

Acknowledgement - The authors greatly acknowledge financial support of this work from JNICT (contract 402.02.85) and NATO (grant 038.82).

References

- 1 T.N. Greene, "Protecting Groups in Organic Synthesis", John Wiley, New York, 1981.
2. V.G. Mairanovsky, Angew. Chemie, **15**, (1976), 281
3. A. Gosden, R. McCrae and G.T. Young, J. Chem. Res.(S), **5**, (1977), 22.
4. T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata and Y. Sugihara, Tetrahedron Lett., (1979), 2157.
5. C. Van der Stone and H.J. Schafer, Chem. Ber., **114**, (1981), 946
6. S. Dapperheld and E. Steckham, Angew. Chem., **21**, (1982), 780.
7. H.L.S. Maia, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro, D. Court and D. Pletcher, submitted to J. Electroanal. Chem.
8. H.L.S. Maia, M.I. Montenegro and D. Pletcher, Portugaliae Electrochimica Acta, **1**, (1983), 201.
9. H.L.S. Maia, K.G. Orrell and H.N. Rydon, J. Chem. Soc. Perkin Transact. II, (1976), 761
10. G.W. Anderson and F.M. Callahan, J. Amer. Chem. Soc., **82**, (1960) 3359
11. G.W. Anderson and R.W. Young, J. Amer. Chem. Soc., **74**, (1952), 5304
12. F.H.C. Stewart, Australian J. Chem., **21**, (1968), 2543
13. S. Rajappa, K. Nagarajan and V.S. Iyer, Tetrahedron, **23**, (1976), 4805
14. H.L.S. Maia, private communication

(Received 2 April 1984)

O EFEITO DE TUNEL NA JUNÇÃO SEMICONDUTOR-ELECTRÓLITO

Abílio M. da Silva
Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

A model is presented of the space charge layer formed in semiconductors deposited as a thin layer on an insulator substrate.

The variations in charge transfer coefficients is studied for tin oxide electrodes.

The anodic current density arising from a tunnel effect is calculated by a simplified expression, which considers the variation in barrier width with applied potential.

I Introdução

A junção semiconductor-electrólito tem sido extensivamente estudada (1-6), mas nada tem sido referido quando o semiconductor é formado por uma película fina depositada sobre um substrato isolador como o vidro ou plástico, e o contacto eléctrico é obtido do mesmo lado da interface acima da zona de separação ar-líquido-semiconductor, em vez de ter lugar na face oposta, como normalmente é referido.

Em semicondutores "altamente dopados" as camadas espaciais de carga, desenvolvidas quando o eléctrodo é mergulhado no electrólito e submetido a potenciais de polarização, podem ser suficientemente delgadas de modo a que alguma barreira de potencial, eventualmente formada, possa ser facilmente vencida pelos transportadores de carga, por efeito de túnel.

Memming e Möllers (7), com algumas aproximações, calcularam o valor da espessura da barreira $x(E)$, a partir da equação de Poisson e, por um processo mais ou menos moroso, obtiveram, por aplicação da teoria de e-

Portugaliae Electrochimica Acta, **2** (1984) 15-22

feito de túnel, a energia de reorganização do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em elétrodos semicondutores do tipo SnO_2 com elevada concentração de "impurezas".

Uma simplificação considerável pode conseguir-se se admitirmos que a barreira é triangular e, nestas condições, o valor de $x(E)$ pode ser obtido por uma expressão simples que relaciona o potencial de fixação da banda de condução e o potencial de polarização.

