



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS**

**FRANCISCO MARCONE LIMA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES CONDUTORES: ÓXIDOS  
DE ESTANHO E COBRE PARA USO EM CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA  
SENSIBILIZADA POR CORANTE**

**FORTALEZA  
2017**

FRANCISCO MARCONE LIMA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES CONDUTORES: ÓXIDOS DE  
ESTANHO E COBRE PARA USO EM CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA  
SENSIBILIZADA POR CORANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Linha de pesquisa: Materiais Magnéticos, Materiais Não Metálicos e Compósitos.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Coorientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.

FRTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- L698p Lima, Francisco Marcone.  
Preparação e caracterização de filmes condutores : óxidos de estanho e cobre para uso em célula solar fotovoltaica sensibilizada por corante / Francisco Marcone Lima. – 2017.  
184 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.  
Coorientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.
1. Óxido condutor. 2. Filmes. 3. Spray pyrolysis. I. Título.

CDD 620.11

---

FRANCISCO MARCONE LIMA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES CONDUTORES: ÓXIDOS DE  
ESTANHO E COBRE PARA USO EM CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA  
SENSIBILIZADA POR CORANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça  
Universidade de Aveiro

---

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

A minha mãe.

## **AGRADECIMENTOS**

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Ao Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire, pela excelente orientação. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire, Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos, Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida, Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça e Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas do Laboratório em Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER) pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

“A lei suprema da invenção humana é  
que só se inventa trabalhando, Émile-  
Auguste Chartier Alain.”

## RESUMO

Filmes de óxidos transparentes e condutores apresentando simultaneamente condutividade e transparência são materiais importantes. Embora existam vários trabalhos sobre métodos de preparação por via ácida e caracterização, aqui não foi uma simples abordagem sobre o tema. Neste trabalho, um processo foi desenvolvido para fabricação de filmes de óxidos transparentes e condutores (patente BR1020160302633) e caracterização. Os filmes produzidos foram divididos em duas categorias. Primeira, filmes de óxido de estanho dopado com flúor. A adição de cobre ao material resultou na segunda categoria. Todos os filmes foram depositados sobre vidros aquecidos a 600 °C via técnica *spray pyrolysis*. Também, forno com resistência encapsulada em massa cerâmica, substratos de vidro, soluções fontes, bico de *spray* e compressor de ar foram usados. Os filmes de óxido de estanho dopado com flúor foram obtidos usando solução fonte contendo cloreto de estanho dihidratado, fluoreto de amônio e água deionizada. Enquanto que o uso cloreto de cobre dihidratado e água deionizada e da primeira solução resultou nos materiais da segunda categoria. Filmes de óxido de estanho dopado com flúor foram preparados a partir de diferentes volumes de água, entre 7 - 10 mL, sendo as quantidades das fontes de estanho e flúor constantes. Após achar a quantidade adequada de volume de água foi variada a quantidade de cobre para obtenção de óxido de estanho dopado com flúor e cobre. Na caracterização, a discussão foi sobre as influências da concentração da solução e de átomos de cobre nas propriedades elétrica, óptica e estrutural dos filmes de óxido de estanho dopado com flúor. A caracterização principal foi via resistência elétrica de folha, transmitância no ultravioleta-visível e método *Mott-Schottky*. Também foi realizada caracterização complementar composta por medidas óptica da espessura e banda proibida, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e nível de energia. A transmitância variou entre 60 - 80% para todos os filmes depositados para a variação de 500 - 800 nm. As resistências de folha variaram entre 17,60 - 19,40  $\Omega/\square$  e 20,20 - 35,80  $\Omega/\square$  em função da concentração da solução e da quantidade de átomos de cobre, respectivamente. A análise via *Mott-Schottk* indicou predominância de semiconductor tipo n nas amostras. A microscopia eletrônica de varredura mostrou a dependência da morfologia em função das condições experimentais. A partir da difração de raios-X foi identificado picos de dióxido de estanho em todas as amostras. Isso foi atribuído ao fato dos átomos de flúor e cobre atuarem possivelmente como dopantes. Após a caracterização, duas amostras foram usadas para a construção de

células solares sensibilizadas por corante. A caracterização fotovoltaica das células foi feita por meio da curva densidade de corrente *versus* voltagem e Francisco *Mott-Schottky* (patente BR1020160302617). Os resultados indicaram que a adição de cobre a filmes de óxido de estanho dopado com flúor pode produzir filmes com boa transparência. No entanto, nos filmes com multicátions a resistência elétrica foi incrementada. Possivelmente, a baixa condutividade pode ser atribuída à minimização dos carreadores de carga móvel. Contudo, os filmes multicátions apresentaram potencial para aplicação fotovoltaica.

**Palavras-chave:** Óxido condutor. Filmes. *Spray pyrolysis*.

## ABSTRACT

The transparent conductor oxide films are a class important of materials because exhibit both transparency and electronic conductivity simultaneously. Although a large number of works on preparation using acid and characterization on that materials have seen reported over the years, but there seems not a single work on the theme. In the present work was developed a systematic process for the preparation of transparent conductor oxide films (number patent BR1020160302633) and characterization. Together, the materials here described were composed of a group of two different films, one with fluorine doped tin oxide and other with addition of copper. All films were tailored on face of preheated glass substrates at 600°C. The spray pyrolysis technique was used. The experimental arrangement was a furnace with ceramic ohmic heater, glass substrates, and precursor solutions, spray nozzle and air compressor. The precursor solutions with tin chloride dehydrate, ammonium fluoride and deionized water were used for obtain fluorine doped tin oxide films. While that from of the tin chloride dehydrate, ammonium fluoride, copper chloride dehydrate deionized water was tailored the other type. Thus, fluorine doped tin oxide films were prepared with different amount of deionized water, in range about 7 - 10 mL, which the amount of source for tin and fluorine was constant. After to find the optimum amount of water, it was fixed constant in the preparation of fluorine doped tin oxide films with different amount of copper. On the characterization, the discussion was in direction of both solution concentration and copper effects on the electrical, optical and structural properties of the fluorine doped tin oxide films. The mean characterization of films was sheet resistance, ultraviolet-visible transmittance and Mott-Schottky method measurements. In the complementary characterization was used optical thickness and band gap, scan electronic microscopy, X-rays diffraction and energy edge. From 500 nm up to 800 nm, the transmittance range was about 60 - 80% for all samples of films. From the electrical measurement, it was determined that sheet resistance range about 17.60 - 19.40  $\Omega/\square$  on influence of solution concentration and 20.20 - 35.80  $\Omega/\square$  in function of copper concentration. The Mott-Schottky showed all the films as n-type semiconductors. Scan electronic microscopy showed that the experimental variations lead to morphologic range. From X-rays diffraction, all the films have only characteristic peaks of the tin dioxide, it was understood that possibly the amounts of fluorine and copper were as doping. After

characterization, the products two were used in the dye-sensitized solar cells assembly. The photovoltaic characterizations of cells were made by current density versus voltage curves and *Francisco* Mott-Schottky (number patent BR1020160302617). The results showed that good transparency can be achieved in the fluorine doped tin oxide films by the addition of copper. But, ability to create multilayer films without significantly degrading the electronic conductivity can not be achieved. Possibly, low electronic conductivity in the multilayer films was due degradation in the electrical transport parameters. But, the multilayer films showed potential for photovoltaic application.

**Keywords:** Conductor oxide. Films. Spray pyrolysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Geração de energia com célula solar sensibilizada por corante: (a) célula, (b) módulo flexível e (c) painel comercial .....	25
Figura 2	– Dispositivos que consomem energia: (a) transistor flexível transparente e (b) tela flexível de LED orgânico .....	26
Figura 3	– Esquema genérico de semicondutores: (a) tipo n e (b) tipo p .....	29
Figura 4	– Ilustração dos modos de crescimento de um filme sobre substrato .....	31
Figura 5	– Esquema genérico da técnica <i>spray pyrolysis</i> .....	33
Figura 6	– Esquema genérico para formação de gotículas usando em bico de <i>spray</i> a ar .....	34
Figura 7	– Esquema genérico dos níveis de energia dos elétrons .....	35
Figura 8	– Classificação dos materiais em relação às bandas de energia .....	36
Figura 9	– Esquema genérico de bandas de energia com a presença de um intermediador .....	36
Figura 10	– Transições em semicondutores: (a) direta e (b) indireta .....	37
Figura 11	– Posição das bandas de energia de vários semicondutores .....	38
Figura 12	– Esquema genérico de um semicondutor absorvendo radiação (fóton) .....	39
Figura 13	– Arranjo atômico: (a) monocristalino, (b) policristalino e (c) amorfo .....	40
Figura 14	– Esquema de célula unitária genérica com dopante (esfera vermelha): (a) dopagem substitucional, (b) dopagem intersticial .....	42
Figura 15	– Ilustração da estrutura atômica do $\text{Cu}_2\text{O}$ : (a) cátion $\text{Cu}^{+1}$ : esferas maiores e (b) representação em geometria de tetraedro .....	43
Figura 16	– Ilustração da estrutura atômica da delafossita $\text{ABO}_2$ : esferas em arranjo linear( $\text{A}^{+1}$ ) e $\text{B}^{+3}$ em arranjo $\text{BO}_6$ octaédrico distorcido .....	43
Figura 17	– Formas de aproveitamento da energia solar .....	44
Figura 18	– Classificação das células solares fotovoltaicas .....	45

Figura 19 – Esquema genérico de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica .....	46
Figura 20 – Esquema genérico do funcionamento da célula com modelo de banda de energia .....	47
Figura 21 – Espectro de radiação solar e células fotovoltaicas .....	48
Figura 22 – Esquema genérico para geração de fotocorrente na CSSC .....	49
Figura 23 – Esquema genérico de uma geometria para a CSSC .....	50
Figura 24 – Método das 4 pontas em linha .....	53
Figura 25 – Configuração de <i>Van der Pauw</i> : (a) geometria arbitrária e (b) geometria quadrada .....	54
Figura 26 – Comportamento da radiação incidindo sobre um material .....	56
Figura 27 – Esquema genérico dos estágios de crescimento, estruturas e espessuras de filme depositado sobre substrato .....	57
Figura 28 – Junção sólido/solução eletrolítica: semiconductor tipo n (a-c) e semiconductor tipo p (d-f) .....	60
Figura 29 – Relação entre a escala absoluta de nível de energia e a escala <i>SHE</i> .....	62
Figura 30 – Esquema gráfico para comparar as escalas eletroquímicas entre diferentes eletrodos de referência .....	63
Figura 31 – Posição das bandas de energia de vários semicondutores: escuro (d) e claro (l) .....	63
Figura 32 – Alinhamento de bandas de energias em CSSC .....	64
Figura 33 – Esquema genérico da interação de elétrons com a matéria .....	65
Figura 34 – Processo genérico em célula solar fotovoltaica irradiada .....	67
Figura 35 – Esquema genérico de difusão de elétrons e lacunas em célula fotovoltaica .....	67
Figura 36 – Ilustração genérica de $S(\lambda)$ como uma função de $\lambda$ .....	69
Figura 37 – Perfis da curva $I$ vs. $V$ de uma célula fotovoltaica nas regiões geração e consumo .....	69

Figura 38 – Curva de geração I vs. V de uma célula fotovoltaica genérica .....	70
Figura 39 – Influência de $R_s$ .....	70
Figura 40 – Influência de $R_p$ .....	71
Figura 41 – Circuito elétrico equivalente .....	72
Figura 42 – Fluxograma de preparação de OCTs .....	74
Figura 43 – Caracterização de OCTs .....	75
Figura 44 – Montagem e caracterização de CSSCs .....	75
Figura 45 – Forno e resistência .....	78
Figura 46 – Ilustração do procedimento de deposição .....	78
Figura 47 – Materiais: (a) substrato, (b) SOF I, (c) SOF C2.5 e (d) SOF C0.2 .....	86
Figura 48 – Transmitância dos materiais do grupo SOF .....	94
Figura 49 – Transmitância dos materiais do grupo SOFC .....	101
Figura 50 – Comparação de transmitância entre os grupos SOF, SOFC e substrato puro .....	104
Figura 51 – MEV para os materiais do grupo SOF .....	113
Figura 52 – EDS para algumas amostras do grupo SOF .....	115
Figura 53 – MEV para amostras do grupo SOFC e referência SOF I: Parte 1 .....	117
Figura 54 – MEV para amostras do grupo SOFC e referência SOF I: Parte 2 .....	118
Figura 55 – MEV para amostras do grupo SOFC e referência SOF I: Parte 3 .....	119
Figura 56 – EDS para algumas amostras do grupo SOFC .....	121
Figura 57 – DRX para algumas amostras dos grupos SOF e SOFC .....	122
Figura 58 – Materiais SOF e SOFC: Potencial de banda plana por M-S .....	126
Figura 59 – Esquema genérico do processo de transferência de elétrons entre bandas de energia e solução eletrolítica .....	137
Figura 60 – Curvas J vs V para CSSCs .....	141
Figura 61 – Gráficos de FM-S para CSSCs .....	146

Figura 62 – Gráfico de <i>Tauc</i> .....	167
Figura 63 – Curva de geração de uma célula fotovoltaica genérica .....	170
Figura 64 – Esquema genérico de possíveis sistemas composito a CSSC .....	177

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns OCTs: coordenação dos cátions e tipos de portadores .....	30
Tabela 2 – Alguns OCTs e dopantes associados .....	30
Tabela 3 – $E_g$ para alguns candidatos para aplicações fotovoltaicas .....	40
Tabela 4 – 7 sistemas de cristalinos .....	41
Tabela 5 – Equipamentos necessários para a realização do trabalho .....	76
Tabela 6 – Reagentes necessários para a realização do trabalho .....	76
Tabela 7 – Materiais auxiliares .....	77
Tabela 8 – Variação na composição da solução precursora .....	79
Tabela 9 – Materiais selecionados .....	86
Tabela 10 – Procedimento I para aspergir solução .....	87
Tabela 11 – Procedimento II para aspergir solução .....	87
Tabela 12 – Variação de pH .....	89
Tabela 13 – Medição das espessuras dos materiais do grupo SOF .....	98
Tabela 14 – Medição de $E_g$ para grupo SOF .....	99
Tabela 15 – Medição de $E_g$ para grupo SOFC .....	105
Tabela 16 – $R_f$ pelo método das duas pontas ( $R_f^{mdp}$ ) .....	107
Tabela 17 – Parâmetro $E_{bp}$ para os materiais SOF e SOFC .....	129
Tabela 18 – $V_{ca}$ teórico para CSSCs com eletrodos SOF e SOFC .....	134
Tabela 19 – Caracterização rápida do BC para materiais SOF e SOFC .....	138
Tabela 20 – CSSC: parâmetros fotovoltaicos a $100 \text{ mW/cm}^2$ .....	140
Tabela 21 – Potencial de banda plana para CSSC .....	147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CET	Condutor Elétrico Transparente
OCT	Óxido Condutor Transparente
CSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Intelectual
UV-vis	Ultravioleta-visível
M-S	<i>Mott-Schottky</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
DRX	Difração de Raios-X
FM-S	Francisco <i>Mott-Schottky</i>
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
BI	Banda Intermediária
NF	Nível de Fermi
CFEI	Célula Fotoeletroquímica com Eletrodos Imersos
e.v	Evaporação convencional
e.a	Evaporação assistida por íon
VC	Voltametria Cíclica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
ES	Elétrons Secundários
ERE	Elétrons Retro-Espalhados
LAFER	Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis
UFC	Universidade Federal do Ceará
FUNCAP	Fundação Cearense de Amparo a Pesquisa
PRONEM	Programa de apoio a Núcleos Emergentes
B-M	<i>Burstein-Möss</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_g$	Banda proibida
%	Porcentagem
>	Maior que
<	Menor que
$R_f$	Resistência elétrica de folha
<b>A</b>	Solução sem cobre
<b>B</b>	Solução com cobre
N719	Corante
AN-50	Eletrólito com par redox iodeto/tri-iodeto
n	Excesso de elétrons
p	Excesso de lacunas
$h\nu$	Energia do fóton
$E^*$	Energia do <i>phonon</i>
$E_n$	Energia de um fóton
$\lambda$	Comprimento de onda
$c$	Velocidade da luz
$h$	Constante de <i>Planck</i>
$\nu$	Frequencia da luz
$n_b$	Múltiplo do comprimento de onda de raios-X
$\theta$	Ângulo de difração ou ângulo de <i>Bragg</i>
$d$	Espaçamento entre os planos cristalográficos
hkl	Índices de <i>Miller</i>
a, b, c	Parâmetros da célula unitária
$\alpha, \beta, \gamma$	Ângulos
AISI 304	Aço
R/R <sup>-</sup>	Par redox
S	Corante fotossensibilizador genérico
I	Corrente
V	Voltagem
L	Comprimento
W	Largura

$\rho$	Resistividade elétrica
$t$	Espessura
$R$	Resistência elétrica
$R_A$ e $R_B$	Médias das resistências elétricas
$I_T$	Fração transmitida
$I_A$	Fração absorvida
$I_R$	Fração refletida
$T_t$	Transmitância
$A_a$	Absorbância
$R_e$	Refletância
$\theta_1$	Ângulo incidente
$\theta_2$	Ângulo de refração
$\theta_3$	Ângulo de reflexão
$\theta_4$	Ângulo de saída
$n_1$	Índice de refração do ambiente
$n_2$	Índice de refração do material
$\alpha$	Coefficiente de absorção
$i$	Expoente de $Tauc$
$n_{\text{film}}$	Índice de refração do filme
$T^+(\lambda)$	Valor da transmitância no topo do pico
$T^-(\lambda)$	Valor da transmitância na base do pico
$N$	Concentração dos portadores majoritários
$C$	Capacitância
$E$	Potencial aplicado
$E_{bp}$	Potencial de banda plana
$Q$	Carga do elétron
$\varepsilon$	Constante dielétrica do material
$\varepsilon_0$	Permissividade do <i>vacuum</i>
$A$	Área
$k_b$	Constante de Boltzmann
$T$	Temperatura
$C_{CD}$	Capacitância do espaçamento de carga ou camada de depleção do semiconductor

$C_{sol}$	Capacitância da solução
$Q_{CD}$	Densidade de carga da região de espaçamento de carga
$\varphi_{CD}$	Potencial na região de espaçamento de carga
$\partial Q_{CD} / \partial \varphi_{CD}$	Derivada
$E_F$	Nível de Fermi no contato sólido/eletrólito
$E_{if}$	Diferença de potencial eletrostático na interface
$V_{ca}$	Voltagem de circuito aberto
$U$	Potencial no sistema redox
$SHE$	Eletrodo padrão de hidrogênio
$SCE$	Eletrodo padrão de calomelano
$S^+$	Banda de energia do corante oxidado
$S^*$	Banda de energia do corante reduzido
HOMO	Equivalente a BV
LUMO	Equivalente a BC
$E_g^{op}$	Banda proibida óptica
$E_g^{eq}$	Banda proibida eletroquímica
$D_c$	Tamanho do cristalito
$k$	Constante de <i>Scherrer</i>
$\beta$	Largura do pico de difração a meia altura
$n_A$	Concentração de dopante doador de elétrons
$n_D$	Concentração de dopante aceitador de elétrons
$n_i$	Produto da concentração de elétrons e lacunas do semicondutor sem dopante
$d_n$	Largura do espaçamento de carga no lado do semicondutor tipo n
$d_p$	Largura do espaçamento de carga no lado do semicondutor tipo p
$d_t$	Espaçamento total
$V_{bi}$	Potencial resultante interfacial
$E_A$	Irradiância absorvida
$E_o$	Irradiância incidente
$\eta_{ext}$	Eficiência quântica externa
$S(\lambda)$	Seletividade espectral
$R_s$	Resistência em série
$R_p$	Resistência em paralelo

$I_{cc}$	Corrente curto-circuito
$P_{m\acute{a}x}$	Pot\^encia el\^etrica m\acute{a}xima
$FF$	Fator de forma
$\eta$	Efici\^encia
$J_{cc}$	Densidade de corrente de curto-circuito
$D$	Diodo
$I_S$	Corrente de satura\~ao do diodo
$M$	Fator do diodo
$V_T$	Voltagem t\^ermica
®	Marca registrada
SOF	OCT sem \^atomos de cobre presente
SOF I	OCT sem \^atomos de cobre presente feito com 10,00 mL \^agua
SOF II	OCT sem \^atomos de cobre presente feito com 9,00 mL \^agua
SOF III	OCT sem \^atomos de cobre presente feito com 8,00 mL \^agua
SOF IV	OCT sem \^atomos de cobre presente feito com 7,00 mL \^agua
SOF C	OCT com \^atomos de cobre presente
SOF C2.5	OCT feito usando 2,50 g de sal de cobre
SOF C2.0	OCT feito usando 2,00 g de sal de cobre
SOF C1.5	OCT feito usando 1,50 g de sal de cobre
SOF C1.0	OCT feito usando 1,00 g de sal de cobre
SOF C1.5	OCT feito usando 1,50 g de sal de cobre
SOF C1.0	OCT feito usando 1,00 g de sal de cobre
SOF C0.5	OCT feito usando 0,50 g de sal de cobre
SOF C0.4	OCT feito usando 0,40 g de sal de cobre
SOF C0.3	OCT feito usando 0,30 g de sal de cobre
SOF C0.2	OCT feito usando 0,20 g de sal de cobre
SOF C0.1	OCT feito usando 0,10 g de sal de cobre
$d_m$	Densidade
$m$	Massa
$t^{mg}$	Espessura gravim\^etrica
$t^{op}$	Espessura \^optica
$E_g^{mg}$	Banda proibida gravim\^etrica
$t^{real}$	Espessura real do material

$E^{\text{real}}$	Banda proibida real do material
$R_f^{\text{mdp}}$	$R_f$ pelo método das duas pontas
$E_{\text{redox}}$	Potencial do par redox
$E_{\text{BC}}$	Nível de energia da banda de condução
$\gamma$	Coefficiente angular da reta
$Z$	Fator de interconversão
$I_{ca}$	Corrente elétrica associada a região próxima a $V_{ca}$
$G$	Energia de Gibbs
$P$	Pressão
$X$	Composição
$\mu$	Potencial químico
$\Delta\mu$	Varição do potencial químico
$\Delta G$	Varição da energia de Gibbs
$\omega$	Molécula no estado fundamental
$\omega_x$	Molécula no estado excitado
$\mu_\nu$	Potencial químico da radiação
$k_d$	Constante da velocidade direta da reação
$k_i$	Constante da velocidade inversa da reação
$J_r$	Velocidade de reação fotoquímica global
$j_d$	Velocidade da reação direta
$\varphi$	Fator adimensional
$T_A$	Temperatura do material
$T_R$	Temperatura da fonte de radiação
$Q_r$	Quantidade energia solar por mol
$N_A$	Número de Avogadro
$\eta_r$	Eficiência máxima de conversão da energia solar
$\Omega_s$	Ângulo sólido
$\eta_c$	Eficiência de conversão da radiação ou absorção da radiação
$P_q$	Potência química
$P_e$	Potência elétrica
$J_c$	Velocidade de reação química
$Z$	Fator de interconversão entre a variação de potencial químico e voltagem

$J_{\theta}$	Velocidade da reação fotoquímica para radiação policromática
$P_{\theta}$	Potência química para radiação policromática
$\beta_p$	Eficiência de conversão entre duas formas de energia
$\varepsilon_i$	Microdeformação
$\beta_o$	Medida da largura do pico de difração obtido por DRX
$\beta_c$	largura do pico devido ao efeito de tamanho e da microdeformação
$\beta_i$	Largura do pico devido ao efeito instrumental
$\Delta d/d$	Erro fracional do espaçamento entre os planos cristalográficos
$\Delta\theta$	Largura angular

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	28
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	28
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO</b> .....	29
<b>3.1</b>	<b>Óxido condutor transparente (OCT)</b> .....	29
<b>3.2</b>	<b>Técnica <i>spray pyrolysis</i></b> .....	31
<b>3.3</b>	<b>Bandas de energia em materiais inorgânicos no estado sólido</b> .....	34
<b>3.4</b>	<b>Arranjo dos átomos em materiais inorgânicos no estado sólido</b> .....	40
<b>3.5</b>	<b>Energia Solar: Fonte Energética Renovável</b> .....	44
<b>3.6</b>	<b>Célula Solar Fotovoltaica</b> .....	45
<b>3.7</b>	<b>Célula solar sensibilizada por corante</b> .....	48
<b>3.8</b>	<b>Técnicas de caracterização</b> .....	51
<b>3.8.1</b>	<b><i>Caracterização de semicondutores</i></b> .....	51
<b>3.8.1.1</b>	<b><i>Caracterização elétrica</i></b> .....	52
<b>3.8.1.2</b>	<b><i>Espectroscopia nas regiões ultravioleta-visível-infravermelho</i></b> .....	55
<b>3.8.1.3</b>	<b><i>Método Mott-Schottky</i></b> .....	58
<b>3.8.1.4</b>	<b><i>Posicionamento de bandas de energia</i></b> .....	61
<b>3.8.1.5</b>	<b><i>MEV e DRX</i></b> .....	65
<b>3.8.2</b>	<b><i>Caracterização de célula solar fotovoltaica</i></b> .....	66
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	74
<b>4.1</b>	<b>Fluxogramas das metodologias para fabricação e caracterização</b> .....	74
<b>4.2</b>	<b>Reagentes, equipamentos e auxiliares</b> .....	76
<b>4.3</b>	<b>Metodologia</b> .....	77
<b>4.3.1</b>	<b><i>Fabricação via técnica <i>spray pyrolysis</i></i></b> .....	77
<b>4.3.2</b>	<b><i>Caracterização do produto</i></b> .....	80
<b>4.3.3</b>	<b><i>Montagem da célula solar sensibilizada por corante</i></b> .....	81
<b>4.3.4</b>	<b><i>Caracterização da célula solar sensibilizada por corante</i></b> .....	83
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	84
<b>5.1</b>	<b>Materiais dos grupos SOF e SOFC: solução precursora, processo de deposição e produto</b> .....	84
<b>5.2</b>	<b>Caracterização óptica dos materiais dos grupos SOF e SOFC</b> .....	94

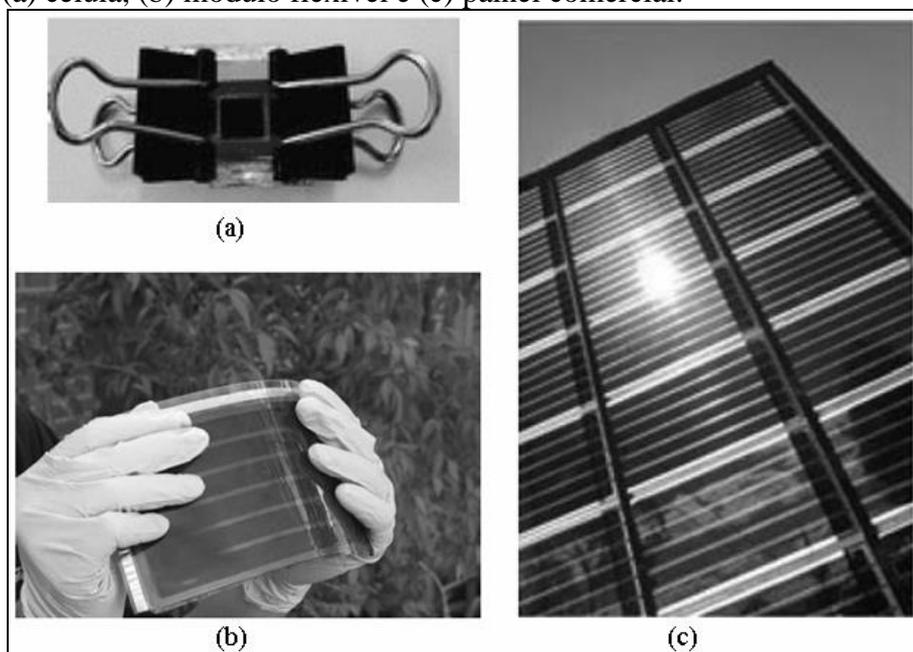
5.2.1	<i>Grupo SOF: transmitância, espessura e banda proibida óptica</i> .....	94
5.2.2	<i>Grupo SOFC: transmitância, espessura e banda proibida óptica</i> .....	100
5.3	<b>Caracterização elétrica dos materiais dos grupos SOF e SOFC</b> .....	107
5.4	<b>Caracterização estrutural dos materiais dos grupos SOF e SOFC</b> .....	112
5.4.1	<i>MEV/ EDS e DRX</i> .....	112
5.5	<b>Caracterização eletroquímica dos materiais dos grupos SOF e SOFC</b> .....	124
5.5.1	<i>Mott-Schottky: grupos SOF e SOFC</i> .....	124
5.5.2	<i>Análise alternativa para posicionamento de bandas de energia dos grupos SOF e SOFC</i> .....	136
5.6	<b>Caracterização de célula solar sensibiliza por corante</b> .....	139
5.6.1	<i>Curva J versus V</i> .....	139
5.6.2	<i>Técnica Francisco Mott-Schottky</i> .....	144
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	149
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	152
	<b>APÊNDICE A – GRÁFICO DE TAUC</b> .....	167
	<b>APÊNDICE B – MODELO TEÓRICO RELACIONANDO AS POTÊNCIAS QUÍMICA E ELÉTRICA EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE</b> .....	168
	<b>APÊNDICE C – ANÁLISE ALTERNATIVA PARA EQUAÇÃO DE SCHERRER</b> .....	182

## 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia moderna objetiva a eficiência dos dispositivos associada à redução de custos tanto de operação (menor custo de energia) quanto de fabricação (menos matéria-prima). A utilização de materiais na forma de filmes surge como uma das alternativas no preenchimento desses requisitos. Os filmes que apresentam condutividade elétrica e são transparentes podem ser empregados em áreas que exigem condutores elétricos transparentes (CETs), por exemplo, célula solar fotovoltaica. Isso porque os CETs não alteram significativamente a radiação incidente no material.

Os óxidos condutores transparentes (OCTs) são CETs tecnologicamente versáteis, os quais podem ser aplicados em áreas variadas.<sup>1-5</sup> OCTs por serem condutores elétricos e terem baixa absorção na região visível do espectro solar têm sido usados na montagem de células solares fotovoltaicas (Figura 1).<sup>6-78</sup> OCTs também têm sido aplicados na fabricação de *displays*, catalisadores, dispositivos flexíveis (Figura 2) e outros.<sup>1,2</sup> Independentemente da aplicação, os filmes de OCT são formados via reação química ligados ao substrato transparente por meio do processo de condensação.<sup>5</sup>

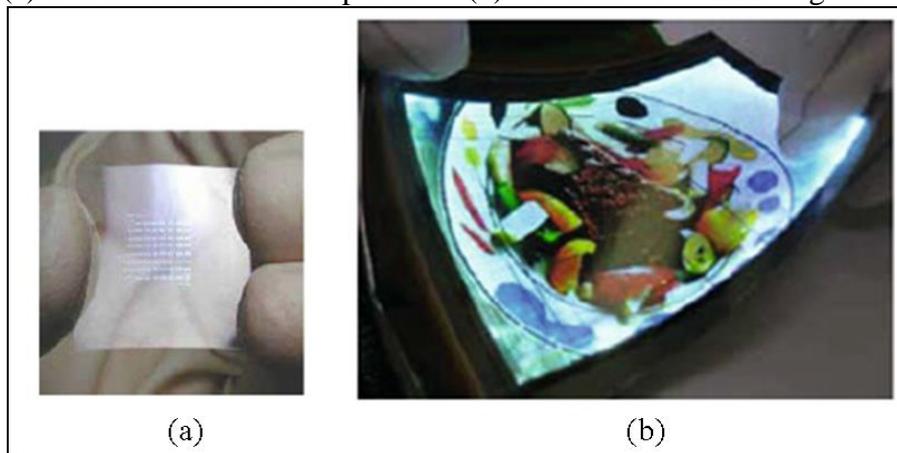
Figura 1 – Geração de energia com célula solar sensibilizada por corante: (a) célula, (b) módulo flexível e (c) painel comercial.



Fonte: (adaptado) *Flexible Solar Cells* (2008).<sup>3</sup>

Técnicas de deposição, tais como *sputtering*, *spray pyrolysis*, deposição química a vapor, *spin coating* e outras, são empregadas para a produção de materiais na forma de filmes.<sup>1,2</sup> Dentre as técnicas adotadas, a *spray pyrolysis* é uma técnica considerada de baixo custo e apresenta potencial para aplicação industrial.<sup>5</sup> Além disso, a técnica permite produzir filmes de óxidos semicondutores com deficiência de oxigênio do tipo OCT.<sup>5,76-92</sup> A deficiência de oxigênio em OCT gera defeitos na estrutura dos óxidos, o qual favorece a condução elétrica pelo mecanismo elétron livre-lacuna.<sup>5</sup>

Figura 2 – Dispositivos que consomem energia:  
(a) transistor flexível transparente e (b) tela flexível de LED orgânico.



Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

A tecnologia de filmes permite obter material com condutividade elétrica a partir de substâncias que normalmente seriam classificadas como isolantes elétricos. OCTs podem ser obtidos na forma de óxidos ou misturas de óxidos dos cátions de cobre ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ), Zinco ( $\text{Zn}^{+2}$ ), alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ), estanho ( $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ) e outros.<sup>1</sup> Em particular, filme de OCT de óxido de estanho não estequiométrico dopado com flúor ( $\text{SnO}_x:\text{F}$ ) tem sido usado em célula solar sensibilizada por corante (CSSC).<sup>6-10,12-15,17-19</sup> Por outro lado, o fato de cádmio ser tóxico e o difícil acesso ao óxido de índio dificultam a aplicação fotovoltaica em larga escala desses materiais.<sup>4</sup>

A CSSC pode ser rígida ou flexível (Figura 1).<sup>2,3</sup> A CSSC pode ter geometrias variadas, entretanto é composta por um contraeletrodo, eletrólito redox e fotoanodo feito a partir de eletrodo do tipo OCT, semicondutor de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com banda proibida ( $E_g$ ) larga e corante fotossensibilizador.<sup>8,93</sup> O termo redox é uma abreviação para reações de redução e oxidação.<sup>94</sup> A CSSC gera eletricidade devido à absorção de energia (fótons) pelo corante, isto é, o corante é a fonte de elétrons.<sup>95-99</sup>

Em oposição, a célula solar fotovoltaica de silício gera corrente elétrica devido a absorção de fótons pela junção sólida p-n do silício.<sup>100, 101</sup>

Em relação à preparação de materiais, a resistência de folha de filmes de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ ) depositados por *magnetron sputtering* pode variar entre  $20 - 4 \times 10^5 \Omega/\square$  em função das condições de deposição.<sup>102</sup> OCTs feitos a partir de óxido semiconductor de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_x\text{:F}$ ) e sem dopagem ( $\text{SnO}_x$ ) quando preparados por a partir de cloretos de estanho e adição de ácido para gerar a solução precursora apresentam transmitância  $> 50\%$  e resistência de folha  $< 50\Omega/\square$ .<sup>77,103-109</sup>

A partir desse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar OCTs a partir de óxidos e misturas de óxidos de estanho e cobre com adição de flúor pela técnica *spray pyrolysis*. O diferencial desta pesquisa em relação a outras similares já citadas na literatura é a geração de soluções precursoras feitas a partir de sais contendo os íons precursores somente usando água deionizada. O desafio foi produzir OCTs com resistência de folha  $< 50 \Omega/\square$  e transmitância  $> 50\%$ . Um dos produtos desta pesquisa foi a patente do processo depositada no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) sob o número BR1020160302633 em 22/12/2016.

A caracterização principal dos produtos obtidos pela técnica *spray pyrolysis* foi via espectroscopia de transmitância nas regiões ultravioleta-visível (UV-vis), medição da resistência elétrica de folha ( $R_f$ ) e análise pela técnica *Mott-Schottky* (M-S). A caracterização complementar foi via medição da espessura ( $t$ ) e banda proibida ( $E_g$ ) ópticas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e posição dos níveis de energia. A partir das caracterizações foi possível identificar a influência dos átomos de cobre sobre as propriedades óptica, elétrica e estrutural.

Após a caracterização, os produtos foram usados na montagem de CSSCs. As células foram caracterizadas por curvas de densidade de corrente *versus* voltagem. A caracterização elétrica de células usando este tipo de curva é uma caracterização tradicionalmente usada para analisar o desempenho das células.<sup>2,3,4,100,101</sup> Neste trabalho além da caracterização tradicional, também é reportado o uso da técnica Francisco *Mott-Schottky* (FM-S) que é um dos produtos deste trabalho de doutorado. A patente da técnica FM-S foi depositada no INPI sob o número BR1020160302617 em 22/12/2016.

## 2 OBJETIVO GERAL

Obtenção e caracterização de óxidos condutores transparentes (OCTs), construídos a partir de óxidos semicondutores contendo monocátion de estanho e dicátions de estanho e cobre. Ambos dopados com flúor e produzidos por meio da técnica *spray pyrolysis*. Posteriormente, aplicação do produto na montagem de célula solar sensibilizada por corante (CSSC).

### 2.1 Objetivos específicos

A fim de atingir o objetivo proposto, formam-se como objetivos específicos:

- Produzir solução precursora (solução **A**) usando somente cloreto de estanho dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) e água deionizada;
- Depositar a solução **A** pelo uso da técnica *spray pyrolysis* sobre substrato transparente aquecido para obter o OCT do tipo  $\text{SnO}_x\text{:F}$ ;
- Produzir solução precursora (solução **B**) usando somente cloreto de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e água deionizada;
- Produzir óxido semicondutor do tipo OCT contendo os dicátions de estanho e cobre com o flúor como dopante;
- Caracterização dos produtos via espectroscopia de transmitância no ultravioleta-visível (UV-vis), medição elétrica via resistência de folha ( $R_f$ ), análise via técnica *Mott-Schottky* (M-S), microscopia eletrônica de varredura (MEV), *energy dispersive spectrometry* (EDS), difração de raios-X (DRX), medição de espessura ( $t$ ), banda proibida ( $E_g$ ) e posição dos níveis das bandas de energia;
- Montagem de CSSCs usando os contraeletrodos com platina depositada sobre os OCTs obtidos por *spray pyrolysis* e os produtos comerciais: eletrodos ( $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2$ ), corante N719, ácido chenodeoxicólico, eletrólito AN-50 contendo o par iodeto/tri-iodeto;
- Caracterização das células por medição de curvas densidade de corrente *versus* voltagem e técnica Francisco *Mott-Schottky* (FM-S).

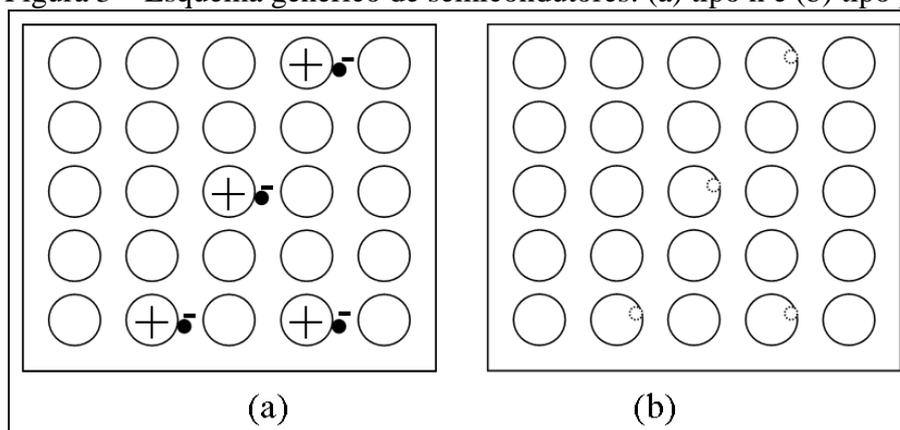
### 3 FUNDAMENTAÇÃO

#### 3.1 Óxido condutor transparente (OCT)

Do ponto de vista da engenharia, um semiconductor do tipo condutor elétrico transparente (CET) é um material com banda proibida ( $E_g$ ) de tal magnitude que apresenta baixa absorção na região visível do espectro de radiação solar.<sup>1</sup> Também, a presença de átomos em pequena quantidade, isto é, dopantes e em escala nanométrica tende a alterar propriedades do OCT tais como condutividade elétrica, índice de refração,  $E_g$ , propriedades magnéticas e outras.<sup>110</sup> Além disso, a neutralidade do semiconductor na presença de dopante pode ser conseguida pelo surgimento de carga oposta introduzida pelo dopante.<sup>101</sup>

Semiconductor do tipo n apresenta excesso de elétrons (portadores majoritários) devido à presença de dopante (Figura 3a), isto é, átomos com mais elétrons que os átomos que compõem o semiconductor. O contrário ocorre em semiconductor do tipo p, quando um excesso de lacunas é formado (Figura 3b).<sup>101</sup> A presença de dopantes tende a aumentar a mobilidade de portadores dos CETs, no entanto também contribui para a absorção óptica.<sup>1</sup> Por outro lado, a formação de aglomerados do dopante tendem a elevar a resistência elétrica.<sup>111</sup>

Figura 3 – Esquema genérico de semicondutores: (a) tipo n e (b) tipo p.



Fonte: (adaptado) *Principles of Solar Engineering* (2000).<sup>101</sup>

Os CETs podem ser divididos em óxidos e não óxidos.<sup>1,2,4,5</sup> De forma geral, CETs podem ser classificados em inorgânico e orgânico, onde os OCTs pertencem a classe dos inorgânicos.<sup>1,2</sup> A composição de semicondutores do tipo OCTs é normalmente feita com óxidos ou combinação de óxidos dos cátions de átomos de zinco

(Zn), estanho (Sn), índio (In), gálio (Ga), e cádmio (Cd) e outros, os quais tendem a formar estruturas específicas (Tabela 1) e também podem ser adicionados dopantes na forma de átomos ou compostos (Tabela 2).<sup>1</sup> Além disso, a partir da junção de semicondutores do tipo n e tipo p é possível produzir células solares fotovoltaicas.<sup>101</sup>

Tabela 1 – Alguns OCTs: coordenação dos cátions e tipos de portadores.

<b>Arranjo estrutural</b>	<b>Semicondutor</b>	<b>Exemplos</b>
Cátions coordenados tetraédricamente	Tipo n	ZnO
Cátions coordenados octaédricamente	Tipo n	CdO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Cátions coordenados linearmente	Tipo p	CuAlO <sub>2</sub> , SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Estrutura de gaiola	Tipo n	12CaO-7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

Tabela 2 – Alguns OCTs e dopantes associados.

<b>Material</b>	<b>Dopantes</b>
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, As, Nb, Ta
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Mo, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO-SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub>
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- - -
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-SnO <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>3</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- - -
GaInO <sub>3</sub>	Sn, Ge
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Y
Zn-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
ZnO-CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	- - -

Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

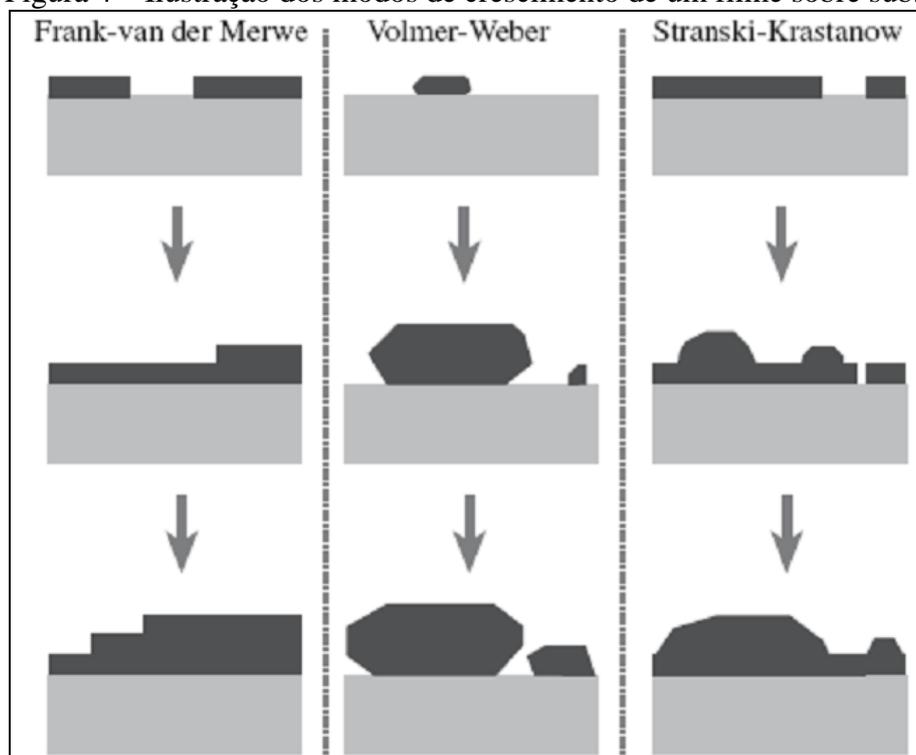
OCTs são elementos chave em várias tecnologias, tais como células baseadas em filmes de silício, CuSnS, polímero, transistor transparente e outros.<sup>1,2</sup> Um dos OCTs mais promissores é SnO<sub>2</sub>, sendo que dependendo do método de fabricação, os filmes não estequiométrico (SnO<sub>x</sub>) variam a  $E_g$  entre 3,35 até 4,3 eV e o índice de refração entre 1,8 até 2,0.<sup>110</sup> Por outro lado, a forma estequiométrica óxido de estanho (SnO) pode ter  $E_g$  variando entre 0,65 até 4,00 eV, cujo  $E_g$  incrementa a medida que a espessura ( $t$ ) do material decrementa.<sup>112</sup>

As propriedades óptica, elétrica e estrutural dos OCTs podem ser afetadas pelo processo de fabricação.<sup>1,104</sup> Técnicas de deposição, tais como *sputtering*, *spray pyrolysis*, deposição química a vapor, *spin coating* e outras, são empregadas para a produção de materiais do tipo óxido condutor transparente (OCT).<sup>1,2</sup> Entre as técnicas usadas para obtenção de OCTs, a *spray pyrolysis* é uma técnica adequada porque é uma técnica de fácil uso, baixo custo e permite aplicação em larga escala.<sup>1,79,80</sup>

### 3.2 Técnica *spray pyrolysis*

O uso da técnica *spray pyrolysis*, assim como o uso de outras técnicas, objetiva aplicar condições adequadas para a formação do produto desejado. A deposição de um material sobre um substrato pode seguir três modelos de crescimento heterogêneo: *Frank-van der Merwe*, *Volmer-Weber* e *Stranski-Krastanow*.<sup>2,93,113</sup> A Figura 4 ilustra os três modos de crescimento de um material sobre substrato. O crescimento de *Frank-van der Merwe* surge quando a energia interfacial entre o substrato e a camada do produto é dominante, enquanto que no modo de *Volmer-Weber* há maior energia de ligação entre os átomos.<sup>2</sup>

Figura 4 – Ilustração dos modos de crescimento de um filme sobre substrato.



Fonte: (adaptado) *Ceramic Materials - Science and Engineering* (2007).<sup>93</sup>

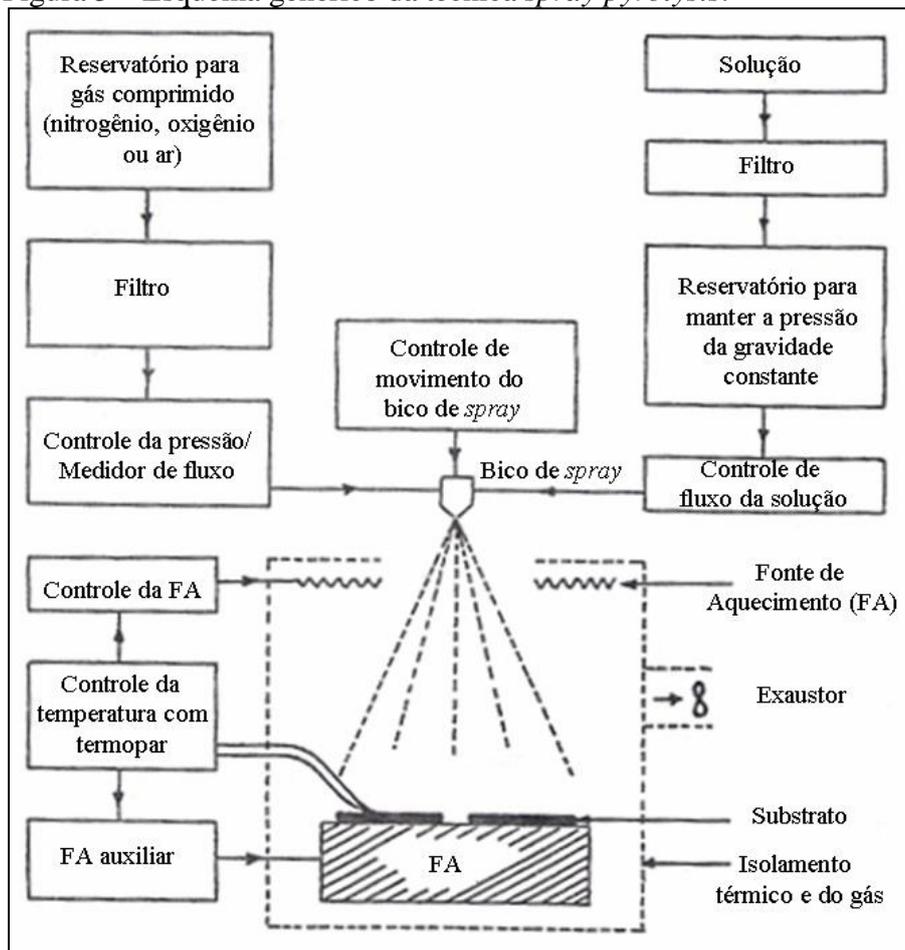
Os três modos de crescimento heterogêneo são definidos baseados em modelos termodinâmicos.<sup>2</sup> A cristalização de um material é um processo complexo que envolve simultaneamente nucleação e crescimento do material.<sup>114</sup> O fenômeno de nucleação heterogênea, no qual núcleos ou centros de crescimento são formados sobre substrato, ocorre na formação de camadas de orgânicos, óxidos e filmes a partir do contato da solução com o substrato.<sup>113</sup> Em oposição à nucleação heterogênea, a nucleação homogênea ocorre no interior de uma fase “mãe” líquida.<sup>114</sup>

A técnica *spray pyrolysis* consiste em aspergir a solução com sais solúveis sobre o substrato previamente aquecido através da estimulação térmica para que ocorra a reação química entre átomos de diferentes espécies químicas.<sup>5</sup> O método depende da hidrólise de um cloreto metálico na superfície do substrato aquecido através da reação química do tipo  $MCl_{x(aq)} + yH_2O_{(l)} \xrightarrow{HCl} MO_{y(s)} + xHCl_{(g)}$ ,<sup>1,2,5</sup> em que HCl: ácido clorídrico é um subproduto,  $MCl_x$ : cloreto metálico,  $MO_y$ : produto. Pelo tipo de processo, o tipo de nucleação que ocorre usando a técnica é a nucleação heterogênea.

Óxido condutor Transparente (OCT) de  $SnO_x:F$  tem sido produzido por *spray pyrolysis* a partir de cloreto de estanho II ( $SnCl_2$ ), fluoreto de amônio ( $NH_4F$ ) dissolvido em solução água-ácido clorídrico ( $H_2O-HCl$ ).<sup>79-81,83,87,89,106,107,109,115</sup> Contudo, a presença de HCl na forma de vapor (gás) tende a oxidar material metálico.<sup>5</sup> Por isso, uma chapa metálica sobre a resistência elétrica é usada para proteger a resistência conectada à fonte de tensão que tem a função de fornecer o calor para aquecimento do substrato.<sup>106</sup> Também, forno contendo resistência cerâmica infravermelha fornece o calor para aquecimento do substrato.<sup>107-109</sup>

A qualidade do material produzido pela técnica *spray pyrolysis* depende de parâmetros importantes como geometria do bico de *spray*, temperatura de trabalho, a taxa de deposição e outros.<sup>5,79-92</sup> A Figura 5 ilustra o esquema genérico para o uso da técnica *spray pyrolysis*. Pelo exposto na Figura 5 pode ser percebida a necessidade de fornecimento e controle do gás de arrasto, solução e temperatura para a produção dos materiais. Além disso, a técnica é baseada no uso de reagente dissolvido em solução.

