 (A; B): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 300 nm depositados via MS. RC015A cocatalisador de Pt com tempos de deposição de (15 e 30) s via MS. RC015B cocatalisador de paládio com tempos de deposição de (5, 10, 15, 30, 60 e 90) s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC015A – p-Si – 12Al300 nm + 6Ag300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
14Pt 15 s	-2,868E-02	2,817E-01	2,948E-01	2,381E+00
14Pt 30 s	-2,836E-02	3,117E-01	3,220E-01	2,846E+00
RC015B – p-Si – 12Al300 nm + 6Ag300 nm	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
1Pd 05 s	-1,870E-03	1,317E-01	1,265E-01	3,116E-02
1Pd 10 s	-1,931E-02	2,817E-01	1,812E-01	9,857E-01
1Pd 15 s	-3,920E-03	2,967E-01	2,062E-01	2,398E-01
1Pd 30 s	-2,335E-02	2,617E-01	2,325E-01	1,421E+00
1Pd 60 s	-2,126E-02	3,117E-01	2,459E-01	1,629E+00
1Pd 90 s	-1,761E-02	2,567E-01	2,530E-01	1,144E+00

RC0016A – p-Si – 13Al 600 nm – 7Ag 600 nm – 4 μ (0, 60, 80 e 100) min – 15Pt30 s;
RC0016B – p-Si – 13Al 600 nm – 7Ag 600 nm – 4 μ (0, 60, 80 e 100) min – 15Pt45 s;
RC0016C – p-Si – 13Al 600 nm – 7Ag 600 nm – 2Pd (30 e 55) s;

Tabela 17. Processo RC016 (A; B): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 600 nm depositados via MS. RC016 (A; B) microtexturação de superfície com tempo de (0, 60, 80 e 100) min de ataque químico anisotrópico, com cocatalisador de Pt com tempos de deposição de (30 e 45) s via MS para RC016A e RC016B respectivamente. RC016C cocatalisador de paládio com tempos de deposição de (30, e 55) s via MS. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC016A – p-Si – 13Al300 nm – 7Ag600 nm – 15Pt 30 s	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
4 μ 00 min	-2,594E-02	3,167E-01	3,963E-01	3,255E+00
4 μ 60 min	-3,335E-02	3,466E-01	3,901E-01	4,510E+00
4 μ 80 min	-3,089E-02	3,666E-01	4,034E-01	4,568E+00
4 μ 100 min	-3,564E-02	3,416E-01	3,521E-01	4,287E+00
RC016B – p-Si – 13Al300 nm – 7Ag600 nm – 15Pt 45 s	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
4 μ 00 min	-2,235E-02	3,317E-01	3,292E-01	2,440E+00
4 μ 60 min	-2,505E-02	3,616E-01	4,640E-01	4,203E+00
4 μ 80 min	-3,600E-02	3,366E-01	4,123E-01	4,996E+00
4 μ 100 min	-3,160E-02	3,666E-01	4,376E-01	5,069E+00
RC016C – p-Si – 13Al300 – Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} [V]	FF	EF (%)
2Pd 30 s	-1,044E-02	2,567E-01	1,729E-01	4,632E-01
2Pd 55 s	-1,505E-02	2,767E-01	1,756E-01	7,312E-01

RC018A – p-Si – As – 14Al300 – 8Ag600 16Pt (30 e 45) s
RC018B – p-Si – 5 μ 80 – 14Al300 – 8Ag600 16Pt (45 e 60) s
RC018C – p-Si – 5 μ 100 – 14Al300 – 8Ag600 16Pt (45 e 60) s
RC018D – p-Si – 7n2,5 – 14Al300 – 8Ag600 16Pt (30, 45, 60 e 90) s
RC018E – p-Si – 5 μ 80 – 7n2,5 – 14Al300 – 8Ag600 16Pt (30, 45, 60 e 90) s
RC018F – p-Si – 5 μ 100 – 7n2,5 – 14Al300 – 8Ag600 16Pt (30, 45, 60 e 90) s

Tabela 18. Processo RC018 (A - F): densidade de fotocorrente de curto-circuito em 0 RHE (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e Eficiência percentual (EF %) de fotoeletrodos de silício tipo P com contato posterior de filmes metálicos de alumínio 300 nm e prata 600 nm depositados via MS. RC018A sem texturação de superfície e cocatalisador de platina depositados via MS com tempo de 30 e 45 s. RC018B (B e C) microtexturação de superfície com tempo de (80 e 100) min de ataque químico anisotrópico, com cocatalisador de Pt com tempos de deposição de (45 e 60) s via MS. RC018D nano texturado com nano fios de silício com tempo de ataque químico de 2,5 min e cocatalisador de platina com tempos de deposição de (30, 45, 60 e 90) s via MS. RC018E (E e F) com a soma das técnicas de micro texturação com tempos de (80 e 100) min e nano texturação com tempo de 2,5 min de ataque químico e cocatalisador de platina depositados via MS com tempo de (30, 45, 60 e 90) s. Em reação PEC sob iluminação de espectro AM 1,5 G em solução de K_2SO_4 0,5M e pH1, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

RC018A – p-Si – As – 14Al300 – 8Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} (V)	FF	EF (%)
16Pt30 s	-2,235E-02	3,265E-01	1,762E-01	1,286E+00
16Pt45 s	-2,275E-02	3,465E-01	2,088E-01	1,646E+00
RC018B – p-Si – 5μ80 – 14Al300 – 8Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} (V)	FF	EF (%)
16Pt45 s	-1,274E-02	3,465E-01	1,555E-01	6,865E-01
16Pt60 s	-1,990E-02	3,265E-01	1,820E-01	1,183E+00
RC018C – p-Si – 5μ100 – 14Al300 – 8Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} (V)	FF	EF (%)
16Pt45 s	-2,032E-02	3,764E-01	1,759E-01	1,345E+00
16Pt60 s	-2,168E-02	3,365E-01	1,773E-01	1,294E+00
RC018D – p-Si – 7n2,5 – 14Al300 – 8Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} (V)	FF	EF (%)
16Pt30 s	-2,609E-02	3,664E-01	2,213E-01	2,115E+00
16Pt45 s	-2,995E-02	3,764E-01	2,636E-01	2,972E+00
16Pt60 s	-1,999E-03	1,965E-01	1,720E-01	6,758E-02
16Pt90 s	-1,595E-03	2,365E-01	1,656E-01	6,249E-02
RC018E – p-Si – 5μ80 – 7n2,5 – 14Al300 – 8Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} (V)	FF	EF (%)
16Pt30 s	-3,100E-03	2,465E-01	1,455E-01	1,112E-01
16Pt45 s	-2,929E-03	2,465E-01	1,281E-01	9,253E-02
16Pt60 s	-2,684E-03	2,065E-01	1,405E-01	7,788E-02
16Pt90 s	-1,930E-03	2,265E-01	1,435E-01	6,273E-02
RC018F – p-Si – 5μ100 – 7n2,5 – 14Al300 – 8Ag600	J_{sc} [A/cm²]	V_{oc} (V)	FF	EF (%)
16Pt30 s	-1,464E-03	1,866E-01	1,549E-01	4,232E-02
16Pt45 s	-9,527E-04	1,765E-01	1,549E-01	2,604E-02
16Pt60 s	-1,740E-03	1,866E-01	1,456E-01	4,724E-02
16Pt90 s	-2,274E-03	1,965E-01	1,490E-01	6,660E-02



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br