II Modelo da Camada Espacial de Cargas

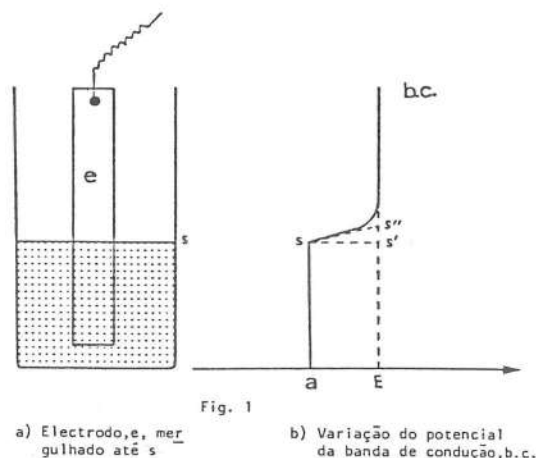
Quando o semiconductor tem a forma duma lâmina, como na figura 1 e o contacto eléctrico é obtido na parte superior, a inflexão das bandas de condução e de valência o corre da interface para a parte superior do eléctrodo e não para o interior do semiconductor, como classicamente é representado.

Quando o eléctrodo é polarizado a um valor $\eta = |E - E_0|$, a forma da banda de condução pode representar-se como a figura 1 b) mostra. Sendo E_0 o potencial de equilíbrio e E o potencial a que é submetido o eléctrodo semiconductor, relativamente a um eléctrodo de referência.

A inflexão da banda de condução estende-se desde a superfície livre do líquido até uma dada distância na direcção do ponto ou superfície de contacto.

Toda a parte do eléctrodo em contacto com o electrólito está ao mesmo potencial, potencial de fixação da banda de condução, variando desde a até E , no exterior.

Quando se trata de semicondutores "altamente dopados" (10^{19} - 10^{21} cm^{-3}), a camada espacial de cargas é suficientemente delgada para que a barreira possa ser considerada como o triângulo $ss's''$ da figura 1 b).



Na figura 2 está representada esquematicamente a barreira criada pela formação da camada espacial de cargas, para dois valores de polarização ($\eta=0$ e $\eta=\eta_i$).

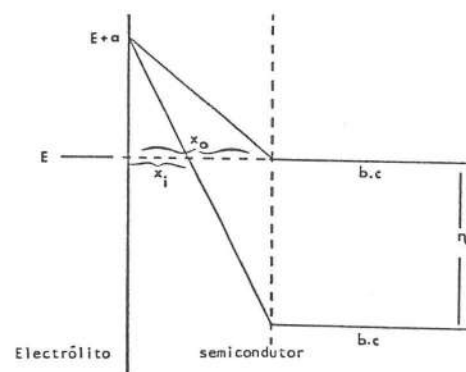


Fig. 2
Formação de barreiras de potencial triangulares quando o semiconductor é sujeito a uma polarização η_i .
 E - potencial do par em solução. a - potencial de fixação da b.c.
 x_i - espessura da barreira

A largura da barreira tem, respectivamente, o valor x_0 e x_i , relacionados entre si pela expressão

$$x_i = x_0 \frac{a}{a + \eta_i} \quad (1)$$

de acordo com a resolução dos dois triângulos formados. O valor de a corresponde ao potencial de fixação da banda de condução e que, se supõe, ser constante.

Tratando-se de soluções com elevada concentração de electrólito

(H_2SO_4 2M), a espessura

da camada espacial de carga na fase líquida, junto da interface, por ser muito pequena e constante, não é considerada.

III Corrente Eléctrica Originada por Efeito de Túnel

Tal como Möllers e Memming⁽⁸⁾ admitiram na oxidação anódica do ferro (II) e também como Laitinen e colab.⁽⁹⁾ haviam previsto, é necessária a existência duma contribuição, em maior ou menor grau, da corrente por efeito de túnel de modo a explicar a não estabilização das curvas de densidade de corrente para os mesmos valores de polarização, quando se faz variar o "doping" no semiconductor.