Figura 5 – Esquema genérico da técnica *spray pyrolysis*.

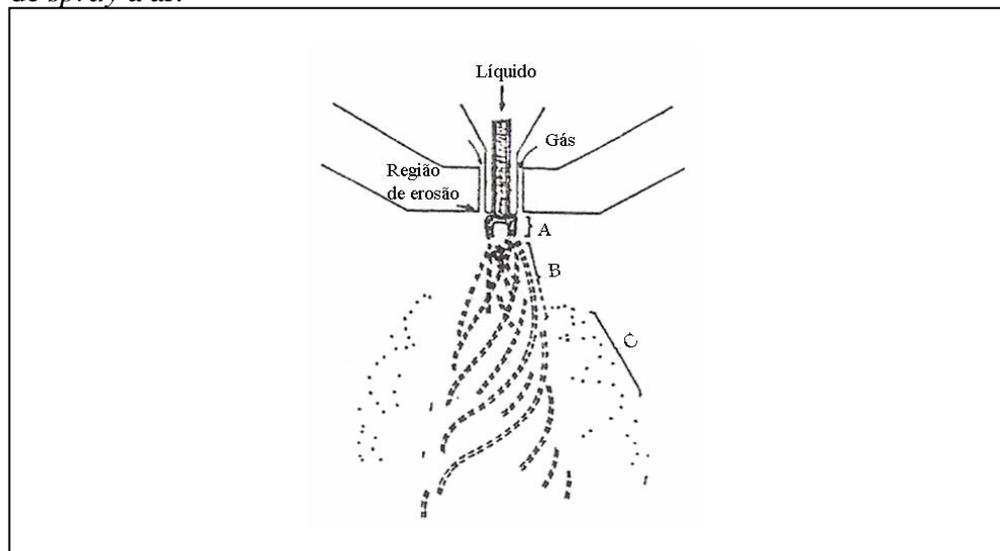


Fonte: (adaptado) *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development* (1982).<sup>5</sup>

Na Figura 6 é ilustrado as etapas de formação das gotículas e suas regiões características, a saber:<sup>5</sup>

- Região A: solução presente na ponta do bico é acelerada pelo ar para dentro da região de vórtice turbulenta do cone;
- Região B: Gotículas são formadas devido à presença de fluxo de ar turbulento e com expansão do vórtice em formato helicoidal. Como consequência, a influencia da região B sobre A induz a erosão do bico de *spray* com o tempo;
- Região C: região de saída do vórtice, sendo que para bico não otimizado mecanicamente há baixa velocidade de saída das gotículas.

Figura 6 – Esquema genérico para formação de gotículas usando em bico de *spray* a ar.



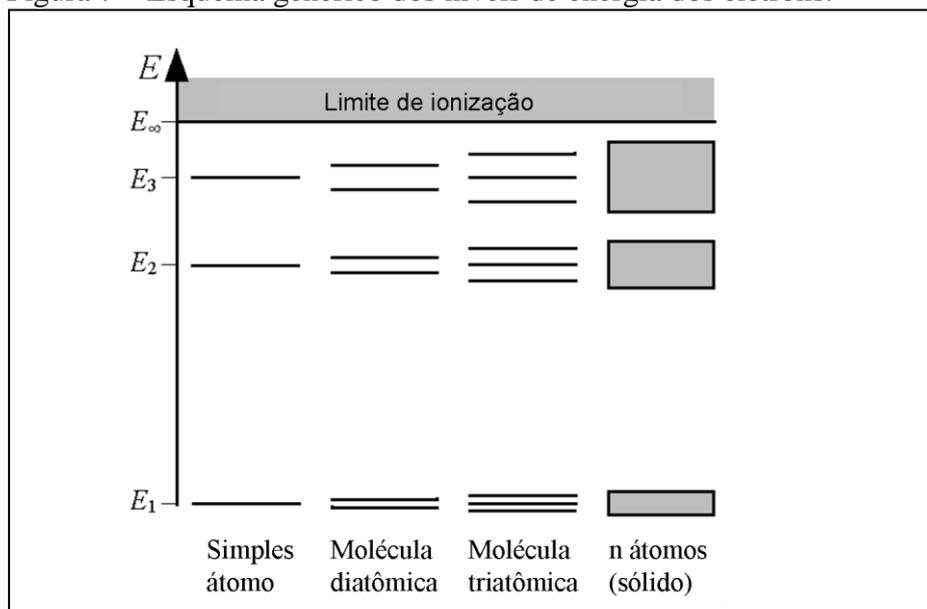
Fonte: (adaptado) *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development* (1982).<sup>5</sup>

O dióxido de estanho, feito por *spray pyrolysis*, além de ser empregado na montagem de CSSC, pode ser usado como sensor de gás.<sup>84</sup> A técnica também pode ser usada para produzir pirita ( $\text{FeS}_2$ ) na forma de filme para uso em células fotovoltaicas de filmes finos.<sup>116</sup> Além disso, por meio da técnica *flame spray pyrolysis* pó de  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  tem sido feito para usar como anodo em baterias de lítio.<sup>117</sup> Em resumo, a técnica consiste em fazer a solução transpor uma chama para produto atingir o substrato. Ela é uma variação da técnica *spray pyrolysis*.

### 3.3 Bandas de energia em materiais inorgânicos no estado sólido

As bandas de energia são geradas quando um conjunto de átomos vizinhos compartilham elétrons de tal forma que a sobreposição dos níveis distintos de energia geram níveis contínuos de energia.<sup>100,101</sup> Se os elétrons do nível mais externo de energia de um átomo são compartilhados com os átomos vizinhos há formação de ligação covalente. Ao contrário, há a formação de ligação iônica que surge devido à força de atração causada pela geração de cargas positivas e negativas nos átomos.<sup>101</sup> A Figura 7 ilustra um esquema genérico para a formação de níveis contínuos de energia.

Figura 7 – Esquema genérico dos níveis de energia dos elétrons.



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

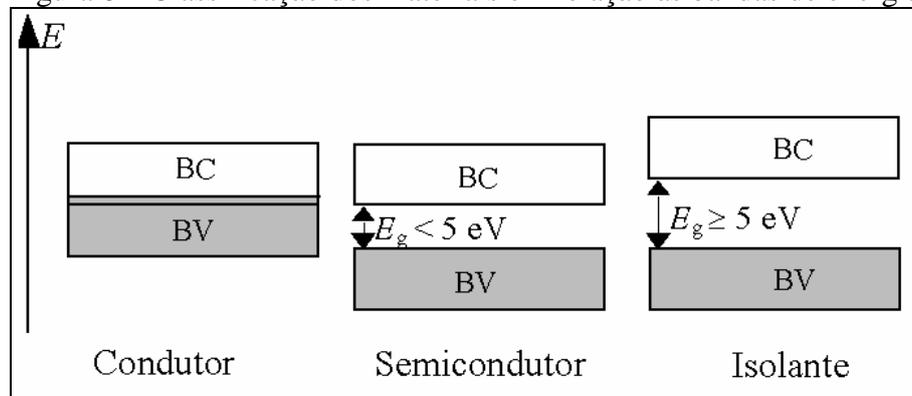
Os elétrons do nível mais externo do átomo determinam a interação do átomo com seus vizinhos.<sup>101</sup> O nível de energia mais externo é denominado banda de valência (BV). Os elétrons da BV podem migrar para um nível de energia maior que denominado de banda de condução (BC) e o espaçamento entre as bandas é denominado banda proibida ( $E_g$ ).<sup>100,101,118</sup> Os elétrons da BC são responsáveis pela condução de calor e eletricidade em materiais no estado sólido.<sup>101</sup> Adicionalmente, um semiconductor é caracterizado por suas bandas de energia (BC, BV e nível de Fermi).<sup>119</sup>

Os materiais sólidos podem ser subdivididos em condutor, isolante e semiconductor.<sup>100</sup> O comportamento elétrico dos materiais no estado sólido pode ser entendido em função das bandas de valência (BV), condução (BC) e banda proibida ( $E_g$ ).<sup>100,118-121</sup> A Figura 8 ilustra o comportamento dos materiais segundo o modelo de bandas planas de energia. Em semicondutores, a condução elétrica ocorre quando os elétrons saem da BV para a BC devido à absorção de energia luminosa (fótons) igual ou maior que  $E_g$  do material.<sup>100,101,113</sup>

O esquema ilustrado na Figura 9 mostra dois possíveis caminhos para condução de elétrons em semiconductor: condução direta e a condução indireta via intermediador.<sup>2</sup> A adição de pequena quantidade átomos no semiconductor é denominada dopagem e tem efeitos sobre a condutividade elétrica devido a interação com as bandas de energia.<sup>1,100,120,121</sup> A dopagem é um processo útil que pode servir para alterar o tamanho e a orientação de grãos, a propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos

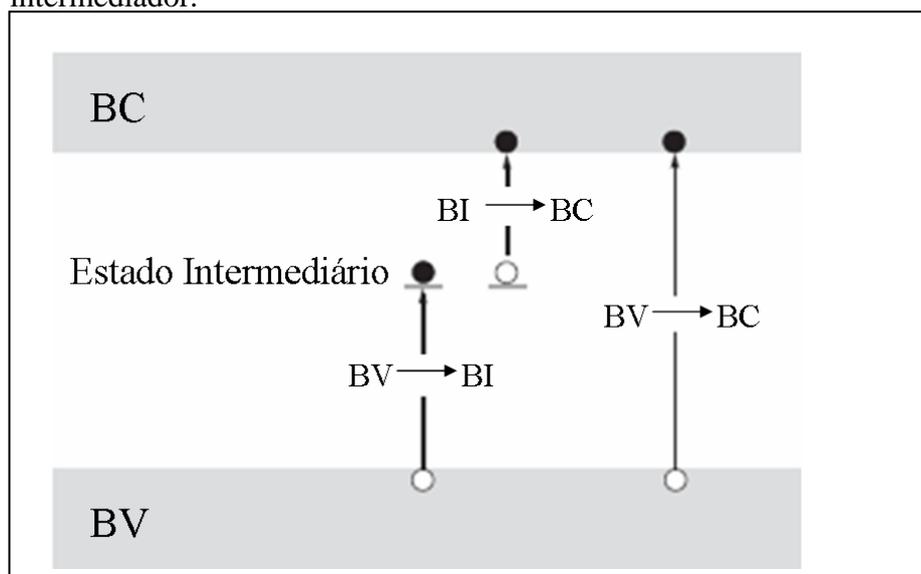
materiais.<sup>116</sup> A dopagem com átomos com mais elétrons que o semiconductor gera o tipo n e a dopagem com átomos com menos elétrons gera o tipo p.<sup>100,121</sup>

Figura 8 – Classificação dos materiais em relação às bandas de energia.



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

Figura 9 – Esquema genérico de bandas de energia com a presença de um intermediador.



Fonte: (adaptado) *Solar Cells - New Aspects and Solutions* (2011).<sup>2</sup>

Um semiconductor é caracterizado por suas bandas de energias (BC e BV) e o nível de Fermi.<sup>119,121</sup> O conceito nível de Fermi (NF) é útil para entender a condutividade elétrica dos semicondutores. O NF é definido como a energia medida a partir de um referencial, para a qual a probabilidade de um dado nível eletrônico de energia conter elétrons é 1/2.<sup>119</sup> Em semicondutores não dopados, o NF fica dentro da banda proibida ( $E_g$ ), enquanto o NF está próximo a BC em semicondutores tipo n e para os semicondutores do tipo p, o NF está próximo a BV.<sup>119,121</sup>

A análise de semicondutores através de bandas de energia pode ser feita usando o conceito de banda plana de energia<sup>100,113,118,121</sup> e regiões com máximos e mínimos de energia separadas por  $E_g$ .<sup>1,119,121</sup> O tipo de análise adotada depende de qual informação se deseja obter. Por exemplo, usando o conceito de regiões de máximos e mínimos, a transição direta de elétrons entre BV e BC de semicondutores ocorre quando o ponto de máximo da BV está alinhando com o ponto de mínimo da BC.<sup>1,113</sup> Com base nas bandas de energia como há dois tipos de semicondutores: direto e indireto.

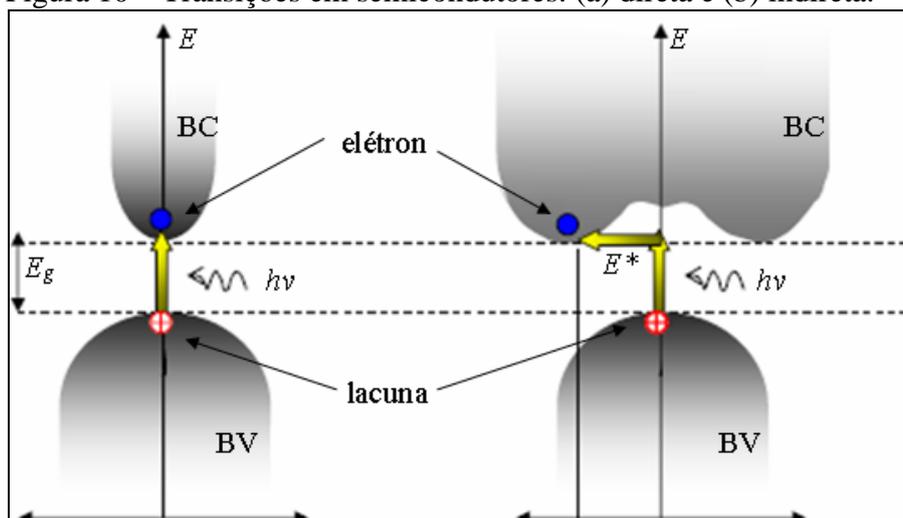
Em semicondutores diretos a transição dos elétrons da BV para BC após absorção de fótons é dada pela Equação 1, enquanto para os semicondutores indiretos a transição é dada pela Equação 2.<sup>113</sup> A Figura 10 ilustra o mecanismo de transição dos dois tipos de semicondutores. Por exemplo, o semicondutor silício ( $E_g = 1,11$  eV) usado na produção comercial de células solares fotovoltaica é um semicondutor indireto.<sup>100,101,113</sup> Enquanto que o  $\text{SnO}_2$  é um semicondutor com  $E_g = 3,6$  eV e tem comportamento um semicondutor direto.<sup>122</sup>

$$E_g = h\nu \quad (1)$$

$$E_g = h\nu + E^* \quad (2)$$

em que o termo  $h\nu$  está associado a energia do fóton. O termo  $E^*$  está associado à energia do *phonon*, que é a energia vibracional da rede de átomos que formam o material.<sup>93</sup>

Figura 10 – Transições em semicondutores: (a) direta e (b) indireta.

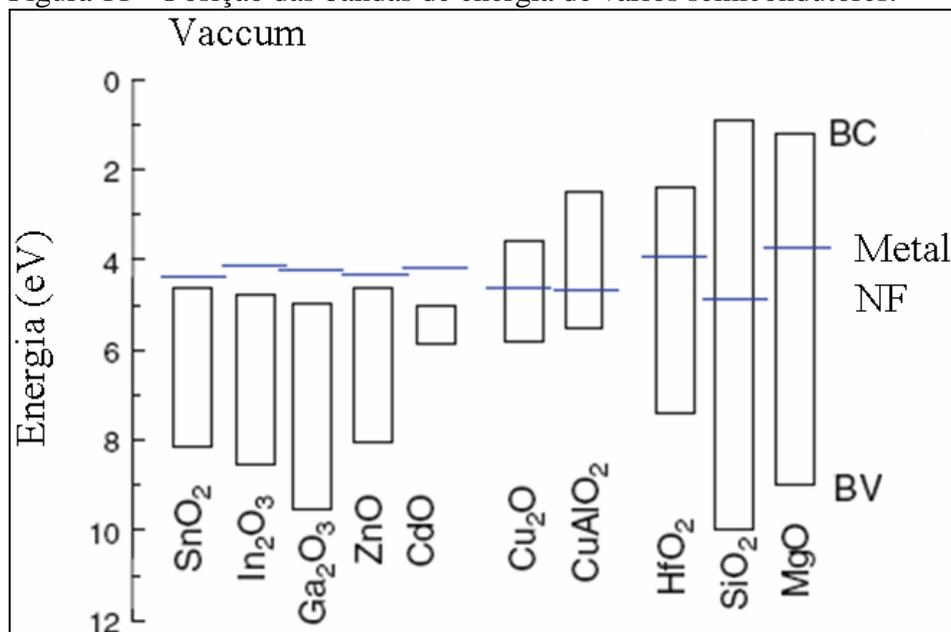


Fonte: (adaptado) *Interfacial Electrochemistry* (2010).<sup>113</sup>

As posições das bandas de energia (BC e BV) podem ser estimadas tendo como referência o nível de energia na escala absoluta (*vacuum*).<sup>1</sup> A partir da Figura 11,

entre os materiais da classe óxido pode ser percebido que as posições mínimas das BCs do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  têm níveis de Fermi (NF) inferiores em comparação aos dos metais que originam os óxidos. Adicionalmente, o conhecimento das posições das bandas de energia pode ser usado para fabricar dispositivos para aplicações fotovoltaicas.<sup>2,3</sup>

Figura 11 – Posição das bandas de energia de vários semicondutores.



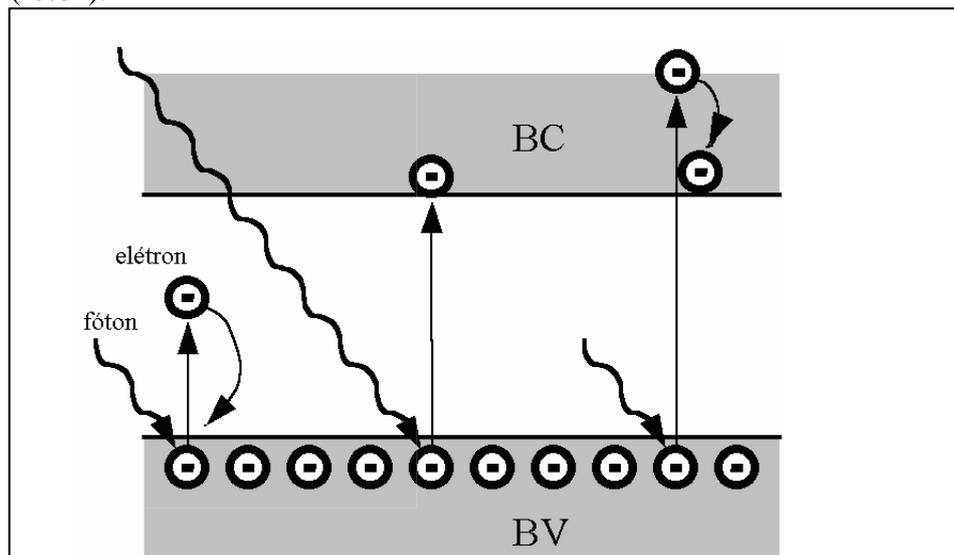
Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

O valor de  $E_g$  pode ser estimado a partir das posições das bandas de energia.  $E_g$  apresenta valores variáveis dependendo do tipo de semicondutor e do método de preparação deles.<sup>1,119</sup> Por exemplo, o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um semicondutor do tipo n com  $E_g = 3,6$  eV.<sup>1,122</sup> No entanto, o valor de  $E_g$  do semicondutor  $\text{SnO}_2$  pode variar entre 3,35 até 4,3 eV em função das condições adotadas na síntese do material.<sup>110</sup> Enquanto que para o óxido semicondutor de cobre,  $E_g$  e arranjo estrutural podem variar em função das condições de síntese.<sup>2</sup>

Em um semicondutor, a radiação (fótons) pode fornecer energia para o elétron passar de um nível inferior de energia para um nível superior.<sup>4,100</sup> Para converter fótons em eletricidade, a energia do fóton ( $E$ ) deve ser igual ou superior à energia da banda proibida ( $E_g$ ) do semicondutor.<sup>100,101,113</sup> A Figura 12 ilustra o comportamento de um semicondutor sob radiação de comprimento de onda ( $\lambda$ ) qualquer. A Equação 3 fornece a relação entre a energia de um fóton ( $E_n$ ) e seu comprimento de onda associado ( $\lambda$ ), sendo que  $c$  é a velocidade da luz,  $h$  a constante de Planck. A razão  $c/\lambda$  é denominada frequência da luz ( $\nu$ ).

$$E_n = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Figura 12 – Esquema genérico de um semicondutor absorvendo radiação (fóton).



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

O deslocamento dos elétrons a partir do fóton recebido, mas sem geração de uma corrente elétrica externa ao material é o denominado efeito fotoelétrico.<sup>100,101,121</sup> Contudo, quando há geração de corrente elétrica externa ao material denomina-se efeito fotovoltaico. Para obter o efeito fotovoltaico em células solares tem sido utilizado uma junção p-n.<sup>2-4,100,101</sup> A junção p-n é obtida quando um semicondutor com excesso de elétrons na banda de condução (BC), isto é, semicondutor tipo n é unido a um semicondutor com deficiência de elétrons na banda de valência (BV), isto é, semicondutor tipo p.<sup>4,100,101</sup>

Semicondutores com banda proibida que permitam absorção na região visível são candidatos para aplicações fotovoltaicos (Tabela 3).<sup>101</sup> Os semicondutores óxidos de cobre (CuO e Cu<sub>2</sub>O) têm  $E_g$  que permite a absorção de fótons na região visível.<sup>2</sup> Os óxidos a base de cobre têm sido investigados para aplicação em célula solar fotovoltaica do tipo célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos (CFEI) em solução<sup>2,122,123</sup> e célula com junção p-n sólido<sup>122-127</sup>, isto é, sem presença de solução. Também, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem sido usado na montagem de uma classe de células fotovoltaica denominada célula solar sensibilizada por corante.<sup>128-135</sup>

Tabela 3 –  $E_g$  para alguns candidatos para aplicações fotovoltaicas.

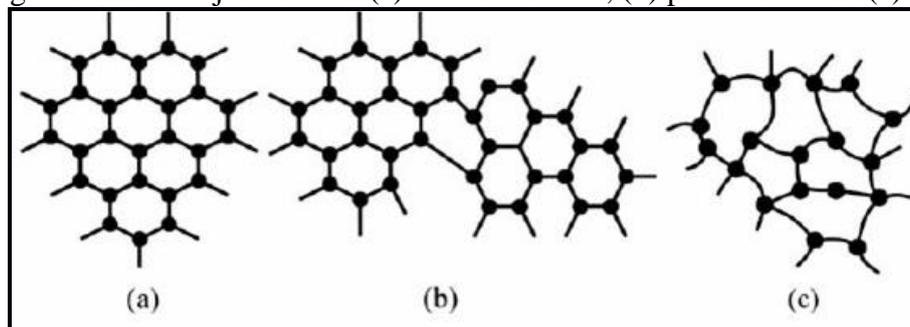
Material	Banda proibida ( $E_g$ )	Material	Banda proibida ( $E_g$ )
Si	1,11	CuInTe <sub>2</sub>	0,90
SiC	2,60	InP	1,27
CdAs <sub>2</sub>	1,00	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1,20
CdTe	1,44	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80
CdSe	1,74	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	1,60
CdS	2,42	ZnTe	2,20
CdSnO <sub>4</sub>	2,90	ZnSe	2,60
GaAs	1,40	AlP	2,43
GaP	2,24	AlSb	1,63
Cu <sub>2</sub> S	1,80	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1,60
CuO	2,00	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1,20
Cu <sub>2</sub> Se	1,40	Ge	0,67
CuInS <sub>2</sub>	1,50	Se	1,60
CuInSe <sub>2</sub>	1,01		

Fonte: (adaptado) *Principles of solar engineering* (2000).<sup>101</sup>

### 3.4 Arranjo dos átomos em materiais inorgânicos no estado sólido

Enquanto o modelo das bandas de energia é aplicado aos elétrons, o modelo da estrutura atômica é usado para analisar o arranjo dos átomos nos materiais. Em relação aos materiais no estado sólido, eles podem ser classificados com base no arranjo dos átomos em materiais monocristalino, policristalino ou amorfo.<sup>121</sup> As classes estão ilustradas na Figura 13 em um arranjo de átomos ou estrutura em duas dimensões. Para materiais cristalinos, a célula unitária é a estrutura básica que forma a rede cristalina.<sup>93,118,120,121</sup>

Figura 13 – Arranjo atômico: (a) monocristalino, (b) policristalino e (c) amorfo.



Fonte: (adaptado) *Fundamentals of Solid State Engineering* (2002).<sup>121</sup>

Os materiais cristalinos podem ser diferenciados dos materiais amorfos usando caracterização por difração raios-X (DRX). Por meio da técnica de DRX, o material cristalino (monocristalino e policristalino) exibe picos de difração, enquanto

que o material amorfo não exibe picos de difração.<sup>2, 136,137</sup> A presença de picos ocorre devido a difrações permitidas somente a determinados ângulos e esse fenômeno pode ser descrito pela lei de *Bragg* (Equação 4).<sup>121,136,137</sup>

$$n_b \lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

em que  $n_b$  é um múltiplo do comprimento de onda de raios-X ( $\lambda$ ),  $\theta$  é o ângulo de difração ou ângulo de *Bragg* e  $d$  é o espaçamento entre os planos cristalográficos paralelos associados aos índices de *Miller* (hkl).

Um cristal pode ser definido como um sólido que possui um arranjo de átomos repetido periodicamente nas três dimensões formando uma rede cristalina.<sup>120,121</sup> Existem 7 sistemas cristalinos onde todos os cristais estão classificados.<sup>93</sup> Os 7 sistemas podem ser arranjados de 14 maneiras diferentes, denominados rede de *Bravais*.<sup>118,120,121</sup> Os diferentes tamanhos e formas dos 7 sistemas cristalinos podem ser descritos em termos de 3 parâmetros da célula unitária (a, b, c) e de 3 ângulos ( $\alpha_i, \beta, \gamma$ ), os quais definem a célula unitária do sistema (Tabela 4).<sup>93,118</sup>

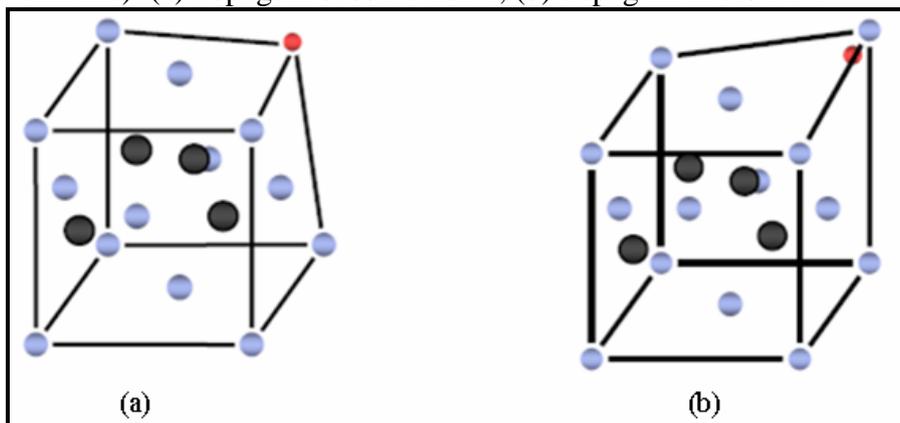
Tabela 4 – 7 sistemas de cristalinos.

Sistema	Parâmetros	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha_i = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha_i = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha_i = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha_i \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha_i = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha_i = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha_i \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades (2000).<sup>118</sup>

A geometria do arranjo atômico tende a influenciar as propriedades químicas, mecânica, ópticas e elétricas de um sólido.<sup>120</sup> Em relação ao arranjo atômico de um cristal, a dopagem na célula unitária (Figura 14) pode induzir uma deformação na rede cristalina.<sup>2</sup> Por outro lado, em relação ao modelo de banda de energia, a dopagem é avaliada de forma a produzir semicondutores do tipo n e do tipo p.<sup>121</sup> Adicionalmente, semicondutores cristalinos e contendo uma concentração controlada de impurezas são requeridos em muitas aplicações de dispositivos eletrônicos.<sup>120</sup>

Figura 14 – Esquema de célula unitária genérica com dopante (esfera vermelha): (a) dopagem substitucional, (b) dopagem intersticial.



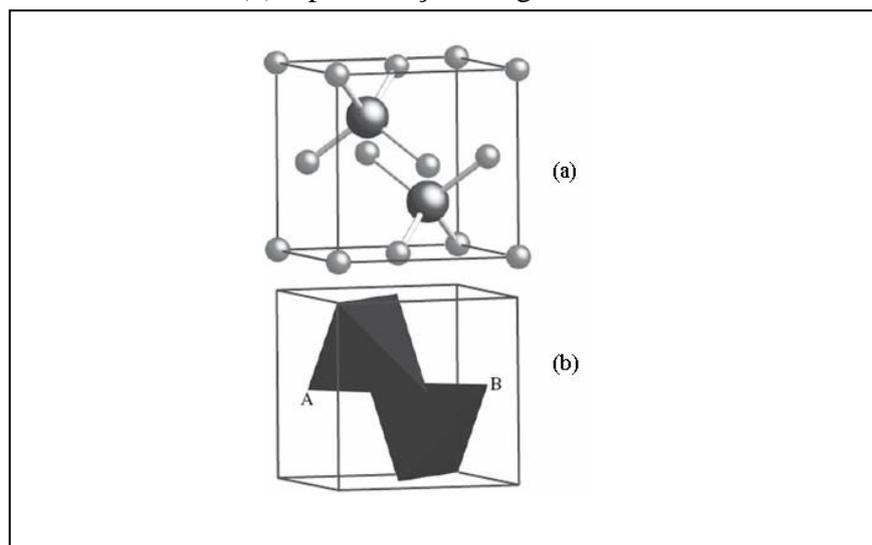
Fonte: (adaptado) *Solar Cells - New Aspects and Solutions* (2011).<sup>2</sup>

O conhecimento da estrutura atômica é importante para entender o comportamento de semicondutores e o potencial dessa classe de materiais para aplicações fotovoltaicas.<sup>101</sup> O óxido de cobre tem duas formas estruturais, óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) com célula cúbica e óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ) com célula monoclinica.<sup>93</sup>  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um semicondutor do tipo p, cuja banda proibida ( $E_g$ ) pode variar entre 1,5 - 2,2 eV.<sup>2,93</sup> Sobre o substrato,  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  têm cores preto e vermelho, respectivamente.<sup>2</sup>

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  possui célula unitária cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede constante de 0,427nm, onde cada oxigênio ocupa o centro do tetraedro formado pelos átomos de cobre (Figura 15).<sup>2</sup> Os semicondutores óxidos de cobre ( $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) têm sido depositados por técnica deposição química a vapor,<sup>123</sup> eletrodeposição,<sup>138,139</sup> solução de crescimento,<sup>140,141</sup> oxidação térmica<sup>142,143</sup>. Ambos são semicondutores do tipo p, mas o  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode mostrar comportamento de semicondutor do tipo n quando usado numa junção líquido/sólido.<sup>2</sup>

Adicionalmente, filmes finos de óxidos contendo dicátions de cromo e ferro sobre aço AISI 304 exibindo tanto caráter de semicondutor do tipo p quanto do tipo n, foi relatado.<sup>144</sup> A caracterização do material foi feita via técnica eletroquímica denominada *Mott-Schottky* (M-S). O caráter variou em função do potencial aplicado ao material, onde para potenciais negativos o material teve comportamento tipo p e para potenciais positivos, o comportamento foi do tipo n. O tipo n foi atribuído a camada interna do óxido de cromo e o tipo p devido a camada externa do óxido de ferro.

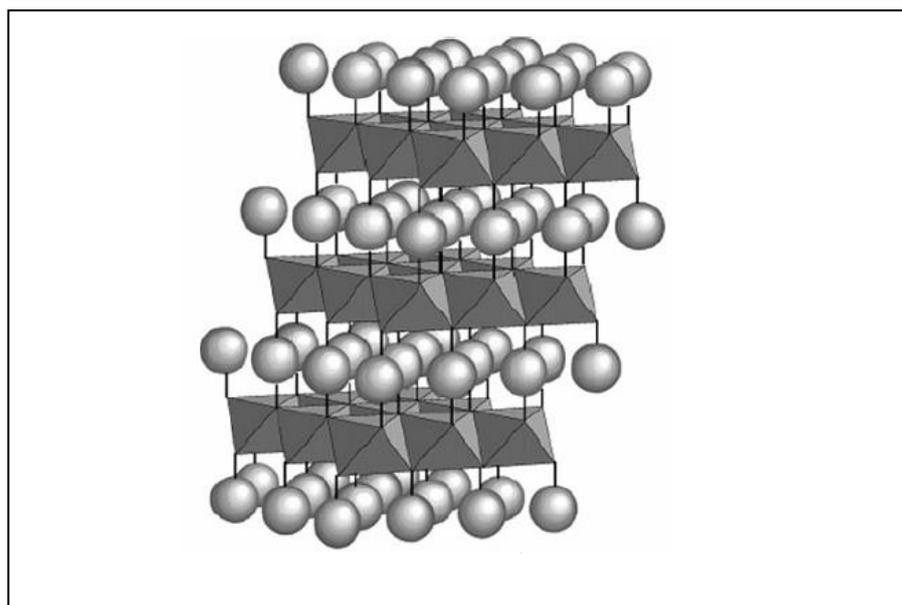
Figura 15 – Ilustração da estrutura atômica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ : (a) cátion  $\text{Cu}^{+1}$ : esferas maiores e (b) representação em geometria de tetraedro.



Fonte: (adaptado) *Ceramic Materials - Science and Engineering* (2007).<sup>93</sup>

O semicondutor dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um cristal de cor branco, densidade de  $7,0096 \text{ g/cm}^3$ , cujos filmes podem ser amorfo ou policristalino com estrutura tetragonal de rutilo, célula unitária contendo dois átomos de estanho e quatro oxigênios.<sup>1,110</sup> Enquanto que  $\text{SnO}_2$  é usado para produzir OCT de semicondutor tipo n, materiais com estrutura delafossita  $\text{ABO}_2$  com camadas octaédricas de  $\text{B}^{3+}\text{O}_6$  ( $\text{B}=\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ga}$ , ...) interconectadas com planos formado por cátions  $\text{A}^+$  ( $\text{A}=\text{Ag}$  ou  $\text{Cu}$ ) (Fig. 16) podem ser usados para produzir OCT de semicondutor tipo p.<sup>1,145-146</sup>

Figura 16 – Ilustração da estrutura atômica da delafossita  $\text{ABO}_2$ : esferas em arranjo linear ( $\text{A}^{+1}$ ) e  $\text{B}^{+3}$  em arranjo  $\text{BO}_6$  octaédrico distorcido.



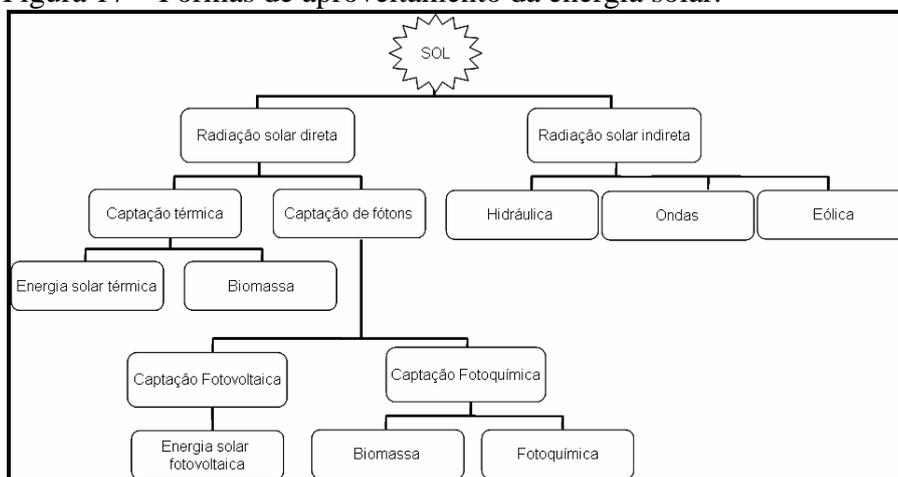
Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

Os semicondutores do tipo n e tipo p, na forma de óxidos condutores transparentes (OCTs) e associados a materiais inorgânicos, orgânicos e misturas têm sido utilizados na fabricação de células solares fotovoltaicas de diferentes arquiteturas.<sup>6-78,95-99,128-135,147-152</sup> Apesar de vários trabalhos já terem sido publicados em células solares fotovoltaicas, predominantemente os OCTs usados nas construções das células são comprados e as pesquisas ficam focadas em outros componentes. O grande interesse nas células solares é devido ao fato de que a fonte de energia das células é o sol.

### 3.5 Energia Solar: Fonte Energética Renovável

Energia é essencial para o desenvolvimento dos países. Comumente o perfil do consumo dela está baseado no uso de combustíveis fósseis e isso resulta em problemas ambientais. Usar fontes renováveis de energia na matriz energética mundial, tais como a energia solar fotovoltaica, a energia dos ventos e combustíveis obtidos a partir da biomassa são medidas que contribuem para redução dos impactos ambientais negativos causados pelo consumo de energia.<sup>4</sup> A Figura 17 ilustra as formas de aproveitamento da energia solar.

Figura 17 – Formas de aproveitamento da energia solar.



Fonte: (adaptado) Curso técnico instalador de energia solar fotovoltaica (2011).<sup>4</sup>

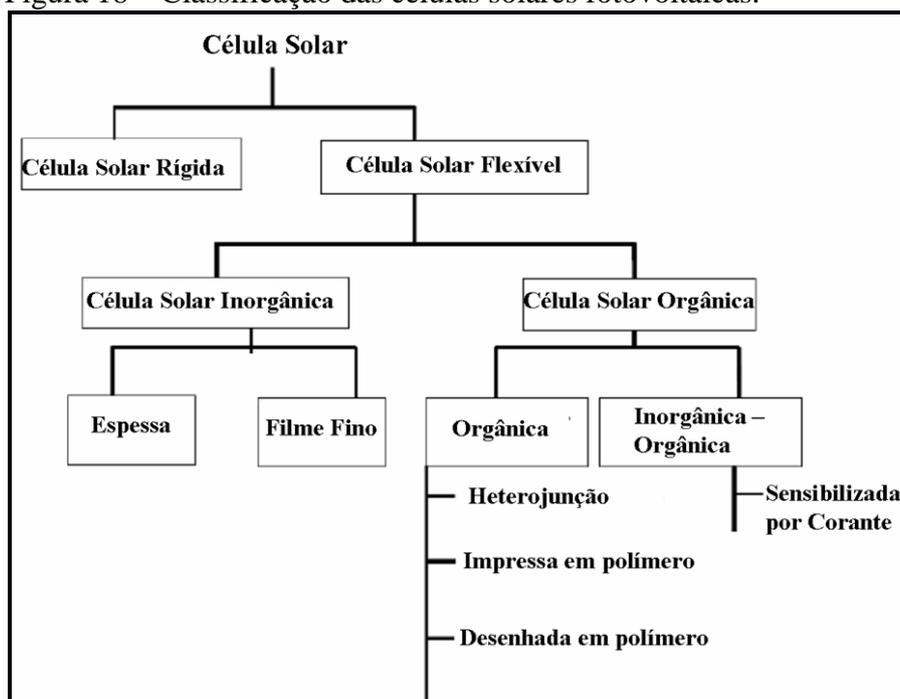
Estima-se que anualmente  $3,9 \times 10^{24} \text{J} = 1,08 \times 10^{18} \text{ kWh}$  de energia solar chega à superfície terrestre, sendo é mais de 10.000 vezes a demanda anual global por energia e muito maior do que as reservas de energia disponíveis na Terra.<sup>100</sup> A energia dominante é a solar, maior do que todas as outras fontes de energia e inesgotável, enquanto o sol brilhar, até aproximadamente 4,5 bilhões de anos.<sup>153</sup> O pressuposto que

acompanha o uso da energia solar é que esta fonte energética é inesgotável e não poluidora, tal princípio básico é igual desde a origem da humanidade até a atual produção de células fotovoltaicas.<sup>154</sup>

### 3.6 Célula Solar Fotovoltaica

Célula fotovoltaica pode converter em eletricidade os fótons da região ultravioleta, visível e infravermelha do espectro de radiação solar.<sup>2-4,100,101,116,119</sup> Esse dispositivo pode ser feito a partir do silício, filmes finos de disseleneto de cobre e índio, telureto de cádmio, óxido de estanho dopado com flúor e outros.<sup>2,4,101,119</sup> A distinção entre filmes finos e espessos pode ser feita com base na espessura ou no processo de preparação.<sup>5,93</sup> A Figura 18 mostra uma classificação das células fotovoltaicas.<sup>2</sup>

Figura 18 – Classificação das células solares fotovoltaicas.



Fonte: (adaptado) *Solar Cells - New Aspects and Solutions* (2011).<sup>2</sup>

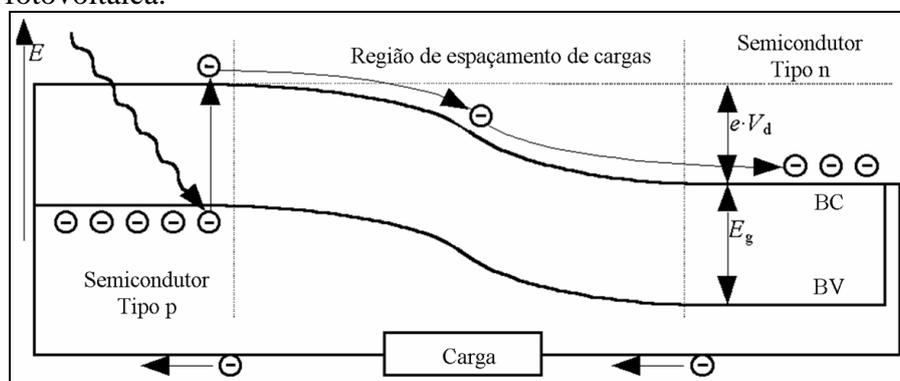
Filmes finos devem ter espessura < 500 nm ou obtidos usando técnicas de vácuo, enquanto os filmes espessos devem ter espessura entre 10 - 25  $\mu\text{m}$  ou obtidos através de solução ou pasta, posteriormente seca e sinterizada.<sup>93</sup> Independentemente do tipo de célula produzida, a eficiência de conversão da radiação solar em eletricidade é o parâmetro chave para avaliar o desempenho da célula.<sup>2-4,100,101</sup> No intuito de identificar

os parâmetros que influenciam a eficiência das células, modelos matemáticos têm sido usados.<sup>16,61,74,100,101,128,129,131,155-157</sup>

O desempenho das células pode ser estudado com base no modelo de circuito elétrico,<sup>16,100,101,128,129,131</sup> princípios termodinâmicos,<sup>2,157</sup> alinhamento de bandas de energia dos materiais que compõem as células<sup>2,3,6,17,18,38</sup>. A posição das bandas de energia pode ser determinada por medição eletroquímica, cuja posição das bandas de energia é determinada em relação à solução redox de referência. A caracterização baseada no modelo de circuito elétrico equivalente permite determinar a eficiência de conversão da energia luminosa em eletricidade.

A célula solar é formada pela junção de um semicondutor p e um semicondutor n, cuja conversão da energia luminosa em eletricidade é gerada devido à absorção de fótons pela junção p-n (Figura 19).<sup>101</sup> Por ser uma junção de dois eletrodos (diodo), o entendimento do comportamento da condução eletrônica na célula é um parâmetro importante. Em nível de condução eletrônica por banda, para que ocorra de forma eficiente a condução de elétrons, o alinhamento adequado entre BV e BC dos semicondutores é necessário (Figura 20).<sup>119</sup>

Figura 19 – Esquema genérico de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica.

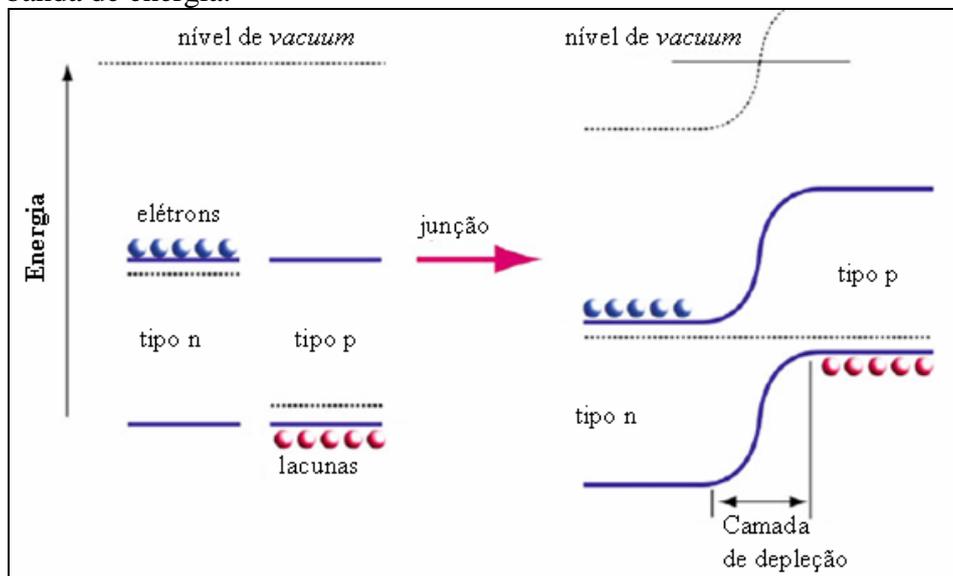


Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

Célula fotovoltaica pode converter desde a radiação ultravioleta até infravermelho em eletricidade. Contudo, a região visível do espectro tem sido focada nas pesquisas sobre a geração de eletricidade fotovoltaica.<sup>2-78</sup> Para converter fótons em eletricidade, a energia do fóton ( $E$ ) deve ser igual à energia da banda proibida ( $E_g$ ) do semicondutor.<sup>100,101</sup> Também, a quantidade e qualidade da matéria-prima e processo de fabricação afetam o custo de produção e desempenho das células fotovoltaicas.<sup>158</sup> Assim, trabalhos sobre célula solar fotovoltaica reportam resultados de estudos sobre

processos de fabricação e uso de vários materiais para conversão mais eficiente dos fótons em eletricidade.<sup>6-78</sup>

Figura 20 – Esquema genérico do funcionamento da célula com modelo de banda de energia.

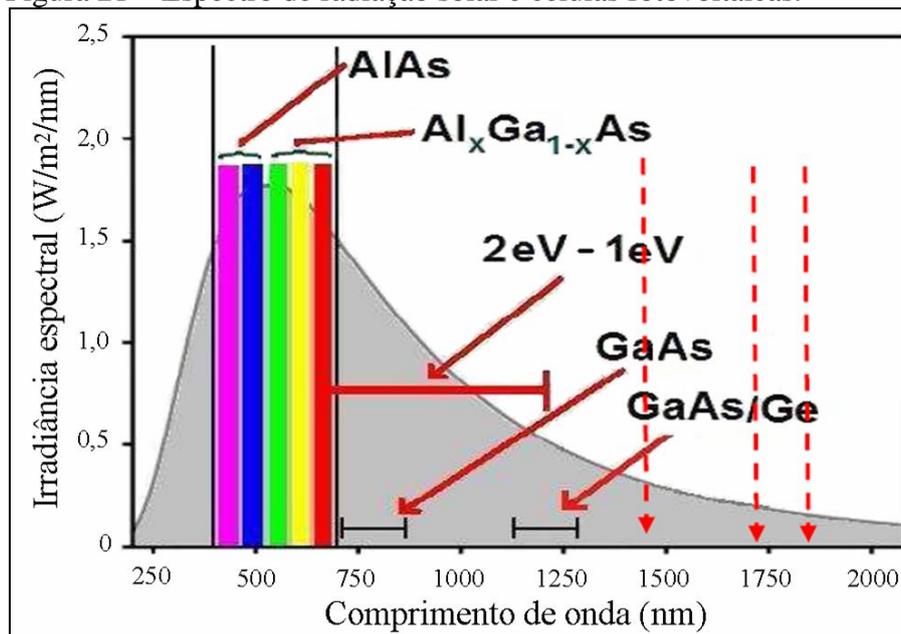


Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

Os semicondutores óxidos de cobre têm  $E_g$  que permite a absorção de fótons na região visível. Eles têm sido investigados para aplicação em célula solar fotovoltaica do tipo célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos (CFEI) em solução<sup>2,123,124</sup> e célula com junção p-n sólida<sup>125-127</sup>, isto é, sem presença de solução. A Figura 21 ilustra a relação entre alguns tipos de célula fotovoltaica e o espectro de radiação solar, assim como algumas células projetadas para uso na região visível: Arsênio e alumínio (AlAs) e gálio ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) e infravermelho: Arsênio e gálio (GaAs) e germânio (GaAs/Ge).

A célula é capaz de gerar eletricidade a partir de comprimentos de onda menores do que seu comprimento de absorção máximo.<sup>101</sup> O silício por possuir comprimento de absorção cerca de 1120 nm ( $E_g = 1,11$  eV)<sup>100,101</sup> está situado na faixa de 2eV - 1 eV (Figura 21) e assim pode usar parte da região visível do espectro solar para gerar eletricidade. Por outro lado, o  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,0$  eV)<sup>93</sup> tem sido sensibilizado com corantes em CSSC para gerar eletricidade a partir do radiação visível.

Figura 21 – Espectro de radiação solar e células fotovoltaicas.



Fonte: (adaptado) *Solar Cells - New Aspects and Solutions* (2011).<sup>2</sup>

### 3.7 Célula solar sensibilizada por corante

O material geralmente adotado para fabricação de células fotovoltaicas é o silício, mas a obtenção de silício grau solar tem elevado custo.<sup>4</sup> Devido ao crescimento das pesquisas sobre fontes de energias renováveis, há cada vez mais interesse no estudo dos processos que permita conversão da radiação solar em eletricidade de forma eficiente e barata. A célula solar sensibilizada por corante (CSSC) e a célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos são tecnologias alternativas para produção de células fotovoltaicas a custos menores aos comparados com as células de silício.<sup>6-78</sup>

Em células de silício, o semicondutor empregado deve ser de alta pureza, cujas impurezas presentes devem ser aproximadamente  $10^{-10}\%$ .<sup>100</sup> Por isso, a fabricação deste tipo de célula apresenta inúmeras dificuldades o que encarece seu uso para produção das células. Ao contrário, a CSSC utiliza materiais de baixo custo, em forma de filmes, além de corantes naturais, extraídos de plantas, ou corantes sintéticos e também soluções eletrolíticas redox, cuja função é a regeneração do corante.<sup>2,6-18</sup>

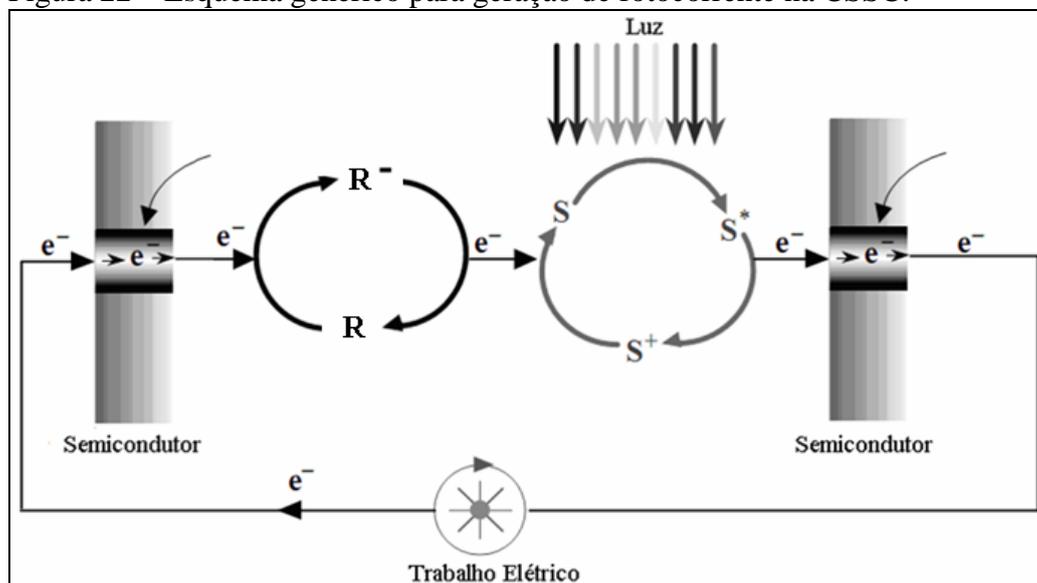
Diferente da célula de silício que gera corrente elétrica devido à absorção de energia (fótons) pelo silício<sup>100</sup>, a célula solar sensibilizada por corante (CSSC) gera corrente elétrica devido absorção dos fótons pelo corante, isto é, o corante é a fonte de elétrons<sup>8</sup>. A CSSC é composta por um fotoanodo: substrato transparente com camada de

óxido condutor transparente (OCT), semicondutor de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e corante fotossensibilizador, eletrólito redox e contraeletrodo.<sup>6-18</sup>

Outra diferença entre uma célula de silício e a CSSC reside na forma como convertem fótons (radiação) em eletricidade. A CSSC usa uma junção p-n líquida que absorve fótons de comprimento de onda adequado há conversão da radiação em eletricidade.<sup>2,18,33-38</sup> Ao contrário, na célula solar de silício há conversão de luz em eletricidade, explorando o efeito fotovoltaico que surge da geração de pares elétrons-buracos na junção p-n sólida de semicondutores.<sup>100</sup>

Basicamente, o processo de geração da fotocorrente elétrica na CSSC é devido à absorção de energia (fótons) pelo corante (S), proveniente do sol ou de uma fonte de radiação artificial (Figura 22). O par redox ( $\text{R}/\text{R}^-$ ) tem a função de regenerar o corante fotossensibilizador (S) e assim tornar o processo de geração de fotocorrente reversível.<sup>147,159</sup> O corante ideal sintético ou natural deve ter um espectro de absorção compreendida na região visível do espectro de radiação solar e ser estável por vários anos de exposição solar.<sup>154,160,161</sup>

Figura 22 – Esquema genérico para geração de fotocorrente na CSSC.



Fonte: Lima (2013).<sup>109</sup>

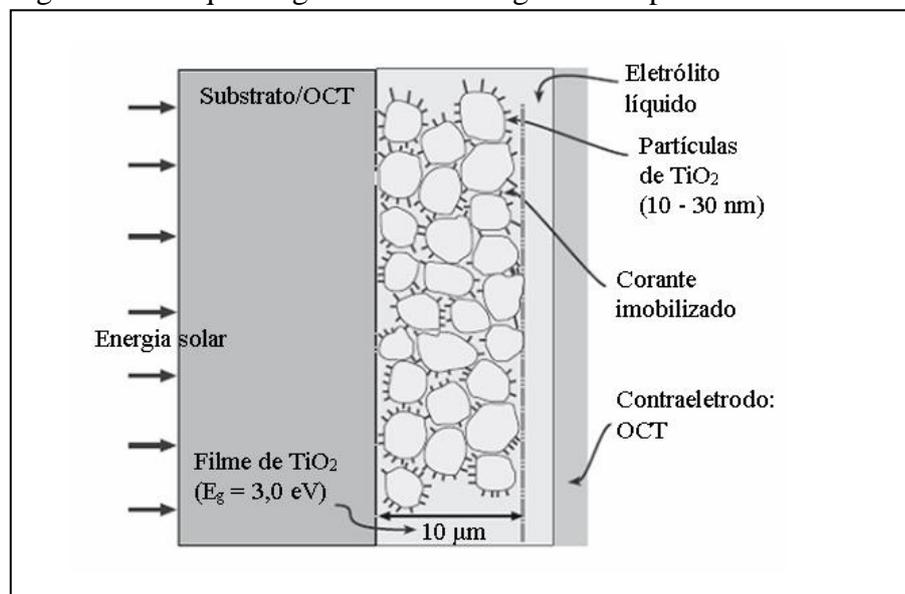
Na CSSC, o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor comumente usado para imobilização do corante.<sup>8</sup> O  $\text{TiO}_2$  apresenta duas formas estruturais *anatase* ( $E_g=3,2$  eV) e *rutile* ( $E_g=3,0$  eV).<sup>77</sup> A desvantagem é que ambas as formas do  $\text{TiO}_2$  absorvem somente energia apenas na região ultravioleta. Assim, a sensibilização por corante, adição de íons de metais e uso de composto de semicondutores objetiva melhorar a absorção para região visível

do  $\text{TiO}_2$ .<sup>6,19,21-24</sup> Uma CSSC ideal deve ter um espectro de absorção compreendido na região visível do espectro de radiação e ser estável por vários anos de exposição solar.

O corante usado na célula de CSSC pode ser sintético, como os complexos de rutênio, e também pode ser natural. Contudo, devido ao alto custo do rutênio, corante sintético a base de rutênio torna inviável a produção em larga escala de tais células. Assim, vários grupos de pesquisas buscam corantes que possam substituir o corante a base de rutênio.<sup>6,8,17,18,38</sup> Os corantes naturais estão presentes nas plantas e podem ser obtidos por processos extrativos convencionais, o que em teoria tornaria mais barato o custo de produção da célula solar.

A CSSC pode ser montada com diferentes geometrias e uma delas está ilustrada na Figura 23.<sup>93</sup> Em relação da CSSC, o óxido de estanho não estequiométrico dopado com flúor ( $\text{SnO}_x\text{:F}$ ) tem sido o OCT empregado em CSSC.<sup>6-10</sup> Contraeletrodos a partir de  $\text{SnO}_x\text{:F}$  com filme de platina,<sup>13</sup> polianilina,<sup>23</sup> seleneto de cobalto,<sup>29</sup> liga de platina-níquel,<sup>30</sup> sulfeto de cobalto<sup>31</sup>. O corante N719 a base de rutênio tem sido usado.<sup>9,10,12</sup> Também, corantes naturais extraídos de plantas também têm sido empregados,<sup>6,18,38</sup> bem como eletrólitos a base de iodo<sup>12,13,17,18</sup> e cobalto<sup>9,10</sup>.

Figura 23 – Esquema genérico de uma geometria para a CSSC.



Fonte: (adaptado) *Ceramic Materials - Science and Engineering* (2007).<sup>93</sup>

O aditivo iodeto de cobre (CuI) adicionado na camada de  $\text{TiO}_2$  contendo corante N719 produziu eficiência na CSSC de 1,00%, enquanto que eficiência atingiu 5,3% ao substituir o N719 pelo corante D149.<sup>162</sup> Um dos motivos da variação na eficiência foi atribuído ao aumento no transporte de carga na camada de  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, CSSC com N719 e contraeletrodo de nanoplaquetas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sobre fita de carbono produziu eficiência de 7,53%.<sup>14</sup>

Para CSSCs cujas camadas de  $\text{TiO}_2$  foram sensibilizadas com N719 foi relatado eficiência de 7,83% com contraeletrodo  $\text{SnO}_x\text{:F/platina}$ , no entanto uma eficiência de 8,38% foi conseguida com o contraeletrodo  $\text{SnO}_x\text{:F/seleneto de cobalto}$ .<sup>29</sup> Em outro trabalho que foi adotado o N719 e os contraeletródos  $\text{SnO}_x\text{:F/platina}$  e  $\text{SnO}_x\text{:F/seleneto de cobalto}$  dopado com níquel foi relatado eficiências de 5,21% e 5,50%, respectivamente.<sup>40</sup>

Eficiências de 6,98 % e 8,59 % foi relatada para CSSCs com corante N719, cujos contraeletródos foram respectivamente  $\text{SnO}_x\text{:F/platina}$  e  $\text{SnO}_x\text{:F/liga de platina-níquel (PtNi}_{0,75})$ .<sup>30</sup> Por outro lado, para mesmo contraeletrodo  $\text{SnO}_x\text{:F/platina}$  foi reportado eficiências de 0,87% e 0,28% respectivamente para os corantes N719 e corante natural extraídos de folhas *papaya*.<sup>38</sup> Apesar das diferentes geometrias e materiais adotados, elevar a eficiência da CSSC sem aumentar os custos de produção do dispositivo é um desafio ainda a ser superado.

### **3.8 Técnicas de caracterização**

#### ***3.8.1 Caracterização de semicondutores***

Uma variedade de técnicas pode ser usada para caracterização elétrica, óptica e microestrutural de materiais do tipo óxido condutor transparente (OCT). Muitas dessas técnicas estão bem detalhadas na literatura, sendo que elas são aplicadas em diversas áreas.<sup>1,2,93,113,118,119,136,163-165</sup> Nesta sessão, a discussão foi limitada a algumas poucas técnicas de caracterização voltadas a caracterizar a relação entre as propriedades óptica, elétrica e estrutural de materiais na forma de OCT.

A caracterização elétrica pelos métodos das 2 pontas<sup>80,107,166,167</sup> e 4 pontas<sup>1,85,166-168</sup> permite mensurar a resistência de folha dos materiais. A caracterização via espectroscopia UV-vis tem sido usado para quantificar a transmitância de OCTs.<sup>76,79-81,83,85,86,89,169</sup> Os dados da espectroscopia UV-vis têm sido utilizados para determinar a banda proibida<sup>82,83,85,86</sup> e a espessura<sup>80,89</sup> de OCTs. Além disso, as técnicas de caracterização, tais como *Mott-Schottky*,<sup>170</sup> MEV e DRX<sup>89,91,92</sup>, bem como a posição das bandas de energia por medição eletroquímica<sup>119,171</sup> têm sido usadas na caracterização de semicondutores.

### 3.8.1.1 Caracterização elétrica

Num semicondutor a condução pode ocorrer por elétrons ou por lacuna, tanto elétrons quanto lacunas são genericamente denominados de portadores.<sup>100,101</sup> A resistividade é uma propriedade que está relacionada à concentração e a mobilidade dos portadores majoritários do material.<sup>121</sup> A condutividade e seu inverso, a resistividade, descrevem uma propriedade fundamental do material.<sup>1,121</sup> Em materiais onde a concentração espacial dos portadores não é uniforme, a resistência de folha pode ser usada para caracterização elétrica.<sup>121</sup>

A resistência de folha ( $R_f$ ) é uma grandeza que pode ser medida diretamente ao ser conhecido a corrente ( $I$ ) e voltagem ( $V$ ) no material, bem como o comprimento ( $L$ ) e largura ( $W$ ).<sup>1,2,80,121,167</sup> A resistência de folha ( $R_f$ ) é definida como sendo a razão entre a resistividade elétrica ( $\rho$ ) e a espessura do material ( $t$ ).<sup>121,166,167</sup> Estimar  $R_f$  é mais adequado do que estimar a resistividade elétrica ( $\rho$ ), uma vez que  $\rho$  está relacionada à concentração e mobilidade dos portadores majoritários (elétrons ou lacunas) que não são uniformes em um material.<sup>121</sup>

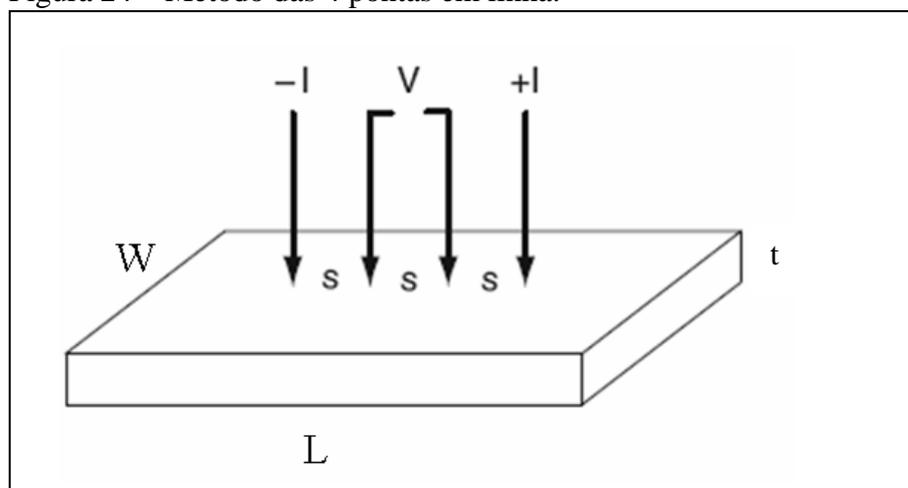
A resistência de folha ( $R_f$ ) pode ser mensurada usando o método das 2 pontas,<sup>80,166,167,172</sup> o método das 4 pontas na configuração em linha (Figura 24)<sup>1,167</sup> e configuração de *Van der Pauw*.<sup>1,82,89,121,168</sup> A resistência elétrica ( $R$ ) pode ser estimada pela Equação 5.<sup>1,166,167</sup> Rearranjando a Equação 5 em termos da razão  $\rho/t$  resulta em  $R_f$  (Equação 6), a qual pode ser estimada usando o método das 2 pontas. No método das 2 pontas há uma fonte de corrente elétrica, medidor de voltagem e corrente, duas pontas de provas ou terminais em contato com a superfície do material.<sup>80,168,167</sup>

$$R = \rho \left( \frac{L}{Wt} \right) \quad (5)$$

$$R_f = \frac{\rho}{t} = R \left( \frac{W}{L} \right) \quad (6)$$

Uma vez que  $R$  é definido como a razão entre  $V$  e  $I$ , o método das 2 pontas consiste na medição experimental de  $R$  a partir de um multímetro.<sup>80,107,168</sup> A Equação 6 pode ser usada para estimar o valor de  $R_f$  usando o método das 2 pontas, onde a unidade de  $R_f$  é expressa em ohm por quadrado ( $\Omega/\square$ ). Adicionalmente, o erro na medição do valor da resistência de folha ou resistividade superficial pelo método das 2 pontas pode ser atribuído a flutuações na densidade dos portadores.<sup>167</sup>

Figura 24 – Método das 4 pontas em linha.



Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

O método das 4 pontas em linha é um método conveniente para estimar a resistência de folha de um material.<sup>1</sup> O método consiste no uso de uma fonte de corrente elétrica e medidor de voltagem com 4 pontas de provas em contato com a superfície do material (Figura 24).<sup>1,2,167</sup> No método das 4 pontas em linha, o espaçamento ( $s$ ) deve ser cerca de  $1000 \mu\text{m}$  ou  $1250 \mu\text{m}$ .<sup>121</sup> A partir da medição da corrente ( $I$ ) e voltagem ( $V$ ), a resistência de folha ( $R_f$ ) usando o método das 4 pontas pode ser estimada usando a Equação 7, onde  $\pi/\ln(2)$  é o fator de correção da  $R_f$  para geometria quadrada.<sup>1,2,121,167</sup>

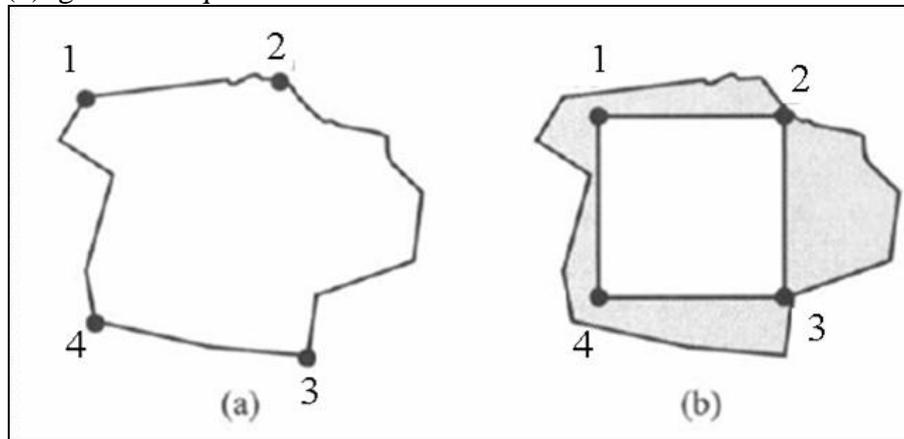
$$R_f = \frac{\pi}{\ln(2)} \left( \frac{V}{I} \right) \quad (7)$$

Método de *Van der Pauw* permite estimar  $R_f$  de amostras de filmes com geometria arbitrária ou quadrada usando 4 pontas de prova sobre a superfície das amostras (Figura 25).<sup>121</sup> A técnica tem sido reportada como ferramenta na caracterização na caracterização elétrica de OCT do tipo óxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_x:\text{F}$ ).<sup>79,168</sup> Adicionalmente, para  $\text{SnO}_x:\text{F}$  feito via *spray pyrolysis*, dados de  $R_f$

foram obtidos a partir de aparelho desenvolvido em laboratório que usa o método de *Van der Pauw* com a configuração de geometria quadrada.<sup>168</sup>

Para medição de  $R_f$  na configuração de *Van der Pauw*, a corrente contínua atravessa um par de contatos (inicia com  $I_{1-2}$ ), sendo medida a voltagem no lado oposto ( $V_{4-3}$ ). Esse procedimento é repetido duas vezes para cada par de contatos invertendo-se a polaridade. Então,  $R_f$  pode ser determinada através de duas resistências características  $R_A$  e  $R_B$  e resolvendo a equação de *Van der Pauw* (Equação 18).<sup>1,121</sup> A seguir está descrito o conjunto de equações (8,..., 18) necessárias para estimar  $R_f$  usando o método das 4 pontas na configuração de *Van der Pauw*.

Figura 25 – Configuração de *Van der Pauw*: (a) geometria arbitrária e (b) geometria quadrada.



Fonte: (adaptado) *Fundamentals of solid state engineering* (2002).<sup>121</sup>

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}} \quad (8)$$

$$R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}} \quad (9)$$

$$R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}} \quad (10)$$

$$R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (11)$$

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (12)$$

$$R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (13)$$

$$R_{34,21} = \frac{V_{21}}{I_{34}} \quad (14)$$

$$R_{41,32} = \frac{V_{32}}{I_{41}} \quad (15)$$

$$R_A = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \quad (16)$$

$$R_B = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4} \quad (17)$$

$$e^{-\pi R_A / R_f} + e^{-\pi R_B / R_f} = 1 \quad (18)$$

### 3.8.1.2 Espectroscopia nas regiões ultravioleta-visível-infravermelho

Um feixe de luz com intensidade  $I_o$  ao incidir em um material, uma fração pode ser transmitida ( $I_T$ ), outra absorvida ( $I_A$ ) e uma outra refletida ( $I_R$ ).<sup>1,100,118</sup> Estas intensidades podem ser relacionadas pela Equação 19 ou Equação 20.<sup>118</sup> Materiais com  $T_t \gg A_a + R_e$  são denominados transparentes, enquanto que para baixo  $T$  são translúcidos e quando  $T_t \ll A_a + R_e$  são opacos.<sup>118</sup> Adicionalmente, para que o material seja interessante para aplicação como o óxido condutor transparente (OCT), ele deve ter alta transmitância ( $T_t$ ) entre o visível até infravermelho (400 -1500 nm).<sup>1</sup>

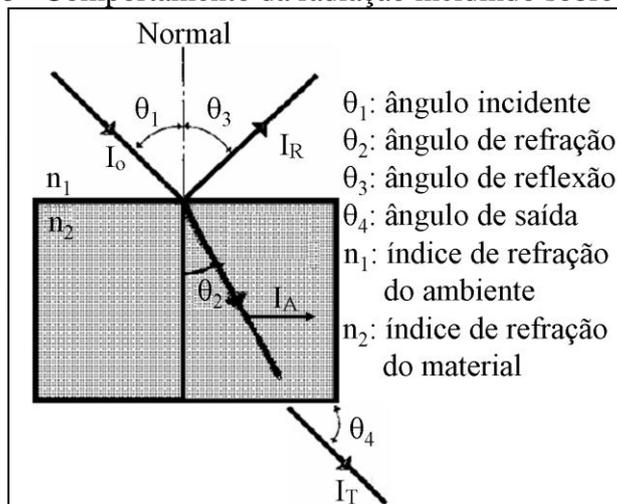
$$I_T + I_A + I_R = I_o \text{ (em W/m}^2\text{)} \quad (19)$$

$$T_t + A_a + R_e = 1 \quad (20)$$

onde  $T_t$  é a transmitância ( $I_T / I_o$ );  $A_a$  é a absorbância ( $I_A / I_o$ ) e  $R_e$  é a refletância ( $I_R / I_o$ ).

A Figura 26 ilustra a interação entre a radiação e o sólido. Os fenômenos de transmissão, absorção e reflexão são resultantes da composição dos materiais. Por exemplo, a tendência de camadas finas de metais a formar estruturas não uniforme limita o uso de tais materiais como condutores transparentes.<sup>1</sup> Em oposição aos metais, os materiais não metálicos que não dispõem de elétrons livres para absorver os fótons da radiação podem ser transparentes sob a radiação visível (400 -700nm).<sup>118</sup> A região visível tem sido usada para produção de eletricidade através de células fotovoltaicas.<sup>6-78</sup>

Figura 26 - Comportamento da radiação incidindo sobre um material.



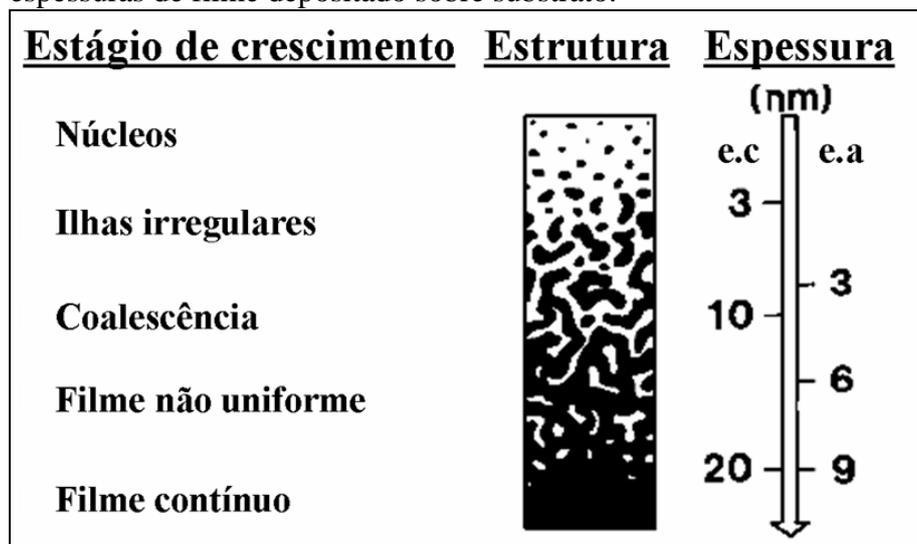
Fonte: (adaptado) Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades (2000).<sup>118</sup>

A região ultravioleta pode ser usada para determinar a banda proibida ( $E_g$ ), enquanto que infravermelho permite estimar o limite de transmitância ( $T_t$ ), o qual está associado à frequência de ressonância de plasma.<sup>1</sup> Também, a radiação absorvida depende da espessura ( $t$ ) e do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) do material.<sup>100</sup> Por outro lado, quando metais tais com cobre (Cu), prata (Ag) ou ouro (Au) são depositados sobre vidro, o filme cresce seguindo estágios bem definidos e os espaços vazios formados servem para a transmissão da radiação solar, em particular na região do infravermelho.<sup>1</sup>

A Figura 27 ilustra os estágios de crescimento, estruturas e espessuras de filme depositado sobre substrato de vidro usando evaporação convencional (e.v) e evaporação assistida por íon (e.a). Filmes crescidos com presença de estrutura em forma de ilha, bem como espaços vazios ou coalescência tendem a ter alterações em suas propriedades ópticas.<sup>1</sup> Portanto, a espessura e o tipo de crescimento dos filmes sobre substrato podem alterar as propriedades óptica, elétrica e microestrutural do material.

Como mencionado anteriormente, as propriedades de um filme de um material podem variar em função das condições adotadas. A espessura do filme depende de vários parâmetros, como o tipo de material depositado, o tipo de substrato, temperatura do substrato, a presença de centros de nucleação adicionados antes do processo de deposição e outros.<sup>1,5,79,80,89</sup> Adicionalmente, a adição de elementos (dopantes) em semicondutores para gerar condutividade elétrica normalmente induz alguma absorção na região visível.<sup>1</sup>

Figura 27 – Esquema genérico dos estágios de crescimento, estruturas e espessuras de filme depositado sobre substrato.



Fonte: (adaptado) *Handbook of Transparent Conductors* (2010).<sup>1</sup>

A espessura do filme pode ser estimada usando técnicas, tais como perfilometria, elipsometria, MEV e DRX.<sup>1</sup> Também, a espessura de materiais na forma de filme tem sido estimada usando dados de transmitância no ultravioleta-visível<sup>80,89</sup> e imagens de MEV.<sup>79</sup> O conhecimento da espessura do filme permite a medição da resistividade, densidade de portadores e da banda proibida óptica ( $E_g$ ).<sup>1,2</sup> A Equação 21 ilustra a relação de  $T_{auc}$  que permite estimar  $E_g$ .<sup>82,83,85,86,173,174</sup>

$$\alpha hv = i(hv - E_g) \quad (21)$$

sendo que  $h$  é a constante de *Planck*,  $v$  a razão entre a constante da velocidade da luz e o comprimento de onda ( $\lambda$ ),  $i = 1/2$  para semicondutor com transição direta e  $i = 2$  para quando a transição indireta. Adicionalmente, o coeficiente de absorção do filme ( $\alpha$ ) pode ser estimado a partir da transmitância ( $T_t$ ) usando a Equação 22.<sup>2</sup>

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(T_t) \quad (22)$$

Como mencionado anteriormente, a espessura do material pode ser estimada através do uso equipamentos. No entanto, formas alternativas têm sido relatadas tais como uso densidade teórica do material<sup>79</sup> e dados de transmitância<sup>80,89</sup>. A espessura estimada através dos dados de transmitância está baseada nas franjas de interferência (vales e picos) presentes em perfil de transmitância do material.<sup>80,89,177</sup> De forma que, a espessura ( $t$ ) do material transparente pode ser estimada a partir de um conjunto de equações (Equação 23, 24 e 25), considerando dois picos consecutivos.<sup>89</sup>

$$C(\lambda) = \frac{T^+(\lambda) - T^-(\lambda)}{2T^+(\lambda)T^-(\lambda)} \quad (23)$$

$$n_{film}(\lambda) = \frac{\left[8n_{sub}C(\lambda) + (n_{sub} + 1)^2\right]^{1/2} + \left[8n_{sub}C(\lambda) + (n_{sub} - 1)^2\right]^{1/2}}{2} \quad (24)$$

$$t = \left(2\left[n_{film}(\lambda_1)/\lambda_1 - n_{film}(\lambda_2)/\lambda_2\right]\right)^{-1} \quad (25)$$

em que,  $n_{film}$  é o índice de refração do filme,  $T^+(\lambda)$  e  $T^-(\lambda)$  são as transmitâncias no topo e na base para mesmo pico e mesmo comprimento de onda ( $\lambda$ ).

### 3.8.1.3 Método Mott-Schottky

A dopagem, além de contribuir para a geração de condutividade elétrica em semicondutores, também permite a produção de semicondutores do tipo n ou do tipo p.<sup>1,2,5,100</sup> A caracterização para identificar se o semicondutor é do tipo n ou tipo p pode ser feito usando o efeito Hall<sup>1</sup> ou método de *Mott-Schottky*(M-S)<sup>113,119</sup>. O foco nesta seção é a técnica M-S por ser a técnica que foi adotada neste trabalho de doutorado. Adicionalmente, as duas técnicas estão baseadas na densidade dos portadores majoritários ( $N$ ): elétrons para semicondutor tipo n e lacunas para semicondutor tipo p.

Sob a condição de junção semicondutor/eletrólito, a análise M-S tem sido reportada para caracterização do tipo de semicondutor.<sup>144,170,174-176,178</sup> O método é uma técnica de eletroquímica que permite determinar a capacitância do semicondutor em contato com solução eletrolítica a partir de varreduras de frequência e potencial.<sup>1,2,110</sup> A Equação 26 é a equação de M-S, que relaciona a capacitância do espaçamento de carga na junção semicondutor/eletrólito ( $C$ ) com o potencial aplicado ( $E$ ).<sup>175,176</sup> Também, o método pode ser usado para estimar  $N$  e o potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN\varepsilon\varepsilon_0A^2} \left( E - E_{bp} - \frac{k_bT}{q} \right) \quad (26)$$

onde,  $q(1,602 \times 10^{-19}C)$ : carga do elétron,  $N$ : concentração dos portadores majoritários ( $cm^{-3}$ ),  $\varepsilon$ : constante dielétrica do material,  $\varepsilon_0(8,854 \times 10^{-14} F cm^{-1})$ : permissividade do *vacuum*,  $A (cm^2)$ : área da amostra,  $k_b(1,38 \times 10^{-23} J K^{-1})$ : constante de Boltzmann,  $T$ : temperatura absoluta (K) e  $E_{bp} (V)$ : potencial de banda plana.

Frequentemente,  $k_bT/q \ll E - E_{bp}$  e a capacitância interfacial total ( $C$ ) é uma combinação em série da capacitância do espaçamento de carga ou camada de depleção

( $C_{CD}$ ) do semicondutor e da capacitância da solução ( $C_{sol}$ ).<sup>110</sup> A Equação 27 descreve como  $C$  está associada à  $C_{CD}$  e  $C_{sol}$ . Uma vez que  $C_{sol} \gg C_{CD}$ , a contribuição da solução pode ser negligenciada.<sup>110,119</sup> Assim, a capacitância interfacial ( $C_{CD}$ ) é dada pela equação de M-S (Equação 26). A equação de M-S sugere que  $E_{bp}$  pode ser obtido pela extrapolação da reta em direção ao eixo de potencial aplicado ( $E$ ).<sup>2, 144,170,175,176</sup>

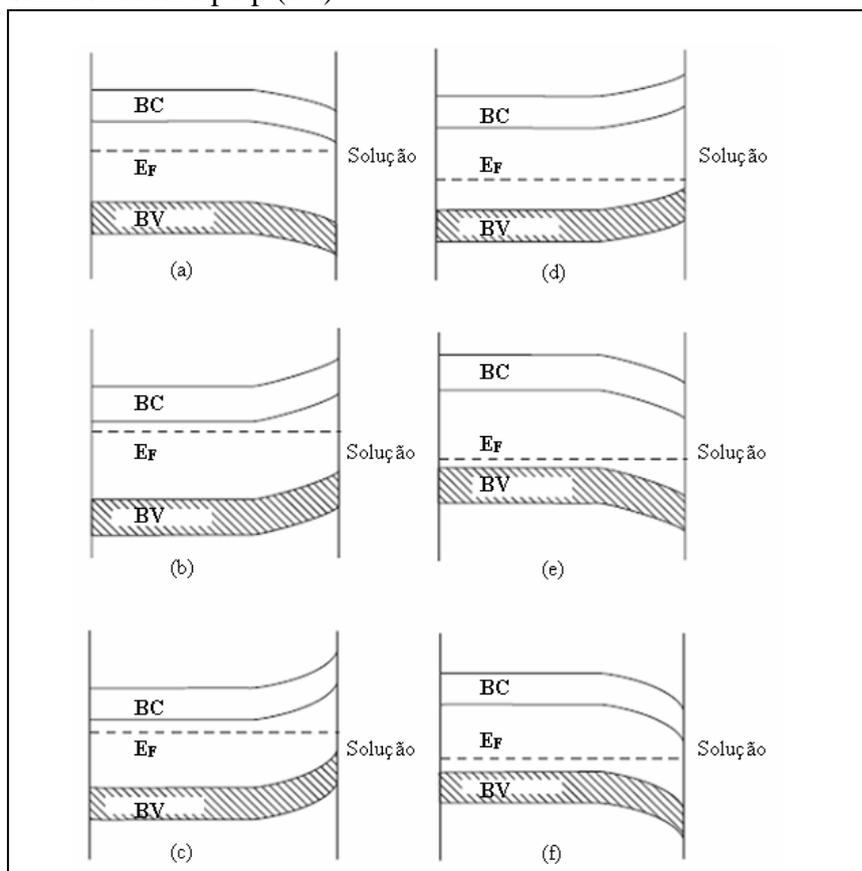
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CD}} + \frac{1}{C_{sol}} \quad (27)$$

O potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) é um potencial constante que ocorre devido ao surgimento de dipolo de potenciais.<sup>113</sup> Os valores de  $N$  e  $E_{bp}$  têm sido determinados a partir da inclinação do quadrado do recíproco de  $C_{CD}$  versus  $E$  ( $(1/C_{CD})^2$  v.s  $E$ ). Para semicondutores do tipo n,  $(1/C_{CD})^2$  v.s  $E$  a reta gerada tem inclinação positiva, enquanto que uma inclinação negativa ocorre para semicondutores tipo p.<sup>144,176</sup> Os dados de  $N$  e  $E_{bp}$  são obtidos devido ao fato de a caracterização a partir da dependência de  $C_{CD}$  em relação a  $E$  ser influenciada pela densidade do dopante.<sup>119</sup>

A análise eletroquímica M-S está baseada na condição que a  $C_{CD}$  é uma função somente de  $E$ .<sup>2,113,119,144,170,175,176</sup> Também, a medição de  $C_{CD}$  deve ser feita usando métodos corrente alternada com baixa amplitude de sinal, uma vez que  $C_{CD}$  é a derivada da densidade de carga da região de espaçamento de carga ( $Q_{CD}$ ) em relação à potencial ( $\phi_{CD}$ ), isto é,  $\partial Q_{CD} / \partial \phi_{CD}$ .<sup>119</sup> Espectroscopia de varreduras em potencial e frequência tem sido usado para obter dados experimentais de  $C_{CD} - E$ .<sup>144,170,175,176</sup> O desafio é encontrar faixas de frequência onde  $C_{CD}$  é função apenas de  $E$ .

O potencial redox de solução eletrolítica pode definir o nível de Fermi ( $E_F$ ) no contato sólido/eletrólito (Figura 28).<sup>119</sup> Quando semicondutor entra em contato com solução eletrolítica, uma diferença de potencial eletrostático na interface ( $E_{if}$ ) é estabelecida.<sup>113</sup> Além disso, os portadores majoritários a partir da região interfacial da junção semicondutor/eletrólito geram o espaçamento de carga ou camada de depleção de doadores (semicondutor tipo n) e aceitadores (semicondutor tipo p).<sup>119</sup>

Figura 28 – Junção sólido/solução eletrolítica: semiconductor tipo n (a-c) e semiconductor tipo p (d-f).



Fonte: (adaptado) Interfacial Electrochemistry (2010).<sup>113</sup>

Para semiconductor em contato com uma solução eletrolítica pode ocorrer:<sup>113</sup>

- Se a solução tem condutividade maior que a do semiconductor, a variação do potencial na camada limite da superfície do sólido é dominante, isto é, a variação de potencial na solução é desprezível;
- Variação em  $E_{if}$  ocorre devido à interação da solução com as bandas de energia, uma vez que o potencial contribui com o termo  $qE_{if}$  (unidade eV) para a banda de energia, onde  $q$  é carga do elétron;
- Na interface semiconductor/solução eletrolítica ocorre deformação (curvas) das bandas de energia superficiais (Figura 28);
- Em semiconductor tipo n: i)  $E_{if} > 0$  ocorre decaimento das curvas de BV e BC com aumento na concentração de elétrons em BC (Figura 28a) e ii)  $E_{if} < 0$  ocorre aumento de BV e BC (Figura 28b), mas a concentração de elétrons em BC é reduzida, essa situação é denominada região de depleção. Por outro lado, se a concentração de

elétrons for inferior à concentração das lacunas surge a denominada região de inversão (Figura 28c). O contrário ocorre em semicondutor tipo p (Figura 28 d-f);

- $E_{if}$  constante é denominado de potencial de banda plana, o qual é equivalente ao potencial de carga zero (pcz), cujo potencial não varia devido ao surgimento de dipolo de potenciais. Em resumo, potencial necessário para tornar plano as curvaturas das bandas de energia.

#### 3.8.1.4 Posicionamento de bandas de energia

OCTs podem ser usados na montagem de dispositivos, tais como células solares, sensores, diodos emissores de luz e outros.<sup>1</sup> O critério chave que permite usar OCTs como eletrodos em dispositivos com semicondutores é a habilidade deles de formar contato ôhmico para injeção de elétrons, mas isso é dependente do alinhamento de bandas entre o OCT e o semicondutor.<sup>1,119</sup> O alinhamento de bandas de energias tem sido usado como ferramenta para entender o mecanismo de funcionamento de células solares fotovoltaicas.<sup>2,3,38,50</sup>

O posicionamento das bandas de energia em semicondutores pode ser determinado por cálculos teóricos ou por técnicas experimentais tais como fotoemissão e medidas elétricas.<sup>1</sup> A técnica espectroscopia ultravioleta de fotoemissão é uma técnica que tem sido usada para estimar as bandas de semicondutores em condição de *vacuum*.<sup>93</sup> Por outro lado, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para estimar a posição das bandas via uma solução de referência.<sup>119</sup> O posicionamento das bandas de energia de materiais usando técnicas eletroquímicas tem sido reportado.<sup>171,179-187</sup>

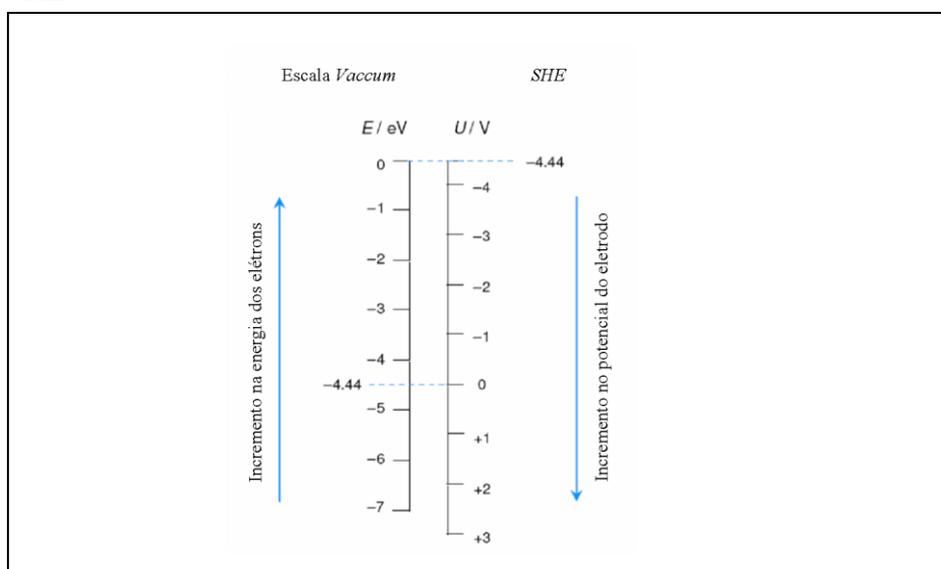
O conceito de nível de Fermi ( $E_F$ ) pode usado em solução, uma vez que a solução eletrolítica em uma célula eletroquímica não contém elétrons livres, mas possui par redox o qual pode entrar em equilíbrio com elétrons livres do eletrodo.<sup>119,165</sup> Esse conceito foi aplicado na análise da voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) em célula solar sensibilizada por corante.<sup>60</sup> Usando escala teórica absoluta com nível de *vacuum* como referência, o potencial no sistema redox (U) estimado na escala eletrodo padrão de hidrogênio (*SHE*) está relacionado à escala absoluta (*vacuum*) pela Equação 28:<sup>119</sup>

$$E_{F,redox} = -4,44eV - qU \quad (28)$$

onde no equilíbrio, os níveis de Fermi são iguais em ambos os lados da interface semiconductor/eletrólito, sendo  $q$  a carga do elétron.

A Figura 29 ilustra a relação entre a escala absoluta do nível de energia e a escala *SHE*. Além disso, é possível converter para a escala eletroquímica do *SHE* o valor de  $U$  mensurado usando diferentes eletrodos de referência (Figura 30).<sup>188</sup> Ao comparar a escala eletroquímica do *SHE* com a escala de energia (*vacuum*), a direção positiva na escala *SHE* corresponde ao incremento positivo no potencial do eletrodo, por conseguinte decremento na energia dos elétrons no eletrodo.<sup>119</sup>

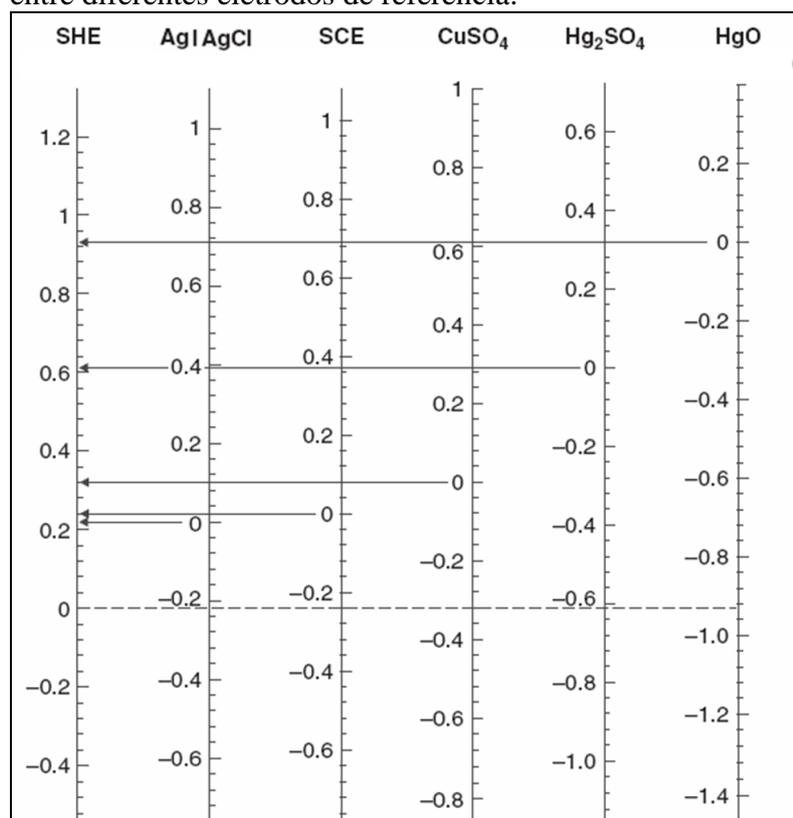
Figura 29 – Relação entre a escala absoluta de nível de energia e a escala *SHE*.



Fonte: (adaptado) *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion* (2008).<sup>119</sup>

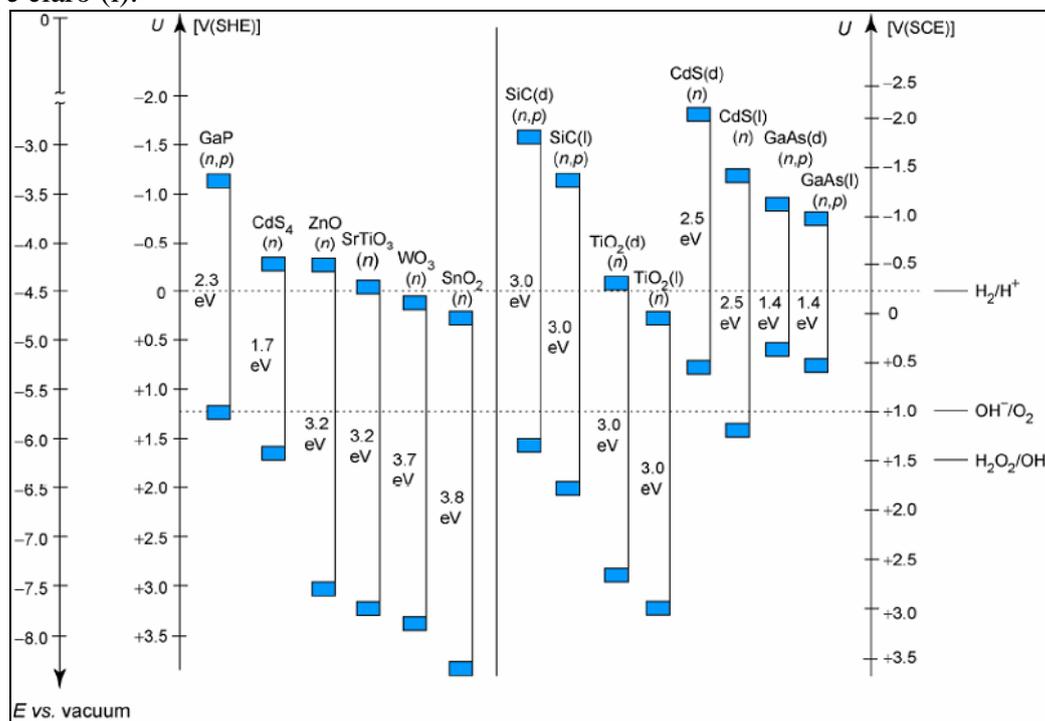
Na superfície do semiconductor pode ser determinada experimentalmente, a partir da distribuição de carga na interface semiconductor/eletrólito, as posições de BC e BV comparando as escalas eletroquímicas dos eletrodos padrão de hidrogênio (*SHE*) ou calomelano (*SCE*).<sup>119</sup> Essa situação está ilustrada na (Figura 31). Adicionalmente, as posições de BC e BV têm sido estimadas usando escala eletroquímica através da técnica voltametria cíclica com auxílio do eletrodo de referência prata/cloreto de prata (*Ag/AgCl*), contraeletrodo e solução eletrolítica.<sup>60,180,184,186</sup>

Figura 30 – Esquema gráfico para comparar as escalas eletroquímicas entre diferentes eletrodos de referência.



Fonte: (adaptado) *Corrosion engineering - principles and practice* (2008).<sup>188</sup>

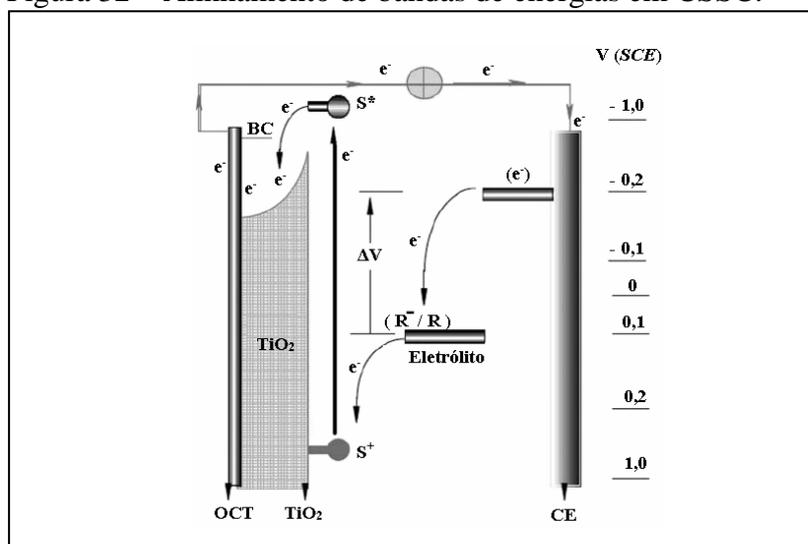
Figura 31 – Posição das bandas de energia de vários semicondutores: escuro (d) e claro (l).



Fonte: (adaptado) *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion* (2008).<sup>119</sup>

Ag/AgCl e o SCE são os eletrodos de referência comumente usados em análise eletroquímica.<sup>175-188</sup> Adicionalmente, a influência das bandas de energia sobre a eficiência de células fotovoltaicas tem sido estudado.<sup>2,3,6,17,18,38</sup> Assim, obter sobre uma mesma escala todas as bandas de energias dos materiais usados na montagem da célula é interessante para avaliar o desempenho da mesma. A Figura 32 ilustra o alinhamento de bandas dos materiais usados na montagem de CSSC com relação à escala do SCE.<sup>3</sup> Os símbolos  $S^+$  e  $S^*$  são as bandas de energia do corante, as quais são equivalentes a BV e BC dos semicondutores inorgânicos, respectivamente.

Figura 32 – Alinhamento de bandas de energias em CSSC.



Fonte:(adaptado) *Flexible solar cells* (2008).<sup>3</sup>

Para determinar a posição de BV e BC de semicondutores inorgânicos, bem como os equivalentes (HOMO e LUMO, respectivamente) para materiais orgânicos tem sido reportado o uso da técnica eletroquímica denominada voltametria cíclica (VC).<sup>175,179-181,183</sup> Na técnica, quando utilizada para determinar os níveis de energia do semicondutor, é assumido que a transferência de elétrons do semicondutor para a solução ou a transferência no sentido reverso ocorre quando o nível de energia do material está alinhando com o nível de energia da solução eletrolítica.

Na determinação dos níveis de energia por VC, o par redox ferroceno ( $Fc/Fc^+$ ) tem sido usado na composição da solução eletrolítica e os valores de potencial obtidos são convertidos para escala de *vacuum*. Dados experimentais indicam que os valores das bandas proibidas óptica ( $E_g^{op}$ ) e eletroquímica ( $E_g^{eq}$ ) tendem a ser similares.<sup>180</sup> Por conseguinte, a banda de energia LUMO do *poly(thienylene vinylene)*

foi estimada usando a Equação 29, partir da banda proibida óptica ( $E_g^{op}$ ) e de HUMO estimado por VC.<sup>181</sup>

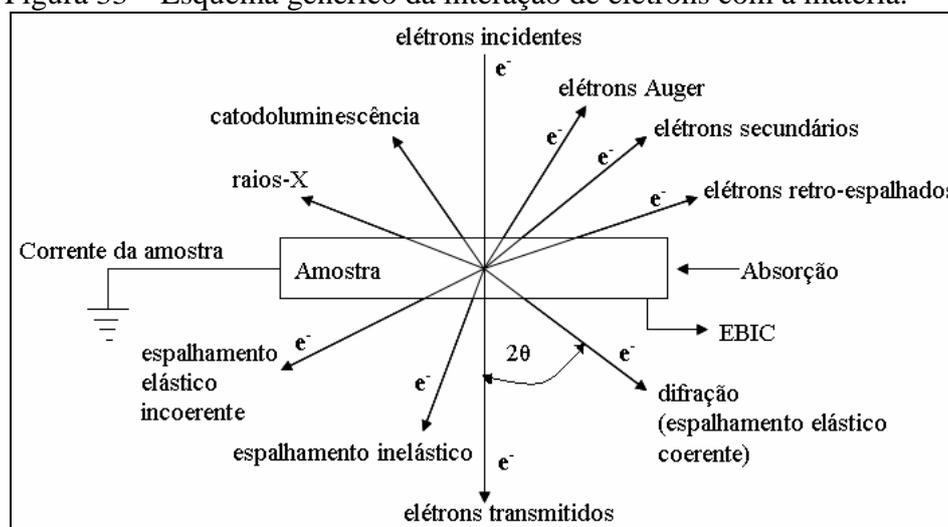
$$LUMO = HOMO + E_g^{op} \quad (29)$$

### 3.8.1.5 MEV e DRX

A microestrutura dos materiais é basicamente determinada pela composição e pelo processo de fabricação, sendo necessário para a caracterização o uso de técnicas tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microsonda eletrônica e outras técnicas.<sup>118</sup> Adicionalmente, as técnicas MEV e DRX tem sido reportadas na caracterização de materiais que são usados na montagem de CSSC.<sup>7,12-14</sup>

De modo geral, uma energia adequada incidente desencadeará na matéria um sinal como resposta a excitação (Figura 33).<sup>164</sup> Na técnica MEV pode ser utilizado os sinais respostas oriundos dos elétrons secundários (ES), elétrons retro-espalhados (ERE) e raios-x para a caracterização do material.<sup>164,137</sup> Os ESs carregam a informação sobre a topografia superficial da amostra, sendo a orientação de grãos superficial obtida por ERE e a distribuição de átomos na superfície por raios-X.<sup>93,137,179</sup>

Figura 33 – Esquema genérico da interação de elétrons com a matéria.



Fonte: (adaptado) Microscopia dos materiais - uma introdução (2002).<sup>164</sup>

Os outros tipos de sinais (Figura 33) podem ser usados para obtenção de outros tipos de caracterização.<sup>1,93,136,137,163-165</sup> Como mencionado anteriormente, a técnica MEV usa raios-X para obter informação dos elementos que compõem a superfície do material. Por outro lado, a técnica DRX usa o sinal de raios-X para identificar as fases dos materiais cristalinos.<sup>136</sup> De modo geral, DRX é uma ferramenta para caracterização de materiais cristalinos, enquanto MEV pode ser usada tanto em microanálise de materiais cristalinos quanto amorfos.

Os materiais cristalinos podem ter um monópico de difração ou mais de um pico de difração, os quais são identificados usando a técnica de DRX.<sup>136</sup> Os picos gerados obedecem a lei de *Bragg* (Eq.4). DRX tem sido usado para identificação de fases de materiais utilizados na construção de CSSC.<sup>12-14</sup> Também, a partir da técnica pode ser estimado o tamanho de cristalitos usando a equação de *Scherrer* (Eq. 30).<sup>6</sup> De tal forma que, as técnicas MEV e DRX foram adotadas neste trabalho como uma das ferramentas de caracterização dos materiais produzidos via técnica *spray pyrolysis*.