A permeabilidade de barreiras triangulares, como as da figura 2, à passagem de electrões de e para o semiconductor, pode ser expressa⁽¹⁰⁾ por

$$G \equiv \frac{n^\circ \text{ de electrões que atravessam}}{n^\circ \text{ total de electrões que tentam}} \approx \frac{4(V_0 - W)^{1/2} W^{1/2}}{V_0} \exp \left[- \frac{4(2m)^{1/2} (V_0 - W)^{3/2}}{3\hbar A} \right] \quad (2)$$

com V_0 - energia do topo da barreira
 A - inclinação do lado do triângulo
 W - energia ao nível da base da barreira
 m - massa da partícula que atravessa a barreira
 h - $2\pi\hbar$ = constante de Planck

Para um semiconductor viria:

$$G = \frac{4(aE)^{1/2}}{E+a} \exp \left[-\frac{4(2mae)^{1/2}}{3\hbar} x_i \right] \quad (3)$$

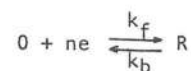
sendo e a carga do electrão.

IV Parte Experimental

O equipamento e reagentes utilizados estão descritos em trabalho anterior (11)

V Discussão e Resultados

Os processos electroquímicos básicos resultantes da passagem de corrente através do eléctrodo mergulhado na solução onde existe o par O/R podem esquematizar-se no seguinte equilíbrio:



Um estudo, por voltametria cíclica, dos pares Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} , etc. (11), com eléctrodo de óxido de estanho, mostrou que o processo tem características de irreversibilidade.

No caso em que o valor de a é elevado, como na oxidação do ferro(II) e quando a barreira é estreita, a corrente de troca é insignificante comparada com a resultante da passagem, através da barreira, dos electrões da solução para o interior do eléctrodo (corrente anódica). A corrente será, pois, proporcional à constante de velocidade e à permeabilidade da barreira:

$$i_a \propto Gk_b \quad (4)$$

sendo

$$k_b = k_s \exp \left[-\frac{n\beta F}{RT} \eta \right] \quad (5)$$

os símbolos têm o significado habitual em electroquímica.

Os coeficientes de transferência de carga α e β , geralmente considerados como sendo iguais a 0,5, satisfazem à relação $\alpha + \beta = 1$. É certo que muitas vezes é feita a observação de que estes valores só são válidos para potenciais não muito afastados do potencial de equilíbrio. De facto, Albery (12) refere uma relação $\alpha = 0,40 + 0,26E_n$ apresentada por Parsons e Passeron para o par Cr^{3+}/Cr^{2+} . Todavia, esta expressão, parece-nos, está afectada duma certa incorrecção porque, para valores de E_n superiores a 3 volts, viria um valor de α superior a 1, que é impossível.

Em trabalho anterior (11) mostrámos como α variava nos processos catódicos e estabelecemos uma relação exponencial entre α e η .

Utilizando o mesmo método, determinámos os sucessivos valores de

k_b e com eles foi possível determinar os correspondentes valores do coeficiente de transferência de carga para os processos anódicos, α .

A figura 3 representa as rectas obtidas para a função $i = f(t^{1/2})$ na zona em que é linear. As ordenadas na origem permitem determinar os correspondentes valores de k_b . A partir da expressão (5) foram calculados os valores de β .

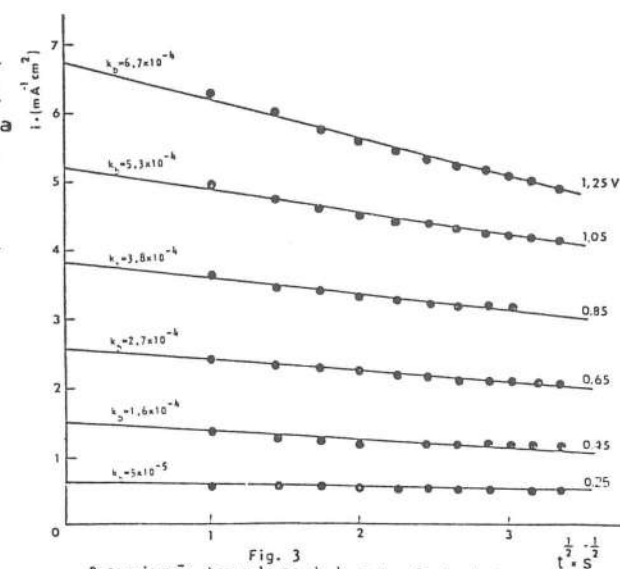


Fig. 3
Determinação dos valores de k_b pelo método do imp. pot. simples

A extrapolação, na figura 4, para $\eta=0$ permitiu determinar a relação

$$\beta = 0,55 \exp(-1,25 \eta) \quad (6)$$

Substituindo na expressão (4) o valor de G dado pela expressão (3) e utilizando as relações (5) e (1), vem:

$$i \propto \frac{4(aE)^{1/2}}{E+a} \exp\left[-\frac{4(2mae)^{1/2}}{3\hbar} \cdot \frac{a}{a+\eta} x_0\right] k_s \cdot \exp\left[\frac{nF}{KT} 0,55\eta \exp(-1,25\eta)\right]; \quad (7)$$

o valor de x_0 pode ser determinado pela expressão de Debye para o chamado comprimento efectivo

$$x_0 = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 KT}{n e^2}\right)^{1/2} \quad (8)$$

em que ϵ é a constante dielétrica do SnO_2 e n_0 é a concentração dos transportadores maioritários e os restantes símbolos têm o significado habitual.

Com uma percentagem de antimónio de 6% e uma densidade de 6,5, obtem-se uma concentração de $1,7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Com este valor na expressão (8), vem $x_0 = 1,5 \text{ \AA}$ que está, relativamente, de acordo com $10 \text{ \AA}$ referido por Mollers e Memming (8) para uma concentração de transportadores 10 a 100 vezes menor.

Com uma energia de reorganização de 1,2 volts, determinada experimentalmente (7) e com a banda de condução localizada a +0,4 volts, vem um valor de $a = 1,5$ volts para o SnO_2 em solução de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Com estes valores e com a massa efectiva de 0,15 (9) a expressão (7) toma a forma

$$i_a = K_0 \exp\left[\frac{-0,795}{1,5+\eta} + 18,3\eta \exp(-1,25\eta)\right] \quad (9)$$

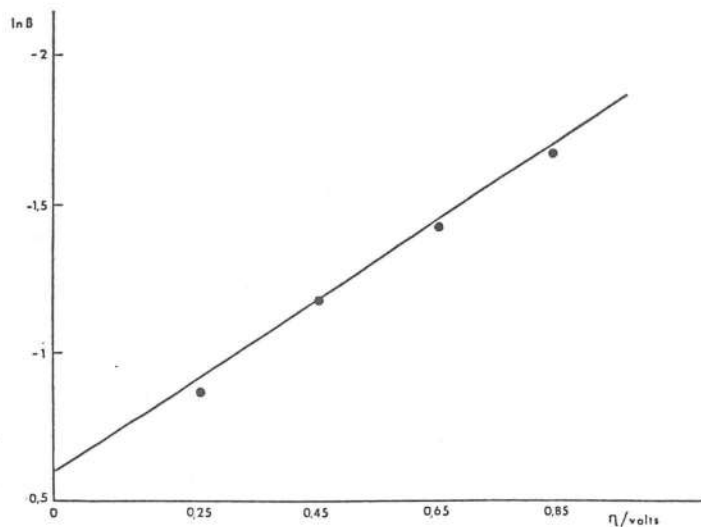


Fig. 4
Variação de ρ com o potencial aplicado

Onde K_0 é um parâmetro ajustável para um valor experimental e tem em conta, além de várias constantes de proporcionalidade, a sobreposição da curva da densidade de estados dadores que se supõe ser constante em cada processo, para diferentes valores de polarização, já que a passagem da barreira se efectua sempre ao mesmo nível de potencial.

Na figura 5 comparam-se os valores experimentais da densidade de corrente (pontos) com a curva resultante da expressão (9).

As duas séries de pontos correspondem, respectivamente, a concentrações 0,05 M e 0,01 M em ferro (III) e ferro (II).