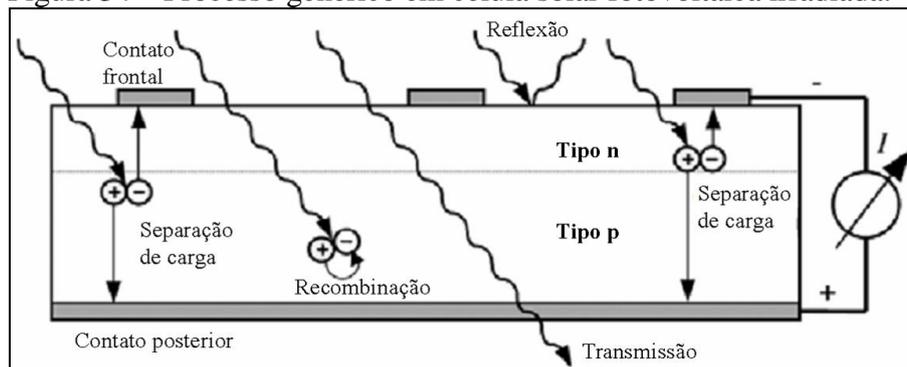
$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (30)$$

em que,  $D_c$ : tamanho do cristalito,  $\theta$ : ângulo de *Bragg*,  $\lambda$ : comprimento de onda incidente,  $k$ : constante de *Scherrer* e  $\beta$ : largura do pico de difração a meia altura.

### 3.8.2 Caracterização de célula solar fotovoltaica

O estudo sobre o desempenho das células fotovoltaicas na conversão da energia luminosa (fótons) em eletricidade pode ser realizado com base em modelos. Dentre os modelos, o alinhamento de bandas de energia dos materiais que compõem as células,<sup>2,3,6,17,18,38,119</sup> princípios termodinâmicos aplicados a conversão de energia luminosa<sup>2,157</sup> e circuitos elétricos equivalentes<sup>4,16,66,100,101,128,129,131,155</sup> podem ser citados. Independente do modelo adotado, eles objetivam tentar prever ou avaliar os efeitos da reflexão, recombinação de carga e perdas por transmissão na célula (Figura 34).

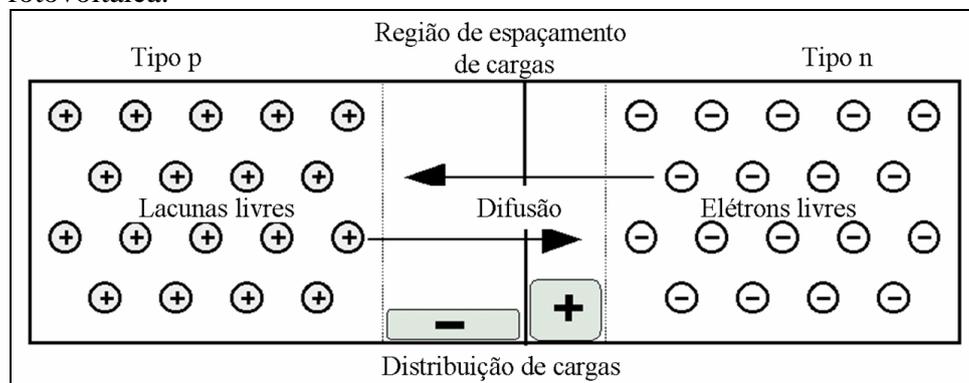
Figura 34 – Processo genérico em célula solar fotovoltaica irradiada.



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

Células fotovoltaicas podem ser composta por junção p-n de semicondutores sólida, líquida, materiais rígidos ou flexíveis, materiais inorgânicos ou orgânicos ou mistura de ambos.<sup>1-4,6-78</sup> Na célula, a região na interface da junção p-n é denominada de espaçamento de cargas (Figura 35).<sup>100,101</sup> A região de espaçamento emerge devido a difusão de elétrons na superfície do semiconductor tipo p e de lacunas na superfície de tipo n, cujo efeito colateral é o surgimento de um campo elétrico.<sup>100,119</sup>

Figura 35 – Esquema genérico de difusão de elétrons e lacunas em célula fotovoltaica.



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

A Figura 35 ilustra a região de espaçamento de carga numa junção p-n sólida. No equilíbrio, a voltagem gerada na junção p-n pode ser estimada pela Equação 31.<sup>100</sup> O campo gerado acelera ambos os excessos de elétrons e lacunas da junção.<sup>119</sup> Para manter a neutralidade, a Equação 32 dever ser obedecida e a largura total da região de espaçamento na junção p-n sólida é dada pela Equação 33.<sup>100</sup> Também, para uma junção semiconductor/líquido a largura é dada pela Equação 34.<sup>119</sup>

$$V_d = \frac{k_b T}{q} \ln \left[ \frac{n_A n_D}{(n_i)^2} \right] \quad (31)$$

$$n_D d_n = n_A d_p \quad (32)$$

$$d_t = d_n + d_p = \sqrt{\left( \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 V_d}{q} \right) \left( \frac{n_A + n_D}{n_A n_D} \right)} \quad (33)$$

em que,  $k_b$ : constante de Boltzman,  $T$ : temperatura absoluta,  $q$ : carga do elétron,  $n_A$ : concentração de dopante doador de elétrons,  $n_D$ : concentração de dopante aceitador de elétrons,  $n_i$ : produto da concentração de elétrons e lacunas do semiconductor sem dopante,  $d_n$ : largura do espaçamento de carga no lado do semiconductor tipo n e  $d_p$ : largura do espaçamento de carga no lado do semiconductor tipo p. No entanto, o espaçamento total ( $d_t$ ) pode ser dado por:

$$d_t = \sqrt{\left( \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{q N} \right) \left( V_{bi} - V - \frac{k T}{q} \right)} \quad (34)$$

sendo que,  $\varepsilon$ : constante dielétrica do material,  $\varepsilon_0$ : permissividade do *vacuum*,  $N$ :  $n_A$  ou  $n_D$ ,  $V_{bi}$ : potencial resultante interfacial e  $V$ : voltagem aplicada.

A irradiância absorvida em um semiconductor ( $E_A$ ) a partir de uma irradiância incidente ( $E_o$ ) é dependente da espessura ( $t$ ) e do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) do semiconductor (Equação 35).<sup>100</sup> Por outro lado, a junção p-n de semicondutores em uma célula fotovoltaica é a responsável pela absorção dos fótons, mas devido a célula absorver somente energia de fótons igual ou maior que a banda proibida ( $E_g$ ) apenas parte da energia incidente é convertida em eletricidade.<sup>100,101</sup>

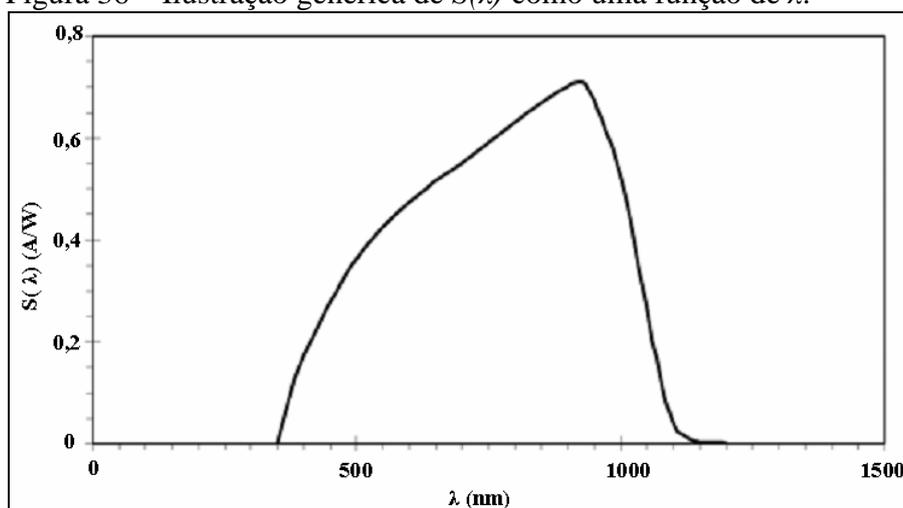
$$E_A = E_o [1 - \exp(-\alpha t)] \quad (35)$$

Em células fotovoltaicas, a eficiência quântica externa ( $\eta_{ext}$ ) é definida como a eficiência de conversão de um fóton a um par elétron-lacuna.<sup>2,100</sup> A seletividade espectral da célula é uma grandeza que está relacionada ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) e  $\eta_{ext}$  (Equação 36).<sup>100</sup> A Figura 36 ilustra  $S$  em função de  $\lambda$ . Por outro lado, a capacitância e a impedância da célula estão associadas à variação de potencial e frequência aplicados na junção p-n.<sup>2,16,43,59-61,74,189</sup>

$$S(\lambda) = \left( \frac{q \lambda}{h c} \right) \eta_{ext}(\lambda) \quad (36)$$

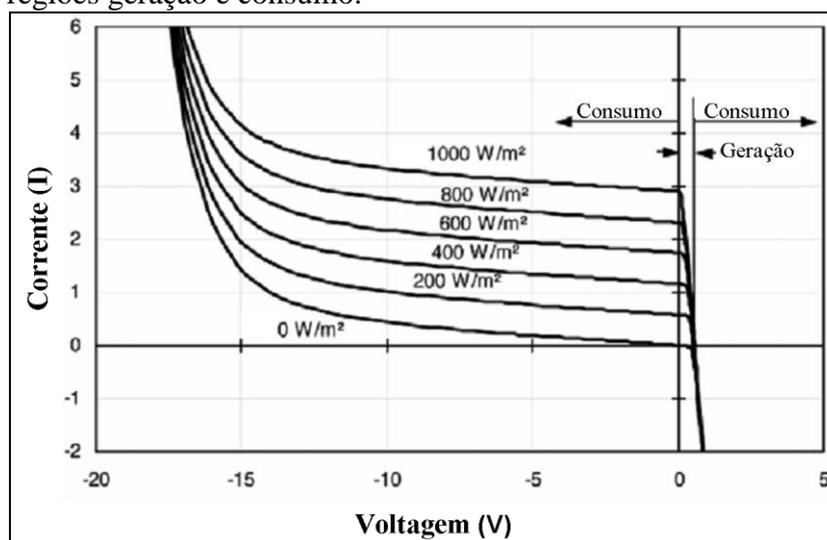
As regiões de consumo e geração em uma célula fotovoltaica estão ilustradas na Figura 37.<sup>100</sup> Sob as condições experimentais tais como energia luminosa incidente, aplicação de potencial e frequência, a célula fotovoltaica pode apresentar ambas as funções de geração e consumo de eletricidade. Essas condições têm sido adotadas na análise eletroquímica da célula usando a técnica *Mott-Schotky*.<sup>59-61,189</sup> Contudo, na célula a região mais importante é a de geração. Na região de geração, a corrente ( $I$ ) e voltagem ( $V$ ) surgem induzidas pela energia luminosa incidente na célula.

Figura 36 – Ilustração genérica de  $S(\lambda)$  como uma função de  $\lambda$ .



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

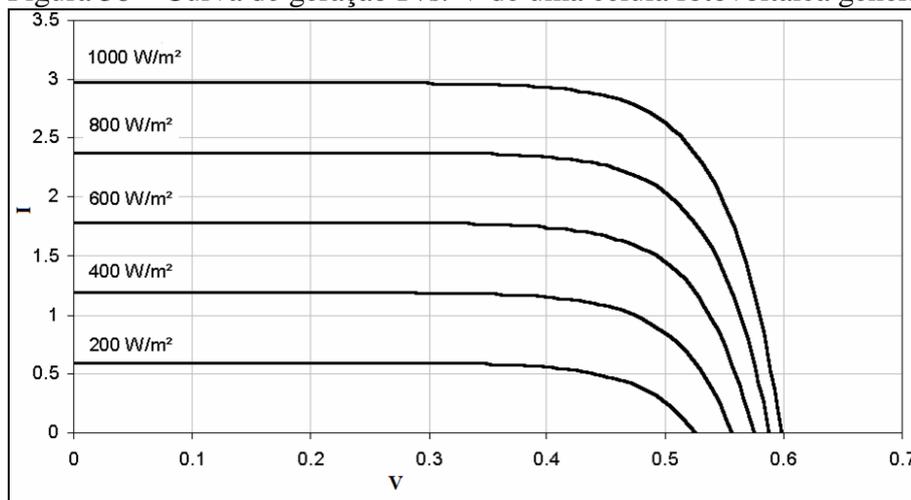
Figura 37 – Perfis da curva  $I$  vs.  $V$  de uma célula fotovoltaica nas regiões geração e consumo.



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

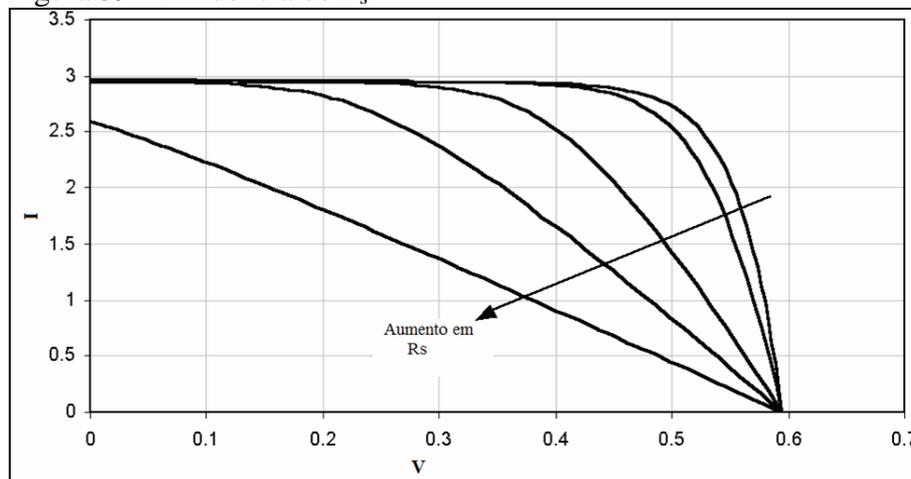
Na Figura 38 está ilustrado o perfil ideal de uma curva I vs. V de uma célula fotovoltaica na região de geração.<sup>100</sup> No entanto, sob condições reais pode haver desvio da idealidade que resulta em baixo desempenho da célula. Os possíveis desvios estão ilustrados nas Figuras 39 e 40. Os parâmetros resistências em série ( $R_s$ ) e paralelo ( $R_p$ ) estão relacionados à resistência elétrica da célula e as correntes de fuga devido à recombinação de carga, respectivamente.<sup>4,66,100,129,131,155</sup>

Figura 38 – Curva de geração I vs. V de uma célula fotovoltaica genérica.

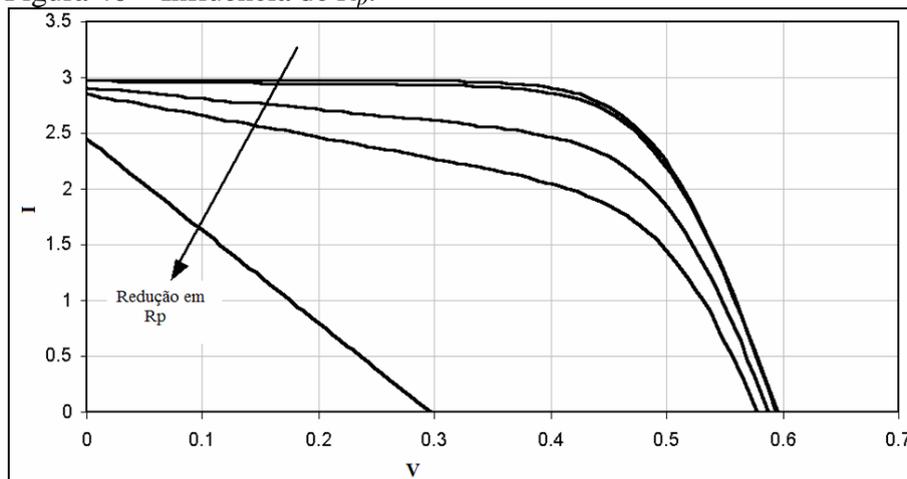


Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

Figura 39 – Influência de  $R_s$ .



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

Figura 40 – Influência de  $R_p$ .

Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

A relação entre a energia luminosa,  $I$ ,  $V$ ,  $R_s$  e  $R_p$  em uma célula fotovoltaica tem sido feito usando equações matemáticas.<sup>4,100,129,131</sup> Além dos parâmetros citados anteriormente, também necessitam ser conhecidos para determinar a eficiência de conversão da energia luminosa em eletricidade outros parâmetros. Tais parâmetros são corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ), voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), potência elétrica máxima ( $P_{máx}$ ), fator de forma ( $FF$ ), área ( $A$ ) e eficiência ( $\eta$ ).<sup>4,100</sup> Esses parâmetros são independentes do tipo de célula fotovoltaica analisada.

Os valores de  $I_{cc}$  e  $V_{ca}$  são os valores máximos de corrente e voltagem, respectivamente, que a célula pode gerar quando não está conectada a nenhuma carga. Para qualquer célula fotovoltaica funcionando corretamente na região de geração, à medida que a irradiância incrementa, os valores de corrente e voltagem tendem a aumentar.<sup>4,100</sup> Na Figura 38 foi ilustrado como o aumento da irradiância ( $200 \text{ W/m}^2$ ,  $400 \text{ W/m}^2$ , ...) pode influenciar a célula.

Os valores  $R_s$  e  $R_p$  podem ser estimados pelas inclinações de retas nas regiões de voltagem de circuito aberto e corrente de curto circuito, respectivamente.<sup>100</sup> Em termos de equações matemáticas,  $R_s$  e  $R_p$  podem ser descritas em forma de derivadas parciais.<sup>16,100,129,131</sup> Assim, um aspecto importante em relação a  $R_s$  e  $R_p$  é que ambos podem ser determinados a partir das Equações 37 e 38 ou determinadas pelas inclinações das retas nos pontos  $V=V_{ca}$  e  $I=I_{cc}$ .

$$R_s = \left( \frac{\partial V}{\partial I} \right)_{V=V_{ca}} \quad (37)$$

$$R_p = \left( \frac{\partial V}{\partial I} \right)_{I=I_{cc}} \quad (38)$$

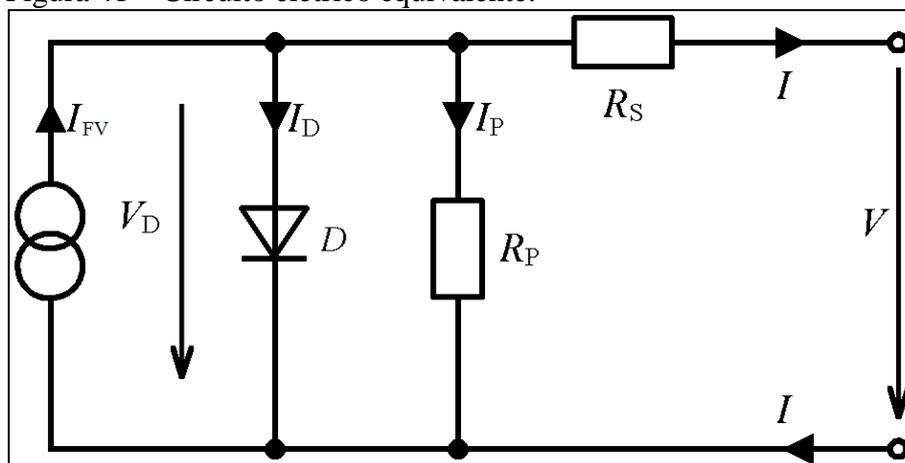
Como mencionado anteriormente, a partir dos dados de corrente, voltagem e irradiância ( $E_o$ ), a curva  $I$  versus  $V$  na região de geração tem sido obtida.<sup>9-78</sup> A partir do perfil, ou seja, com os dados obtidos, então é possível estimar a eficiência ( $\eta$ ) da célula a partir da Equação 39. Comumente a razão  $I_{cc}/A$  é denominada densidade de corrente de curto-circuito ( $J$ ), o produto de  $FF$ ,  $I_{cc}$  e  $V_{ca}$  é a potência máxima que a célula pode atingir sob determinada irradiância ( $E_o$ ).

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{ca}}{E_o \cdot A} \quad (39)$$

Adicionalmente, os  $I$  e  $V$  de uma célula podem ser obtidos através de dados experimentais ou por com o auxílio de um modelo matemático baseado em circuito elétrico equivalente. A Figura 41 ilustra um modelo de circuito elétrico que pode ser usado para estudar o comportamento elétrico de uma célula fotovoltaica.<sup>100</sup> Neste modelo, a célula é modelada como uma fonte de corrente gerando uma corrente  $I_{FV}$ , conectada a um diodo ( $D$ ) e a dois resistores ( $R_p$  e  $R_s$ ). No circuito, os valores de corrente e voltagem úteis da célula são representados por  $I$  e  $V$ .

As resistências em série ( $R_s$ ) e em paralelo ( $R_p$ ) servem para modelar as perdas de voltagem e de corrente, respectivamente. A resistência  $R_s$  é própria da célula reunindo as resistências elétricas do material e dos contatos metálicos, denominados de perdas por efeito Joule, enquanto que  $R_p$  modela o processo de fabricação da célula e caracteriza as correntes parasitas na célula.<sup>4</sup> As correntes parasitas são principalmente devido a pequenas imperfeições na estrutura dos materiais.

Figura 41 – Circuito elétrico equivalente.



Fonte: (adaptado) *Understanding Renewable Energy Systems* (2005).<sup>100</sup>

A Equação 40, resultante da primeira lei de *Kirchhoff*, representa o circuito mostrado na Figura 41 e as Figuras 39 e 40 ilustram a influência de  $R_s$  e  $R_p$  em uma célula solar fotovoltaica.<sup>4,105</sup> Um aumento em  $R_s$  (Figura 39) ou diminuição em  $R_p$  (Figura 40) tem como efeito a alteração do perfil ideal da célula (Figura 38) para um perfil linear.

$$I = I_{FV} - I_S \left[ \exp\left(\frac{V + IR_s}{mV_T}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V + IR_s}{R_p}\right) \quad (40)$$

em que,  $I_S$  é a corrente de saturação do diodo,  $m$  é o fator do diodo e  $V_T$  é a voltagem térmica. Além disso, com o auxílio da constante de Boltzmann ( $k_b$ ) e da carga elétrica ( $q$ ), a voltagem térmica em função da temperatura absoluta [ $T(K)$ ] pode ser obtida pela Equação 41. A voltagem térmica ( $V_T$ ) induz a perda de energia na célula devido à temperatura na junção.

$$V_T = \frac{k_b T}{q} \quad (41)$$

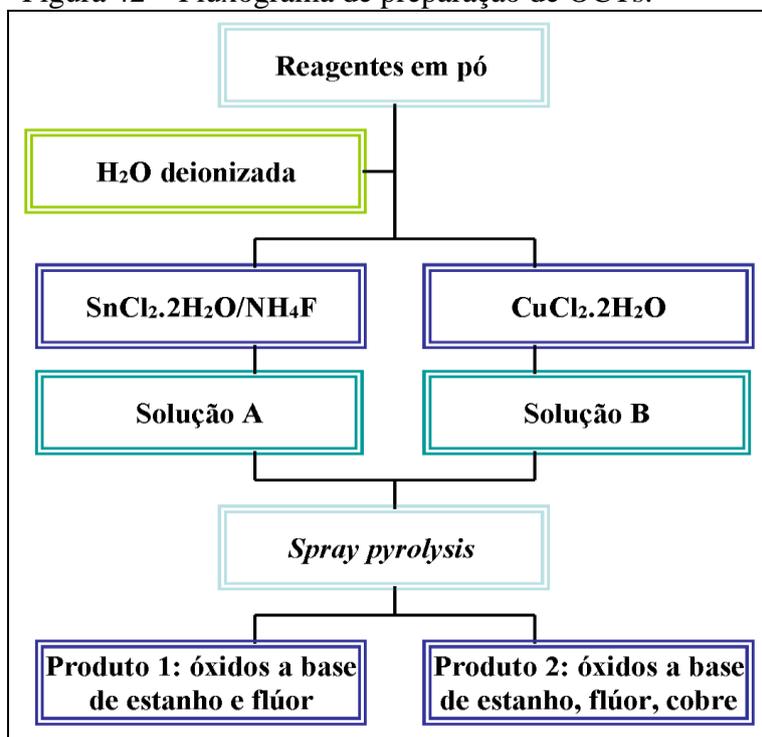
## 4 EXPERIMENTAL

Os fluxogramas e tabelas ilustradas nos itens “4.1” e “4.2” têm como objetivo servir de ferramenta para auxiliar em um bom entendimento das metodologias adotadas na produção dos materiais e também das caracterizações adotadas nesta pesquisa. Nas figuras e tabelas está uma descrição resumida dos materiais usados (Figura 42, Tabelas 5,6 e 7) e caracterizações realizadas (Figuras 43 e 44). Os procedimentos descritos na parte experimental englobam:

- Obtenção de produto na forma de OCT via técnica *spray pyrolysis* a partir do cloreto de estanho dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), cloreto de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) deionizada e substrato de vidro (Figura 42);
- Caracterização elétrica, óptica e estrutural do produto (Figura 43);
- Aplicação do produto na montagem de célula solar sensibilizada por corante (CSSC), seguida por caracterização fotovoltaica (Figura 44).

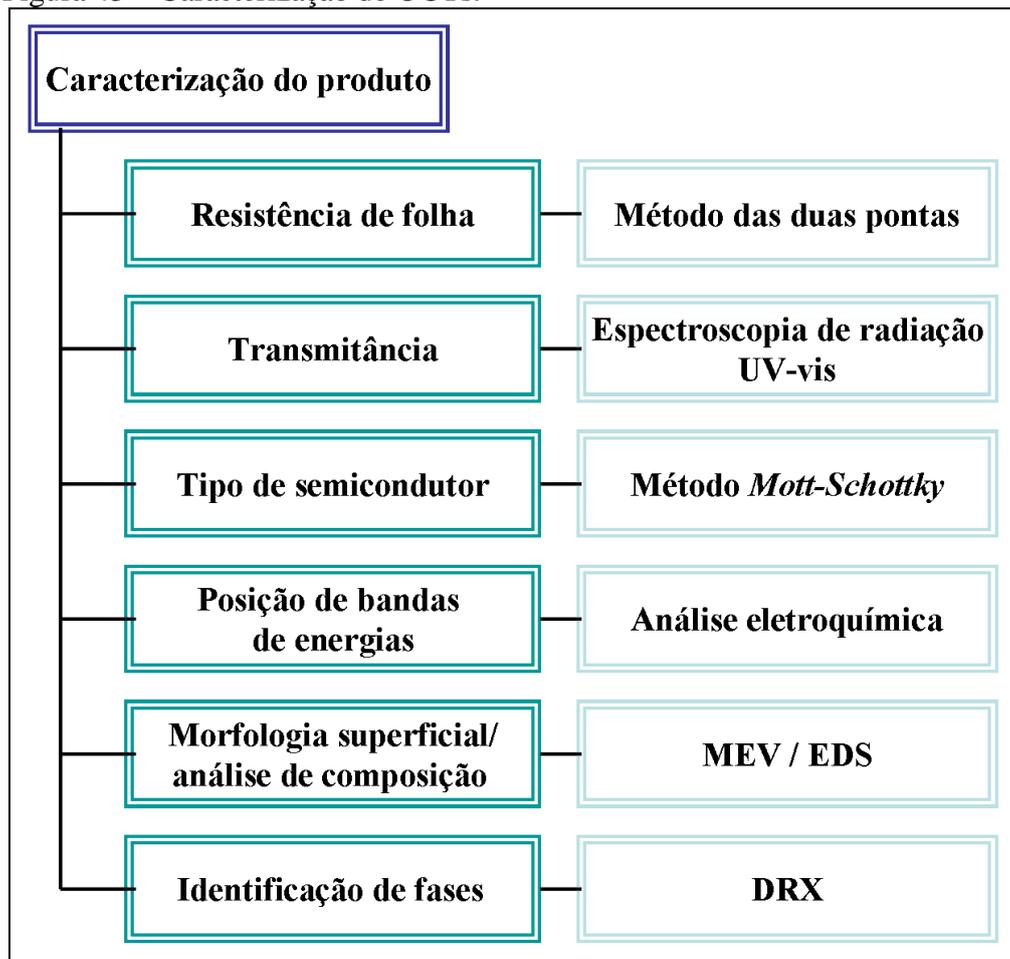
### 4.1 Fluxogramas das metodologias para fabricação e caracterização

Figura 42 – Fluxograma de preparação de OCTs.



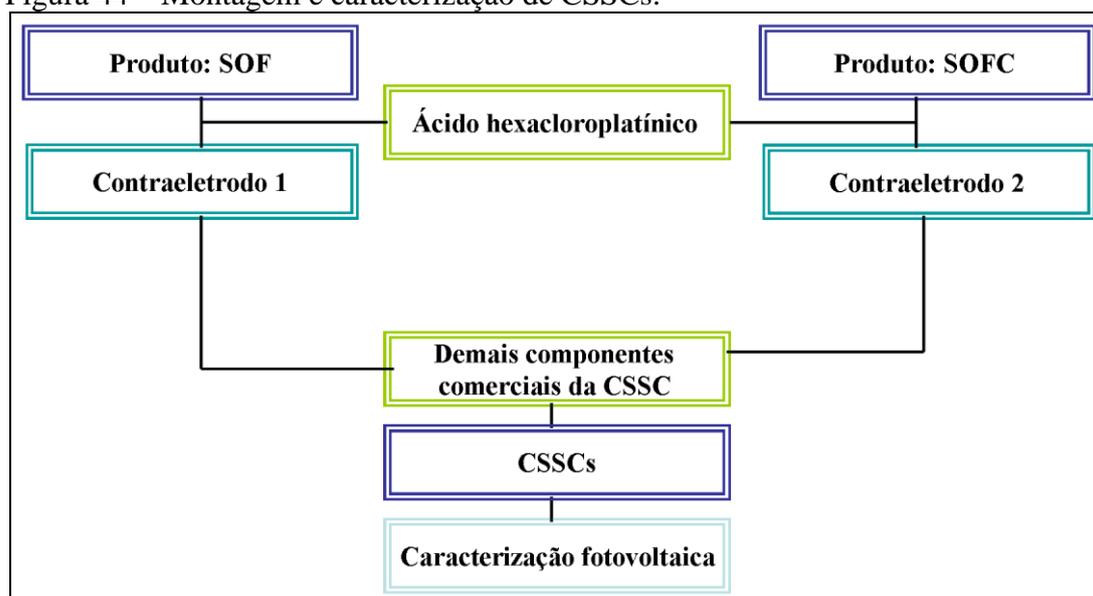
Fonte: próprio autor.

Figura 43 – Caracterização de OCTs.



Fonte: próprio autor.

Figura 44 – Montagem e caracterização de CSSCs.



Fonte: próprio autor.

## 4.2 Reagentes, equipamentos e auxiliares

Tabela 5 – Equipamentos necessários para a realização do trabalho.

<b>Equipamentos</b>	<b>Origem</b>
Forno mufla (EDG F-1800) adaptado com resistência cerâmica de infravermelho (220V/500W - <i>Higher</i> )	Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis (LAFFER)
Aerógrafo de mistura interna (Alfa 4-ARPREX) com recipiente para líquido	LAFFER
Compressor ( <i>Twister-SHULZ</i> )	LAFFER
Potenciostato/Galvanostato (PGSTAT302N - <i>Metrohm</i> )	LAFFER
Multímetro digital ( <i>Fluke</i> )	LAFFER
Balança analítica (AY220- <i>Shimadzu</i> )	LAFFER
Destilador e deionizador ( <i>Quimis</i> )	LAFFER
Espectrofotômetro UV-vis ( <i>Cary 100 - Agilent</i> )	LAFFER
Minifuradeira ( <i>Dremel</i> )	LAFFER
FotoKit com conjunto de LEDs ( <i>Metrohm</i> )	LAFFER
Microscópio Eletrônico de Varredura (Quanta FEG - FEI)	Central Analítica-Universidade Federal do Ceará (UFC)
Difratômetro ( <i>D8 Avanced - Buker</i> )	NanoBioSimes(UFC)

Fonte: próprio autor.

Tabela 6 – Reagentes necessários para a realização do trabalho.

<b>Reagentes</b>	<b>Marca</b>
Cloreto de estanho II dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Vetec
Fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	Vetec
Cloreto de cobre II dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Vetec
Ácido hexacloroplatínico	Sigma
Água deionizada	LAFFER
Eletrodo $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2$ comercial	Solaronix
Corante N719	Solaronix
Eletrólito AN-50	Solaronix
Contraeletrodo $\text{SnO}_x\text{:F/platina}$ comercial	Solaronix

Fonte: próprio autor.

Tabela 7 – Materiais auxiliares.

<b>Materiais Auxiliares</b>	<b>Origem</b>
Acetona 99,5%	LAFFER
Álcool etílico 99,8%	LAFFER
Ácido clorídrico 37%	LAFFER
Béqueres e Provetas	LAFFER
Espátulas	LAFFER
Capela com exaustor	LAFFER
Sala com exaustão	LAFFER
Equipamentos de proteção individual (EPIs)	LAFFER
Selante	LAFFER
Pinça	LAFFER
Porta substrato de lajota cerâmica	LAFFER
Célula eletroquímica	LAFFER
Placa de platina	LAFFER
Eletrodo de referência Ag/AgCl	LAFFER
Contatos elétricos	LAFFER
H <sub>2</sub> O (deionizada e não deionizada)	LAFFER
Chapa de aquecimento	LAFFER

Fonte: próprio autor.

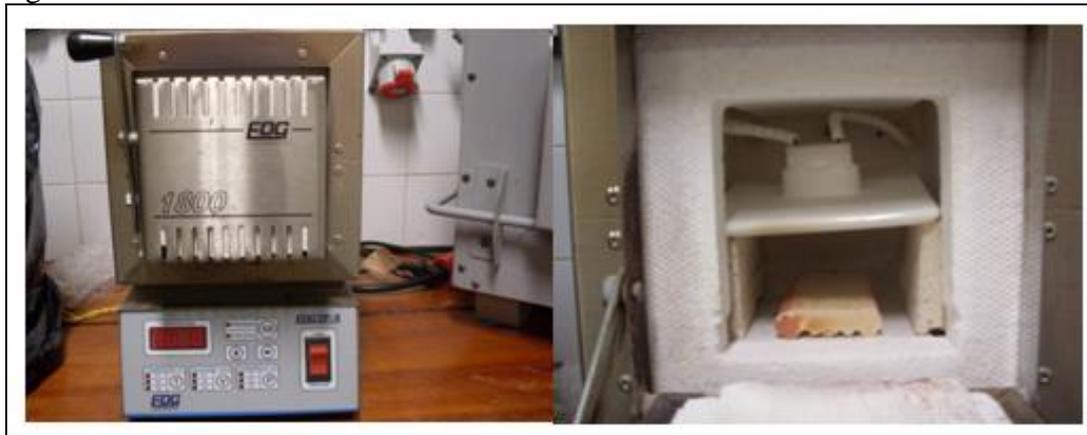
### 4.3 Metodologia

#### 4.3.1 Fabricação via técnica *spray pyrolysis*

O forno usado foi do tipo mufla adaptado com resistência cerâmica de infravermelho (Figura 45). A taxa de aquecimento foi 7°C/min. O tempo de permanência: 3 min. (300°C); 90 min. (600°C) e 3 min. (590°C). Os substratos usados foram laminas para microscopia. O gerador de *spray* foi composto por aerógrafo de mistura interna com bico metálico e um compressor. O aerógrafo foi conectado por condutor, composto por mangueira e tubulação metálica, ao compressor.

Na obtenção dos produtos, as soluções **A** e **B** foram aspergidas sobre os substratos transparentes aquecidos (vidros borossilicato), os quais foram retirados do forno e colocados na capela para deposição. Todo o procedimento foi realizado com sistema de exaustão ligado e usando EPIs: jaleco, óculos de proteção, luvas e máscara de proteção contra vapor. A deposição não foi contínua e os substratos eram recolocados e retirados do forno até que toda a solução fosse aspergida sobre os substratos. Isso caracterizou um processo de deposição em batelada.

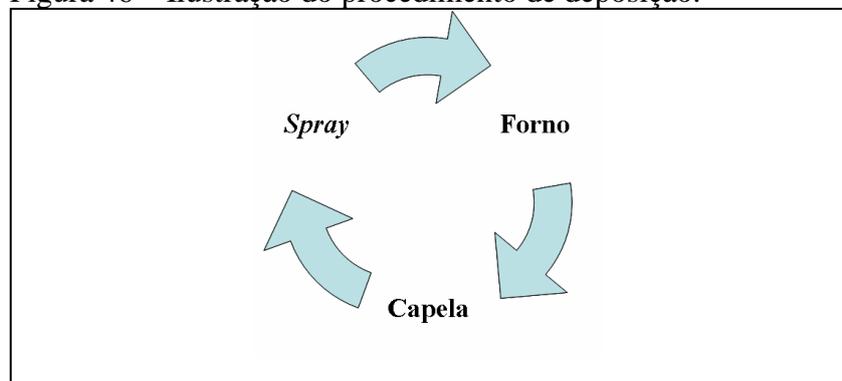
Figura 45 – Forno e resistência.



Fonte: próprio autor.

Em resumo, após o ambiente interno no forno atingir 600°C, o porta substrato com substratos sobre o mesmo foi retirado com auxílio da pinça metálica e colocado na capela. Em seguida, a solução foi aspergida sobre o substrato aquecido em aplicações entre a retirada e recolocação dos substratos no forno, até toda a solução ser usada (Tabela 8). Para recuperar a temperatura do substrato, entre as aplicações o substrato foi recolocado no forno e retirado após o forno ter atingido 600°C. A Figura 46 ilustra o que processo tem comportamento cíclico.

Figura 46 – Ilustração do procedimento de deposição.



Fonte: próprio autor.

O descrito acima foi o procedimento geral para a deposição de soluções precursoras sobre substrato aquecido. Porém, antes da deposição foi necessário produzir as soluções com as características adequadas. Primeiro passo foi eleger os critérios chaves para considerar que a solução era adequada. Segundo passo foram testes variando as quantidades de materiais na solução. Após a construção de cada solução foi feito à deposição em substratos aquecidos conforme descrito anteriormente.

Os critérios chaves adotados nesta pesquisa foram encontrar as menores quantidades de materiais para gerar solução precursora que resultassem em um material condutor elétrico e transparente, simultaneamente. Adicionalmente, não deveria ser formado precipitado na solução durante o processo de deposição. A partir disso, a Tabela 8 ilustra a variação nas quantidades de materiais adotados na construção da solução precursora. Adicionalmente, a denominação solução **A** foi adotada para solução sem presença de cobre e solução **B** para a presença de átomos de cobre.

Tabela 8 – Variação na composição da solução precursora.

Nº	Volume de H <sub>2</sub> O deionizada (mL)	Volume de ácido clorídrico (mL)	Massa de SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	Massa de NH <sub>4</sub> F (g)	Massa de CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)
1	25,00	25,00	10,00	0,00	1,65
2	25,00	25,00	10,00	0,00	3,30
3	25,00	25,00	10,00	0,00	4,95
4	25,00	25,00	10,00	0,00	4,50
5	25,00	25,00	0,00	0,00	4,50
6	25,00	25,00	0,00	1,65	4,50
7	25,00	25,00	10,00	1,65	4,50
8	25,00	25,00	10,00	1,65	4,30
9	25,00	25,00	10,00	1,65	0,00
10	25,00	20,00	10,00	1,65	0,00
11	25,00	15,00	10,00	1,65	0,00
12	25,00	10,00	10,00	1,65	0,00
13	25,00	0,00	10,00	1,65	0,00
14	20,00	0,00	10,00	1,65	0,00
15	15,00	0,00	10,00	1,65	0,00
16	10,00	0,00	10,00	1,65	0,00
17	9,00	0,00	10,00	1,65	0,00
18	8,00	0,00	10,00	1,65	0,00
19	7,00	0,00	10,00	1,65	0,00
20	6,00	0,00	10,00	1,65	0,00
21	5,00	0,00	10,00	1,65	0,00
22	15,00*	0,00	10,00	1,65	2,50
23	15,00*	0,00	10,00	1,65	2,00
24	15,00*	0,00	10,00	1,65	1,50
25	15,00*	0,00	10,00	1,65	1,00
26	15,00*	0,00	10,00	1,65	0,50
27	15,00*	0,00	10,00	1,65	0,40
28	15,00*	0,00	10,00	1,65	0,30
29	15,00*	0,00	10,00	1,65	0,20
30	15,00*	0,00	10,00	1,65	0,10

Fonte: próprio autor.

O símbolo “\*” significa uso de duas soluções separadas: 10,00 mL de H<sub>2</sub>O deionizada com SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>F (solução **A**) e 5,00 mL de H<sub>2</sub>O deionizada com CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (solução **B**). No caso de usar uma única solução precursora foi pesquisado a quantidade de aplicações antes do substrato ser inserido no interior do forno. No caso de duas soluções precursoras, além da quantidade de aplicações também foi pesquisado a ordem das aplicações. Adicionalmente, para complementação foi testado variação na temperatura interna do forno antes dos substratos serem retirados para a deposição.

#### 4.3.2 Caracterização do produto

A caracterização do produto abrange as caracterizações elétrica e eletroquímica, óptica e estrutural. Na caracterização elétrica, o multímetro digital foi o dispositivo usado para determinar a resistência de folha ( $R_f$ ) através do método das duas pontas. Para a caracterização óptica foi usado o espectrofotômetro UV-vis no modo de transmitância entre os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 200 - 800 nm. Para caracterizações elétrica e óptica as dimensões dos materiais foram 2,50 cm x 2,50 cm.

A determinação da espessura ( $t$ ) e banda proibida ( $E_g$ ) foi feita a partir de dados de transmitância. Os valores de  $t$  foram estimados usando a Equação 25, enquanto que os valores de  $E_g$  foram estimados a partir da Equação 21. A partir dos dados das bandas proibidas ópticas foi usada a Equação 29 para estimar o nível de energia das bandas de condução (BC). Neste caso, o nível de energia da banda de valência (BV) foi assumido constante e estimado pelo método gráfico a partir dos dados eletroquímicos descritos na Figura 31.

A caracterização eletroquímica por *Mott-Schottky* (M-S) foi feita usando célula eletroquímica com configuração de três eletrodos. Eletrodo de trabalho: substrato com material depositado, contraeletrodo: placa de platina e eletrodo de referência: prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Dimensões dos materiais 2,50 cm x 1,0 cm, sendo área ativa de 1,0 cm<sup>2</sup>, isto é, a fração do eletrodo de trabalho em contato com 50,00 mL da solução aquosa 1 molar de hidróxido de sódio (1,0 M NaOH).

As condições de análise via técnica M-S foram via variação no potencial entre - 1,00 V até +1,00 V, frequência entre 10 - 100000 HZ, amplitude de sinal de 10 mV, contagem de pontos por década. Os gráficos do recíproco da capacitância *versus* o potencial aplicado ( $1/C^2$  *versus*  $E$ ) foram gerados. A inclinação da reta serviu para classificar o tipo de semiconductor. Pela extrapolação das retas em direção ao eixo da grandeza potencial foram estimados os potenciais de banda plana ( $E_{bp}$ ).

A partir dos dados obtidos por M-S associados aos dados ópticos e elétricos foi, então, proposto possíveis maneiras de aplicar os produtos na montagem de células solares sensibilizadas por corante (CSSCs). Além disso, os produtos foram caracterizadas via imagens de topografia e mapa de composição dos átomos nas superfícies das amostras. Os dados foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e *energy dispersive spectrometry* (EDS).

Para a identificação de fases dos materiais depositados sobre substrato de vidro foi usada a técnica DRX. As condições de análise foram: anodo de cobre (Cu), radiação Cu- $K_{\alpha}$   $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 45 mA, variação de  $2\theta$  entre  $5^{\circ}$  até  $100^{\circ}$ . Dimensões das amostras usadas nas caracterizações de DRX e MEV foram 0,50 cm x 0,50 cm. Adicionalmente, os gráficos que ilustram os dados obtidos via DRX, bem como os dados de transmitância e M-S foram feitos usando a planilha eletrônica. Antecipando, os gráficos da curva de densidade de corrente *versus* voltagem e Francisco *Mott-Schottky* (FM-S) das CSSCs foram gerados de maneira similar ao gráfico de DRX.

#### ***4.3.3 Montagem da célula solar sensibilizada por corante***

Após a caracterização das amostras obtidas a partir dos materiais depositados via técnica *spray pyrolysis* foram montados dois grupos de células cuja diferença estava no contraeletrodo usado. De forma que, os demais componentes eram produtos comerciais. O primeiro grupo tinha como contraeletrodo o material obtido por *spray pyrolysis* usando somente a solução **A**, que foi denominado de grupo SOF. No segundo grupo estavam os materiais obtidos a partir das soluções **A** e **B** (Figura 42), sendo denominado grupo SOFC.

A construção dos contraeletródos usando os materiais dos dois grupos (SOF e SOFC) foi feita por deposição do ácido hexacloplatínico ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) nas faces condutoras das amostras. Solução com 8,4 mg de  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  em 1,00 mL de álcool etílico foi dividida em dois volumes iguais usando pipeta de plástico. As soluções foram

depositadas sobre duas amostras representativas com dimensão 2,50 cm x 7,50 cm. Cada amostra usada era representativa do seu respectivo grupo. Após adicionar as soluções, o espalhamento foi feito usando bastão de vidro.

As amostras foram deixadas dentro do forno por um período de 20 minutos a 400°C. Após aquecimento, as amostras foram deixadas dentro do forno até atingir a temperatura ambiente. No dia seguinte, as amostras foram retiradas e foi adicionado pequeno volume (0,5 mL) de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para identificar a evolução de gás oxigênio oriundo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é o indicativo da presença da platina (Pt). Após a limpeza dos materiais com detergente e água, em seguida, os materiais foram cortados nas dimensões 2,50 cm x 2,50 cm.

Após o corte, nas amostras foram feitos orifícios usando minibroca com diâmetro com dimensão para deixar uma agulha de injeção passar. Após a preparação das amostras, a limpeza dos materiais foi feita usando água da torneira, detergente comercial, água deionizada e acetona. Todos os materiais foram guardados em recipiente fechados após a limpeza. Também, os materiais comerciais foram mantidos em recipientes fechados até o momento do uso.

Os eletrodos comerciais vidro/SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub> foram imersos em volumes aproximadamente iguais de soluções com etanol, corante N719 e ácido chenodeoxicólico em recipientes fechados por 24 horas. A camada de TiO<sub>2</sub> tinha área de 0,25 cm<sup>2</sup>. Soluções foram obtidas a partir de 7,50 mL de etanol contendo 3,00 mg de N719 e 12,00 mg de ácido chenodeoxicólico. A união entre os eletrodos e os contraeletrodos foi feita com selante térmico comercial e chapa de aquecimento.

As células foram aquecidas a 100 °C sob pequena pressão manual usando uma espátula metálica e uma luva de proteção térmica. Após aproximadamente 60 segundos de aquecimento, o selante térmico uniu as duas partes da célula. Para tornar as células operacionais, após resfriamento; 0,1 mL do eletrólito AN-50 (50 mM) foram adicionados nas células via orifícios que estavam nos contraeletrodos. O processo de injetar o eletrólito nas células foi feito utilizando agulha e seringa. A seringa tinha volume máximo de 1,00 mL.

Após remover o excesso de eletrólito, a faces das células com camadas de TiO<sub>2</sub> contendo o corante N719 imobilizado foram colocadas sobre a chapa de aquecimento. Filmes selantes comerciais foram colocados sobre os orifícios e, em seguida foi colocado sobre os selantes pedaços de vidro de forma a cobrir toda a área dos filmes. Com os sistemas prontos foi acionada a chapa de aquecimento para

temperatura de 100 °C e procedimento similar ao descrito anteriormente foi feito para completar a vedação da célula. Após a vedação das células, elas foram caracterizadas.

#### **4.3.4 Caracterização da célula solar sensibilizada por corante**

As células montadas foram submetidas a duas técnicas de caracterização fotovoltaica. Na primeira, a caracterização tradicional por curva densidade de corrente *versus* voltagem. A segunda foi feita pela técnica Francisco *Mott-Schottky* (FM-S) que foi desenvolvida durante a execução desta pesquisa (patente nº BR1020160302617). Ambas as caracterizações foram feitas usando potenciostato/galvanostato e fonte artificial de radiação visível, isto é, *fotokit* com LED gerando energia luminosa branca. Todo o sistema foi controlado por computador via programa NOVA®.

Para verificar o comportamento das células na região de geração foi feita uma variação de irradiância da energia luminosa. Os valores de irradiância foram 20 mW/cm<sup>2</sup>, 40 mW/cm<sup>2</sup>, 60 mW/cm<sup>2</sup>, 80 mW/cm<sup>2</sup> e 100 mW/cm<sup>2</sup>. Para estimar os parâmetros fotovoltaicos das células ( $R_s$ ,  $R_p$ , voltagem de circuito aberto, corrente de curto circuito, fator de preenchimento e eficiência) foi adotada como referência a irradiância com valor de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

Em relação à caracterização via FM-S, os valores de irradiância foram os mesmos descritos anteriormente e também a condição de 0,00 mW/cm<sup>2</sup> foi usada. A faixa de frequência adotada foi 10,00 Hz até 100.000,00 Hz com onze pontos por década e amplitude de sinal de 10,00 mV. As caracterizações FM-S e curva de densidade de corrente *versus* voltagem foram feitas dentro de uma caixa fechada. Os gráficos ilustrando os dados experimentais, como mencionado anteriormente, foram gerados usando uma planilha eletrônica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Materiais dos grupos SOF e SOFC: solução precursora, processo de deposição e produto

Os experimentos e caracterizações que ajudam a construir o conhecimento a respeito de determinado material e suas transformações e aplicações são normalmente realizados em laboratório. Para a execução da pesquisa é necessário o uso de equipamentos e materiais adequados. Muitas vezes o acesso aos equipamentos pertencentes a outros laboratórios é dificultoso tanto para a utilização quanto para ter os dados medidos, quando se consegue usar o equipamento. O ideal é que os equipamentos e materiais estejam disponíveis no laboratório onde a pesquisa está sendo realizada.

Os equipamentos utilizados nas pesquisas podem ser oriundos da aquisição comercial ou por fabricação dos mesmos no ambiente onde a pesquisa é realizada. Diante disso, dependendo do tipo de equipamento, geralmente como alternativa uma versão de laboratório do equipamento comercial é criada. Por exemplo, a produção de filmes condutores elétricos utilizando sistema construído em laboratório<sup>81,105-109,168,172</sup> e medição da resistência de folha ( $R_f$ ) com uso de analisador feito em laboratório.<sup>168</sup>

Em relação à caracterização de materiais, a caracterização óptica pode ser feita usando um equipamento comercial para espectroscopia de radiação ultravioleta-visível (UV-vis). Também, a morfologia superficial e análise de composição, bem como a identificação de fases dos materiais são obtidas através de MEV, EDS e DRX, respectivamente. A caracterização eletroquímica dos materiais pode ser obtida por técnicas tais como voltametria cíclica, impedância e M-S. Uma abordagem mais detalhadas sobre as técnicas pode ser encontrada na literatura.<sup>1,2,113,118,119,136,137,163-165,188</sup>

Diversos equipamentos que permitem a produção de materiais e as caracterizações elétrica, óptica e estrutural de materiais tem sido usados. Diante deste contexto, este trabalho de doutorado foi realizado de forma a maximizar o uso dos equipamentos e materiais disponíveis no laboratório onde a pesquisa foi realizada. Além disso, na ausência dos materiais e/ou equipamentos, a alternativa foi buscar ajuda em outros laboratórios.

O fato de todos os reagentes e o sistema que permite a produção de materiais condutores transparentes estarem disponíveis no laboratório permitiu realização de diversos testes. Variações na temperatura de deposição, quantidade de

reagentes usados nas soluções precursoras, volume e tipo de solvente foram alguns dos testes realizados. Como resultado, a partir do conhecimento obtido foi depositado a patente de processo nº BR1020160302633 no INPI. Na patente foi relatado o processo de fabricação de condutores transparente a partir de sais de estanho, flúor, cobre e água.

Na obtenção de materiais condutores transparentes feitos pela técnica *spray pyrolysis* tem sido utilizado ácido na preparação da solução precursora.<sup>77,103-109</sup> O processo descrito na patente nº BR1020160302633 foi inovador pelo fato de ter sido conseguido eliminar a adição de ácido na fabricação da solução precursora. Esse processo foi adotado na produção dos condutores transparentes descritos posteriormente nesta pesquisa. O sistema de fabricação de condutores transparentes foi feito usando uma versão de laboratório do equipamento comercial de *spray pyrolysis*.

Uma vez que os condutores transparentes foram feitos pela técnica *spray pyrolysis* através de um equipamento versão laboratório dificuldades e limitações surgiram. Contudo, as dificuldades e limitações resultaram em um maior conhecimento de quais melhorias deveriam ser feitas no sistema de deposição. A partir do conhecimento adquirido foi elaborado o projeto para construção de equipamento automatizado para deposição por *spray pyrolysis*. O projeto ao ser submetido à Fundação Cearense de Amparo a Pesquisa (FUNCAP) foi aprovado (processo nº PNE-0112-000180100/16, edital PRONEM 01/2016).

Os parâmetros chaves para um material ser classificado como condutor transparente são baixa resistência elétrica e baixa absorção no espectro de radiação visível.<sup>1</sup> Os dois parâmetros citados podem mensurados através da resistência de folha ( $R_f$ ) e transmitância via espectroscopia UV-vis, respectivamente. Elas são uma das técnicas que permitem a caracterização óptica e elétrica dos materiais. Por outro, lado à medição da resistência elétrica ( $R$ ) via multímetro também é uma ferramenta útil para a caracterização elétrica dos materiais.

Na Tabela 9 estão listados os materiais oriundos da Tabela 8, citada na parte experimental. Todos os materiais descritos na Tabela 9 têm  $R$  menor que  $50,00 \Omega$ . Os demais produtos (Tabela 9) não foram usados devido ao fato de terem resistência elevada maior que  $50,00 \Omega$  ou uso de ácido na preparação da solução precursora. Produtos que foram obtidos variando a quantidade de ácido entre  $25,00 \text{ mL}$  até  $10,00 \text{ mL}$  e sem adição de sais de cobre tiveram  $R < 50,00 \Omega$ . No entanto, devido à presença de ácido tais produtos não incluídos na Tabela 9.

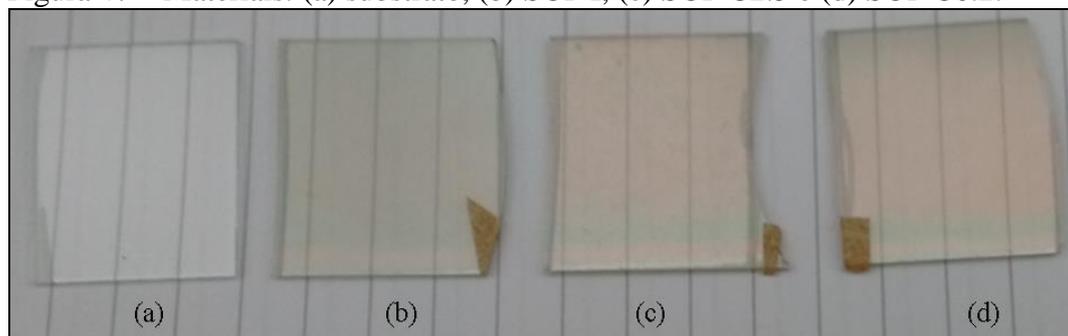
Tabela 9 – Materiais selecionados.

Nº	Volume total de água deionizada (mL)	Massa de SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	Massa de NH <sub>4</sub> F (g)	Massa de CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	Nomenclatura
1	10,00	10,00	1,65	0,00	SOF I
2	9,00	10,00	1,65	0,00	SOF II
3	8,00	10,00	1,65	0,00	SOF III
4	7,00	10,00	1,65	0,00	SOF IV
5	15,00*	10,00	1,65	2,50	SOF C2.5
6	15,00*	10,00	1,65	2,00	SOF C2.0
7	15,00*	10,00	1,65	1,50	SOF C1.5
8	15,00*	10,00	1,65	1,00	SOF C1.0
9	15,00*	10,00	1,65	0,50	SOF C0.5
10	15,00*	10,00	1,65	0,40	SOF C0.4
11	15,00*	10,00	1,65	0,30	SOF C0.3
12	15,00*	10,00	1,65	0,20	SOF C0.2
13	15,00*	10,00	1,65	0,10	SOF C0.1

Fonte: próprio autor.

O símbolo “\*” indica uma soma de dois volumes. Um volume no qual foi dissolvidos somente sais de estanho e flúor e outro volume no qual somente foi dissolvido sais de cobre. Na Tabela 9 consta às quantidades de reagentes que foram usados e a nomenclatura adotada neste trabalho para cada produto obtido. A Figura 47 ilustra o substrato e alguns materiais com resistência menor que 50Ω. Na Tabela 9 não foram incluídos materiais obtidos usando quantidade de sal de cobre acima de 2,50 g, pois na presença de sal de flúor gerou  $R > 50\Omega$  e na ausência gerou isolante elétrico.

Figura 47 – Materiais: (a) substrato, (b) SOF I, (c) SOF C2.5 e (d) SOF C0.2.



Fonte: próprio autor.

Em relação aos outros materiais obtidos usando as composições descritas na Tabela 8, a não utilização deles como mencionados antes foi por apresentarem alta resistência elétrica ou formarem isolante elétrico. Por exemplo; solução aquosa ácida com 10,00 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 1,65 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tabela 8) gerou uma solução incolor e o filme depositado foi transparente e isolante elétrico. Por outro lado, ao usar 3,30 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi formado um material isolante elétrico preto, enquanto que para 4,95 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi gerado material isolante branco.

A resistência e transparência foram influenciadas pela forma de aplicação da solução precursora e quantidade de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Para soluções aquosas ácidas ao se variar somente a quantidade de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , materiais com as características descritas anteriormente podem ser obtidos se a deposição for feita de acordo com o descrito na Tabela 10. Se a deposição for feita de acordo com o descrito na Tabela 11 podem ser obtidos materiais transparentes (Figura 47). A resistência pode variar de  $50 \Omega$  até se tornar isolante elétrico com incremento da quantidade de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nas Tabelas 10 e 11, a primeira linha indica a quantidade de vezes que a solução foi aspergida sobre o substrato aquecido antes do substrato ser inserido no forno. A segunda linha indica quantas vezes o procedimento descrito na primeira linha era repetido até toda solução ser usada. A deposição foi manual usando um bico de *spray* e ar comprimido usado como gás de arrasto para converter a solução em *spray*. Houve a necessidade de retirar o substrato do forno e fazer a deposição com o substrato dentro da capela. Após cada deposição foi necessário recolocar os substratos no forno.

Tabela 10 – Procedimento I para aspergir solução.

<b>Aplicações por retirada do forno</b>	1	3	6	3	2	1
<b>Repetição</b>	0	2	2	6	4	0

Fonte: próprio autor.

Tabela 11 – Procedimento II para aspergir solução.

<b>Aplicações por retirada do forno</b>	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
<b>Solução</b>	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A

Fonte: próprio autor.

De forma geral, o processo de deposição comportou-se com um processo cíclico e repetitivo. Como o forno não tinha sido construído para que fosse possível aspergir a solução diretamente sobre os substratos dentro do forno a 600°C, a maneira escolhida foi retirar do forno o porta substrato com os substratos aquecidos usando espátula e pinça. Após aspergir a solução como ilustrado nas Tabelas 10 e 11 era necessário recolocar os substratos no forno e quando a temperatura chegasse a 600°C repetir o processo de deposição até toda a solução ser usada. Além do risco de fratura térmica nos substratos, o deslocamento também aumentava a probabilidade de contaminação do material pelas impurezas presentes no ambiente.

Os termos “**A** e **B**” ilustrados na Tabela 11 indicam que foi necessário fabricar duas soluções com composições diferentes. Solução aquosa ácida com somente  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi denominada de solução **A**, enquanto que a solução com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi denominada de solução **B**. Cada solução aquosa ácida tinha 50 mL (50% v/v). A partir da experiência adquirida foi possível direcionar os caminhos da pesquisa de forma a desenvolver um procedimento adequado para a preparação de materiais condutores transparentes. Uma das metas foi à minimização da quantidade de ácido na solução.

Como mencionado antes, trabalhos têm sido reportados relatando a adição de ácido na solução precursora para produção de OCTs usando a técnica *spray pyrolysis*. A presença de ácido evita à polimerização de complexos a base de estanho que tende a deixar a solução branca.<sup>79</sup> Contudo, a metodologia desenvolvida neste trabalho permitiu a obtenção de uma solução precursora incolor, mas sem a necessidade de adição de ácido. De forma que o único solvente adotado foi água deionizada.

Como consequência dos testes, então, foi atribuído que a presença de ácido além de evitar a polimerização também tem efeito de aumentar a solubilidade do  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Isso foi evidenciado porque quando havia adição de ácido, o resultado era solução incolor. O procedimento inicial adotado nesta pesquisa foi baseado em trabalhos relatados na literatura. O procedimento consistia em adicionar ácido clorídrico (HCl) em água deionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ao recipiente com sais de estanho e flúor, em seguida, aquecimento a 100°C por 10 minutos com agitação magnética.

A solução precursora incolor sem adição de ácido foi conseguida, ao misturar os sais de estanho e flúor usando espátula antes de adicionar a água. Esse procedimento forneceu soluções incolores sem necessidade de aquecimento e que não ficaram brancas durante o processo de deposição. A coloração branca da solução foi

atribuída à formação da base insolúvel e a presença do ácido eliminava o subproduto através de uma reação ácido-base produzindo um sal solúvel.

Provavelmente, a presença de íons flúor ( $F^-$ ) na superfície dos cristais de sais de estanho antes do solvente ser adicionado deve ou ter inibido a formação da base ou de qualquer outro subproduto insolúvel. Também, os íons flúor podem ter gerado complexos solúveis a partir dos subprodutos insolúveis. Mesmo sem a adição de ácidos, há a formação de HCl quando  $SnCl_2$  entra em contato com  $H_2O$ .<sup>79</sup> Por isso, a acidez das soluções foi analisada através da medição do pH (Tabela 12).

Tabela 12 – Variação de pH.

Nº	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	NH <sub>4</sub> F (g)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL)	Solução A	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL)	Solução B
				pH (27,70 °C, ±0,30)			pH (27,70 °C, ±0,30)
1	10,00	1,65	10,00	2,83	2,50	5,00	1,74
2	10,00	1,65	9,00	2,86	2,00	5,00	2,14
3	10,00	1,65	8,00	2,84	1,50	5,00	2,42
4	10,00	1,65	7,00	3,01	1,00	5,00	2,85
5	-	-	-	-	0,50	5,00	3,41
6	-	-	-	-	0,40	5,00	3,54
7	-	-	-	-	0,30	5,00	3,78
8	-	-	-	-	0,20	5,00	4,07
9	-	-	-	-	0,10	5,00	4,31

Fonte: próprio autor.

A variação de pH foi obtida em função da variação do volume do solvente para as soluções com sais de estanho e flúor, enquanto que o contrário foi adotado para as soluções com sal de cobre (Tabela 12). O objetivo foi encontrar o menor volume de solvente necessário para solubilizar as quantidades de sais estanho e flúor. Isso foi feito devido ao fato de que volumes maiores que 10,00 mL são capazes de dissolver as quantidades de sais fixadas. No entanto, volume alto implica dificuldade de operação devido às limitações de operação do forno, por exemplo, tempo de uso (90 minutos).

A Tabela 12 mostra valores de pH para soluções aquosas contendo sais de estanho e flúor (Solução **A**) e contendo somente sais de cobre (Solução **B**). Provavelmente, a solubilização de cloretos de estanho em meio líquido contendo átomos de flúor é possível devido à formação de complexos de estanho contendo cloreto e fluoreto. Os valores de pH mostrados na Tabela 12 indicam que a presença dos sais induz o surgimento de meio ácido, isto é, uma solução ácida.

Quanto menor o valor de pH mais ácido é o meio. No caso de sal que gera íons  $H^+$  na solução, a maior solubilidade do sal implica em menor pH. Assim pelos valores ilustrados na Tabela 12, o sal de cobre é mais solúvel em água do que o sal de estanho. O pH das soluções contendo sal de cobre incrementa à medida que a quantidade de sal decrementada. Isso ocorreu devido à quantidade de íons  $H^+$  gerados está diretamente relacionado à quantidade de sal de cobre presente na solução.

Após identificação das condições necessárias para produzir solução aquosa precursora sem adição de ácido, então foi testado o procedimento de deposição e os materiais considerados adequados foram descritos na Tabela 9. Assim, a partir de única solução (solução **A**) foi necessário aspergir a solução de duas a três vezes a cada vez que os substratos eram retirados do forno. No caso de duas soluções (**A** e **B**), a solução **A**, contendo sais de estanho e flúor, foi aspergida duas vezes, após recolocar e retirar os substratos do forno, aspergir a solução **B**, que continha sal de cobre.

A temperatura dos substratos antes de cada deposição, seja usando uma ou duas soluções, foi de  $600^{\circ}C$ . No caso da solução **A**, o volume de 10,00 mL foi atribuído ser o mais adequado, uma vez que para volumes maiores ocorria ou a quebra dos substratos ou tempo de funcionamento do forno terminava antes da solução. Para volumes menores que 10,00 mL, a solução passava de incolor para branca durante o processo de deposição. De forma que para o uso da solução **A**, as condições de trabalho consideradas adequadas foram 10,00 g de  $SnCl_2 \cdot H_2O$ ; 1,65 g de  $NH_4F$  em 10,00 mL de  $H_2O$  deionizada e temperatura de  $600^{\circ}C$  dos substratos antes de cada deposição.

Para a obtenção dos materiais do grupo SOFC (Tabela 9) foi necessário usar duas soluções precursoras denominadas soluções **A** e **B**. No caso da solução **A**, a composição é a mesma usada para obter materiais do grupo SOF (Tabela 9) e citada anteriormente. No caso da solução **B**, o volume do solvente foi fixado em 5,00 mL e a quantidade de sal de cobre foi variada gerando assim soluções **B**. A solução **A** com a composição citada anteriormente foi usada por que tal composição gerou material com menor resistência elétrica ( $R$ ) entre os materiais do grupo SOF.

Em relação aos materiais do grupo SOFC, necessitou-se de duas soluções precursoras, uma vez que em única solução os sais de cobre reagiam e formavam precipitados. A deposição das soluções foi feita alternada. O processo de aspergir a solução foi similar ao descrito para a obtenção dos materiais do grupo SOF. No caso da solução **B**, a cada vez que os substratos eram retirados do forno a solução era aspergida

uma única vez. Adicionalmente, o volume de solvente adotado foi restringido devido às limitações em relação ao tempo de uso do forno, no máximo 90 minutos.

Em resumo, a variação do solvente na solução A (Tabela 9) objetivou encontrar o menor volume possível de solvente para construir a solução precursora. Também, obtenção de material com propriedades óptica e elétrica adequadas para classificar os materiais como pertencentes à classe de materiais condutores transparentes. A partir do parâmetro resistência elétrica (R) foi possível inferir que o volume do solvente e a quantidade de sal de cobre na solução precursora têm influência direta nas propriedades dos materiais produzidos. Adicionalmente, as condições de deposição influenciam na qualidade do produto.

De forma geral, na produção dos materiais dos grupos de SOF e SOFC, a deposição da solução precursora foi manual e também necessitou que os substratos aquecidos fossem retirados e reconduzidos ao interior do forno antes de cada deposição. O fato dos substratos terem que ser condicionados no interior da capela a temperatura ambiente e o deslocamento entre a capela e o forno influenciaram na temperatura do processo. A temperatura de 600°C foi escolhida devido ao fato de temperaturas inferiores produziram materiais com valores  $R > 50 \Omega$  ou isolante elétrico.

A temperatura de 600°C minimizou os efeitos da perda térmica. Valores maiores de temperatura não foram testados, visto que como mencionado na metodologia, o forno foi adaptado a partir de um forno comercial. A adaptação consistiu no uso de uma resistência encapsulada em massa cerâmica, cuja temperatura máxima de trabalho de acordo com o fabricante é em torno de 600°C. A adaptação também influenciou na escolha dos volumes das soluções precursoras e também na maneira como as soluções foram aspergidas sobre os substratos.

Por ser um forno adaptado e com base em testes feitos na época que a adaptação foi feita, durante o mestrado, o forno só podia ficar ligado no máximo 90 minutos e ser usado uma vez por dia. Assim, além do limite de tempo, o volume da solução precursora também foi influenciado pelas seguintes condições: ser capaz de dissolver todos os reagentes, não destruição do bico de *spray*, não haver formação de precipitado durante as aplicações e não adição de ácido. Como bico de *spray* é de metal, o primeiro passo foi minimizar o uso de ácido na preparação da solução.

A adição de ácido tem sido relatada na fabricação de condutores transparentes a partir de sais de cloreto de estanho.<sup>79-81,83,87,89,106,107,109,115</sup> Como mencionado antes, a presença de ácido induz a formação de cloretos complexos solúveis

de estanho. Assim, o desafio foi solubilizar o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sem a adição de ácido e possivelmente sem a presença de cloretos complexos. Também, obter um volume de solução que pudesse ser adequado ao uso devido às limitações impostas pelo tempo de funcionamento do forno. Como mencionado anteriormente, após testes foi conseguido a eliminação de ácido na elaboração da solução precursora.

Testes foram feitos variando as quantidades de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  e a forma de preparação da solução, tais como ordem de adição dos materiais, aquecimento, agitação magnética e manual. Como mencionado anteriormente, a solução precursora considerada mais adequada as condições de trabalho foi a solução com 10,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada, 10,00 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 1,65 g de  $\text{NH}_4\text{F}$ . A dissolução dos sais em 10,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada foi conseguido quando os sais foram colocados juntos. Agitação manual para misturar antes da adição do solvente. Em seguida, agitação manual a temperatura ambiente para dissolver no solvente.

Adicionalmente, trincas térmicas surgiam nos substratos quando:

- Volumes acima de 15,00 mL eram adotados;
- Ácido era usado na formação da solução precursora;
- Entre o retirar e o recolocar dos substratos no forno, a solução precursora era aspergida mais de três vezes;
- Substratos ficavam muito tempo sob o *spray*.

As perdas de materiais devido às trincas térmicas foram evitadas a partir da remoção do ácido e redução do volume da solução precursora. Também, limitando até três vezes a aplicação do *spray* a cada vez que os substratos eram retirados do forno. No entanto, para volumes abaixo de 10,00 mL ou ocorria a aglomeração de materiais sobre as superfícies ou aumentava o valor da resistência elétrica ( $R$ ) do material ou mistura de ambos. Similar situação ocorria para volume de 50,00 mL e presença de ácido. A formação de aglomerados tende a aumentar a resistência elétrica dos materiais.<sup>111</sup>

Com base no que foi mencionado antes, dado as condições de trabalho disponíveis, as condições atribuídas adequadas para produzir condutores elétricos transparentes dos grupos SOF e SOFC variam nas formas de preparar a solução e de deposição. Antecipando, essas condições foram baseadas nos valores mensurados de resistência de folha ( $R_f$ ) e transmitância a ser discutido posteriormente. Para grupo SOF, o uso de 10,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada; 10,00 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 1,65 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  produziu-se material com menor  $R_f$ .

No caso do grupo SOFC, o que foi descrito anteriormente para obter menor valor de  $R_f$  foi à base da solução **A**. Para a solução **B** foi feita a variação da massa de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 5,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada. Como mencionado anteriormente, as soluções (**A** e **B**) foram aspergidas alternativamente. De forma que, a solução **A** foi aspergida duas vezes sobre os substratos, e após recolocar e retirar os substratos do forno a 600 °C, a solução **B** foi aspergida. Os substratos foram retirados e recolocados no forno antes de cada deposição. O procedimento adotado foi baseado nas limitações, como mencionado anteriormente, para uso do forno.

A caracterização com base na resistência elétrica ( $R$ ) permitiu obter dados preliminares sobre os produtos e selecionar os melhores materiais com base nas quantidades mínimas de reagentes para produzir material com  $R < 50 \Omega$  (Tabela 9). No contexto desta pesquisa, as outras técnicas adotadas para a caracterização dos materiais dos grupos SOF e SOFC foram método das duas pontas, espectroscopia de radiação UV-vis, MEV/EDS, DRX e análise eletroquímica por *Mott-Schottky*, bem como análise sobre a posição da banda de condução (BC).

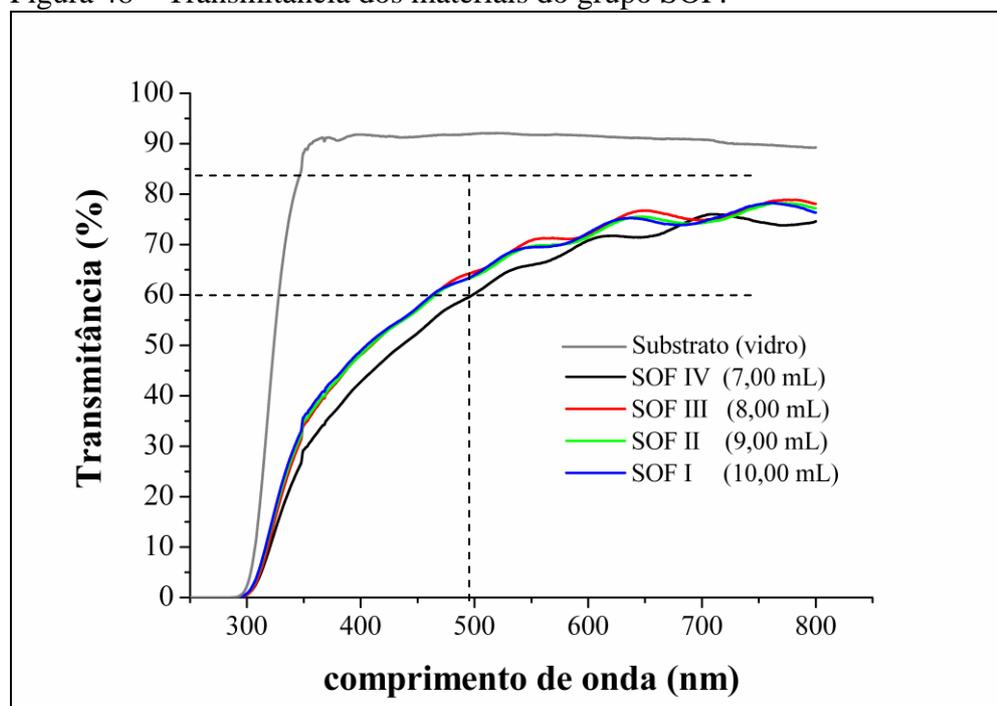
O método das duas pontas serviu para caracterizar se o material produzido pela técnica *spray pyrolysis* tinha propriedade de condutor elétrico ou isolante com base em  $R_f$ . A espectroscopia UV-vis permitiu caracterizar o material como transparente, opaco ou translúcido. *Mott-Schottky* permitiu identificar se o material era semicondutor e de qual tipo. MEV e o EDS permitiram avaliar a topografia e composição superficial. DRX permitiu identificar a(s) fase (s) dos produtos. As técnicas permitiram caracterizar as propriedades óptica, elétrica e estrutural em função das condições de preparação.

## 5.2 Caracterização óptica dos materiais dos grupos SOF e SOFC

### 5.2.1 Grupo SOF: transmitância, espessura e banda proibida óptica

Em relação à caracterização óptica, a Figura 48 mostra dos dados de transmitância obtidos por espectroscopia radiação na região ultravioleta-visível (UV-vis) para os produtos do grupo SOF (Tabela 9). Os dados de transmitância foram analisados em função da variação do volume do solvente. A partir da Figura 48 pode-se observar que o uso de 7,00 mL de solvente reduz a transmitância do material. A perda na transmitância foi atribuída à formação de aglomerados na superfície do material causado pela baixa solubilidade dos sais a volume de 7,00 mL.

Figura 48 – Transmitância dos materiais do grupo SOF.



Fonte: próprio autor.

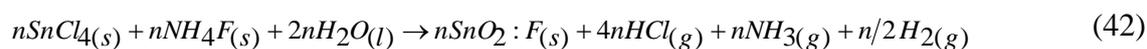
A atribuição da perda de transmitância para material SOF IV associada ao baixo grau de ionização de íons  $H^+$  foi devido ao fato da solução apresentar  $pH=3,01$ ; enquanto que demais soluções apresentaram  $pH$  em torno de 2,80 (Tabela 12). Além disso, todos os materiais SOF apresentam regiões com picos e vales (Figura 48). Picos e vales (franjas de interferência) no espectro de transmitância de materiais condutores transparentes têm sido atribuídos a filmes que apresentam boa aderência ao substrato e distribuição homogênea do filme sobre o substrato.<sup>80,89,177</sup>

Pelo exposto na Figura 48, a transmitância dos materiais do grupo SOF pode ser dividida em duas regiões: (i) baixa transmitância (< 60 %) para comprimentos ( $\lambda$ ) abaixo de 500 nm e (ii) alta transmitância (> 60 %) para  $\lambda > 500$  nm. Para região “(i)”, a baixa transmitância pode ser devido a impurezas oriundas incorporadas nos materiais durante o processo de deposição, uma vez que os substratos foram retirados várias vezes do forno para aspergir a solução precursora. Para  $\lambda$  em torno de 800 nm, as impurezas parecem ter pouco efeito sobre a transmitância,  $T_t(\lambda = 800 \text{ nm}) \sim 80\%$ .

A transmitância do grupo SOF é menor que a do substrato, pois características dos materiais SOF são dependentes das condições de processo. Assim, as perdas térmicas do substrato para o ambiente, devido às particularidades na fabricação do produto, podem ter contribuído para produção de subprodutos que induziram a perda na transmitância. Pela técnica *spray pyrolysis* usando solução ácida contendo  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{NH}_4\text{F}$  são formados os compostos transitórios  $\text{SnO}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SnF}_4$  os quais reagem, devido ao efeito da temperatura e presença de oxigênio, para formar filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .<sup>79</sup>

A técnica *spray pyrolysis* é um método que permite a produção de filmes de dióxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) em larga escala e a baixo custo.<sup>1,5</sup> Uma possível explicação para perdas de transmitância pode está relacionado à base para formação de filmes a partir da técnica *spray pyrolysis*. O filme pode ser obtido usando cloreto de estanho II ou IV ( $\text{SnCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_4$ ) em um solvente com fonte de dopante flúor e oxigênio contendo uma mistura ou gás de arrasto e substrato aquecido.<sup>1</sup>

Temperaturas de deposição variadas tem sido reportadas para obtenção de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  por *spray pyrolysis*, tais como 400 °C,<sup>79,81,86</sup> 450 °C,<sup>83</sup> 480 °C<sup>88</sup> 400 - 520 °C,<sup>80</sup> 360 - 520 °C<sup>89</sup>. Geralmente, ácido clorídrico (HCl) é adicionado na composição da solução precursora. A deposição do filme de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  sobre substrato aquecido a partir da solução precursora contendo  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{NH}_4$  pode ser representada por uma simples reação química (Equação 42).<sup>2</sup>



onde,  $n$ : número de moles do material,  $s$ : sólido,  $l$ : líquido e  $g$ : gás ou gasoso.

No entanto, a formação do filme de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  usando *spray pyrolysis* ocorre via mecanismo complexo que é influenciado pela composição da solução, temperatura do substrato, taxa de deposição, geometria do bico *spray* e outros.<sup>5</sup> Além disso, filmes  $\text{SnO}_2:\text{F}$  condutores elétricos sobre substrato transparente aquecido a partir de solução precursora contendo sais de cloreto de estanho II ( $\text{SnCl}_2$ ) e fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ )

têm sido obtidos usando a técnica *spray pyrolysis*.<sup>79-81,83,86,88,89,108,172</sup> Diante disso, pode ser assumido que os materiais do grupo SOF são filmes de SnO<sub>2</sub>:F.

O óxido de estanho (SnO) é um semicondutor cuja banda proibida ( $E_g$ ) pode variar 4,00 eV até 0,65 eV, onde quanto maior a camada de filme menor o valor de  $E_g$ .<sup>112</sup> Um valor  $E_g$  aproximadamente 2,00 eV indica que o material tende a absorver energia luminosa, isto é, espectro visível da radiação (Figura 21). Assim, como foi assumido com base em dados reportados na literatura que os materiais do grupo SOF são filmes de SnO<sub>2</sub>:F, a perda de transmitância pode ter sido, também, causada pela presença dos intermediários residuais, por exemplo, SnO, devido as perdas de calor.

A transmitância para SOF I, II e II aumenta com o incremento de  $\lambda$  até atingir aproximadamente 80% em  $\lambda = 800$  nm (Figura 48). Alta transmitância em OCTs de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:F pode ser atribuída a baixa concentração de estados intermediários dentro da banda proibida ( $E_g$ ), os quais são responsáveis por absorção de *fótons* com energia menor do que  $E_g$ .<sup>1</sup> Assim, presumidamente na região  $\lambda > 500$  nm a absorção de *fótons* por estados intermediários é menor que na região  $\lambda < 500$  nm.

Para aplicação como OCT o material deve ser condutor, transparente, pertencer à classe dos óxidos e deve apresentar  $E_g$  no mínimo igual a 3,1eV; pois valores abaixo levam a absorção da radiação visível e coloração dos materiais.<sup>1</sup> O  $E_g$  pode ser estimado usando dados de espectroscopia UV-vis associado à relação de *Tauc* (Equação 21).<sup>82,83,85,86</sup> Para usar a relação de *Tauc* três parâmetros devem ser conhecidos sobre o semicondutor: espessura do filme, se a transição de elétrons entre banda de valência e condução é direta ou indireta e os dados de transmitância.

O conhecimento da espessura do material permite determinar a resistividade elétrica do material, uma propriedade intrínseca, também usada para caracterização elétrica.<sup>121</sup> O uso de equipamentos, tais como perfilômetro e elipsômetro permitem mensurar diretamente a espessura de filmes sobre substratos.<sup>1</sup> Na ausência de perfilômetro, uma alternativa é o uso de imagens de MEV, método gravimétrico, bem como dados de transmitância para medição indireta da espessura do filme.

Para filmes de SnO<sub>2</sub>:F (dopagem até 20% massa/massa) depositados por *spray pyrolysis*, as medidas de espessura usando as massas dos filmes depositadas e a densidade do SnO<sub>2</sub> puro (6,99 g/cm<sup>3</sup>) ficaram próximos aos valores obtidos por imagens de MEV.<sup>79</sup> Também, os valores de espessura dos filmes SnO<sub>2</sub>:F depositados por *spray pyrolysis* foram estimados a partir de dados de transmitância e os valores também foram comparados com imagens de MEV da área transversal dos filmes.<sup>89</sup>

Diante desse contexto, a estimativa das espessuras dos materiais depositados denominados SOF I, II, III e IV foram feitas usando os métodos indiretos: gravimétrico e dados de transmitância. Para o método gravimétrico foi assumida a densidade do SnO<sub>2</sub> puro igual a 6,99 g/cm<sup>3</sup>.<sup>79</sup> As massas dos filmes depositados foram estimadas por medição das massas do substrato antes e após a deposição. Para o método óptico foram usados os dados de transmitância dos materiais.<sup>80,89</sup>

Além das massas depositadas sobre substratos foram determinadas, também as dimensões dos substratos. Assim, para estimar os valores de espessura, a Equação 43 foi rearranjada de forma que a espessura ficou em função da massa depositada. O uso da Equação 43 para aplicação do método gravimétrico permitiu fazer uma estimação rápida e fácil das espessuras dos filmes depositados sobre os substratos, uma vez que a área do filme é a própria área do substrato.

$$d_m = \frac{m}{t A} \quad (43)$$

onde  $d_m$ : densidade do material;  $m$ : massa do material depositado, isto é, a diferença entre a massa do substrato antes e após a deposição;  $t$ : espessura do filme e  $A$ : área do material.

As franjas de interferência (vales e picos) presentes em perfis de transmitância foram relatadas serem uma ferramenta útil para estimar espessura dos filmes depositados sobre os substratos.<sup>80,89,177</sup> Assim, as espessuras dos materiais do grupo SOF foram também estimadas usando os dados de transmitância ilustrados na Figura 48. Contudo, esse método exigiu mais tempo de análise, uma vez que foi necessário usar equações mais complexas (Equações 23-25).<sup>89</sup>

A Tabela 13 mostra o valor da espessura para cada material usando o método gravimétrico e franjas de interferência, respectivamente, espessura gravimétrica ( $t^{mg}$ ) e espessura óptica ( $t^{op}$ ). Como mencionado, para usar os métodos indiretos foi necessário aplicar equações para estimar a espessura. Uma vez que os dois métodos são modelos matemáticos há fontes erros na estimação do valor, como ocorre em todo modelo matemático usado para descrever uma propriedade de um material.

Tabela 13 – Medição das espessuras dos materiais do grupo SOF.

Nº	Nomenclatura	$t^{mg}$ (nm)	$t^{op}$ (nm)
1	SOF I	1.030,04	643,36
2	SOF II	824,03	646,54
3	SOF III	793,51	624,55
4	SOF IV	885,07	565,60
<b>Valor Médio</b>		883,16	620,01

Fonte: próprio autor.

Além do erro induzido pelas equações, há o erro instrumental que está associado ao aparelho usado para a aquisição dos dados. Assim, a divergência entre os valores fornecidos por ambos os métodos pode estar associado à precisão de cada método. Contudo, apesar dos valores divergirem é possível inferir que os dois métodos indicam espessuras não superiores a 1.030,04 nm. Filmes de SnO<sub>2</sub>:F com espessura variando entre 610,00 nm até 1.380,00 nm têm sido classificados como filme fino.<sup>79</sup> Então os materiais do grupo SOF podem ser considerados como filmes finos.

A técnica *spray pyrolysis* tem sido reportada como sendo a técnica capaz de produzir materiais semicondutores de dióxido de estanho puro e dopado na forma de filmes.<sup>79-81,83,86,88,89,108,172</sup> Por outro lado, um material semicondutor pode ser caracterizado a partir valor da banda proibida ( $E_g$ ).<sup>100</sup> Por conseguinte, a relação de  $Tauc$  (Eq. 21) tem sido usada para estimar o valor  $E_g$  de semicondutores.<sup>82,83,85,86</sup> No entanto, para usar a relação de  $Tauc$  é necessário conhecer os dados de transmitância, espessura e se o semicondutor tem de transição direta ou indireta.

A natureza de semicondutor direto tem sido atribuído ao SnO<sub>2</sub> puro e SnO<sub>2</sub>:F.<sup>1</sup> Assim, para estimar o  $E_g$  a relação de  $Tauc$  (Equação 21) foi usada. Os dados de espessura foram oriundos da Tabela 13. Ao assumir que os materiais SOF são semicondutores com transição direta, então  $i = 1/2$ . Uma vez que os dados de transmitância eram conhecidos, a Equação 21 foi rearranjada de forma a gerar o gráfico de  $(ahv/t)^2$  versus energia de fóton incidente ( $hv$ ) (APÊNDICE A). Os valores de  $E_g$  (Tabela 14) foram estimados por extrapolação dos dados para a condição  $(ahv/t)^2 = 0$ .

Tabela 14 – Medição de  $E_g$  para grupo SOF.

Nº	Nomenclatura	$E_g^{mg}$ (eV)	$E_g^{op}$ (eV)
1	SOF I	3,12	3,15
2	SOF II	3,12	3,18
3	SOF III	3,20	3,25
4	SOF IV	3,18	3,20

Fonte: próprio autor.

O valor de  $E_g$  estimado usando a relação de  $Tauc$  pode ser denominado banda proibida óptica ( $E_g^{op}$ ) ou banda proibida de  $Tauc$ .<sup>1</sup> A variação de  $E_g$  em função das condições de preparo tem sido reportada. A variação de  $E_g$  em materiais de estanho da classe óxido pode variar entre 4,0 eV para monocamada até 1,16 eV para três camadas do filme depositado.<sup>112</sup> Por outro lado, filmes de SnO<sub>2</sub> quando puro apresentaram  $E_g = 3,911$  eV, enquanto que o incremento de átomos de molibdênio (Mo) na matriz pode induzir  $E_g = 4,011$  eV.<sup>85</sup>

Para os valores descritos na Tabela 14 deve ser mantido em mente que tais valores foram determinados assumindo existir influência da espessura sobre  $E_g$ . No entanto, os valores estimados para as bandas proibida gravimétrica ( $E_g^{mg}$ ) e óptica ( $E_g^{op}$ ) são similares para cada amostra. De forma geral, os dados ilustrados na Tabela 14 tendem a apontar para a situação em que uma variação na espessura entre 565,60 nm até 1.030,04 nm não induz variação significativa em  $E_g$ .

Em relação ao filme de SnO<sub>2</sub>:F, a presença do dopante flúor (F) tende a aumentar a concentração de elétrons na banda de condução, o qual resulta maior energia necessária para a transição do elétron até a banda de condução.<sup>1</sup> No entanto, a presença de F pareceu não ser suficiente para elevar os valores de  $E_g$  dos materiais do grupo SOF (Tabela 14) para o valor do SnO<sub>2</sub> puro e estequiométrico ( $E_g = 3,60$  eV). Contudo, os valores de  $E_g$  maiores que 3,10 eV permitiu classifica-los como transparentes.

Semicondutores para aplicação como material transparente devem apresentar  $E_g$  maior que 3,10 eV, para evitar há absorção da radiação visível e a formação de cor.<sup>1</sup> Diante disso, pode ser inferir que os materiais do grupo SOF pertencem a classe de materiais transparentes. No entanto, quando comparado o substrato puro com substratos com material depositado foi observado que os filmes apresentavam coloração. Isso pode ser atribuído à pequena absorção no visível. A Figura 47 ilustra a comparação citada anteriormente.

### 5.2.2 Grupo SOFC: transmitância, espessura e banda proibida óptica

Átomos de cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn), titânio (Ti), zinco (Zn) são átomos formadores de óxidos isolantes elétricos.<sup>1</sup> No entanto, filmes de SnO<sub>2</sub> feitos por *spray pyrolysis* têm sido dopados usando Cr,<sup>82</sup> Mn<sup>90</sup> e Cu<sup>92</sup>. Contudo, as pesquisas abordaram a influência desses átomos sobre as propriedades óptica e estrutural de filmes de SnO<sub>2</sub>, mas não elétrica. Isso pode ser compreendido no contexto de que a presença de tais átomos tende também a formar compostos que são isolantes elétricos.

Para estudar a influência dos átomos de cobre na transmitância, quantidades de reagentes de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>F e H<sub>2</sub>O deionizada foram fixadas em 10,00 g; 1,65 g e 10 mL, respectivamente. A solução foi denominada solução **A**. Essa escolha de composição foi feita, uma vez que a mesma produziu material com menor valor de resistência elétrica (R). Por outro lado, pelo exposto na Figura 48, transmitância dos materiais do grupo SOF foi baixa na região visível. Assim, o objetivo foi usar átomos de Cu para melhorar a transmitância e avaliar os efeitos na resistência.

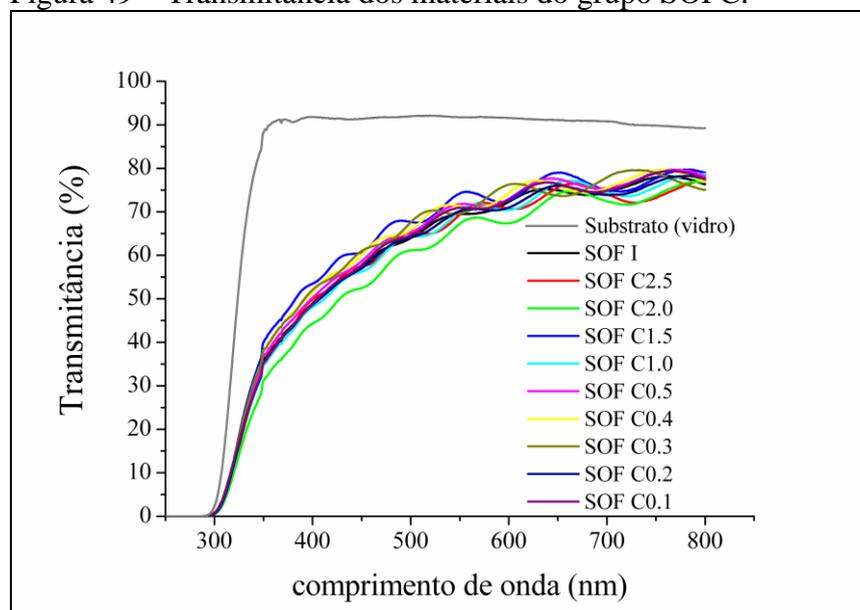
Uma vez que átomos de cobre adicionados à estrutura de SnO<sub>2</sub>:F tendem a influenciar ambas as propriedades ópticas e elétricas, o desafio foi achar uma composição de solução que aumentasse a transmitância, mas não gerasse material isolante elétrico. Os valores de sais de cobre foram variados (Tabela 9), enquanto o volume de H<sub>2</sub>O deionizada foi fixado em 5,00 mL. Após testes foi concluído que na preparação dos materiais do grupo SOFC, o processo deve ser usando duas soluções separadas, solução **A** e solução **B**.

Em relação à solução **B**, então, foi variado a massa de sal de cobre entre 0,10 até 2,50 g. Para obtenção dos materiais do grupo SOFC, as aplicações foram feitas de forma alternada até que as soluções cheguem ao fim. De forma que, a solução **A** foi aspergida duas vezes sobre os substratos aquecidos, em seguida recolocados no interior do forno. Após a temperatura chegar a 600 °C foi retirado os substratos e foi aspergida somente uma vez a solução **B**, em seguida alocá-los no forno. A Figura 49 mostra a transmitância dos materiais do grupo SOFC.

A transmitância dos materiais do grupo SOFC, exceção SOF C2.0, tendem a apresentar valores de transmitância próximos. Assim como ocorreu nos materiais do grupo SOF, há perda de transmitância para comprimentos de onda ( $\lambda$ ) menores que 500 nm e ganho de transmitância para  $\lambda > 500$  nm. Valor de transmitância chega próximo a 80% para  $\lambda = 800$  nm. Esse comportamento é similar ao que foi observado nos materiais

do grupo SOF. A presença dos átomos de cobre parecem não degradar a transmitância da matriz com incremento da massa de cobre na solução **B**.

Figura 49 – Transmitância dos materiais do grupo SOFC.



Fonte: próprio autor.

Para os materiais do grupo SOF a transmitância foi estudada em função da concentração da solução por variação do volume de solvente e fixado as quantidades de sais. Contudo, no grupo SOFC, a transmitância foi estudada em função da variação da quantidade dos átomos de cobre, fixado volume de solvente em 5,00 mL (Tabela 12). A Figura 49 ilustra os dados de transmitância de forma a avaliar a influência do cobre na transmitância dos produtos do grupo SOFC.

Apesar de valores próximos, parece ocorrer um aumento na transmitância com uso de 1,50 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (linha azul, SOF C1.5). Possivelmente, o aumento na transmitância pode ter sido causado por uma distribuição randômica mais eficiente dos átomos de cobre na matriz. Por outro lado, a perda de transmitância talvez esteja relacionada a uma maior aproximação dos átomos de cobre na matriz. A aproximação entre os átomos de cobre pode ter resultado aglomerados capaz de induzir a absorção ou reflexão da radiação visível ou energia luminosa incidente.

A técnica *spray pyrolysis* é uma técnica usada para produzir materiais da classe óxido.<sup>79-92</sup> Assim, possivelmente o aumento da quantidade de cloreto de cobre na solução **B** pode ter favorecido as condições necessárias para geração de óxido de cobre. Como o semiconductor óxido de cobre apresenta  $E_g$  abaixo de 3,1 eV, ele tende a

absorver energia luminosa. De tal maneira, que a possível presença dessa impureza em filmes de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  pode ter induzido a perda na transmitância. Por outro lado, como mencionado antes, a possível presença de  $\text{SnO}$  resulta em perda de transmitância.

Devido à forma de obtenção do produto, a técnica *spray pyrolysis* é uma técnica de crescimento heterogêneo. No entanto, há três modos de crescimento heterogêneo: camadas uniformes sobrepostas (*Frank-van der Merwe*), aglomerados não contínuos (*Volmer-Weber*), mistura de camadas e aglomerados (*Stranski-Krastanow*).<sup>2,93,113</sup> Portanto, a perda na transmitância nos materiais SOF e SOFC possivelmente pode ser devido ao tipo de crescimento do material sobre o substrato sem necessariamente está relacionado à formação de impurezas com capacidade de absorção ou reflexão da radiação incidente.

Uma vez que no modo de crescimento heterogêneo *Volmer-Weber* há maior energia de ligação entre os átomos do reagente do que entre os átomos do reagente e os átomos do substrato.<sup>2</sup> Se for mantido em mente que a técnica *spray pyrolysis* induz crescimento heterogêneo, a possível presença de aglomerados capaz de induzir perda na transmitância está associado ao crescimento heterogêneo do tipo *Volmer-Weber* ou *Stranski-Krastanow*. De forma resumida, o crescimento do tipo *Frank-van der Merwe* ou *Stranski-Krastanow* ocorre de maneira oposta ao de *Volmer-Weber*.

Os mecanismos de crescimento *Frank-van der Merwe*, *Stranski-Krastanow* e *Volmer-Weber* são complexos, mas dependem da composição da solução, tipo de substrato e temperatura de crescimento.<sup>2,93,113</sup> Desse modo, dada as condições de trabalho adotada, o aumento da transmitância nos materiais do grupo SOFC pode ter sido devido maior distribuição randômica dos átomos de cobre na matriz. Tal distribuição associado a um ou mais modos de crescimento heterogêneo podem ter favorecido a um aumento na transmitância.

Nos filmes de óxido de estanho produzidos por *spray pyrolysis* podem está presentes o átomo de estanho (Sn) na forma de íons ( $\text{Sn}^{+4}$  e  $\text{Sn}^{+2}$ ), cuja formula química é representada por  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{2-}_{(2-\delta)}$ .<sup>5</sup> O símbolo “ $\delta$ ” indica quantidade de íons de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) ausente, isto é, lacunas devido à presença de  $\text{Sn}^{+2}$ . A dopagem por flúor (F) está associado a inserção de átomos de F nas lacunas de oxigênio, enquanto que a dopagem por Cu, Cr e outros está associado a substituição dos átomos de Sn.

Com base no mencionado anteriormente, a presença simultânea de átomos de cobre (Cu) e flúor (F) na estrutura de filmes  $\text{SnO}_2$  é admissível. Adicionalmente, a condutividade de filmes de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2\text{:F}$  tem sido relatado ser devido a presença de

lacunas de oxigênio e do dopante flúor (F).<sup>1,5</sup> No entanto, as terminologias SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:F têm sido geralmente usadas para denominar os óxidos condutores transparentes (OCTs) de SnO<sub>x</sub> e SnO<sub>x</sub>:F. O símbolo “x” significa desvio na estequiometria devido ausência de oxigênio.

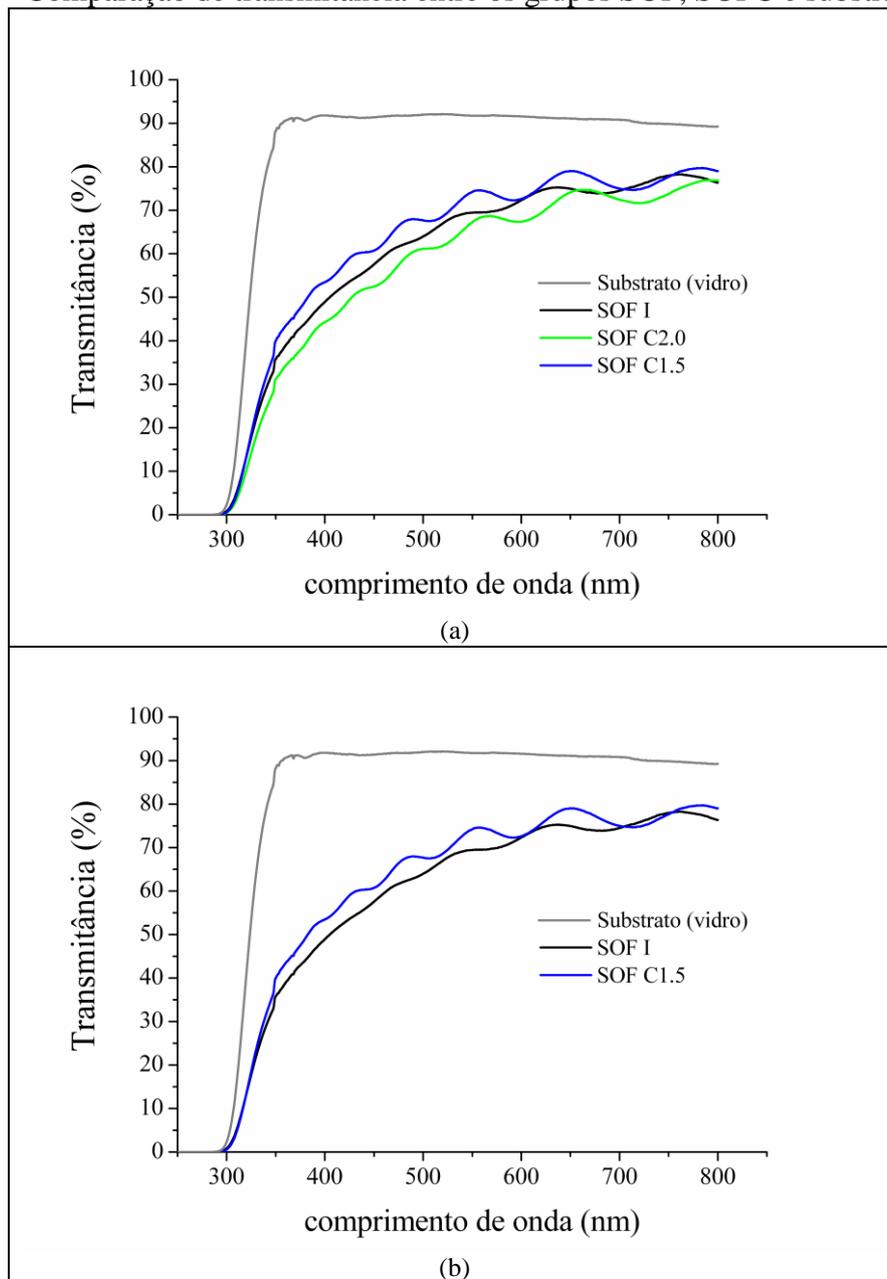
Filme de SnO<sub>2</sub> com baixa concentração de átomos de cobre tendem a ter transmitância maior em comparação a filmes de SnO<sub>2</sub> puro.<sup>92</sup> Como mencionado anteriormente, átomos de cobre são formadores de material isolante elétrico. Neste caso, o uso do cobre tende afetar a condutividade elétrica em filmes de SnO<sub>x</sub> por *spray pyrolysis*. Como o objetivo era obtenção de materiais condutores elétrico do grupo SOFC com maior transmitância em comparação aos materiais do grupo SOF, o dopante flúor também foi usado.

A perda na transmitância de um material é atribuída aos fenômenos de reflexão e/ou absorção.<sup>118</sup> Por outro lado, a presença de dopante (Sb e F) em filme de SnO<sub>2</sub> aumenta a presença de elétrons na banda de condução que induz o efeito *Burstein-Möss* (B-M).<sup>1</sup> Em resumo, o efeito B-M resulta no deslocamento da faixa de comprimento de absorção do material. Desse modo, é presumível que o deslocamento pode ser devido à presença de elétrons na banda de condução (BC), bem como de lacunas na banda de valência (BV).

A Figura 50 ilustra a comparação entre os materiais do grupo SOFC e a amostra de referência do grupo SOF. De modo geral, o ganho na transmitância dos materiais do grupo SOFC em comparação a amostra referência pode ser atribuída uma distribuição randômica dos átomos de cobre na matriz. Tal distribuição pode ter contribuído para ou minimizar a formação de aglomerados ou impurezas que induzem a perda de transmitância. A redução de aglomerados pode ser associada ao crescimento preferencial do tipo *Frank-van der Merwe* ou *Stranski-Krastanow* (Figura 4).