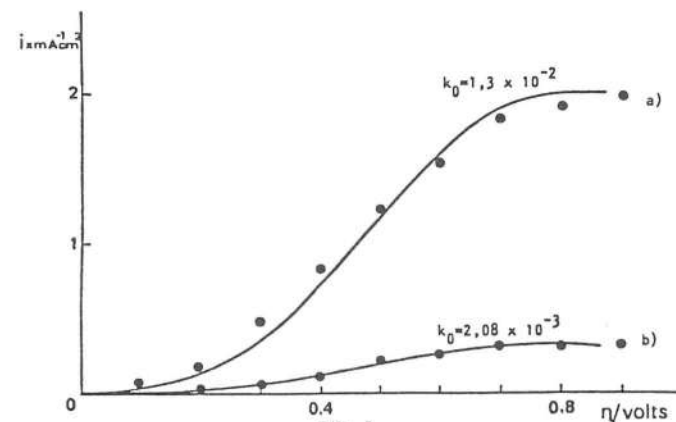


Fig. 5
Comparação da curva calculada com os valores da densidade de corrente experimentais
a) Solução 0,05M em Fe(III) e 0,05 M em Fe(II)
b) " " 0,01M " " e 0,01 M " "

VI Conclusões

Nos casos em que a corrente originada pelo efeito de túnel predomina sobre a corrente de troca, a expressão simplificada conduz a valores que se aproximam razoavelmente dos obtidos experimentalmente e, mesmo para correntes catódicas, onde exista barreira suficientemente alta (13), ainda é aplicável com a salvaguarda de que a expressão x_i toma outra forma.

Referências

- 1 - F. Lohmann, Z. Naturforsch 22a, 813 (1967)
- 2 - R. Memming, Electroanal. Chem. 11, ed. by A.J. Bard Marcel Dekker Inc. N. Y. p. 1 (1979).

- 3 - H. Gerischer, J. Electroanal.Chem., 58, 263 (1975).
- 4 - R. Memming e G. Schwandt, Angew. Chem. Internat.Edit., 6, 851 (1967).
- 5 - H. Gerischer, Ber Bunsenges, Phys. Chem., 77, 771 (1973).
- 6 - H. Gerischer, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng., ed. by Delahay Tobias, N. Y. p. 1 (1961).
- 7 - R. Memming e F. Möllers, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 76, 475 (1972).
- 8 - F. Möllers e R. Memming, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 76, 469 (1972).
- 9 - D. Elliot, D.L. Zellmer and H.A. Laitinen, J. Electrochem. Soc. Electrochem. Science, 117, 1343 (1970).
- 10 - R.P. Bell, The Tunnel Effect in Chemistry, Chapman and Hall N. Y. p.32 (1980).
- 11 - Abílio M. da Silva e J.M. Santos Rocha, Portugaliae Electrochem. Acta, 1, 157 (1983).
- 12 - W.J. Albery, Electrode Kinetics, Clarendon Press, Oxford, p.116 (1975).
- 13 - Resultados ainda não publicados.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela JNICT ao abrigo do contrato de investigação nº219:80:13/III.

(Recebido em 19 de Janeiro 1984)

THE USE OF A SULPHUR DIOXIDE PROBE FOR MEASUREMENTS IN GASEOUS STREAMS

Sebastião J. C. Feyer de Azevedo

Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex, Portugal

Introduction

The analysis of mixtures of gases is in many instances a difficult problem especially when the information is required for on-line treatment. As a rule it is more satisfactory to analyse the products of a chemical process by a physical method and to allow for the electronic transmission of the results.

There are a number of chemical and physical procedures which may be used to determine the concentration of sulphur dioxide present either in gaseous streams or in solutions (1), (2).

In this work an investigation is reported on the use of an electrochemical method to determine the concentration of sulphur dioxide in gaseous mixtures containing oxygen, nitrogen and up to 10% sulphur dioxide by volume.

The Sulphur Dioxide Measurement Device

The sulphur dioxide probe consists principally of an electrode that measures the partial pressure of sulphur dioxide in solution. The concentration of sulphur dioxide is detected by measuring its effect on the pH of an acidified sulphite or bisulphite internal filling solution which is separated from the sample by a gas-permeable hydrofobic membrane. The other device employed in the system is an expanded scale pH meter.