Ao considerar que a matriz base para a formação dos materiais dos grupos SOF e SOFC é o Sn<sup>+4</sup><sub>(1-δ)</sub>Sn<sup>+2</sup><sub>δ</sub>O<sup>-2</sup><sub>(2-δ)</sub>, então possivelmente a presença de átomos de cobre poderia levar a formação de Sn<sup>+4</sup><sub>(1-δ)</sub>Cu<sup>+2</sup><sub>δ</sub>O<sup>-2</sup><sub>(2-δ)</sub>. Por conseguinte, os átomos de cobre podem ou ter induzido uma minimização de impurezas ou aumento na banda proibida para valor maior que os estimados para os materiais do grupo SOF. Por outro lado, a perda na transmitância nos materiais do grupo SOFC (Figura 50) pode ser devido ao fato da condição de trabalho adequada do processo descrito anteriormente não ter sido alcançada.

Figura 50 – Comparação de transmitância entre os grupos SOF, SOFC e substrato puro.



Fonte: próprio autor.

A partir dos dados experimentais de transmitância, os dados foram analisados de forma a detectar qual composição para a solução **B** seria capaz de aumentar a transmitância do material do grupo SOF I. Pela análise foi constatado que o material SOF C1.5 (Figura 50a) foi o que apresentou melhor transmitância dentre os materiais do grupo SOFC. A Figura 50b ilustra as transmitâncias do substrato puro e de substratos mais os filmes depositados. Análise similar também foi adotada na caracterização por transmitância somente dos materiais do grupo SOF.

Os sinais gerados por uma amostra após incidência de feixe de energia (elétrons ou onda) podem ser coletados e usados para caracterização óptica, elétrica e estrutural dos materiais. As Figuras 48, 49 e 50 ilustram que para altos valores de transmitância houve a formação de picos e vales que podem ser aproximados para a um sinal senoidal. Adicionalmente, picos e vales gerados no espectro de transmitância UV-vis de materiais têm sido utilizados para estimar a espessura do material.<sup>80,89</sup>

Os picos e vales refletem uma camada de material aderente ao substrato.<sup>177</sup> Diante do contexto citado anteriormente, o sinal gerado por picos e vales semelhante a um sinal “senoidal” tem potencial para ser usado como ferramenta para estimar a espessura do material. Também, é possível inferir que no sinal da “onda senoidal” gerado, a amplitude do sinal é diretamente relacionada ao pico de transmitância. Uma das vantagens da técnica é que a espessura óptica depende somente da transmitância.

A perda de transmitância de SOF C1.5 em relação ao substrato (Figura 50a) pode ser atribuída a possíveis presenças de aglomerados e impurezas que podem ter sido induzido por elétrons na BC ou lacunas na BV ou de ambos. Em relação à  $E_g$ , a presença dos dopantes F e Sb podem induzem um alargamento em  $E_g$  devido à presença de elétrons na BC.<sup>1</sup> Desse modo, o efeito de Cu e F sobre  $E_g$  nos materiais SOFC foi analisado usando a banda proibida óptica ( $E_g^{op}$ ) (Tabela 15).

Tabela 15 – Medição de  $E_g$  para grupo SOFC.

Nº	Nomenclatura	$t^{op}$ (nm)	$E_g^{op}$ (eV)
1	SOF C2.5	653,55	3,52
2	SOF C2.0	641,43	3,32
3	SOF C1.5	676,53	3,47
4	SOF C1.0	647,67	3,30
5	SOF C0.5	658,57	3,37
6	SOF C0.4	647,54	3,00
7	SOF C0.3	621,26	3,22
8	SOF C0.2	658,58	3,37
9	SOF C0.1	636,68	3,10

Fonte: próprio autor.

Pelos dados da Tabela 15, o valor da maior espessura está associado ao material que apresentou maior transmitância (SOF C1.5). A partir desse contexto, então foi assumida a hipótese de que a espessura óptica refere-se ao comprimento da “onda senoidal” gerada devido às perdas de transmitância da radiação ao atravessar o material. De forma que para altos valores de transmitância, a espessura óptica ( $t^{op}$ ) tende a

aproximar-se do valor da espessura real do material ( $t^{\text{real}}$ ), ou seja,  $t^{\text{op}} \sim t^{\text{real}}$ . Por conseguinte,  $E^{\text{op}} \sim E^{\text{real}}$ .

A vantagem no método óptico é devido ao fato de que o valor da espessura está em função da transmitância e do comprimento de onda. Adicionalmente, não é necessário conhecimento do tipo de material. O contrário ocorre no método gravimétrico. Em relação à banda proibida foi observado que houve divergência significativa entre o valor da amostra de referência SOF I ( $E_g^{\text{op}} = 3,15$  eV) com os valores mostrados na Tabela 15. Pelos dados da Tabela 15 foi possível inferir uma possível influência dos átomos de cobre em  $E_g$ .

Átomos de antimônio (Sb) têm sido adicionados na construção de óxido condutor transparente (OCT) a base de estanho usando a técnica *spray pyrolysis*.<sup>79</sup> A presença de Sb como dopante tende a injetar elétrons livres na BC do óxido de estanho, o qual induz um aumento em  $E_g$ .<sup>1</sup> Diante disso, a presença de átomos de cobre (Cu) nos materiais do grupo SOFC parecem ter função similar a dos átomos de Sb. Dessa forma, a partir do conhecimento de como os átomos estão ligados a matriz, isso talvez possa fornecer um melhor entendimento da influência dos átomos de cobre em  $E_g$ .

Como mencionado anteriormente, a fórmula química para filme de óxido de estanho puro pode ser representada por  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}$ , onde  $\delta$  é a quantidade em mols de oxigênio ausente que foi ocupada por íons  $\text{Sn}^{+2}$ . Em termos de célula unitária, isso pode ser interpretado como dopagem substitucional (Figura 14). Possivelmente, a presença de átomos de cobre tende a substituir  $\text{Sn}^{+2}$  ou  $\text{Sn}^{+4}$ . De forma geral, uma possível representação dos materiais do grupo SOFC poderia ter uma formulação química do tipo  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Cu}^{+2}_{\delta}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}$  ou  $\text{Cu}^{+2}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}$ . Uma vez que na temperatura de trabalho usada nesta pesquisa,  $\text{Cu}^{2+}$  é a forma mais estável.

No caso da adição do dopante flúor (F), então idealmente poderia ter sido formado o composto  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}\text{F}^{-1}_{\delta}$ . No entanto como observado na Figura 48, os materiais do grupo SOF apresentam perda de transmitância, o qual pode ser devido à formação de impurezas a base de estanho. Dentre as impurezas, uma impureza possível poderia ser  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_y\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}\text{F}^{-1}_{(\delta-y)}$  ou  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}\text{Cl}^{-1}_{\delta}$ . A presença de átomos de cloro (Cl) em filme de  $\text{SnO}_x$  está associado à perda de transmitância.<sup>5</sup>

Adicionalmente, a presença de Cu poderia ter influenciado a formação de  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Cu}^{+2}_y\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}\text{F}^{-1}_{(\delta-y)}$ , o qual resultou no incremento da transmitância e aumento de  $E_g$ . Para o SOF C2.5 com  $E_g^{\text{op}} = 3,52$  eV, o valor é maior do que para o material de referência, SOF I ( $E_g^{\text{op}} = 3,15$  eV). O incremento em  $E_g$  pode ser explicado pelo efeito

*Burstein-Möss* (B-M), o qual estados de baixa energia na BC estão bloqueados e as transições só ocorrem para estados de energia acima do nível de Fermi.<sup>1</sup> Assim, possivelmente, os orbitais atômicos de Cu presentes nos materiais do grupo SOFC, localizados em sítios de Sn<sup>+2</sup> ou Sn<sup>+4</sup>, tendem a induzir o efeito B-M.

### 5.3 Caracterização elétrica dos materiais dos grupos SOF e SOFC

Os requisitos chaves encontrados para construção de materiais transparente e com resistência (R) menor que 50Ω foram temperatura de 600 °C e solução precursora incolor durante todo processo de aplicação. A temperatura alta pode ser atribuída à perda de calor pelo contato com o *spray*, como também devido ao deslocamento entre o forno e o local de aplicação. A solução incolor possivelmente pode ser atribuída devido ao fato de não haver formação de agregados insolúveis. A solução ajuda o espalhamento do material quando em contato com o substrato aquecido.

Um efeito negativo em *spray pyrolysis* é que a presença de ácido na solução precursora gera subprodutos ácidos durante a deposição do material sobre o substrato.<sup>5</sup> Assim, a minimização da quantidade de ácido foi o primeiro passo na preparação dos materiais. Os produtos ilustrados na Tabela 16 não necessitaram de adição de ácido na composição da solução precursora. Esse processo gerou uma patente (nº BR1020160302633). Como mencionado anteriormente, a resistência de folha ( $R_f$ ) é definida como a razão entre resistividade elétrica e a espessura do material (Equação 6).

Tabela 16 –  $R_f$  pelo método das duas pontas ( $R_f^{mdp}$ ).

Nº	Nomenclatura	$R_f^{mdp}$ (Ω/□)
1	SOF I	17,60
2	SOF II	18,30
3	SOF III	17,60
4	SOF IV	19,40
5	SOF C2.5	35,80
6	SOF C2.0	35,00
7	SOF C1.5	28,40
8	SOF C1.0	25,70
9	SOF C0.5	20,70
10	SOF C0.4	24,90
11	SOF C0.3	24,60
12	SOF C0.2	24,50
13	SOF C0.1	20,20

Fonte: próprio autor.

A resistência de folha ( $R_f$ ) é a caracterização mais adequada para filmes devido ao fato de geralmente os filmes apresentarem área larga, o qual facilita a captura de elétrons por defeitos superficiais.<sup>121</sup> O método das duas pontas ou dois terminais é o método mais fácil para a caracterização da resistividade superficial do material.<sup>167</sup> A caracterização elétrica de  $\text{SnO}_x\text{:F}$  feito por *spray pyrolysis* por medição da  $R_f$  utilizando o método das duas pontas foi reportado.<sup>80</sup>

A partir da literatura que trata da caracterização elétrica por  $R_f$ , então, é possível inferir que a resistência elétrica ( $R$ ) pode ser maior, menor ou igual à  $R_f$ . Uma vez que as dimensões das amostras são iguais, a partir da Equação 6 tem-se que  $R_f \sim R$ , onde  $R$  é a resistência elétrica que pode ser mensurada usando um multímetro. Assim, as dimensões dos materiais SOF e SOFC (Tabela 16) foram iguais a 2,50 cm x 2,50 cm. Adicionalmente,  $R_f$  variando entre 107,9 - 17,8  $\Omega/\square$  foram obtidas utilizando o método das duas pontas com o auxílio de multímetro.<sup>80</sup>

Equação 6 ilustra um modelo matemático simples para o cálculo de  $R_f$ , o qual para o caso em que as dimensões das amostras são iguais e conhecendo-se o valor de  $R$ , então  $R_f \sim R$ . Portanto, ao ser assumido que os valores de  $R$  mensurados com multímetro são aproximadamente iguais a  $R_f$ , então os valores na Tabela 16 são menores que 107,9  $\Omega/\square$ . Também, para os materiais SOF pode ser observado que o maior valor de  $R_f$  foi ligeiramente maior que 17,8  $\Omega/\square$ .

Uma vez que os valores medidos  $R$  tendem a ser maior, menor ou igual à  $R_f$ , então a aproximação inicial  $R_f \sim R$  permitiu inferir que as condições adotadas neste trabalho podem ser consideradas adequadas para preparação de materiais OCT a base de estanho. Além disso, os materiais dos grupos SOF e SOFC foram construídos sem a necessidade de adição de ácido para gerar a solução precursora. Esse fato colabora para um processo de produção de OCT de forma menos agressiva ao meio ambiente.

Pelo observado na Tabela 16, os materiais do grupo SOFC apresentaram maior resistência de folha ( $R_f$ ) que a amostra de referência, isto é, o material SOF I. Como citado anteriormente, com base na literatura foi determinado que os materiais do grupo SOF eram OCTs de filmes finos de óxido de estanho não estequiométrico. Para o filme puro, a condutividade eletrônica é devido à ausência de átomos de oxigênio e para o filme dopado, a presença de elétrons doados à banda de condução pelo dopante é responsável pela condutividade eletrônica.

Uma forma alternativa de mostrar o desvio estequiométrico do filme de OCT a base de estanho não dopado ( $\text{SnO}_x$ ) seria na forma  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}$ . Contudo, essas representações não são comumente utilizadas, geralmente os filmes de  $\text{SnO}_x$  puro e dopado são representados usando a fórmula química estequiométrica ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2:\text{Dopante}$ ). Ao adotar a representação  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}$ , a ausência de átomos de oxigênio responsáveis pela condução elétrica estão ocupadas por íons  $\text{Sn}^{+2}$ .<sup>5</sup> De forma que pode ser inferido que quanto maior a quantidade de  $\text{Sn}^{+2}$  maior será  $R_f$ .

Como mencionado anteriormente, OCT a base de estanho produzido por *spray pyrolysis* podem apresentar grande variação na resistência elétrica de folha ( $R_f$ ) em função dos reagentes e condição de processo. Possivelmente, a presença de dopante tende a minimizar a quantidade de sítio que são ocupados por  $\text{Sn}^{+2}$ , cujo resultado seria um decremento em  $R_f$ . Em relação aos dopantes F e Sb, OCTs a base de estanho feitos por *spray pyrolysis* apresentaram  $R_f$  maior com Sb em comparação ao dopante F.<sup>79</sup>

Pelo tamanho próximo do íon  $\text{F}^-$  em relação ao íon  $\text{O}^{2-}$ , o íon do átomo flúor tende a ocupar preferencialmente os sítios vazios gerados pela ausência de oxigênio.<sup>5</sup> Por outro lado, os átomos de antimônio (Sb) por gerarem íons maiores que o íon  $\text{F}^-$  tende a substituir os átomos de Sn.<sup>79</sup> Possivelmente, os átomos de Sb tende a substituir átomos de estanho nos sítios  $\text{Sn}^{+4}$  ou sítios  $\text{Sn}^{+2}$  ou em ambos. Além disso, em termo de célula unitária, a adição de dopante significa adicionar um átomo externo à célula unitária do composto puro (Figura 14).

Não somente o tipo de dopante contribui para a redução de  $R_f$ , como também a condição de processo. Condutores transparentes feitos por meio de *spray pyrolysis* a 400°C por meio de solução precursora ácida contendo sais de estanho e dopante flúor com resistência de folha ( $R_f$ ) variando entre 38,02 - 300,02  $\Omega/\square$  têm sido relatado.<sup>86</sup> A adição do dopante molibdênio (Mo) resultou em materiais óxidos a base de estanho produzidos por *spray pyrolysis* a 500°C com  $R_f$  variando entre 39,81 até 98,23  $\Omega/\square$ , enquanto que o material puro gerou com  $R_f$  igual a 109,81  $\Omega/\square$ .<sup>85</sup>

Os OCTs puro e dopado a base de estanho feitos por *spray pyrolysis* geram material policristalino. Isso indica que o material é formado por rede cristalina formada a partir da unidade fundamental denominada célula unitária. Contudo, como ilustrado na Figura 14 a adição de dopante induz certa deformação na célula unitária. Diante deste contexto, é possível inferir que o dopante tende a ficar dentro da célula unitária no sítio que causa menor deformação a célula unitária, ou seja, a rede cristalina.

Com base na minimização da deformação da célula unitária, então no  $\text{SnO}_x$  tende a surgir íons  $\text{Sn}^{+2}$  para compensar a ausência de oxigênio e assim a deformação gerada é menor do que seria se não houve a compensação. Também, dopantes com tamanho similar ao do oxigênio tendem a minimizar a deformação da rede. Possivelmente, flúor por gerar íon com tamanho próximo ao íon do átomo de oxigênio induz deformação mínima na rede cristalina em comparação aos demais dopantes e como efeito colateral aumenta a condutividade elétrica.

Como mencionado anteriormente,  $\text{SnO}_x$  dopado com Sb apresenta  $R_f$  maior do que o  $\text{SnO}_x$  dopado com F. Então, pode ser inferido que a deformação na rede causada pela presença de Sb é maior que a causada pela presença de F. Essa situação pode ter como consequência aumento em  $R_f$  do material. Também, dopantes podem ocupar as vacâncias de oxigênio em quantidades diferentes. Isso pode justificar o porquê de dopantes atuarem de forma diferente sobre a condutividade de materiais.

Uma vez que a condutividade  $\text{SnO}_x$  dopado é devido a presença do dopante e de vacâncias de oxigênio, um excesso de dopante poderia afetar a condutividade por extinção de vacâncias e geração de aglomerados. Análise por transmissão microscopia eletrônica foi usada para mostrar que o excesso de dopante Sb tende a formarem aglomerados que aumentam a resistividade elétrica do material.<sup>111</sup> Possivelmente, os aglomerados tem a diminuir a condutividade elétrica ou por geração de fase de material isolante elétrico ou extinção de vacâncias ou por ambos.

Uma vez que *spray pyrolysis* é uma técnica capaz de induzir vacâncias de oxigênio em materiais da classe dos óxidos, essa técnica tem sido utilizada como uma ferramenta útil e de baixo custo na preparação de  $\text{SnO}_x$  puro ou dopado. Como citado anteriormente, o efeito do dopante Cu em relação as propriedades óptica e estrutural do filme de  $\text{SnO}_x$  foi estudado em outras pesquisas. Contudo, a caracterização elétrica não foi abordada provavelmente devido ao fato do Cu tender a formar óxidos ( $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), os quais são materiais isolantes elétricos.

No caso dos materiais do grupo SOFC, assumindo que a átomos de cobre estão presente na matriz  $\text{SnO}_x:\text{F}$ , possivelmente os átomos de cobre geram íons que tendem a se comportar como os íons dos átomos de antimônio (Sb). Neste contexto, os átomos de cobre possivelmente induziram deformações na rede cristalina, o qual resultou no aumento da resistividade elétrica. Tal aumento refletiu no incremento da resistência de elétrica com incremento de átomos de cobre na matriz. Contudo, uma redução na quantidade de cobre resultou no decremento em  $R_f$  (Tabela 16).

A diminuição na resistência elétrica em função do decréscimo da quantidade de cobre pode ser atribuída, provavelmente, a redução na concentração de deformações geradas. Essa redução, provavelmente houve devido à redução na quantidade de vacâncias extintas ou redução na quantidade de aglomerados gerados ou ambos. De uma forma geral, a partir das análises óptica e elétrica pode-se inferir que os átomos de cobre atuam de forma oposta na matriz  $\text{SnO}_x\text{:F}$ : incrementam a transmitância, mas induzem o decréscimo na condutividade elétrica.

Em relação à caracterização por  $R$ , ela não está limitada ao tipo de técnica de fabricação adotada. Dessa forma, em trabalhos experimentais cujo foco é a produção de materiais condutores na forma de filmes, a aplicação da medição de  $R$ , usando um multímetro, como parâmetro inicial para acompanhar de forma rápida a evolução do trabalho é aceitável. De forma que, quanto menor o valor de  $R$  atingido menor será o valor de  $R_f$ . Além disso, o método das duas pontas não é o único método que pode ser usado para estimar  $R_f$ . Há outros métodos para mensurar  $R_f$  citados na literatura.<sup>1,121,167</sup>

O uso da caracterização elétrica em filmes usado apenas o valor da resistência elétrica de folha ( $R_f$ ) obtida com duas pontas de prova é o método mais simples de todos, mas pode induzir o erro na medição. O erro é devido ao fato da técnica ser sensível à influência da quantidade de portadores de carga no material a ser analisado, isto é, se for alta a variação da densidade dos portadores em relação à temperatura, isso induz erros no valor medido.<sup>167</sup>

Dentre as técnicas mais precisas para estimar  $R_f$  pode ser citado o método de quatro pontas de prova com configuração de *Van der Prawn*. Esta técnica tem sido usada como ferramenta útil para a caracterização de filmes por  $R_f$ .<sup>1,121</sup> Por fim, o conhecimento da resistência de folha ( $R_f$ ) é importante, visto que  $R_f$  serve para caracterização elétrica dos materiais, independentemente dos materiais serem classificados como óxido ou não óxido, bem como filme fino ou filme espesso.

## 5.4 Caracterização estrutural dos materiais dos grupos SOF e SOFC

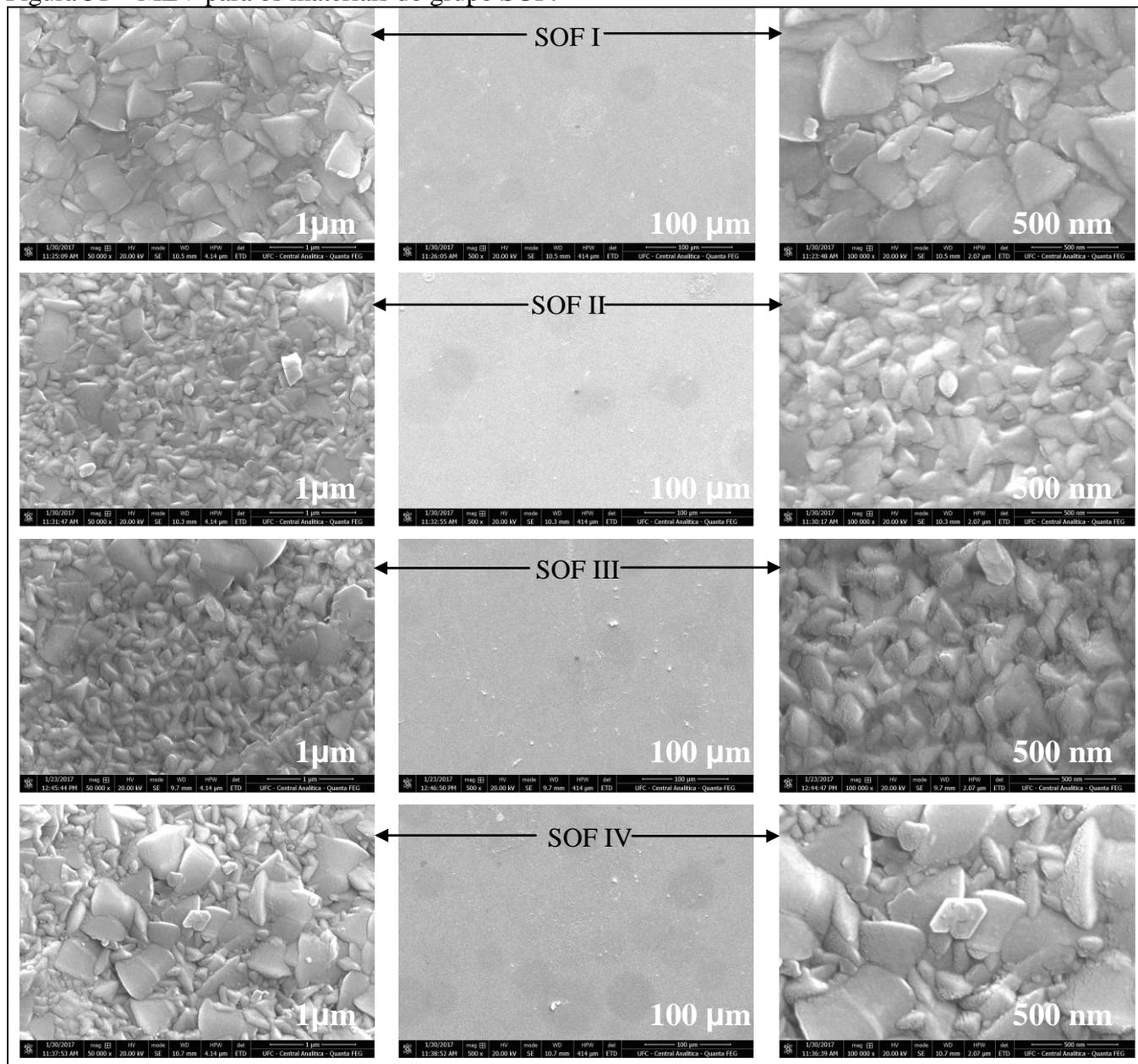
### 5.4.1 MEV/EDS e DRX

As discussões anteriores focaram principalmente na influência das condições de trabalho e nos elétrons oriundos dos átomos sobre as propriedades óptica e elétrica dos materiais SOF e SOFC. De forma geral, foi adotado que os átomos F e Cu tenderiam a ocupar sítios na matriz ( $\text{SnO}_x$ ) e que possivelmente poderiam formar aglomerados. No entanto, aspectos tais como a morfologia e distribuição superficial dos átomos, bem como qual tipo de estrutura dos materiais não foram abordados. Assim, tais aspectos foram analisados usando as técnicas de caracterização MEV/EDS e DRX.

As quantidades dos defeitos induzidos nos materiais SOF e SOFC, tais como deficiência de oxigênio e adição de átomos dopantes, não foram determinadas nas caracterizações anteriores. Isso foi devido ao fato das técnicas adotadas terem a capacidade de mensurar os efeitos induzidos pelos defeitos, mas não a quantidade e tipos de defeitos presentes. Para tentar caracterizar a influência dos possíveis defeitos foi usado às técnicas MEV/EDS e DRX. Imagens de MEV foram utilizadas para verificar a influência dos defeitos sobre a morfologia superficial.

O uso de análise qualitativa da superfície de materiais via imagens de MEV tem sido utilizado como ferramenta para auxiliar o entendimento da influência das condições experimentais sobre a topografia dos materiais. EDS auxilia na identificação da distribuição de átomos na superfície do material. Em relação aos materiais do grupo SOF, a Figura 51 ilustra a topografia superficial obtida por imagens de MEV. As variações podem ser atribuídas às condições experimentais adotadas, onde foi variado o volume da solução precursora e demais parâmetros fixados.

Figura 51 – MEV para os materiais do grupo SOF.



Fonte: próprio autor.

Em discussões anteriores foi inferido que os materiais dos dois grupos SOF e SOF C têm como matriz o óxido de estanho não estequiométrico ( $\text{SnO}_x$ ). Neste caso, a adição do átomo flúor (F) gera o grupo SOF, enquanto no grupo SOFC foi adicionado átomos de cobre (Cu). Em relação à Figura 51, todas as imagens são oriundas dos materiais do grupo SOF (I, II, III e IV). A disposição das imagens foi adotada de forma que, a distribuição das imagens foi feita da esquerda para a direita com escalas de 1 μm, 100 μm e 500 nm, respectivamente.

De acordo com as discussões anteriores, as formas e distribuição de grãos dos materiais do grupo SOF contribuíram para perdas nas propriedades óptica e elétrica. Contudo, em relação ao SOF IV, a transmitância foi menor que as dos demais materiais (Figura 48), mas a resistência foi maior (Tabela 16) que as resistências dos demais. A partir da escala 500 nm, pode ser percebido que os grãos do material SOF IV são maiores que os dos demais. Então, provavelmente a forma e a distribuição de grãos em SOF IV induziram perdas maiores nas propriedades óptica e elétrica.

As condições experimentais fixadas neste trabalho foram baseadas a partir da expertise adquirida na pesquisa experimental durante o trabalho de mestrado. Também, pela evolução de conhecimento conseguida na pesquisa de doutorado, a partir das imagens de MEV geradas nas escalas de 500 nm e 1 $\mu$ m (1000 nm) pode ser inferido que o tamanho de grão em média é menor que 1000 nm. No entanto, os grãos não apresentam forma e tamanho homogêneo. Provavelmente, as divergências foram ocasionadas pelas condições experimentais adotadas na deposição de cada material.

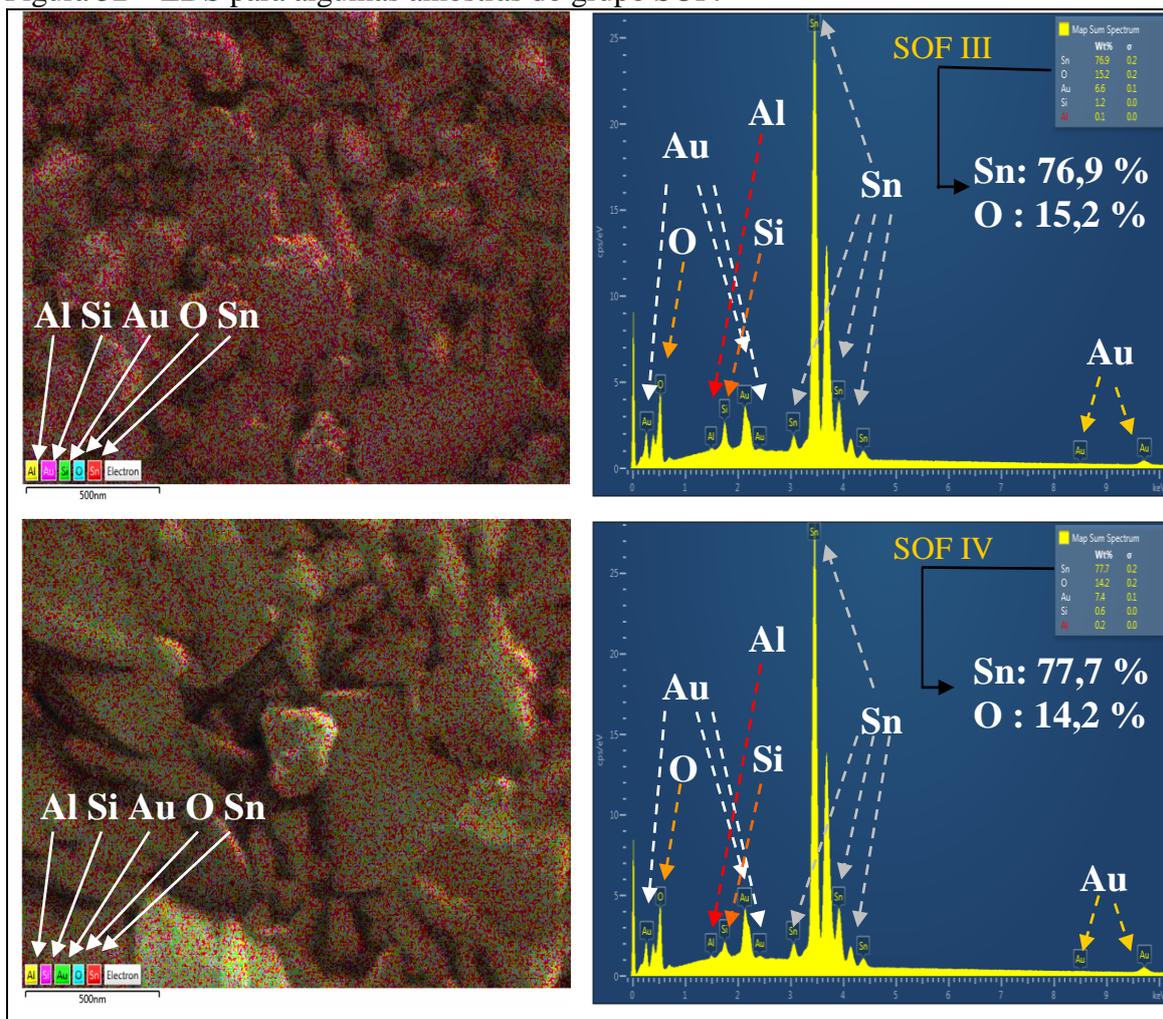
Neste trabalho foi adotada uma temperatura fixa e a pesquisa experimental foi focada na variação da composição da solução. No entanto, diante das incertezas experimentais, talvez uma distribuição de grãos mais uniforme, bem como materiais com maior transmitância e menor resistência poderiam ser obtidos variando outros parâmetros experimentais. Dentre os parâmetros possíveis seria a variação temperatura, controle de vazão da solução precursora, variação na geometria do bico de *spray* e outros que poderiam ser estudados em trabalhos experimentais futuros.

Todas as imagens nas Figuras 51, 53, 54 e 55 revelaram a presença de pontos brilhantes (brancos) sobre as superfícies. Na superfície de OCT depositados via *spray pyrolysis*, pontos brilhantes detectados em imagens de MEV foram relacionados a aglomerados isolantes elétricos.<sup>169</sup> Possivelmente, os pontos brancos nas superfícies dos materiais SOFC podem ser atribuídos a impurezas não condutoras elétricas residuais, tais como SnO, SnF e outras oriundas processo de deposição.

Uma vez que a técnica MEV está baseada na condução de um feixe de elétrons na amostra, então regiões menos condutivas da amostra tendem a acumular elétrons e como resultado uma região de maior brilho pode ser formada. A imagem de MEV somente indica possíveis regiões de acumulação de elétrons, mas não indica qual tipo de material foi responsável por tal acumulação. No entanto, a técnica EDS permite a identificação dos átomos presentes na superfície e através dos dados pode ser feita uma análise dos possíveis átomos nas regiões de acúmulo de carga.

De maneira a identificar os átomos possivelmente presentes nas regiões de acumulação de elétrons nos materiais do grupo SOF foi feita uma análise superficial qualitativa via EDS das superfícies de duas amostras. Os dados extraídos estão ilustrados em imagens presentes na Figura 52. Nas amostras o EDS foi feito na escala de 50 nm, as imagens representam o mapa de composição e ao lado há ilustração da provável distribuição superficial dos átomos (Figura 52).

Figura 52 – EDS para algumas amostras do grupo SOF.



Fonte: próprio autor

Em relação aos dados de EDS, somente a distribuição dos átomos de estanho (Sn) pode ser atribuído aos materiais do grupo SOF. Isso porque o ouro (Au) foi devido à camada de ouro que foi depositada para aumentar a condutividade do material. O silício (Si), sódio (Na), boro (B) e alumínio (Al) são oriundos do substrato. Quanto ao oxigênio (O), a concentração dele pode ser atribuída à presença dos óxidos que formam o substrato ou ar presente na câmara de análise e dos materiais do grupo SOF.

Uma vez que EDS é uma técnica de microanálise, a microregião analisada pode não ser representativa. Por isso, as análises podem ser interpretadas como caracterizações qualitativas. Nos gráficos mostrados a direita de cada ilustração referente aos mapas de composição (Figura 52), as porcentagens estão em relação ao sistema total, substrato e meio. Além disso, as posições de energia (eixo horizontal) indicam os tipos de átomos associados a elas, mas não qual o estado de oxidação de todos os átomos em cada posição de energia.

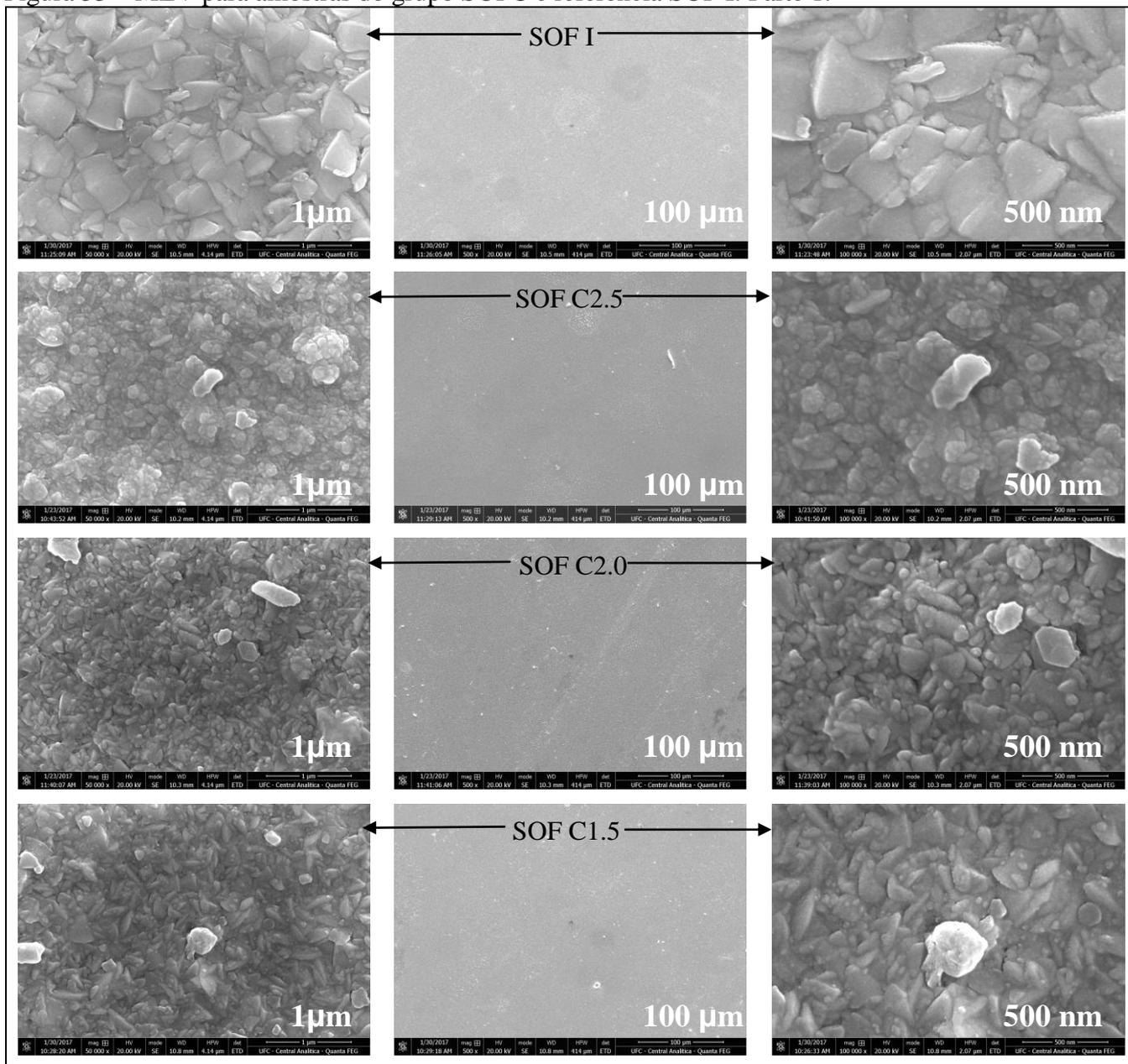
Durante todas as análises as amostras foram mantidas juntas e não foram retiradas da câmara. Assim, possivelmente a maior porcentagem de Sn (SOF IV) em relação ao átomo de oxigênio (O) poderia ser atribuída a maior presença de átomos de Sn nas formas iônicas ( $\text{Sn}^{+2}$  e  $\text{Sn}^{+2}$ ). Também,  $\text{Sn}^{+2}$  no SOF IV poderia ocupar mais sítios de vacância de oxigênio nas células unitárias do que nos demais materiais, cujo resultando reflete em maior  $R_f$ . No entanto, tal situação não pode ser comprovada diretamente usando caracterização por EDS, apenas pode ser inferida.

Apesar dos átomos de F não terem sido detectado por EDS, não é possível afirmar que o F não está presente. Assim, é possível inferir que ou concentração de F é muito pequena ou o material tendeu a acúmulos somente em certas regiões. Também, assim como a topografia é referente ao aspecto superficial dos materiais, a análise por EDS caracteriza a camada superficial dos materiais. Se os átomos de F estão localizados em camadas mais internas do material, isso seria uma explicação para a não detecção.

Através da técnica EDS não é possível identificar o estado de oxidação do estanho ( $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,...). Também, não foi possível extrair a verdadeira porcentagem do Sn em relação ao oxigênio (O) e flúor (F). Contudo, a técnica EDS indicou que há uma distribuição superficial de átomos de Sn e O sobre as superfícies analisadas, que também engloba regiões de acumulação de elétrons. Também é possível inferir que outras regiões que não foram analisadas provavelmente têm distribuição similar.

Em relação à adição de cobre na matriz SOF foi usado o material SOF I como amostra de referência. Os materiais com presença de átomos de cobre foram designados como pertencentes ao grupo SOFC. As imagens de MEV para os materiais SOFC estão ilustradas nas Figuras 53, 54 e 55. Enquanto que para EDS, o mapa de composição e os dados estão na Figura 56. A disposição das imagens foi feita de forma similar ao que foi feito para os materiais SOF. As limitações da técnica EDS citadas anteriormente também são válidas para a análise dos materiais do grupo SOFC.

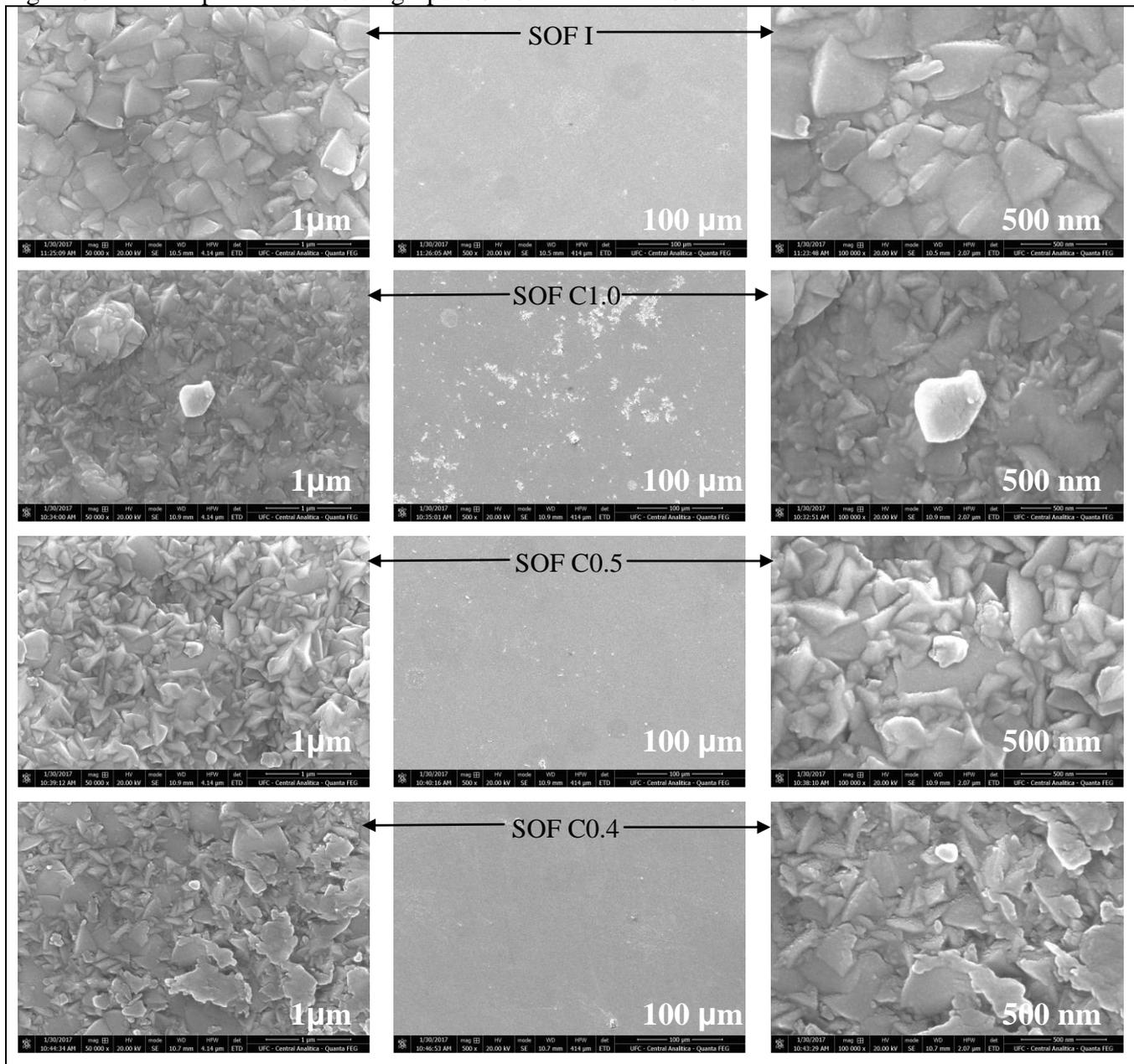
Figura 53 – MEV para amostras do grupo SOFC e referência SOF I: Parte 1.



Fonte: próprio autor.

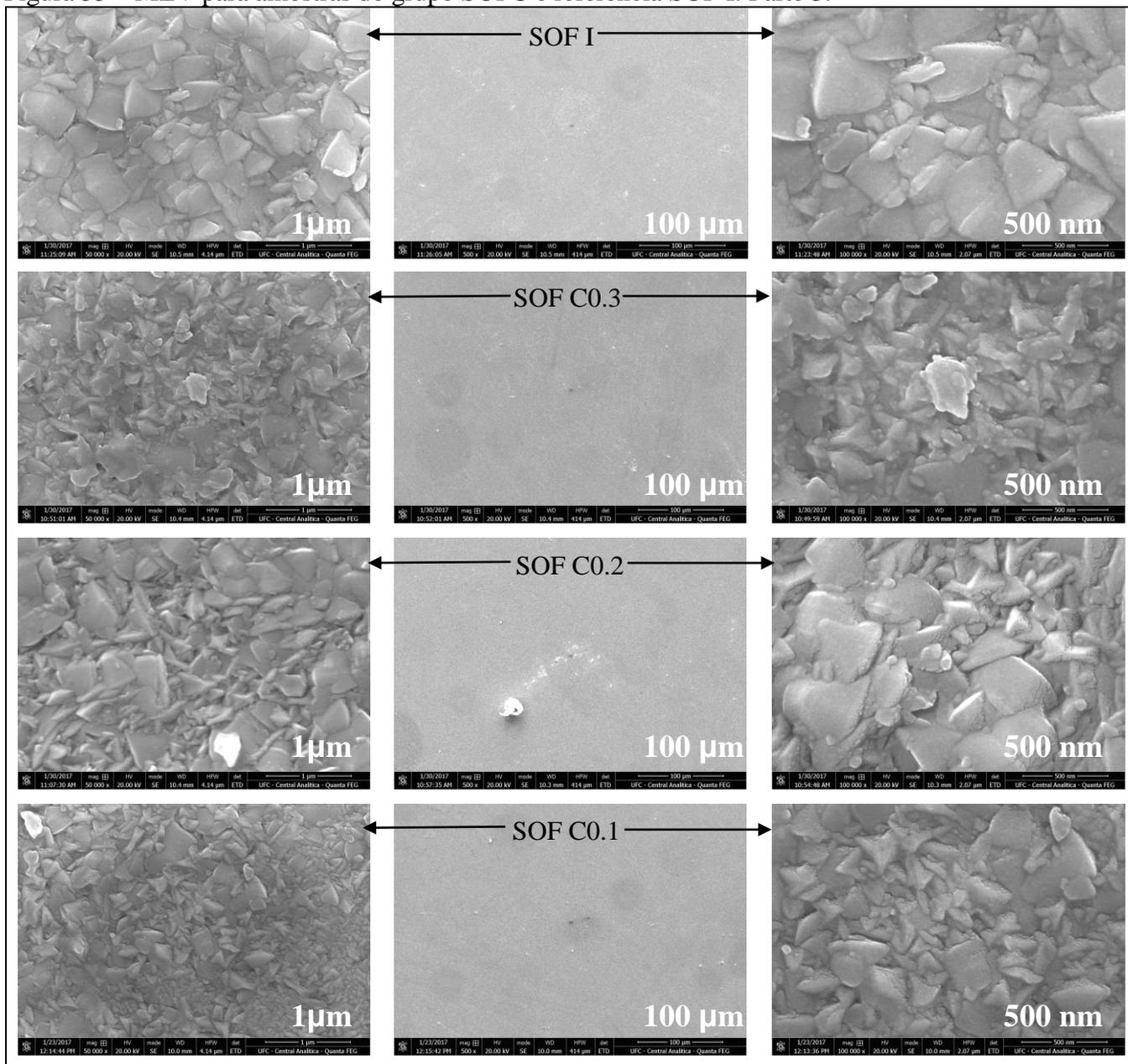
No topo da Figura 53 estão as imagens de MEV da amostra de referência SOF I e as demais são dos materiais SOFC. As escalas da esquerda para a direita são 1  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  e 500 nm. Os pontos brancos estão presentes em todas as amostras. Pelas imagens de MEV pode-se inferir que à medida que a massa de sais de cobre na solução precursora foi incrementada de 0,10 g (SOF C0.1) até 2,50 g (SOF C2.5), a morfologia dos grãos na matriz foi afetada. Como a maior transmitância ocorreu para o SOF C1.5 (Figura 51) provável a morfologia dos grãos favoreceu o ganho na transmitância.

Figura 54 – MEV para amostras do grupo SOFC e referência SOF I: Parte 2.



Fonte: próprio autor.

Figura 55 – MEV para amostras do grupo SOFC e referência SOF I: Parte 3.



Fonte: próprio autor.

A partir das imagens de MEV ilustradas nas Figuras 53, 54 e 55 pode ser inferido que a morfologia dos materiais do grupo SOFC foi influenciada pela quantidade de átomos de cobre. Isso fica evidente ao comparar as imagens da amostra de referência SOF I com as imagens geradas pelos materiais do grupo SOFC. De forma que, mesmo o material com menor quantidade de átomos de cobre (SOF C0.1) apresentou uma morfologia superficial diferente em relação a amostra de referência.

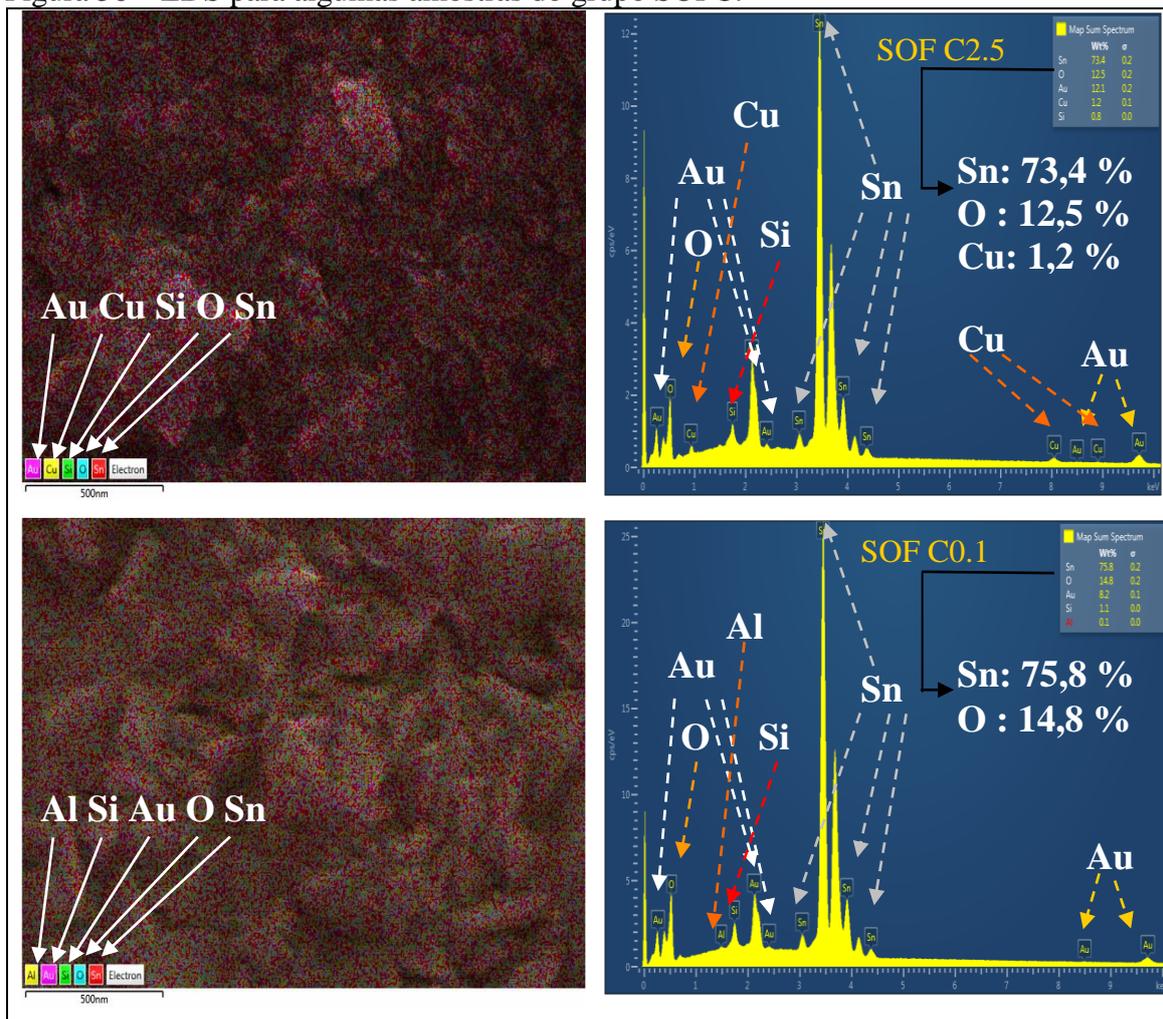
Ao analisar as imagens de MEV dos materiais SOF e SOFC foi observado um fato comum a todos. A presença de pontos brilhantes (brancos) comuns a todas as imagens de MEV. Como citado anteriormente, pontos brancos em filmes de  $\text{SnO}_x$  feitos por *spray pyrolysis* pode ser atribuído a regiões isolantes elétricas. Como há pontos brancos em ambos os materiais, então possivelmente as impurezas isolantes podem ser atribuídas aos defeitos induzidos pelo processo de deposição. Em alguns casos, aglomerados parecem crescer sobre as superfícies dos materiais.

No contexto citado anteriormente, o efeito de pontos brancos nos materiais SOF e SOFC podem ser uma contribuição de múltiplos fatores, tais como impurezas residuais, defeitos na superfície do substrato não cobertos ou parcialmente cobertos pela camada de filme. Também, os efeitos podem ter sido causados pelo crescimento heterogêneo formando aglomerados sobre uma camada contínua do filme (crescimento do tipo *Stranski-Krastanow*) ou aglomerados isolantes elétricos sobre a superfície do substrato (crescimento do tipo *Volmer-Weber*).

As imagens de MEV permitiram fazer uma caracterização indireta da presença de átomos de cobre nos materiais SOFC através da morfologia da superfície dos materiais. No entanto, não foi possível detectar os átomos de cobre nos materiais SOFC sem uso do EDS. Assim, na Figura 56 consta o mapa de composição feito na escala de 500 nm e também um gráfico associado ao mapa de composição. A disposição das figuras foi feita de forma semelhante ao que foi realizado para os materiais SOF.

A técnica EDS revelou que para solução precursora contendo 2,50 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , os átomos de cobre (Cu) na matriz estavam em quantidade suficiente alta para serem detectados. No entanto, o mesmo não ocorre para 0,10 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 56). A partir das imagens de MEV e as discussões anteriores pode-se inferir que há influência dos átomos de cobre na morfologia superficial, bem como nas propriedades óptica e elétrica. Presumidamente, as mudanças nas propriedades ocorreram em função da quantidade de átomos de cobre presente na matriz.

Figura 56 – EDS para algumas amostras do grupo SOFC.



Fonte: próprio autor.

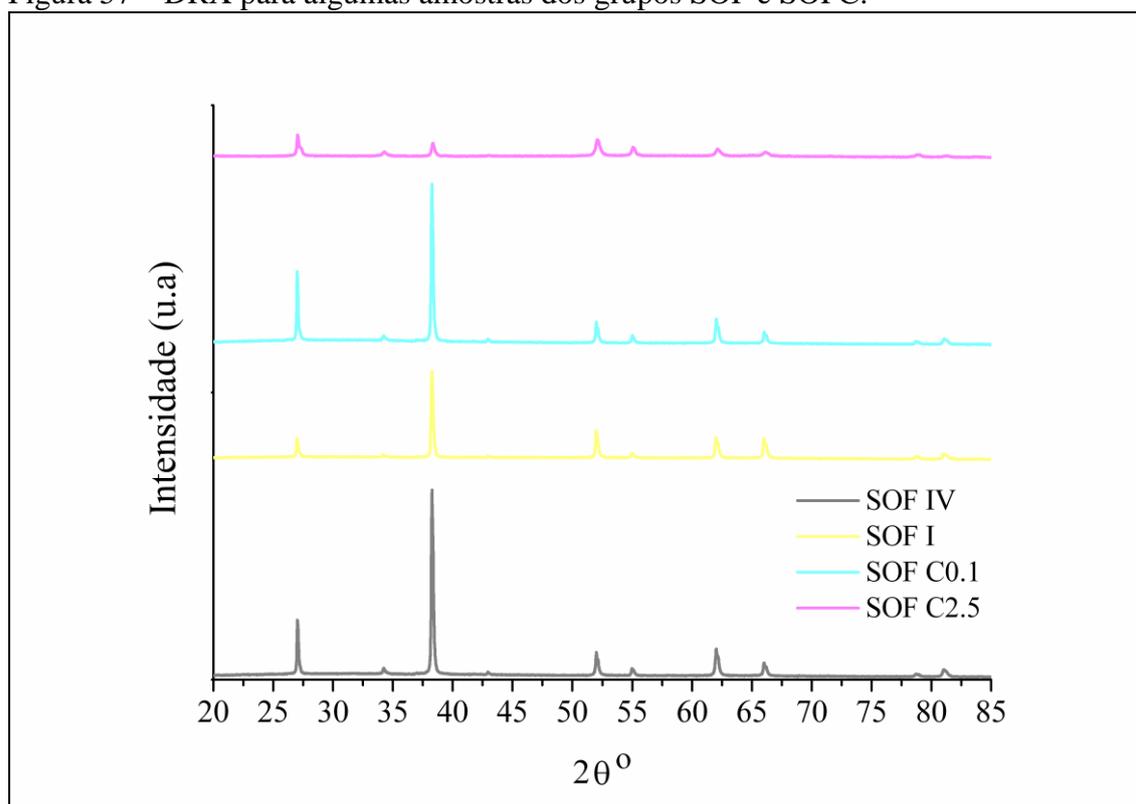
Similar aos EDS dos materiais SOF (Figura 52), os EDS das amostras SOFC (Figura 56) detectaram átomos que não são pertencentes às amostras. Portanto, a discussão sobre as limitações do EDS feita em relação aos materiais SOF também pode ser direcionada aos materiais SOFC. Além disso, ao considerar a matriz na forma química  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{2-}_{(2-\delta)}$ , a presença de átomos de cobre possivelmente ocupa um dos sítios  $\text{Sn}^{+4}$  ou  $\text{Sn}^{+2}$  ou ambos. A ocupação do sítio  $\text{Sn}^{+2}$  é processo competitivo com o átomo de flúor, uma vez que o sítio  $\text{Sn}^{+2}$  foi originado por vacância de oxigênio.

De acordo com os dados da Tabela 16, o incremento de átomos de cobre na matriz, com a quantidade de flúor constante, tende a incrementar a resistência de folha ( $R_f$ ). De forma que, a maior presença de flúor na matriz reduz  $R_f$ . Ao considerar a matriz na forma  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{2-}_{(2-\delta)}$ , pode ser inferido que quanto maior a quantidade de cobre ( $\text{Cu}^+$  e/ou  $\text{Cu}^{+2}$ ) no sítio  $\text{Sn}^{+2}$  maior será  $R_f$ . O contrário ocorre com  $R_f$  quando a quantidade flúor (F) está presente no sítio  $\text{Sn}^{+2}$ .

Com base na literatura, o EDS é uma técnica que não permite identificar se os átomos estão em um arranjo gerando planos cristalográficos ou desordenados. No primeiro caso, ocorre a formação de materiais cristalinos, os quais podem ser facilmente identificados por apresentarem picos de difração em uma análise de DRX. Por outro lado, materiais amorfos não exibem picos de difração. Neste contexto, o tipo de arranjo dos átomos que compõem os materiais dos grupos SOF e SOFC foi analisado usando DRX. Para fazer a caracterização, duas amostras de cada grupo foram usadas.

Em relação à estrutura, isto é, o arranjo atômico dos átomos (Figura 13), as amostras dos materiais SOF e SOFC apresentaram picos de difração (Figura 57), o qual caracteriza os materiais como policristalinos. Além disso, os picos de difração das amostras ocorrem em posições  $2\theta$  similares. Os difratogramas ilustrados na Figura 57 representam os materiais SOF IV, SOF I, SOF C0.1 e SOF C2.5, os quais foram escolhidos como exemplos representativos dos seus respectivos grupos.

Figura 57 – DRX para algumas amostras dos grupos SOF e SOFC.



Fonte: próprio autor.

A Figura 57 ilustra uma comparação entre os espectros dos materiais SOF e os espectros dos materiais SOFC. Em relação ao grupo SOF, os picos de difração para os materiais SOF apresentaram distribuição nas posições  $2\theta$  similar aos reportados para OCT  $\text{SnO}_x\text{:F}$  obtidos por *spray pyrolysis* como sendo  $\text{SnO}_2$ .<sup>79,80,83,86,89</sup> A aproximação do  $\text{SnO}_x\text{:F}$  para a versão estequiométrica pura ( $\text{SnO}_2$ ) é devido ao fato das concentrações de deficiência de oxigênio e dopante flúor estarem numa faixa abaixo do limite detectável pela técnica DRX.

Diante deste contexto, os produtos  $\text{SnO}_x\text{:F}$  têm sido aproximados para  $\text{SnO}_2$  puro e estequiométrico de estrutura tetragonal. Como as amostras foram tomadas como representativas do grupo SOF, então, todos os materiais do grupo SOF tendem a ter a composição  $\text{SnO}_x\text{:F}$ . De tal maneira que as medidas de transmitância, resistência de folha, MEV/EDS adotadas neste trabalho são algumas das medidas que associadas a DRX permitem caracterizar os materiais SOF como sendo  $\text{SnO}_x\text{:F}$ .

Em relação aos materiais do grupo SOF, os materiais SOF I e IV apresentaram picos de difração dominante na região próxima entre  $37,5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ . O surgimento de pico proeminente nesta região tem sido atribuído a presença do dopante flúor (F) na matriz.<sup>79,172</sup> Pelo exposto na Figura 57, uma maior concentração de F favorece maior difração, o qual resulta em pico mais proeminente. Isso parece ser verdadeiro, uma vez que as massas dos sais e as condições de processo foram às mesmas e o diferencial foi o uso de 7,00 mL para SOF IV e 10,00 mL para o SOF I.

Em relação ao grupo SOFC, a discussão pode ser centrada em função dos átomos de cobre na matriz. De forma geral, a distribuição dos picos de difração para os materiais do grupo SOF e SOFC tem perfil similar. De tal forma que as posições de difração  $2\theta$  coincidem para as amostras dos dois grupos. No entanto, parece que a maior quantidade de átomos de cobre (Cu) tendem a induzir decremento na difração, qual não cria picos de difração dominantes.

O pico de difração dominante para materiais SOF para  $37,5^\circ < 2\theta < 40^\circ$  atribuído a presença do dopante flúor foi drasticamente reduzido em SOF C2.5. Uma possível explicação para isso seria devido a competição entre os átomos de cobre e flúor para ocupar os sítios de  $\text{Sn}^{+2}$  na matriz  $\text{Sn}^{+4}_{(1-\delta)}\text{Sn}^{+2}_{\delta}\text{O}^{-2}_{(2-\delta)}$ . Por conseguinte, a redução no pico refletiu no aumento da resistência de folha ( $R_f$ ) nos materiais SOFC (Tabela 16). De forma que para os sítios de  $\text{Sn}^{+2}$ , é possível inferir que a presença de átomos de flúor reduz  $R_f$ , enquanto que átomos de cobre tendem a incrementar  $R_f$ .

Embora as concentrações de flúor e de vacâncias de oxigênio nos materiais SOF e SOFC não tenham sido detectadas pelas técnicas utilizadas, os efeitos puderam ser mensurados. Em relação à presença de cobre, somente a alta concentração (SOF C2.5) foi possível a detecção por EDS. A partir do conjunto de técnicas espectroscopia UV-Vis, método das duas pontas, MEV/EDS e DRX foi possível inferir que os materiais SOF e SOFC são do tipo  $\text{SnO}_x:\text{F}$  e  $\text{SnO}_x:(\text{F},\text{Cu})$ , respectivamente. De forma que, enquanto flúor reduz  $R_f$ , o cobre tende a incrementar a transmitância.

A técnica para análise química da superfície das amostras foi à técnica EDS. Adicionalmente, outra técnica que também pode ser usada para análise química da superfície é a técnica *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS).<sup>93</sup> Além disso, talvez para uma caracterização tanto em relação aos estados de oxidação quanto a identificação das porcentagens em massa, seria necessário outras técnicas, por exemplo, espectroscopia de massa. Contudo, tais técnicas não foram aplicadas nesta pesquisa. Assim, como sugestão para trabalhos futuros poderia ser o uso destas técnicas.

Outra técnica que deve ser mencionado é a técnica *Mott-Schotky* que permite determinar se o material semiconductor é do tipo n (excesso de elétrons na banda de condução) ou p (excesso de lacunas situadas na banda de valência). Por meio da inclinação da reta gerada pelo quadrado do recíproco da capacitância em função do potencial aplicado, ou seja,  $(1/C)^2$  versus  $E$ , é possível caracterizar o semiconductor n ou p e estimar o potencial de banda plana. Esta última grandeza tem influência sobre a voltagem de circuito aberto gerado em célula solar sensibilizado por corante (CSSC).<sup>60</sup>

## 5.5 Caracterização eletroquímica dos materiais dos grupos SOF e SOFC

### 5.5.1 *Mott-Schottky: grupos SOF e SOFC*

A partir das caracterizações antecedentes foi concluído que os materiais dos grupos SOF e SOFC eram OCTs do tipo semicondutores de óxido de estanho não estequiométrico dopado com flúor ( $\text{SnO}_x:\text{F}$ ) e codopado com cobre  $\text{SnO}_x:(\text{F},\text{Cu})$ . Por conseguinte, a presença do dopante flúor reduz a resistência de folha ( $R_f$ ), enquanto que os átomos de cobre aumentam a transmitância, mas tem como efeito colateral incrementar  $R_f$ . No entanto, nas discussões antecedentes não foi questionado se os materiais eram semicondutores do tipo n ou tipo p.

Um semicondutor do tipo p apresenta excesso de lacunas na banda de valência (BV), enquanto o semicondutor do tipo n apresenta um excesso de elétrons na banda de condução (BC).<sup>1,2,100,101</sup> Adicionalmente, o semicondutor SnO<sub>x</sub>:F caracterizado pela técnica *Mott-Schottky* (M-S) foi reportado como sendo um semicondutor do tipo n.<sup>170</sup> No entanto, como os materiais do grupo SOFC tem átomos de F e Cu foi necessário identificar se havia semicondutores do tipo p ou tipo n ou ambos usando a técnica M-S.

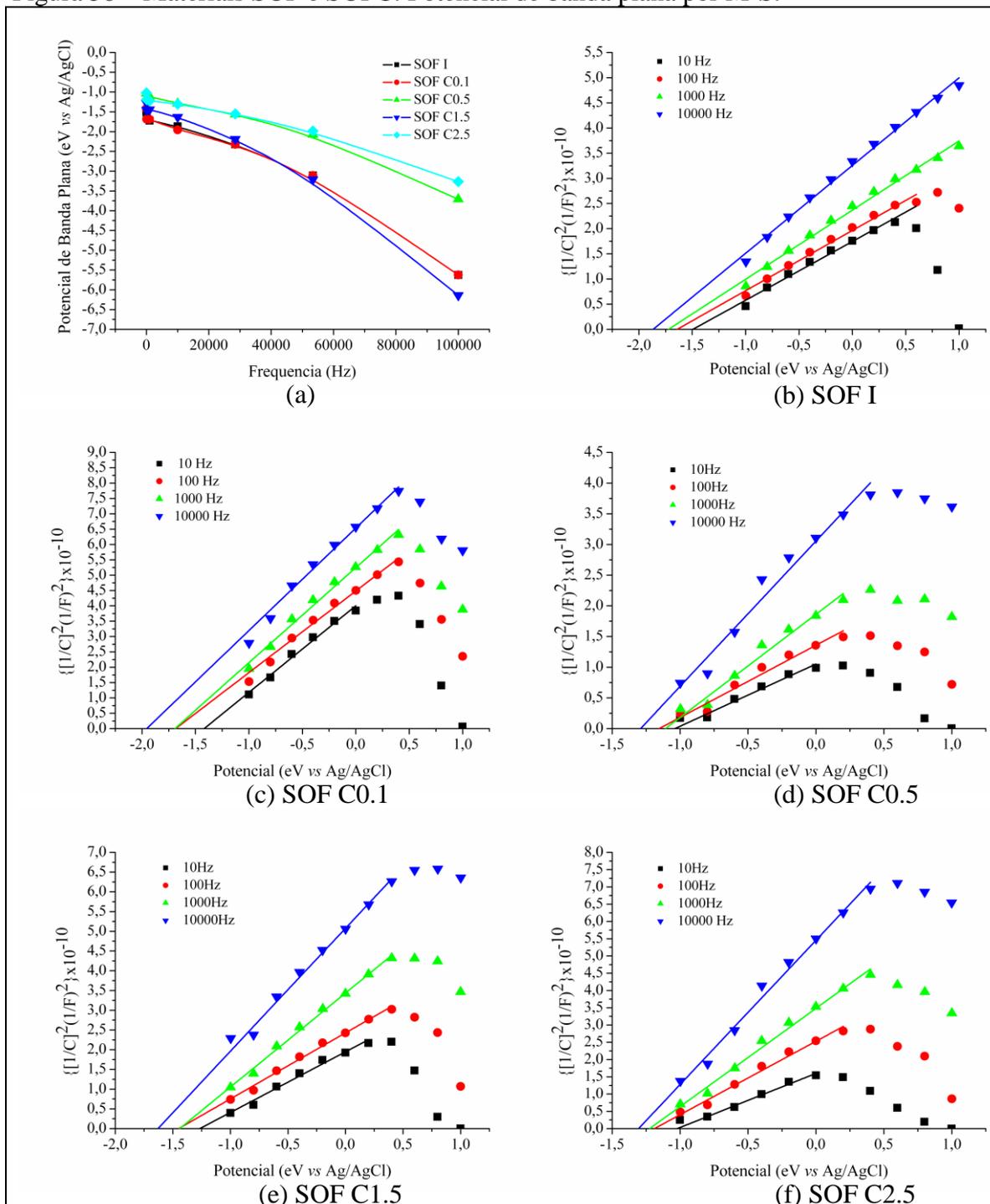
A técnica efeito Hall também pode ser usada para classificar o semicondutor em n ou p.<sup>1</sup> Diferente da técnica por efeito Hall, a técnica M-S é realizada em meio líquido e usa a configuração de uma célula eletroquímica: três eletrodos e um eletrólito. Um dos motivos para escolher a técnica M-S para a caracterização dos materiais SOF e SOFC foi o fato da técnica já ser usada no laboratório onde a pesquisa foi realizada. De forma que os materiais e equipamentos estavam disponibilizados no laboratório.

De uma forma geral, o eletrólito usado na análise por M-S deve apresentar uma condutividade elétrica elevada. Na caracterização por M-S tem sido usado eletrólitos em meio aquoso com diferentes composições tais como NaOH 1,0 M;<sup>60,174</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M;<sup>178</sup> NaCl 0,5 M, bem como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M<sup>176</sup>. Também, neste momento deve ser lembrado que a proposta desta pesquisa foi a fabricação e a caracterização dos materiais SOF e SOFC de forma identificar se os materiais podem ser aplicados na montagem de célula solar sensibilizada por corante (CSSC).

Em particular, na montagem da CSSC usando eletrodo SnO<sub>2</sub>:F/CuFeO<sub>2</sub>, a voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) da célula foi relatada dependente do potencial de banda plana do eletrodo estimado via M-S em solução aquosa com 1,0 M NaOH.<sup>60</sup> A Figura 58 ilustra o comportamento dos materiais dos grupos SOF e SOFC imersos no eletrólito contendo 1,0M NaOH, baseado na análise eletroquímica M-S. As amostras analisadas foram assumidas serem materiais representativos dos dois grupos.

Para o grupo SOF o material adotado foi o SOF I, uma vez que ele foi à amostra de referência para gerar os materiais do grupo SOFC. Enquanto que para o grupo SOFC, os materiais usados foram SOF C2.5, C1.5, C0.5 e C0.1, os quais refletem as variações na quantidade de átomos de cobre presentes na matriz SOF I. Os dados descritos na Figura 58 tendem a refletir a possível variação da capacitância dos semicondutores em função do potencial aplicado.

Figura 58 – Materiais SOF e SOFC: Potencial de banda plana por M-S.



Fonte: próprio autor.

Na caracterização de materiais semicondutores usando M-S, os gráficos  $1/C^2$  versus  $E$  têm sido gerados usando uma frequência de referência. Dentre as frequências de referência estão 10000 Hz<sup>175,178</sup> e 1000 Hz<sup>174,176</sup>. Valores altos de frequência tem sido usado de forma a eliminar a influência da frequência sobre a capacitância.<sup>178,175</sup> Pela Figura 58a, o potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) tende a ter valores mais negativos com incremento da frequência. Diante deste contexto, os dados ilustrados na Figura 58 foram obtidos para quatro frequências de referência.

Em relação às Figuras 58b-f, as retas ilustram que os materiais dos grupos SOF e SOFC são semicondutores do tipo n. De forma geral, o alinhamento dos pontos, que representam os dados medidos, de forma linear ilustra a região onde há uma distribuição uniforme de dopantes no semicondutor. O arranjo linear ilustra a região onde a capacitância ( $C$ ) é função somente do potencial aplicado ( $E$ ), o qual ilustra o chamado comportamento M-S. A extrapolação da reta permite identificar o valor de  $E_{bp}$ .

Na análise M-S há processo de transferência de elétrons na superfície da junção semicondutor/eletrólito, que é afetado pela a densidade de elétrons e lacunas disponíveis (estado) na superfície do semicondutor.<sup>165</sup> Apesar de ser necessário a aplicação de frequências e potenciais, o desafio na caracterização por M-S é identificar os dados da capacitância que são somente função do potencial aplicado ( $E$ ). Contudo, a análise M-S é uma ferramenta útil para caracterização de semicondutores.

Na busca por regiões onde  $C$  seja independente da frequência e varie somente com  $E$  tem sido variado a frequência e faixa de potencial. Na caracterização via M-S do filme orgânico de *pyrrole-N-propionic acid* sobre eletrodo condutor foi adotado frequência de 10000 Hz e uma faixa de potencial entre 0,1 até 0,8 V com auxílio de eletrólito 0,1 M NaClO<sub>4</sub>.<sup>175</sup> Por outro lado, para filme de TiO<sub>2</sub> sobre folha de titânio imerso em eletrólito com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adotado frequência de 10000 Hz e variação de potencial de 0 até -1,0 V.<sup>178</sup>

No caso do filme de semicondutor CuFeO<sub>2</sub> sobre SnO<sub>2</sub>:F imerso em eletrólito 1,0 M de NaOH foi adotado as frequências 1000 Hz e variação de potencial entre 0 até 1,0 V para a caracterização por M-S.<sup>174</sup> Em resumo, a variação tanto na frequência quanto no potencial resulta do comportamento da junção semicondutor/eletrólito tender a ser influenciada pela composição do eletrólito, tipo de material semicondutor e frequência.

Para o melhor entendimento dos dados ilustrados na Figura 58 é necessário levar em conta que:

- a técnica M-S usa um modelo baseado na condição de que a capacitância do eletrólito externo a junção semiconductor/eletrólito é muito maior que a capacitância da camada gerada na junção;
- o eletrólito é uma substância não corrosiva (inerte) para o material analisado;
- o espaçamento da camada da junção semiconductor/eletrólito é função apenas do potencial aplicado;
- os dados obtidos têm como referência a superfície do semiconductor;
- o nível de Fermi do semiconductor está próximo a região da banda de condução (BC) para um semiconductor do tipo n e para semiconductor do tipo p, ele está próximo a banda de valência (BV).

As posições das bandas de energia de semicondutores podem ser estimadas usando a escala eletroquímica (Figura 31).<sup>119</sup> Diante do contexto citado anteriormente, a extensão dos resultados ilustrados na Figura 58 a materiais do grupo SOF e SOFC pode não ser bem justificada sem uma interconexão com a literatura. Os valores de potencial estimados via caracterização eletroquímica usando eletrodo de referência Ag/AgCl podem ser convertidos para a escala de *SHE* (Figura 30)<sup>188</sup> e de *vaccum* (Figura 29).<sup>119</sup>

A Tabela 17 ilustra os valores de  $E_{bp}$  estimados para os materiais SOF e SOFC. Os valores foram convertidos para a escala de energia (*vaccum*). A interconversão entre a escala eletroquímica e escala de energia permite comparar a posição do nível de  $E_{bp}$  em relação aos níveis de energia de BV e BC do semiconductor. Diante das incertezas experimentais pode ser inferido que apesar de  $E_{bp}$  varia com a frequência,  $E_{bp}$  para as frequências até 1000 Hz tende a ter valores próximos.

Tabela 17 – Parâmetro  $E_{bp}$  para os materiais SOF e SOFC.

Nº	Nomenclatura	$E_{bp}$ (eV vs Ag/AgCl)	$E_{bp}$ (eV vs Vacuum)	Frequencia (Hz)
1	SOF I	-1,49	-5,72	10
		-1,64	-5,86	100
		-1,72	-5,94	1000
		-1,87	-6,09	10000
		-2,34	-6,56	28480
		-1,89	-6,11	53367
		-2,85	-7,07	100000
2	SOF C0.1	-1,42	-5,64	10
		-1,68	-5,91	100
		-1,69	-5,91	1000
		-1,95	-6,18	10000
		-2,32	-6,54	28480
		-3,11	-7,33	53367
		-5,62	-9,84	100000
3	SOF C0.5	-1,04	-5,26	10
		-1,15	-5,38	100
		-1,11	-5,33	1000
		-1,29	-5,51	10000
		-1,56	-5,79	28480
		-2,07	-6,29	53367
		-3,71	-7,93	100000
4	SOF C1.5	-1,26	-5,49	10
		-1,45	-5,67	100
		-1,44	-5,66	1000
		-1,63	-5,85	10000
		-2,19	-6,41	28480
		-3,21	-7,43	53367
		-6,14	-10,35	100000
5	SOF C2.5	-1,02	-5,24	10
		-1,20	-5,41	100
		-1,22	-5,44	1000
		-1,31	-5,53	10000
		-1,55	-5,57	28480
		-1,98	-6,21	53367
		-3,26	-7,48	100000

Fonte: próprio autor.

Como mencionado anteriormente, o semicondutor do tipo n em contato com eletrólito tende a gerar curvatura positiva nas bordas superficiais das BV e BC (Figura 28). Também, é preciso ter em mente que a bandas de energias (BV e BC) surgem pela sobreposição dos níveis eletrônicos dos átomos que compõem o material (Figura 7). Por outro lado, parece que  $E_{bp}$  não tende a ser muito influenciado pelas frequências até 1000 Hz (Tabela 17), sendo que o valor de 1000 Hz tem sido reportado na literatura para determinar  $E_{bp}$  a partir da análise eletroquímica por M-S.

Possivelmente, a presença de  $E_{bp}$  dentro ou próximo da BC colabora para classificar os materiais SOF e SOFC como semicondutores do tipo n. Como mencionado anteriormente, para obter Figuras 58b-f foi necessário identificar regiões onde  $C$  era somente função do  $E$  aplicado. Isso foi necessário, uma vez que somente em região linear os dados podem ser descrito pela relação de M-S (Equação 26). Assim,  $E_{bp}$  pode ser estimado via Equação 26 ou método gráfico por meio da extrapolação reta.

A influência de  $E_{bp}$  sobre o potencial da junção semiconductor/eletrólito ( $\phi$ ) tem sido assumida ser descrito pela relação:  $\phi = E - E_{bp}$ , onde  $E$  é o potencial aplicado.<sup>178</sup> Além disso, o valor de  $E_{bp}$  varia de acordo com a composição do eletrólito e incremento no valor de  $E_{bp}$  tende a aumentar a transferência de carga na interface da junção semiconductor/eletrólito.<sup>175</sup> De forma geral, o valor do potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) está associado a energia necessária a ser fornecida para que não haja curvaturas de BV e BC na interface da junção semiconductor/eletrólito (Figura 28).

Em filme de CuFeO dopado com átomos de cálcio foi relatado que  $E_{bp}$  aumenta com incremento do dopante cálcio (Ca) na matriz, partindo de  $E_{bp} = +0,70$  para filme puro e alcançando  $E_{bp} = +0,93$  para filme com dopagem de 10%.<sup>174</sup> Em relação aos materiais do grupo SOFC, a presença de átomos de cobre (Cu) matriz não tende a gerar o efeito observado para os átomos de cálcio na matriz CuFeO. Além disso, no caso dos filmes CuFeO tipo p a adição de Ca gerou lacunas livres na BV, enquanto que o Cu parece ter contribuído para elétrons na BC dos materiais do grupo SOFC.

Ao considerar a escala *vacuum*, os dados descritos na Tabela 17 induzem a concepção de que  $E_{bp}$  dentro da BC sofre descolamento das camadas mais internas e menos negativas, para as camadas mais externas. Tal comportamento parece tender ao extremo, onde  $E_{bp}$  migra da BC para a BV. No entanto é prematuro assumir tais concepções. Visto que na análise eletroquímica, os dados medidos podem ser influenciados por fatores variados. Assim, os dados descritos na Tabela 17 e na Figura 58 podem ser resultados das propriedades do material e das condições adotadas.

Nas Figuras 58b-f há representação de dados experimentais na forma de pontos deslocados das linhas de tendência, onde em algumas situações tais pontos tendem a formar uma reta com inclinação oposta as linhas de tendência. Para tal situação, uma possível explicação poderiam ser que a presença de átomos de cobre tende a induzir um comportamento tanto de semiconductor tipo n quanto de semiconductor do tipo p em função de  $E$ . Semicondutores podem exibir comportamento de semiconductor do tipo p quanto do tipo n em função do potencial aplicado.<sup>144</sup>

Na obtenção dos dados (Figura 58b-f) foi usada uma célula eletroquímica com eletrodos: referência, trabalho, contraeletrodo e eletrólito líquido. Uma definição de potencial negativo e positivo poderia ajudar no melhor entendimento para possível comportamento dos materiais SOFC. O potencial aplicado negativo pode ser interpretado como a injeção de elétrons na superfície do material a ser analisado (eletrodo de trabalho). Contudo, na região potencial positivo implica que os elétrons foram injetados na superfície do contraeletrodo.

Em relação a influência da variação do potencial sobre a junção sólido/líquido ou sólido/sólido, a espessura da junção gerada denominada de espaçamento de carga, depende do potencial aplicado conforme descrito na Equação 34. Também, para gerar o quadrado do recíproco da capacitância obtido na análise M-S, os valores da capacitância ( $C$ ) são oriundos da capacitância da junção gerada. De tal forma que,  $C$  depende não só da área e da constante dielétrica do material, como também da espessura do espaçamento de carga formada.

Como mencionado na parte da teoria destinada a análise M-S, a capacitância da fração do espaçamento de carga dentro do semicondutor é muito menor do que a capacitância da solução. De tal forma que os valores de capacitância ( $C$ ) obtidos durante a análise M-S são aproximados para os valores da  $C$  do material semicondutor. Neste contexto, a faixa de aplicação da análise M-S ocorre somente na condição em que a  $C$  da junção semicondutor/eletrólito é somente função do potencial aplicado. Além disso,  $C$  pode ser considerado apenas função da fração da espessura do lado do semicondutor.

Na região de potencial positivo (Figuras 58b-f), a tendência de alinhamento linear à medida que a quantidade de átomos de cobre foi incrementada poderia indicar a influência dos átomos de cobre na matriz. Em tal hipótese, os materiais do grupo SOFC tenderiam a ter comportamento tipo n ou p em função do potencial aplicado. Assim, sob região de potencial negativo, os materiais SOFC comportar-se-iam como semicondutor do tipo n. O contrário ocorreria na região de potencial positivo.

Ao assumir que os materiais do grupo SOFC tendem a ter comportamento tanto semicondutor do tipo n, quanto do tipo p em função das condições experimentais é necessário ter em mente uma possível razão. Como mencionado anteriormente, materiais semicondutores podem ter comportamento tipo n ou p em função do tipo de eletrólito usado. No entanto, no caso dos materiais SOFC a mudança das condições experimentais que possivelmente influenciaram o deslocamento de tipo n para tipo p foi à variação de potencial aplicado.

A aplicação de potencial sobre o material implica em altera diretamente a dinâmica da espessura da junção sólido/líquido. Por conseguinte, a fração da espessura da junção dentro do sólido. Em termos de curvatura das bandas de energias na junção semiconductor/eletrólito (Figura 28), a mudança da região de potencial negativo para positivo parece ter induzido uma inversão de propriedade dos materiais SOFC. Com base na literatura,<sup>113,143</sup> tal situação pode ocorrer para semiconductor tipo n ou tipo p.

Como mencionado anteriormente, o semiconductor pode apresentar comportamento do tipo n ou p em função do tipo de eletrólito usado. No entanto, em semicondutores também podem ocorrer a interconversão entre tipo n e p em função do potencial aplicado.<sup>143</sup> Em relação aos materiais SOFC a possível interconversão poderia ser justificada em função da concentração de elétrons na BC. Assim, sob a condição de potencial interfacial ( $E_{if}$ ) positivo o aumento na concentração de elétrons na BC não ocorreu como esperado para semiconductor tipo n (Figura 28).

Em semiconductor n, o  $E_{if}$  positivo aumenta a concentração de elétrons na BC que induz o decaimento das curvaturas de BC e BV (Figura 28).<sup>113</sup> Possivelmente, uma ausência de decaimento das curvaturas de BC e BV pode ser uma justificativa para os materiais SOFC apresentar comportamento de semiconductor do tipo p sob a condição de potencial aplicado positivo. Tal comportamento poderia ser devido à presença dos átomos isolados ou aglomerados a base de cobre na matriz.

Sob condições experimentais diferentes, filmes de óxido de cobre I ( $Cu_2O$ ) tende a ter comportamento de semiconductor tipo p e n em função do tipo de eletrólito usado.<sup>2</sup> Apesar da DRX não ter detectado a presença de óxidos de cobre nos materiais do grupo SOFC não significa a ausência de tal materiais, mas sim que há possíveis possibilidades: concentração baixa do nível detectável e/ou átomos de cobre distribuído aleatoriamente na matriz sem formar óxidos ou misturas.

Como visto pelas imagens de MEV mesmo não detectando a presença de átomos de cobre ou compostos a base de cobre, a microestrutura é alterada pela presença do material na matriz. Contudo, a partir das discussões anteriores é possível inferir que os dados na análise M-S são resultados das condições experimentais de fabricação e caracterização adotadas. Em relação à análise M-S, os dados comumente são reportados em relação a uma determinada frequência. Tal frequência pode ser interpretada como sendo a condição adotada como referência para os dados reportados.

Como mencionado anteriormente, frequência igual ou acima de 1000 Hz costuma ser usada como referência na análise M-S. Como citado, na análise M-S apesar

de aplicar frequências e potenciais, somente os dados em função do potencial aplicado pode ser usado na análise. A partir da Figura 58 e Tabela 17, os dados a 1000 Hz foram assumidos aqueles que possivelmente podem ser tomados como resultados das propriedades dos materiais SOF e SOFC, na condição de semiconductor tipo n.

Como podem ser observados na Tabela 17 a 1000 Hz, os valores de  $E_{bp}$  para todos os materiais estão acima da borda mínima da BC do  $\text{SnO}_2$  (Figura 31). O semiconductor estequiométrico  $\text{SnO}_2$  foi assumido como referência com base em discussões anteriores e devido há impossibilidades experimentais para estimar os valores de BV e BC dos materiais SOF e SOFC. Ao assumir que os materiais SOF e SOFC são semicondutores do tipo n, as curvaturas superficiais das BCs tendem a ser aproximadas dos valores de  $E_{bp}$  tendo como referência a frequência de 1000 Hz.

Uma das consequências da aproximação descrita no parágrafo anterior é que o nível de Fermi ( $E_F$ ) de cada material também fica próximo a  $E_{bp}$ . Adicionalmente, o foco adotado neste trabalho usando análise M-S foi para classificar os materiais SOF e SOFC como semicondutores tipo n ou p e estimar o  $E_{bp}$ . Este último parâmetro tende a influenciar a voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) de célula solar sensibilizada por corante (CSSC). A consideração de que  $E_F \sim E_{bp}$  foi adotada para estimar o valor da  $V_{ca}$  em uma CSSC igual a 0,37 V; sendo que o valor experimental foi 0,365 V.<sup>60</sup>

Em DSSC com configuração  $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:Fe/corante/ Pt-SnO}_x\text{:F}$ , a dopagem com átomos de ferro (Fe) deslocou o valor de  $E_{bp}(\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:Fe})$  para potenciais mais positivos, no qual  $E_{bp}(\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2) = -0,73$  V chegou a  $E_{bp}(\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:Fe}) = -0,55$  V.<sup>61</sup> Com incremento de átomos de Fe na matriz, os valores de  $E_{bp}$  do sistema ficaram mais positivo. O aumento na eficiência da célula foi atribuído ao fato de que  $E_{bp}$  mais positivo induz uma maior separação de carga entre BC ( $\text{TiO}_2$ ) e LUMO do corante, o qual resulta injeção mais eficiente de elétrons na BC.

O conhecimento prévio do valor de  $E_{bp}$  é útil quando se objetiva a aplicação do material na fabricação de CSSC. Em trabalho divulgado, no qual é construída uma CSSC do tipo:  $\text{SnO}_x\text{:F/CuFeO}_2\text{/corante/redox (I/I}_3^-)\text{/Pt-SnO}_x\text{:F}$ , o valor de  $V_{ca}$  estimado com base no  $E_{bp}$  e  $E_{redox}$  concordou com os dados experimentais.<sup>60</sup> Neste trabalho, o valor de  $E_{bp}(\text{SnO}_x\text{:F/CuFeO}_2)$  foi estimado por análise M-S em solução de 1,0 M NaOH com auxílio de eletrodo Ag/AgCl, cujo resultado foi convertido para a escala de eletroquímica SHE o qual pode ser comparado ao  $E_{redox}(\text{I/I}_3^-) = 0,32\text{V vs SHE}$ .

Para o valor  $E_{bp}(\text{SnO}_x\text{:F/CuFeO}_2) = 0,5$  V vs Ag/AgCl (0,69 V vs SHE) obtido por M-S e  $E_{redox}(\text{I/I}_3^-) = 0,32\text{V vs SHE}$ , implica  $V_{ca} = 0,69 - 0,32 = 0,37$  V; onde

$V_{ca}$  medido experimentalmente via curva I vs V foi de 0,365 V.<sup>60</sup> Adicionalmente, há vários caminhos para a construção da CSSC com muitas combinações de materiais e *designs*. Por exemplo, construção de célula aberta ou selada, uso de corante natural em vez de corante a base de rutênio, depositar camada de TiO<sub>2</sub> sobre SnO<sub>x</sub>:F, uso de contraeletrodo de carbono em vez de platina e outros como mencionados anteriormente.

Diante do contexto citado anteriormente, é possível citar algumas possíveis configurações de CSSC usando os materiais SOF e SOFC. Uma alternativa seria o uso dos materiais SOFC como fotoanodo. Visto que pelos dados de transmitância a certa quantidade de átomos de cobre na matriz os materiais SOFC podem apresentar transmitância maior que os materiais SOF. Alternativamente, também seria o uso do SOFC como contraeletrodo em vez de eletrodos a base de carbono ou platina.

Com base no  $E_{redox}(I/I_3^-) = 0,32V$  vs SHE e nos valores  $E_{bp}$  para os materiais SOF e SOFC estimados a 1000 Hz, a Tabela 18 ilustra os possíveis valores de  $V_{ca}$  teóricos para possíveis configurações de CSSC usando os materiais SOF e SOFC. Isso pode ser interpretado com uma aproximação inicial dos valores esperados para uma CSSC usando materiais SOF e SOFC, no qual os materiais estariam em contato direto com par redox (I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>). Como valor  $E_{redox}$  do par redox está escala eletroquímica SHE, a conversão de valores de  $E_{bp}$  foi feita para a mesma escala antes do cálculo de  $V_{ca}$ .

Tabela 18 –  $V_{ca}$  teórico para CSSCs com eletrodos SOF e SOFC.

Nº	Nomenclatura	$V_{ca}$ (V)
1	SOF I	- 1,82
2	SOF C0.1	-1,79
3	SOF C0.5	-1,21
4	SOF C1.5	-1,54
5	SOF C2.5	-1,32

Fonte: próprio autor.

Os valores descritos na Tabela 18 têm como referência os materiais SOF e SOFC como semicondutores do tipo n. Pelos dados descritos na Tabela 18, o uso dos materiais SOF C0.5 e C2.5 em teoria não produz valores de  $V_{ca}$  na região de geração da célula, isto é,  $V_{ca} > 0$  (Figura 37 e 38). Assim, possíveis configurações do tipo SOF (C0.5 ou C2.5)/corante/redox (I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)/Pt- (SOF I) ou SOF I/corante/redox (I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)/ SOF (C0.5 ou C2.5) não são viáveis para produzir CSSC. No entanto, em uma CSSC é também necessário o uso de camada de TiO<sub>2</sub>.

Na CSSC, o  $\text{TiO}_2$  atua como camada esponja para absorver o corante. Isso é justificado pelo fato dos OCT usado na construção de CSSC não serem porosos. A ausência de poros em materiais SOF e SOFC pode ser observada através das imagens de MEV mostradas anteriormente. Assim, entre configurações propostas para a montagem de CSSCs, as que parecem viáveis seriam aquelas que usam os materiais SOFC e SOFC como contraeletrodos. Talvez, essa abordagem poderia produzir uma CSSC com altos valores de voltagem ( $V_{ca}$ ) e corrente elétrica de curto circuito ( $I_{cc}$ ).

Em relação à CSSC, a adição de platina em OCT do tipo n tem como objetivo produzir uma superfície com característica de semiconductor tipo p para obter o contraeletrodo. Uma CSSC em funcionamento comporta-se como uma pilha, o contraeletrodo adquire potencial positivo e o fotoanodo fica com potencial negativo. Assim, a hipótese de que os valores da corrente e voltagem na CSSC poderiam ser elevados foi devido ao fato de que os materiais SOFC tendem a apresentar comportamento de semiconductor tipo p sob condição de potencial positivo.

Com base na literatura sobre CSSC, o uso de camada de  $\text{TiO}_2$  na construção do fotoanodo e adição de platina (Pt) para gerar o contraeletrodo têm como objetivo aumentar a eficiência de conversão da energia solar em eletricidade. De forma que, um incremento na voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) tende a contribuir para melhorar o desempenho da célula solar. Assim, possíveis configurações a serem exploradas em trabalhos futuros poderiam ser: i) SOF/  $\text{TiO}_2$ /corante/redox ( $\text{I}/\text{I}_3^-$ )/Pt-SOF, ii) SOF/  $\text{TiO}_2$ /corante/redox ( $\text{I}/\text{I}_3^-$ )/Pt-SOFC e iii) SOFC/  $\text{TiO}_2$ /corante/redox ( $\text{I}/\text{I}_3^-$ )/Pt-SOF.

O uso de célula eletroquímica com configuração de três eletrodos, sendo o de referência o eletrodo prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) tem sido usado na caracterização de semicondutores por *Mott-Schottky*.<sup>60, 178</sup> A partir dessa análise um dos parâmetros obtido é o  $E_{bp}$ , que está relacionado à energia necessária para não ocorrer o encurvamento da banda de energia (BV e BC). No entanto, as bandas de energia estão na escala de energia (*vaccum*), enquanto o  $E_{bp}$  é geralmente mensurado na escala eletroquímica e posteriormente convertido para a escala de energia.

Uma vez que o valor de  $E_{bp}^{\text{eletroquimico}}$  é mensurado na escala eletroquímica usando eletrodos de referência, o conhecimento da interconversão entre as escalas eletroquímicas dos eletrodos de referência é importante. Assim, como ilustrado na Equação 28, ao conhecer o valor de  $E_{bp}$  na escala eletroquímica do SHE, então o valor de  $E_{bp}$  na escala de energia pode ser determinado e comparado a BV e BC dos semicondutores. Para cada eletrodo de referência há uma relação de interconversão.

A partir das Figuras 29 e 30 juntamente com o auxílio da Equação 28, é possível inferir que qualquer valor mensurado por meio de medidas eletroquímicas pode ser convertido para a escala de energia (*vaccum*). Neste contexto, não somente os valores obtidos pela análise M-S podem ser convertidos para a escala de energia, como também os valores obtidos usando a técnica eletroquímica voltametria cíclica. Isso é importante, uma vez que as posições das bandas de energia sob determinadas condições podem ser estimadas usando a técnica voltametria cíclica.

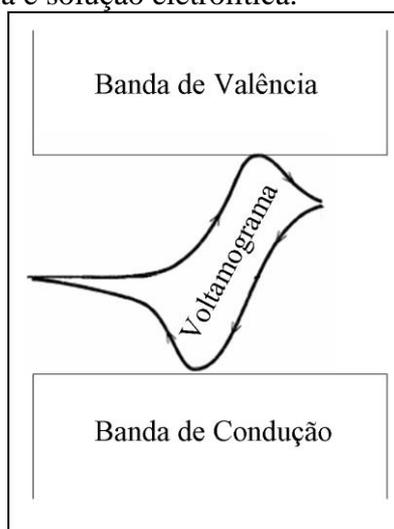
### ***5.5.2 Análise alternativa para posicionamento de bandas de energia dos grupos SOF e SOFC***

De acordo com discussões anteriores e baseadas na literatura,  $E_g$  é a energia que separa a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV) do semicondutor. Na caracterização anteriormente descrita, o  $E_g$  dos materiais SOF e SOFC foram estimados através de propriedades ópticas. No entanto, as posições de BC e BV não foram estimadas, uma vez que a partir das propriedades ópticas somente pode ser determinado a variação da energia, mas não a posição dos níveis de energia.

Para determinar a posição de BV e BC de semicondutores inorgânicos, bem como as bandas equivalentes para os materiais orgânicos, HOMO e LUMO, respectivamente, tem sido relatado o uso de medição eletroquímica denominada voltametria cíclica (VC).<sup>60,175,179-184,186</sup> Em resumo, nesta técnica o pico de redução gerado no voltamograma é associado a transferência de elétron da BC ou LUMO do material para a solução, enquanto que no pico de oxidação é assumido ocorrer a transferência de elétrons da solução para a BV ou HOMO (Figura 59).

O esquema ilustrado na Figura 59 resume na forma de uma imagem o mecanismo dos processos de transferência de elétrons na junção semicondutor/eletrólito e como associar tais processos para estimar o posicionamento das bandas de energia. Para estimar as posições das bandas de energia através da voltametria cíclica tem sido reportado o uso de eletrodos de referência diferentes e com posterior conversão dos dados para a escala de energia. A variação na faixa de potencial aplicado e a composição do eletrólito são algumas das condições adotadas.

Figura 59 – Esquema genérico do processo de transferência de elétrons entre bandas de energia e solução eletrolítica.



Fonte: próprio autor.

Solução eletrolítica com 5,0 mM de ferroceno ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) em 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  e uma faixa de potencial +1,6 até -0,2V foram usadas para estimar as posições HOMO e LUMO de filme orgânico poli(PPA) depositado sobre OCT.<sup>175</sup> Para estimar a posição das bandas de energias de nanocompostos de CdTe e CdS depositado sobre placa de platina foi usado eletrólito contendo *tetrabutylammonium hexafluorophosphate* (TBAPF6) e o par ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) em acetonitrila e faixa de potencial ente +2,0 até -2,0 V.<sup>179</sup>

Na caracterização de semiconductor *dots* de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  por VC para estimar o  $E_g$ , o material foi dissolvido solução com mistura de DMSO-tolueno com faixa de potencial entre 3,0 V até -1,5 V.<sup>183</sup> A partir da curva de VC e dados ópticos foi reportado os valores bandas proibidas óptica e eletroquímica, bem como das posições HOMO e LUMO de corantes depositado sobre OCT.<sup>180</sup> A composição citada do eletrólito foi 0,1M de *tetrabutylammonium phosphorus hexafluoride* (TBAPF6) em acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) e faixa de potencial entre + 0,6 até -1,0 V.

Pelos dados experimentais sobre as bandas proibidas óptica ( $E_g^{\text{op}}$ ) e eletroquímica ( $E_g^{\text{eq}}$ ) divulgados, ambos aos valores são similares.<sup>180</sup> Esse resultado colabora de forma a validar os valores das posições das bandas de energia a partir de curvas de VC e também que uma vez conhecido uma posição do nível de energia, o outro nível de energia pode ser estimado usando  $E_g^{\text{op}}$ . Por conseguinte, a banda LUMO do *poly(thienylene vinylene)* foi determinada usando os valores de HUMO estimado por VC e  $E_g^{\text{op}}$ , cuja relação foi assumida ser  $\text{LUMO} = \text{HUMO} + E_g^{\text{op}}$  (Eq.29).<sup>181</sup>

Como citado anteriormente,  $E_g$  é um parâmetro importante na estrutura do semicondutor e que o incremento de dopante em semicondutor tipo n tende a elevar  $E_g$  por adição de estados na BC via injeção de elétrons. Também, como identificado em caracterizações anteriores, pela análise M-S, os materiais dos grupos SOF e SOFC são semicondutores  $\text{SnO}_x:\text{F}$  e  $\text{SnO}_x:(\text{F},\text{Cu})$  do tipo n. Possivelmente, a presença dos átomos F e Cu contribuíram para aumentar a densidade de elétrons livres na BC do  $\text{SnO}_x$ .

A Equação 29 pode ser aplicada ao considerar as hipóteses que os átomos de F e Cu contribuem efetivamente somente para aumentar a quantidade de elétrons na BC do  $\text{SnO}_x$  e que  $BV(\text{SnO}_x) \sim BV(\text{SnO}_2)$ . Portanto, a Equação 29 pode ser reescrita na forma  $BC(\text{SnO}_x:\text{dopante}) = BV(\text{SnO}_2) + E_g^{\text{op}}(\text{SnO}_x:\text{dopante})$ . A Tabela 19 ilustra os valores de BC para os grupos SOF e SOFC, no qual foi assumido  $BV(\text{SnO}_2) = -8,3 \text{ eV}$  (Figura 31). Os dados descritos na Tabela 19 podem ser interpretados como forma alternativa para estimar o posicionamento das bandas de energia em semicondutor.

O conhecimento do posicionamento de BC e BV de semicondutores é útil para inferir a possível dinâmica de transferência de elétrons entre as bandas de energia do semicondutor e sua vizinhança. Em particular, a CSSC funciona via junção sólido/líquido e também junção sólido/sólido, então a dinâmica de transferência influencia diretamente no desempenho da célula. Além disso, na Figura 32 foi ilustrada a influência dos posicionamentos das bandas de energias dos materiais que compõem a CSSC na dinâmica da transferência de carga da célula.

Tabela 19 – Caracterização rápida do BC para materiais SOF e SOFC.

Nº	Nomenclatura	$E_g^{\text{op}}(\text{eV})$	$E_{\text{BC}}(\text{eV})$
1	SOF I	3,15	-5,15
2	SOF II	3,18	-5,12
3	SOF III	3,25	-5,05
4	SOF IV	3,20	-5,10
5	SOF C2.5	3,52	-4,78
6	SOF C2.0	3,32	-4,98
7	SOF C1.5	3,47	-4,83
8	SOF C1.0	3,30	-5,00
9	SOF C0.5	3,37	-4,93
10	SOF C0.4	3,00	-5,30
11	SOF C0.3	3,22	-5,08
12	SOF C0.2	3,37	-4,93
13	SOF C0.1	3,10	-5,20

Fonte: próprio autor.

## 5.6 Caracterização de célula solar sensibiliza por corante

### 5.6.1 Curva *J* versus *V*

Com o objetivo de produzir CSSCs existem variados conjuntos de materiais que têm sido usados de forma a tentar obter células eficientes e de baixo custo. Apesar de muitos trabalhos terem sido reportados, esses dois objetivos ainda permanecem antagônicos. Neste contexto surge uma terceira vertente, a qual atua de forma a tentar incrementar o conhecimento que envolve a dinâmica de funcionamento de CSSC. Nesta vertente podem ser classificados todos os trabalhos já divulgados depois que o trabalho base realizado por Grätzel e colaboradores foi reportado na década de 90.

De forma geral, CSSCs com valores de eficiência variados foram reportados, por exemplo, 0,26 até 0,71%;<sup>6</sup> 7,53%;<sup>14</sup> 8,38%;<sup>29</sup> 8,59%;<sup>30</sup> 0,87%;<sup>38</sup> 5,30%<sup>162</sup>. Contudo, o antagonismo alta eficiência e baixo custo persistem. Isso é devido ao fato de que a CSSC é um sistema complexo não só em relação à dinâmica de transferência de elétrons, como também a composição dos materiais e *design* da célula. Por isso, na literatura tem sido reportado pesquisas objetivando produzir CSSCs com alta eficiência e baixo custo.

Em muitos casos, os dados reportados têm relevância no sentido que contribuem para maior conhecimento sobre a tecnologia da CSSC. Por exemplo, eletrólitos usados na montagem de CSSCs têm sido relatado com composição variada tal como 0,06 M de LiI; 0,60 M iodeto de 1-butil-3-metilimidazolio; 0,03 M de I<sub>2</sub>, 0,50 de M 4-ter-butil piridina e 0,10 M tiocianato de gonídio em acetonitrila,<sup>7</sup> também, 0,50 M de iodeto de tetrabutíamônio; 0,05 M de iodeto com aditivos 0,10 M lítio, 35,00 mM de piridina e 70,00 mM 4-ter-butilpiridina em acetonitrila.<sup>6</sup>

Outras composições para gerar o par redox iodeto/triiodeto também têm sido usadas tais como: i) 0,2 M de LiI e 0,02 iodo em acetonitrila,<sup>18</sup> ii) par redox (Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>) com 0,11 M [Co(Phen)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, 0,022 M NOBF<sub>4</sub>, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> e 0,2 M 4-ter-butilpiridina em acetonitrila,<sup>9</sup> iii) Complexos de cobalto sólido com [Co(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e [Co(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> e 0,2 M 4-ter-butil-piridina<sup>10</sup> e outras composições. Os tipos de composição do eletrólito ilustram como é processo complexo o mecanismo para a geração de energia em um CSSC.

Além da variação na composição do eletrólito, também o uso de corantes naturais e sintéticos a base de rutênio tem sido reportado.<sup>2,6-18</sup> Além disso, a variação na

composição do contraeletrodo tem sido explorada. Alguns tipos de contraeletrodos têm sido reportados a partir de  $\text{SnO}_x\text{:F}$  com filme de platina,<sup>13</sup> polianilina,<sup>23</sup> seleneto de cobalto,<sup>29</sup> liga de platina-níquel,<sup>30</sup> sulfeto de cobalto<sup>31</sup>. Diante deste contexto e com base nas discussões a respeito dos materiais SOF e SOFC, então foram selecionados os materiais SOF I e SOF C2.5 para construção de contraeletrodos.

Em relação à montagem das CSSCs, os materiais SOF I e SOF C2.5 foram usados na condição de contraeletrodos cujas superfícies foram modificadas usando nanopartículas de platina (Pt). Dentre as possíveis configurações que foram propostas na discussão referente à técnica M-S, os materiais SOF e SOFC escolhidos foram devido a uma série de fatores. Dentre os fatores está o alto custo de aquisição dos demais materiais, pouca quantidade de materiais necessária para montagem e testes de muitas de CSSCs, bem como o foco principal não ser o estudo de CSSC.

Na caracterização de célula fotovoltaica o valor de referência usado devia ser irradiância a  $1000 \text{ W/m}^2$ . Na ausência de equipamento que gere tal irradiância, uma alternativa que tem sido usada é uma irradiância equivalente a  $1000 \text{ W/m}^2$ . Neste caso, o valor alternativo que tem sido usado é  $100 \text{ mW/cm}^2$ .<sup>6,7,9,11-14,17,18</sup> No entanto, outros valores de irradiância têm sido usados, tais como  $50 \text{ mW/cm}^2$ ,<sup>132</sup>  $4,4 \text{ mW/cm}^2$ ,<sup>135</sup>  $56,4 \text{ mW/cm}^2$ ,<sup>149</sup> e  $10 \text{ mW/cm}^2$ .<sup>150</sup> A possível explicação para valores diferentes de irradiância seria porque  $1000 \text{ W/m}^2$  é um valor usado na caracterização a nível comercial, enquanto que uma variação da irradiância está no contexto acadêmico.

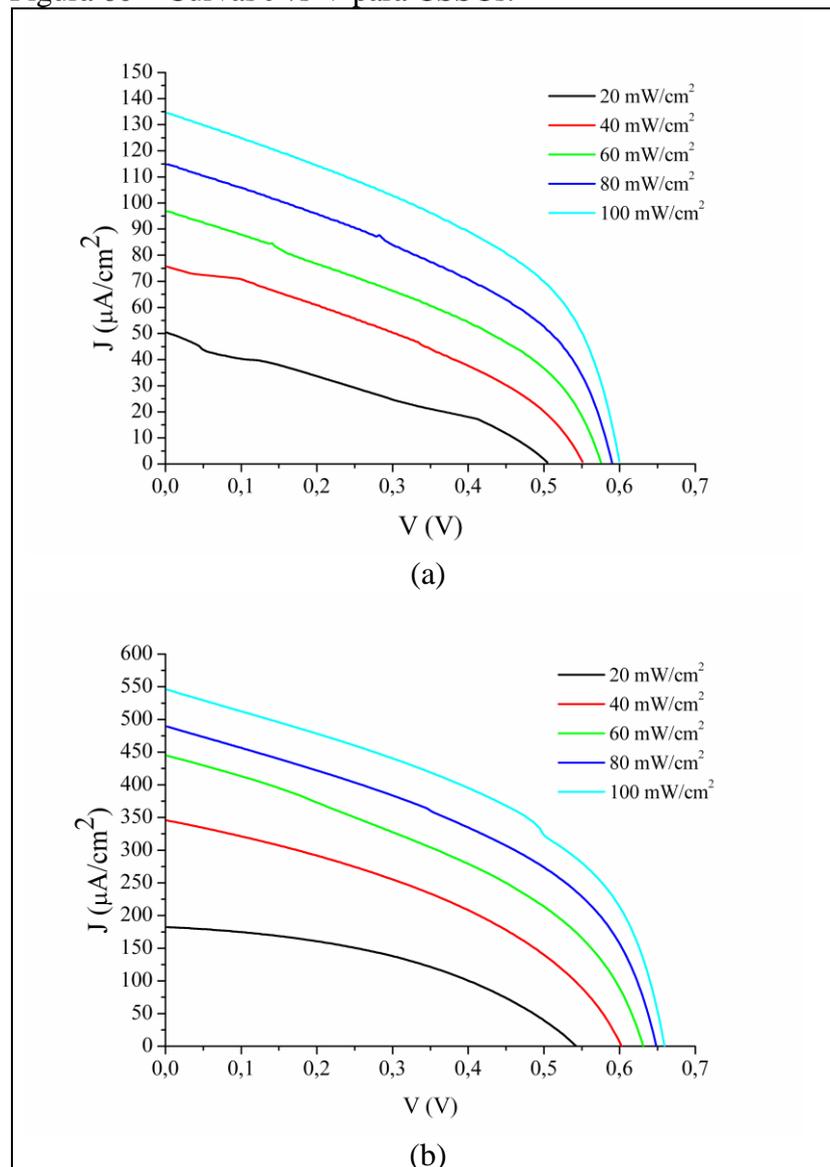
Na Figura 60a foi ilustrado a curva  $J(\text{corrente}/\text{área})$  vs  $V$  para a CSSC usando como contraeletrodo SOF I com superfície modificada por nanopartículas de Pt (Pt-SOF I). Na Figura 60b foi ilustrado a curva  $J$  vs  $V$  para CSSC usando como contraeletrodo Pt-SOF C2.5. Ambas as curvas mostram que a corrente e a voltagem geradas são funções da irradiância incidente na célula ( $20 \text{ mW/cm}^2$ , ... ,  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Uma vez que  $100 \text{ mW/cm}^2$  é equivalente a  $1000 \text{ W/m}^2$ , na Tabela 20 foi descrito os parâmetros principais das células tendo como referência  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Tabela 20 – CSSC: parâmetros fotovoltaicos a  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Contraeletrodo	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$J_{cc}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$V_{ca}$ (V)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
Pt-SOF I	2.753,80	40.640,97	134,40	0,60	45,31	0,04
Pt-SOF C2.5	573,08	6.447,76	545,66	0,67	45,76	0,17

Fonte: próprio autor.

Figura 60 – Curvas J vs V para CSSCs.



Fonte: próprio autor.

Em relação aos resultados ilustrados na Figura 60, os valores foram funções da quantidade de irradiância incidente. Neste contexto, as células montadas atuaram na região de geração conforme ilustrado na Figura 37. Por outro lado, os baixos valores de  $J$  e  $V$  podem ser oriundos de diversos fatores, tais como vedação imperfeita da célula, pouco eletrólito, os efeitos negativos do aquecimento para a vedação da célula e outros. Em resumo, os efeitos negativos podem ser refletidos nos parâmetros  $R_s$  (Figura 39) e  $R_p$  (Figura 40).

Como citado na parte teórica sobre a caracterização de célula fotovoltaica, os valores de  $R_s$  e  $R_p$  podem ser estimados a partir de duas condições  $R_s = (\delta V / \delta I)_{V=V_{ca}}$  e  $R_p = (\delta V / \delta I)_{I=I_{cc}}$ . A partir da matemática básica do ensino superior, pode ser assumido

que as derivadas parciais descritas anteriormente são equivalentes a inclinações de retas ( $\gamma$ ) nos pontos (V,0) e (I,0), respectivamente. De forma que a partir de uma análise gráfica das curvas  $J$  vs  $V$  a  $100 \text{ mW/cm}^2$ , os valores de  $R_s$  e  $R_p$  podem ser estimados através da inclinação de retas nas regiões de  $V_{ca}$  e  $I_{cc}$ , respectivamente.

A partir dos gráficos descritos na Figura 56 e mantendo em mente que a área ativa foi de  $0,25 \text{ cm}^2$  para as CSSCs, os valores de  $R_s$  e  $R_p$  (Tabela 20) são os equivalentes dos recíprocos de  $-\gamma$ , isto é,  $-1/\gamma$  das retas formados pelos pontos próximos a  $V_{ca}$  e  $J_{cc}$ , respectivamente. Os parâmetros  $R_s$  e  $R_p$  são importantes, visto que influenciam a eficiência de conversão na célula. De forma que modelos matemáticos usados para estudar o desempenho das células incluem tais parâmetros.<sup>16,100,101,128,129,131</sup>

De forma geral,  $R_s$  está associado a perdas devido a resistência elétrica da célula induzida pelas contribuições de todos os componentes, enquanto  $R_p$  está associado a todas as correntes de fuga devido a todas as recombinações de cargas existentes. Neste contexto, a condição ideal seria  $R_s = 0$  e  $R_p$  tender ao infinito. No entanto, em condições reais de operação tal situação não pode ser alcançada. Assim, as pesquisas sobre CSSC podem ser resumidas em buscar minimizar  $R_s$  e maximizar  $R_p$ .

Os valores baixos de densidades de corrente (Figura 60) impactaram diretamente no parâmetro chave mais importante de qualquer célula fotovoltaica, a eficiência de conversão da energia incidente em eletricidade ( $\eta$ ). Uma possível explicação para os valores de  $\eta$  (Tabela 20) pode ser obtida com base nas grandezas  $R_s$  e  $R_p$ . Em comparação a CSSC com contraeletrodo Pt-SOF, o baixo valor de  $R_s$  com contraeletrodo Pt-SOF C2.5 parece ter sido responsável pelo incremento de  $\eta$ . Por outro lado, a redução de  $R_p$  parece ter atuado de maneira oposta sobre  $\eta$ .

Para uma CSSC com  $R_s = 18,09 \Omega$  foi obtido  $\eta = 1,90\%$ .<sup>10</sup> Para um módulo com CSSC conectadas em série, cujas áreas ativas eram de  $0,28 \text{ cm}^2$ , foi obtido valor de corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) =  $2,345 \text{ mA}$  para  $R_s = 20,00 \Omega$  e  $R_p = 110.000,00 \Omega$ .<sup>131</sup> CSSC com  $R_s = 0,69 \Omega\text{cm}^2$  e  $R_p = 1,10 \Omega\text{cm}^2$  resultou em  $J_{cc} = 7,64 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{ca} = 0,59 \text{ V}$  e  $\eta = 2,27\%$ ; enquanto que para  $R_s = 20,00 \Omega\text{cm}^2$  e  $R_p = 1,02 \Omega\text{cm}^2$  foi obtido  $J_{cc} = 5,17 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{ca} = 0,61 \text{ V}$  e  $\eta = 1,46\%$ .<sup>23</sup> De forma geral, os dados refletem a influência de  $R_s$  e  $R_p$  na eficiência da célula.

O candidato considerado mais adequado ao uso como contraeletrodo em CSSC é a platina (Pt), pois apresenta alta atividade catalítica em relação ao par redox iodeto/triiodeto ( $\text{I}/\text{I}_3^-$ ).<sup>152</sup> No entanto, assim como os corantes a base de rutênio, o uso de Pt em larga escala não é economicamente viável devido ao alto custo do material. As

variações na composição do contraeletrodo objetiva promover eficientemente a redução catalítica do par redox ( $I/I_3^-$ ). Em relação ao tipo de contraeletrodo usado na construção de CSSC, algumas composições com e sem platina tem sido reportado.<sup>13, 23, 29-31</sup>

Em relação ao uso do corante N719 ( $E_g = 1,60$  eV),<sup>54</sup> trabalhos adotando tal corante têm sido reportados. A eficiência ( $\eta$ ) de CSSC usando N719 foi mostrada ser dependente das condições de preparação e deposição da camada de  $TiO_2$  sobre OCT, onde  $\eta = 0,013$  % para monocamada de  $TiO_2$ , enquanto  $\eta = 1,191$  % para cinco camadas de  $TiO_2$ .<sup>130</sup> Por outro lado,  $\eta = 4,6$  % foi relado para CSSC com camada nanopartículas de  $TiO_2$  com diâmetros de partículas de 21 nm.<sup>65</sup>

A construção de CSSC usando o corante N719, eletrólito líquido contendo ( $I/I_3^-$ ) com aditivos e contraeletrodo feito a 450 °C por 30 minutos a partir da solução de 0,50 mM de  $H_2PtCl_6$  em etanol e  $SnO_x:F$  resultou em célula com  $\eta = 8,75$ %.<sup>7</sup> Enquanto que com o contraeletrodo de  $SnO_x:F$ /dissulfeto de cobalto ( $CoS_2$ ) resultou na CSSC com corante N719 e eletrólito líquido contendo ( $I/I_3^-$ ) apresentando  $\eta = 4,01$ %.<sup>40</sup> Por outro lado, a partir do N719, eletrólito gel a base de cobalto e contraeletrodo feito por *sputtering* de camada de Pt sobre  $SnO_x:F$  foi construída uma CSSC com  $\eta = 0,65$ %.<sup>10</sup>

CSSC com N719,  $SnO_x:F$  produzido via *spray pyrolysis*, o qual foi usado para depositar a camada de  $TiO_2$  do fotoanodo e fabricar o contraeletrodo a partir de 5,00 mM de  $H_2PtCl_6$  produziu  $\eta = 0,87$ %.<sup>38</sup> As variações na eficiência pode ser atribuído ao processo complexo que envolve a conversão de energia em eletricidade na CSSC. Também, além da necessidade de identificar os materiais adequados para produzir CSSC, o processo de montagem influi no desempenho da CSSC.

Em relação às CSSCs usando os materiais SOF e SOFC, as eficiências obtidas com contraeletrodos Pt-SOF I ( $\eta = 0,04$ %) e Pt-SOF C2.5 ( $\eta = 0,17$ %) podem ser atribuídas a fatores variados. Dentre os fatores poderia ser a maior eficiência ( $\eta = 0,167$ %) poderia ser devido a menor recombinação de cargas induzido pela presença de átomos de cobre, vedação mais eficiente da célula, espalhamento mais homogêneo do eletrólito e a quantidade em excesso ou menor de platina (Pt) depositada. Contudo, os dados de eficiência indicam os materiais SOF e SOFC têm potencial para uso em CSSC.

Adicionalmente, presumidamente os resultados descritos na Figura 60 e Tabela 20 estão influenciados por incertezas experimentais. Mesmo diante de incertezas experimentais ponderáveis e imponderáveis foi possível inferir que uma vez que os parâmetros  $R_s$  e  $R_p$  afetam  $\eta$ , então os demais parâmetros da CSSC também são

influenciados por  $R_s$  e  $R_p$ . Além disso, trabalhos futuros focando diretamente no estudo da CSSC poderão contribuir para a obtenção de células mais eficientes.

### 5.6.2 Técnica Francisco Mott-Schottky

De modo geral, na caracterização fotovoltaica de célula solares a análise usando curva  $I$  versus  $V$  ou equivalente  $J$  versus  $V$  tem sido comumente adotado. Uma possível explicação para isso seria o fato de que esse modo de caracterização das células é adotado em escala comercial também. Assim, os dados obtidos por caracterização por  $I$  versus  $V$  ou  $J$  versus  $V$  no meio acadêmico podem servir de base para a migração das células de produto de pesquisa para negócio. No entanto, há diversas técnicas de caracterização das células, por exemplo, espectroscopia de impedância, teoria de bandas de energia, princípios termodinâmicos e outras.<sup>2,3,6,10,13,15-18,26,38,189</sup>

Os métodos de caracterização resultam de esforços de pesquisadores que atuam em todo o mundo. A divulgação de resultados diferentes permitiu a evolução no estudo de células, no qual além da forma tradicional, isto é, da curva corrente versus voltagem, outras técnicas de caracterização também são usadas. Neste contexto, as contribuições não são restritas somente a um tipo de célula fotovoltaica. Em relação à CSSC, as contribuições vão além da obtenção de CSSC com alta eficiência, sendo que engloba técnicas de caracterização, montagem e composição dos materiais usados.

Em relação às técnicas de caracterização, a técnica eletroquímica espectroscopia de impedância tem sido empregado no estudo da CSSC.<sup>10,13,15,A16,26,43,152</sup> Porém, a aplicação da técnica para estudar o desempenho da CSSC geralmente objetiva mensurar a resistência elétrica dos componentes da célula ou da própria célula. Quando aplicada para caracterizar a célula, a caracterização ocorre na presença e ausência de luz. Uma outra técnica eletroquímica denominada *Mott-Schottky* (M-S) foi usada para caracterização de uma célula fotovoltaica orgânica.<sup>189</sup>

Na caracterização da célula orgânica via M-S mencionada anteriormente, a célula foi submetida a uma faixa de frequência entre 25 Hz - 1 MHz e com potencial aplicado variando aproximadamente entre - 1,2 V até + 1,20 V. Por outro lado, a caracterização de CSSC aplicando a técnica Francisco *Mott-Schottky* (FM-S) reportada nesta pesquisa difere da caracterização M-S para a célula fotovoltaica orgânica. A técnica foi depositada no INPI sob o número BR1020160302617 em 22/12/2016.

Na técnica FM-S não há aplicação de potencial elétrico na célula e a caracterização está baseada na quantidade de irradiância incidente sobre a célula. No entanto, apesar de não ser aplicado potencial elétrico na célula, uma faixa de frequência foi aplicada. A Equação 44 descreve o comportamento  $(1/C)^2$  versus irradiância incidente ( $E_o$ ). Tal equação é derivada da Equação 26 sob a condição de que  $V_{ca} = Z \ln(E_o)$ , no qual  $Z$  é um fator de interconversão.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN\epsilon\epsilon_0A^2} \left( Z \ln(E_o) - E_{bp} - \frac{k_bT}{q} \right) \quad (44)$$

Na região de voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) da célula fotovoltaica, a condição  $V_{ca} \sim \ln(E_o)$  pode ser adotada.<sup>100</sup> Dessa forma, a caracterização de qualquer célula fotovoltaica pela técnica FM-S empregando a Equação 44 implica uma caracterização na condição de voltagem de circuito aberto. Uma forma alternativa da Equação 44 é a Equação 45, onde  $R_s$  é a resistência em serie da célula e  $I_{ca}$  é uma corrente elétrica associada a região próxima a  $V_{ca}$ .

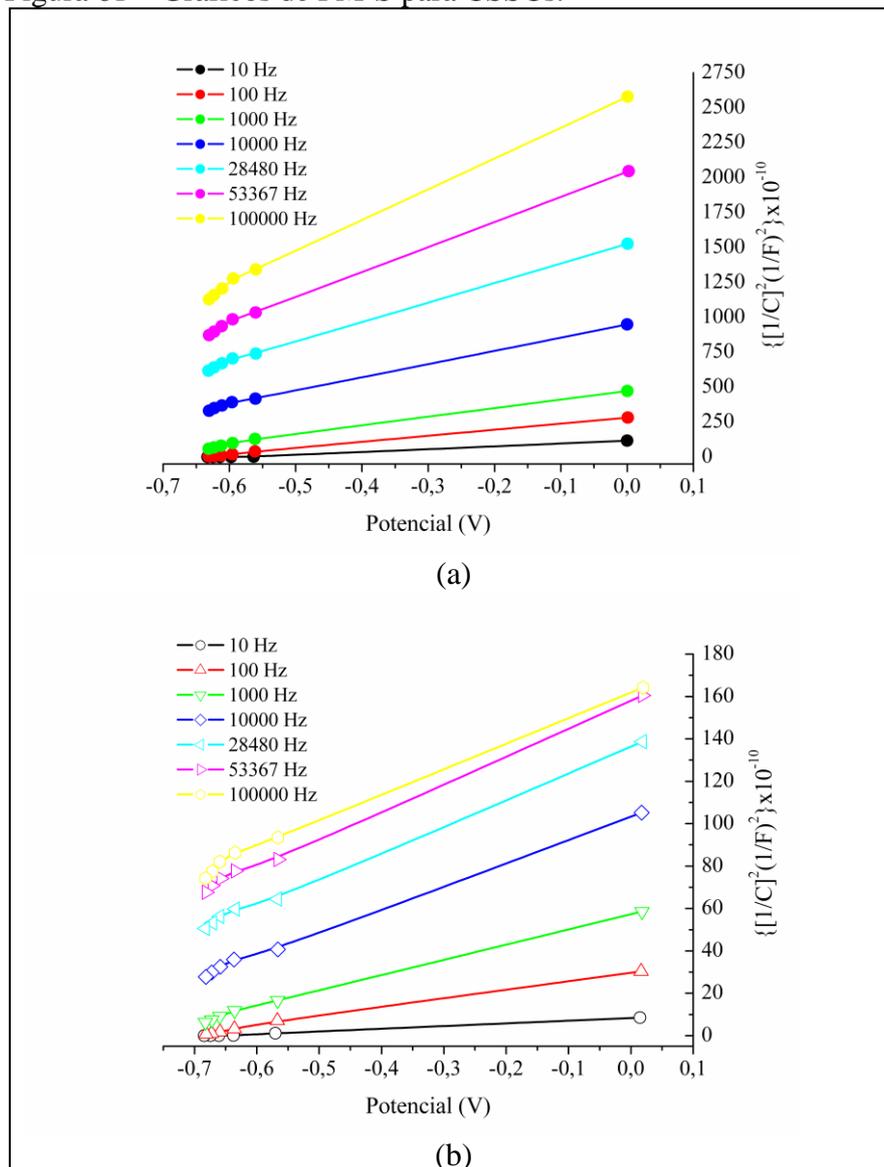
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN\epsilon\epsilon_0A^2} \left( R_s I_{ca} - E_{bp} - \frac{k_bT}{q} \right) \quad (45)$$

Para a condição de corrente de curto circuito, a Equação 46 pode ser usada, sendo que  $R_p$  é a resistência em paralelo da célula e  $I_{cc}$  é a corrente de curto circuito. Independente de qual equação for adotada, a interpretação dos dados obtidos ocorre de forma similar ao que tem sido adotado na caracterização M-S tradicional. A Figura 61 ilustra os dados experimentais obtidos pelo método FM-S, sob a condição de voltagem de circuito aberto.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN\epsilon\epsilon_0A^2} \left( R_p I_{cc} - E_{bp} - \frac{k_bT}{q} \right) \quad (46)$$

Na Figura 61a foi ilustrado os dados para a CSSC com Pt-SOF I, enquanto que a Figura 61b os dados ilustrados forma da CSSC com Pt-SOF C2.5. Nos dados de  $1/C^2$  versus potencial (Figura 61), os valores de  $1/C^2$  e potencial foram obtidos experimentalmente e a região linear pode ser descrita pelas Equação 44 ou Equação 45. Os valores de irradiância adotados foram 0 mW/cm<sup>2</sup>, 20 mW/cm<sup>2</sup>, 40 mW/cm<sup>2</sup>, 60 mW/cm<sup>2</sup>, 80 mW/cm<sup>2</sup> e 100 mW/cm<sup>2</sup>. Além disso, a extrapolação da reta em direção ao eixo de potencial permite estimar o potencial de banda plana da célula ( $E_{bp}$ ).

Figura 61 – Gráficos de FM-S para CSSCs.



Fonte: próprio autor.

Na Tabela 21 está descrito os valores de potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) para a CSSC: (a) contraeletrodo Pt-SOF I e (b) contraeletrodo Pt-SOF C2.5. Uma forma de interpretar  $E_{bp}$  obtido usando o método FM-S ocorre por meio da possível relação entre  $E_{bp}$  e  $V_{ca}$  da CSSC, do tipo módulo de  $E_{bp} \sim V_{ca}$ . Tal aproximação foi feita visto que em ambas as definições, a condição de ausência de fluxo de cargas (elétrons ou lacunas) através da junção formada entre as interfaces dos materiais em contatos deve ocorrer.

Tabela 21 – Potencial de banda plana para CSSC.

<b>f(Hz)</b>	<b>(a) <math>E_{bp}</math> (V)</b>	<b>(b) <math>E_{bp}</math> (V)</b>
10	-0,61	-0,67
100	-0,64	-0,71
1000	-0,74	-0,78
10000	-0,99	-0,95
28480	-1,08	-1,10
53367	-1,12	-1,22
100000	-1,16	-1,31

Fonte: próprio autor.

Segundo dados do fabricante (Solaronix), o valor máximo de  $V_{ca}$  para a CSSC usando o corante do N719 é de 0,755 V. De forma que, o valor de  $V_{ca}$  pode ser interpretado como sendo potencial onde não fluxo de elétrons através da junção formada, isto é, no qual a carga (elétrons) fluindo é zero. Além disso, o  $V_{ca}$  na célula ocorre quando a carga fotogerada através da junção p-n é nula. Assim, em relação à CSSC, o módulo de  $E_{bp}$  equivale ao  $V_{ca}$ . Isso porque ambos de forma geral têm a mesma definição, potencial gerado que resulta na ausência de fluxo de elétrons.

A partir dos dados descritos na Tabela 21, presumidamente para a frequência de 1000 Hz como referência, módulo de  $E_{bp} \sim V_{ca}$  máximo da CSSC. Então pode ser inferido que nas condições experimentais adotadas, na frequência de 1000 Hz os dados de  $1/C^2$  vs potencial para ambas as células são funções apenas da irradiância incidente nas células. Isso é importante, uma vez que para a situação na qual  $1/C^2$  vs potencial são funções apenas de irradiância, similar ao que ocorre com  $J$  vs  $V$ , a célula funciona na região de geração.

Os dados descritos Figura 61 indicam que as CSSCs apresentam fotocondutividade dominante por excesso de elétrons, isto é, equivalente a dizer que são células do tipo n (n-CSSC). A maneira como os dados foram mostrados na Figura 61 deriva da forma como o método FM-S funciona. Na condição de escuro ( $E_0 = 0$ ), o valor  $1/C^2$  está na região de potencial próximo a zero. A ausência de região positiva de potencial é devido ao fato de que o aparelho de medição tem como referência de região de geração da célula a região de potencial negativo.

Adicionalmente, a não aplicação de um potencial implicou na caracterização das células funcionando somente na região de geração. No entanto, se uma variação de potencial acima e abaixo de  $V_{ca}$  fosse aplicada, por exemplo, -1,2 V até +1,20 V; a caracterização englobaria as regiões de geração e consumo da célula (Figura 37). Uma

vez que a referência para avaliar o desempenho de qualquer célula fotovoltaica é região de geração, o método FM-S apresenta potencial como uma ferramenta para a caracterização de células fotovoltaicas.

As equações citadas, bem como figuras e outros elementos descritos na parte documental desta pesquisa foram adotados de forma a fornecer uma base teórica para fundamentar a pesquisa. Talvez, também sirva de base para trabalhos futuros. Neste contexto, as equações e outros elementos escritos na parte teórica não implicaram na necessidade do uso total ou parcial de tais elementos nas discussões sobre os resultados experimentais obtidos. Além disso, a partir dos resultados obtidos foi possível inferir que a metodologia adotada nesta pesquisa foi adequada.

Adicionalmente, a partir da pesquisa feita uma expertise sobre o tema foi adquirida. Alguns dos resultados sobre o tema foram relatados anteriormente. Outros resultados obtidos e não descritos anteriormente foram descritos nos apêndices. No APÊNDICE B foi descrito um possível modelo teórico para analisar a CSSC a partir de princípios termodinâmicos associados a reações fotoquímicas, parâmetros solares e elétricos. Além disso, no APÊNDICE C foi descrito uma forma alternativa da Equação de *Scherrer* para estimar o tamanho médio de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

## 6 CONCLUSÃO

A partir das caracterizações e com base na literatura pode ser inferido que os materiais depositados pela via *spray pyrolysis* denominados SOF e SOFC foram  $\text{SnO}_x\text{:F}$  e  $\text{SnO}_x\text{:}(F,\text{Cu})$ , respectivamente. Os materiais foram do tipo óxido condutor transparente (OCT). A presença de átomos de flúor (F) reduziu a resistência elétrica, enquanto que a presença de cobre incrementou tanto a resistência elétrica quanto a transmitância dos materiais. Ambos os materiais apresentaram característica de semiconductor do tipo n sob condição de potencial negativo. Também, eles podem ser aplicados em CSSC.

Diante das incertezas experimentais e da expertise adquirada durante a pesquisa foi possível inferir algumas considerações sobre os materiais SOF e SOFC depositados por *spray pyrolysis*. Dentre elas, fixando a massa de 10,00 g de  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 1,65 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  e 10,00 mL de volume de água deionizada pode ser obtido  $\text{SnO}_x\text{:F}$  com transmitância que incrementa 60% ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ) até próximo 80% ( $\lambda=800 \text{ nm}$ ). Além disso, o aquecimento do substrato a temperatura de 600 °C e a deposição repetitiva e manual geraram os óxidos condutores transparentes do tipo  $\text{SnO}_x\text{:F}$  e  $\text{SnO}_x\text{:}(F,\text{Cu})$ .

A solução precursora contendo 1,50 g de  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 5,00 mL de água deionizada depositada em alternância com a solução descrita no parágrafo anterior produz OCT do tipo  $\text{SnO}_x\text{:}(F,\text{Cu})$  com transmitância maior que o OCT do tipo  $\text{SnO}_x\text{:F}$ . Contudo, a resistência elétrica foi incrementada também. O aumento da resistência pode ser atribuído ao fato de cobre ter a tendência de gerar material isolante elétrico como efeito colateral. De forma que, a presença de átomos de cobre na matriz  $\text{SnO}_x$  incrementou a transmitância, mas também incrementou a resistência elétrica.

Devido às pequenas quantidades dos dopantes (flúor, cobre e vacâncias de oxigênio), as técnicas EDS e DRX não foram capazes de identificá-los. Em relação ao EDS, foi possível identificar os átomos de cobre superficiais no material SOF C2.5, que tinha a maior quantidade. Porém, pela técnica não foi possível identificar o estado de oxidação dos átomos presentes e também qual a concentração dos átomos de estanho, oxigênio, flúor e cobre dos materiais depositados. Em relação ao DRX, a técnica também não detectou a presença de dopantes e nem de vacâncias.

Os materiais dos grupos SOF e SOFC foram identificados a partir dos dados de DRX como sendo dióxido de estanho estequiométrico ( $\text{SnO}_2$ ) e não como os OCTs não estequiométricos,  $\text{SnO}_x\text{:F}$  e  $\text{SnO}_x\text{:F,Cu}$ . Isso pode ser atribuído ao fato dos átomos e vacâncias serem dopantes. Por outro lado, apesar das técnicas adotadas não terem sido capazes de identificar os defeitos que são responsáveis pelos materiais serem transparente e condutores elétricos, simultaneamente, os resultados obtidos associados a resultados e discussões citados na literatura permitiram caracterizar os OCTs.

A transmitância, banda proibida óptica e a espessura óptica que podem ser tomadas como propriedades ópticas resultante da presença de dopantes e vacâncias de oxigênio foram encontradas serem dependentes das condições experimentais. Similar situação foi identificada para as propriedades elétricas associadas à resistência elétrica e as análises eletroquímicas por *Mott-Schotky* (M-S) e posicionamento de bandas de energia. Além disso, a aplicação dos dados experimentais de transmitância para estimar espessura óptica e a posição da banda de condução dos semicondutores foi uma abordagem alternativa relevante.

Por meio dos dados obtidos por M-S foi possível identificar que os materiais dos grupos SOF e SOFC apresentavam propriedade de semicondutor do tipo n. Além disso, a partir do conhecimento do valor da banda plana, fornecido por M-S, foram propostas algumas possíveis configurações de células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) com os materiais SOF e SOFC. Com base nas configurações possíveis foi montada dois grupos de CSSCs usando os materiais dos grupos SOF e SOFC como contraeletrodos e os demais componentes foram comprados.

As células as quais foram montadas e feitas às caracterizações fotovoltaicas por curva  $I$  vs.  $V$  e FM-S seguiu as configurações  $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:N710/ AN-50/Pt-SnO}_x\text{:F}$  e  $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:N710/ AN-50/Pt- SnO}_x\text{:F,Cu}$ . Pelos dados das curvas  $J$  versus  $V$  foi inferido que a eficiência da CSSC não depende somente dos materiais usados, mais também das condições experimentais adotadas. Para uma CSSC com contraeletrodo Pt- $\text{SnO}_x\text{:F}$ , a eficiência foi menor do que para CSSC com contraeletrodo Pt- $\text{SnO}_x\text{:F,Cu}$ .

Em relação CSSC, à configuração  $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:N710/AN-50/Pt-SnO}_x\text{:F}$  sob irradiância de  $100 \text{ mW/ cm}^2$  apresentou  $\eta = 0,04\%$ ; enquanto que a segunda configuração apresentou  $\eta = 0,17\%$ . O incremento da eficiência com o uso da configuração  $\text{SnO}_x\text{:F/TiO}_2\text{:N710/AN-50/Pt-SnO}_x\text{:F,Cu}$  foi atribuído menor valor de  $R_p$  em comparação com a célula com contraeletrodo Pt- $\text{SnO}_x\text{:F}$ . A eficiência maior na segunda configuração possivelmente foi devido à baixa recombinação de carga, como

uma das causas. Além disso, a caracterização por FM-S revelou que em ambas as configurações são células do tipo n (n-CSSC).

De forma geral, após caracterizações óptica, elétrica e estrutural foi assumido que os materiais dos grupos SOF e SOFC podem ser classificados como OCTs. Também, eles têm potencial para aplicações fotovoltaicas na montagem de contraeletrodos e fotoanodos em CSSC. Além disso, as propriedades óptica, elétrica e estrutural dos materiais SOF e SOFC, bem como o desempenho fotovoltaico das CSSCs foram fortemente depende das condições experimentais, as quais foram adotadas diante de algumas limitações surgidas durante o desenvolvimento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 GINLEY, David S. *et al.* Handbook of Transparent Conductors. 1.ed. New York: Springer, 2010.
- 2 KOSYACHENKO, Leonid A. *et al.* **Solar Cells: New Aspects and Solutions.** v.5. Rijeka: InTech, 2011.
- 3 PAGLIARO, Mario; PALMISANO, Giovanni; Ciriminna, Rosaria. **Flexible Solar Cells.** 1.ed. Weinheim: Wiley-vch, 2008.
- 4 PERREIRA, Felipe Alexandre de Souza; Oliveira, Manuel Ângelo Sarmiento. **Curso Técnico Instalador de Energia Solar Fotovoltaica.** 1. ed. Porto: Publindústria, 2011.
- 5 HASS, George; FRANÇÓME, Maurice H.; VOSSEN, John L. **Physics of Thin Films: Advances in Research and Development.** v.12. New York: Academic Press, 1982.
- 6 PRIMA, Eka Cahaya *et al.* A combined spectroscopic and TDDFT study of natural dyes extracted from fruit peels of *Citrus reticulata* and *Musa acuminata* for dyesensitized solar cells. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** v.171, p.112-125, 2017.
- 7 GUO, Mingxing *et al.* An  $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ @conductive carbon composite with superior electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v.332, p. 87-91, 2017.
- 8 AL-ALWAN, Mahmoud A.M. *et al.* Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.65, p.183-213, 2016.
- 9 Kusumawati, Y.; Koussi-Daoud, S.; Pauporté, T.  $\text{TiO}_2$ /graphene nanocomposite layers for improving the performances of dye-sensitized solar cells using a cobalt redox shuttle. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v.329, p. 54-60, 2016.
- 10 BENDONI, Riccardo *et al.* Dye-sensitized solar cells based on N719 and cobalt gel electrolyte obtained through a room temperature process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v.330, p.8-14, 2016.
- 11 PRADHAN, Sangram K.; XIAO, Bo; PRADHAN, Aswini K. Enhanced photo-response in p-Si/MoS<sub>2</sub> heterojunction-based solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells.** v.144, p.117-127, 2016.
- 12 BATMUNKH, Munkhbayar *et al.* Incorporation of graphene into SnO<sub>2</sub> photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science.** v.387, p.690-697, 2016.

- 13 CHU, Liang *et al.* Inhibition of charge recombination for enhanced dye-sensitized solar cells and self-powered UV sensors by surface modification. **Applied Surface Science**. v.389, p.802-809, 2016.
- 14 CHEN, Shan-Long *et al.* High-performance and low-cost dye-sensitized solar cells based on kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoplate arrays on a flexible carbon cloth cathode. **Journal of Power Sources**. v. 330, p.28-36, 2016.
- 15 MAÇAIRA, José; ANDRADE, Luísa; MENDES, Adélio. Laser sealed dye-sensitized solar cells: Efficiency and long term stability. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 157, p.134-138, 2016.
- 16 COTFAS, D.T.; COTFAS, P.A.; KAPLANIS, S. Methods and techniques to determine the dynamic parameters of solar cells: Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.61, p.213-221, 2016.
- 17 MAURYA, Ishwar Chandra *et al.* Callindra haematocephata and Peltophorum pterocarpum flowers as natural sensitizers for  $\text{TiO}_2$  thin film based dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**. v.60, p.270-276, 2016.
- 18 MAURYA, Ishwar Chandra; SRIVASTAVA, Pankaj; BAHADUR, Lal. Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers *Luffa cylindrica* L. as a natural sensitizer. **Optical Materials**. v.52, p.150-156, 2016.
- 19 MOHAMAD, Ahmad Azmin. Absorbency and conductivity of quasi-solid-state polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: A characterization review. **Journal of Power Sources**. v.329, p.57-71, 2016.
- 20 CHIERCHIA, R. *et al.*  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  based solar cell with 3% efficiency. **Physica status solidi c**. v. 13, p.35-39, 2016.
- 21 ASEMIYA, Morteza; GHANAATSHOARA, Majid. Conductivity improvement of  $\text{CuCrO}_2$  nanoparticles by Zn doping and their application in solid-state dye-sensitized solar cells. **Ceramics International**. v.42, p.6664-6672, 2016.
- 22 WANG, Wenguang *et al.* Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on  $\text{TiO}_2/\text{MnTiO}_3/\text{MgTiO}_3$  composite photoanode. **Journal of Alloys and Compounds**. v.657, p.53-58, 2016.
- 23 PARK, Kyung-Hee *et al.* High performance dye-sensitized solar cell by using porous polyaniline nanotubes as counter electrode. **Chemical Engineering Journal**. v.260, p.393-398, 2015.
- 24 HO, Ching-Yuan; LIN, J. K.; WANG, Hong-Wen. Characteristics of boron decorated  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for dye-sensitized solar cell photoanode. **International Journal of Photoenergy**. n. ID 689702, p.1-8, 2015.
- 25 ZENG, Guanggen *et al.* Correlation of interfacial transportation properties of CdS/CdTe heterojunction and performance of CdTe polycrystalline thin-film solar cells. **International Journal of Photoenergy**. n. ID 519386, p.1-8, 2015.

26 TSAI, Chih-Hung; FEI, Po-Hsi; WU, Wei-Chien. Enhancing the efficiency and charge transport characteristics of dye-sensitized solar cells by adding graphene nanosheets to TiO<sub>2</sub> working electrodes. **Electrochimica Acta**. v.165, p.356-364, 2015.

27 FATHY, Marwa *et al.* Effect of thermal and chemical treatment on electrodeposited CdTe thin films for solar cell applications. **International Journal of Electrochemical Science**. v.10, p.6030-6043, 2015.

28 HUANG, Der-Ray *et al.* Enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells by adding diatom frustules into TiO<sub>2</sub> working electrode. **Applied Surface Science**. v.347, p.64-74, 2015.

29 DONG, Jia *et al.* Cobalt selenide nanorods used as a high efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. v.168, p.69-75, 2015.

30 HE, Benlin *et al.* Cost-effective alloy counter electrodes as a new avenue for high-efficiency dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. v.158, p.397-402, 2015.

31 HUO, Jinghao *et al.* A high performance cobalt sulfide counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. v.159, p.166-173, 2015.

32 TSAI, Chih-Hung *et al.* Novel semiconductor-liquid heterojunction solar cells based on cuprous oxide and iodine electrolyte. **Electrochimica Acta**. v.167, p.112-118, 2015.

33 LIMA, F. Anderson S.; VASCONCELOS, Igor F.; LIRA-CANTU, M. Electrochemically synthesized mesoporous thin films of ZnO for highly efficient dye sensitized solar cells. **Ceramics International**. v.41, p.9314-9320, 2015.

34 MORAIS, Andreia *et al.* Enhanced photovoltaic performance of inverted hybrid bulk-heterojunction solar cells using TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide films as electron transport layers. **Journal photonics for energy**. v.5, p.057408:1-057408:21, 2015.

35 TSAI, Chih-Hung *et al.* Investigation of graphene nanosheets as counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. **Organic Electronics**. v.17, p.57-65, 2015.

36 ZHAO, Peilu *et al.* High-efficiency dye-sensitized solar cells with hierarchical structures titanium dioxide to transfer photogenerated charge. **Electrochimica Acta**. v.170, p.276-283, 2015.

37 ZHU, Shengbo *et al.* Synthesis and evaluation of simple molecule as a co-adsorbent dye for highly efficient co-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**. v.120, p.85-92, 2015.

38 SUYITNO, Suyitno *et al.* Stability and efficiency of dye-sensitized solar cells based on papaya-leaf dye. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.148, p.99-104, 2015.

39 NGOUPO, A. Teyou *et al.* New architecture towards ultrathin CdTe solar cells for

high conversion efficiency. **International Journal of Photoenergy**. n. ID 961812, p.1-9, 2015.

40 KIM, Hee-Je *et al.* Nickel doped cobalt sulfide as a high performance counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**. v.328, p.78-85, 2015.

41 HOSSEINZADEH, Behzad *et al.* Novel organic dyes with anchoring group of barbituric/thiobarbituric acid and their application in dye-sensitized solar cells. **Synthetic Metals**. v.209, p.1-10, 2015.

42 PHOTIPHITAK, Chanu *et al.* A combined effect of plasmon energy transfer and recombination barrier in a novel TiO<sub>2</sub>/MgO/Ag working electrode for dye-sensitized solar cells. **International Journal of Photoenergy**. n. ID 795138, p.1-10, 2015.

43 BRUS, Viktor V. *et al.* Quantifying interface states and bulk defects in high efficiency solution-processed small-molecule solar cells by impedance and capacitance characteristics. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v.23, p.1526-1535, 2015.

44 MOLLA, Md. Zaman *et al.* Transparent conductive oxide-less back contact dye sensitized solar cells using cobalt electrolyte. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v.23, p.1100-1109, 2015.

45 LI, Chuanhao *et al.* Facet-dependent photoelectrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanostructures: an experimental and computational study. **Journal of the American Chemical Society**. v.137, p.1520-1529, 2015.

46 BORA, Chandramika *et al.* Polythiophene/graphene composite as a highly efficient platinum-free counter electrode in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. v.157, p.225-231, 2015.

47 HUANG, Zongbo; ZOU, Xiaoping. Superior photocurrent of quantum dot sensitized solar cells based on PbS:In/CdS quantum dots. **International Journal of Photoenergy**. n. ID 657871, p.1-9, 2015.

48 KIM, Ju Seong *et al.* Facile preparation of TiO<sub>2</sub> nanobranched/nanoparticle hybrid architecture with enhanced light harvesting properties for dye-sensitized solar cells. **Journal of Nanomaterials**. n. ID 139715, p.1-9, 2015.

49 WANG, Qi *et al.* Preparation of AgI sensitized amorphous TiO<sub>2</sub> as novel high-performance photocatalyst for environmental applications. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.448, p.407-416, 2015.

50 MANTHINA, Venkata; AGRIOS, Alexander G.. Band edge engineering of composite photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. v.169, p.416-423, 2015.

51 JIM, Wai Yan *et al.* The effect of different dopants on the performance of SnO<sub>2</sub>-based dye-sensitized solar cells. **Physica status solidi b**. v.252, n.3, p.553-557, 2015.

- 52 WANGA, Weiqi *et al.* Effects of low pressure plasma treatments on DSSCs based on rutile TiO<sub>2</sub> array photoanodes. **Applied Surface Science**. v.324, p.143-151, 2015.
- 53 AROTE, Sandeep *et al.* Influence of geometrical thickness of SnO<sub>2</sub> based photoanode on the performance of eosin-y dye sensitized solar cell. **Optical Materials**. v.49, p.213-217, 2015.
- 54 WALI, Qamar; FAKHARUDDIN, Azhar; JOSE, Rajan. Tin oxide as a photoanode for dye-sensitized solar cells: current progress and future challenges. **Journal of Power Sources**. v.293, p.1039-1052, 2015.
- 55 JUN, H.K. *et al.* Application of LiBOB-based liquid electrolyte in co-sensitized solar cell. **Optical Materials**. v.36, p.151-158, 2014.
- 56 AROF, A.K. *et al.* Gel polymer electrolyte based on LiBOB and PAN for the application in dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**. v.36, p.135-139, 2014.
- 57 BELLA, Federico *et al.* Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells prepared by photopolymerization of PEG-based oligomers. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, p.3036-3045, 2014.
- 58 AROF, A.K. *et al.* Efficiency enhancement by mixed cation effect in dye-sensitized solar cells with a PVdF based gel polymer electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, p.2929-2935, 2014.
- 59 XIONG, Jian *et al.* Efficient and stable inverted polymer solar cells using TiO<sub>2</sub> nanoparticles and analyzed by mott-schottky capacitance. **Organic Electronics**. v.15, p.1745-1752, 2014.
- 60 ZHU, Tao *et al.* High photovoltages of CuFeO<sub>2</sub> based p-type dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**. v.685, p.836-840, 2016.
- 61 LIU, Qiu-Ping *et al.* Analysis on dye-sensitized solar cells based on Fe-doped TiO<sub>2</sub> by intensity-modulated photocurrent spectroscopy and mott-schottky. **Chinese Chemical Letters**. v.25, p.953-956, 2014.
- 62 GUNAWARDHANA, Nanda *et al.* Fabrication of a dual-ion intercalation cell composing of a graphite cathode (MCMB) and a TiO<sub>2</sub>(B) anode. **International Journal of Electrochemical Science**. v.9, p.6975-6984, 2014.
- 63 RESHAK, A. H.; SHAHIMIN, M. M.; FAUZI, I. F. Drift and diffusion component studies in CdTe structure for photovoltaic application. **International Journal of Electrochemical Science**. v.9, p.700-709, 2015.
- 64 PARK, Dong-Won *et al.* Quasi-photonic crystal effect of TiCl<sub>3</sub>/Electrolyte Matrix in unipolar dye-absorber devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**. v.6, p.14399-14404, 2014.
- 65 BROWN, T. M. *et al.* Progress in flexible dye solar cell materials, processes and devices. **Journal of Materials Chemistry A**. v.2, p. 10788-10817, 2014.

- 66 SHAIKH, Shoyebmohamad F.; MANEA, Rajaram S.; JOO, Oh-Shim. Spraying distance and titanium chloride surface treatment effects on DSSC performance of electrosprayed SnO<sub>2</sub> photoanodes. **RSC Advances**. v.4, p. 35919-35927, 2014.
- 67 LI, Liang *et al.* A simple modification of near-infrared photon-to-electron response with fluorescence resonance energy transfer for dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**. v.264, p.254-261, 2014.
- 68 BARDIZZA, Giorgio *et al.* Spectral responsivity measurements of DSSC devices at low chopping frequency (1Hz). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. V.24, p.428-435, 2014.
- 69 UPADHYAY, Ruby *et al.* Performance of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-admixed photoelectrode for natural dye-sensitized solar cell. **Journal Solid State Electrochemical**. v.18, p.1889-1892, 2014.
- 70 WOJCIECHOWSKI, Konrad *et al.* Sub-150°C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. **Energy & Environmental Science**. v.7, p. 1142-1147, 2014.
- 71 LI, Liang *et al.* Photocurrent enhanced dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> loaded K<sub>6</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co(II)(H<sub>2</sub>O).xH<sub>2</sub>O photoanode materials. **Dalton Transactions**. v.43, p. 1577-1582, 2014.
- 72 HUANG, Jia Jia *et al.* An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency. **Carbon**. v.70, p.190-198, 2014.
- 73 FANG, Yanling *et al.* Sputtered TiO<sub>x</sub> thin film as compact layer for solid-state dye sensitized solar cells. **Ceramics International**. v.40, p.15941-15949, 2014.
- 74 XIONG, Jian *et al.* Efficient and stable inverted polymer solar cells using TiO<sub>2</sub> nanoparticles and analyzed by mott-schottky capacitance. **Organic Electronics**. v.15, p.1745-1752, 2014.
- 75 DUONG, Thanh-Tung *et al.* Application of polyaniline nanowires electrodeposited on the FTO glass substrate as a counter electrode for low-cost dye-sensitized solar cells. **Current Applied Physics**. v.14, p.1607-1611, 2014.
- 76 KONG, Seon Mi *et al.* Performance improvement of dye-sensitized solar cells by surface patterning of fluorine-doped tin oxide transparent electrodes. **Thin Solid Films**. v.519, p.3173-3176, 2011.
- 77 NARAYAN, Monishka Rita. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 208-215, 2012.

78 KWON, Hyuk-Moon *et al.* Preparation of nanoporous F-doped tin dioxide films for TCO-less dye-sensitized solar cells application. **Current Applied Physics**. v.10, p.S172-S175, 2010.

79 ELANGO VAN, E.; RAMAMURTHI, K. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. **Applied Surface Science**. v.249, p.183-196, 2005.

80 SURAHMANA, Supriyonoa Hedi; KRISNANDIA, Yuni Krisyuningsih; GUNLAZUARDIA, Jarnuzi. TÍTULO. **Preparation and characterization of transparent conductive SnO<sub>2</sub>-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties**. v.28, p.242-251, 2015.

81 ELANGO VAN, E.; RAMAMURTHI, K. Optoelectronic properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films for window materials in solar cells. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. v.5, p.45-54, 2003.

82 Kasar, R. R. *et al.* Influence of Cr doping on structural, morphological and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin film prepared by spray pyrolysis technique. **IOSR Journal of Applied Physics**. v.7, p.21-26, 2015.

83 ALKHAYATT, Adel H.Omran; HUSSIAN, Shymaa K. TÍTULO. **Materials Letters**. v.155, p.109-113, 2015.

84 FILIPOVIC, Lado *et al.* Modeling the growth of tin dioxide using spray pyrolysis deposition for gas sensor applications. **IEEE transactions on semiconductor manufacturing**. v.27, p.269-277, 2014.

85 TURGUT, Güven; SÖNMEZ, Erdal. Synthesis and characterization of Mo doped SnO<sub>2</sub> thin films with spray pyrolysis. **Superlattices and Microstructures**. v.69, p.175-186, 2014.

86 JAFAR, Aqel Mashot *et al.* Fabrication and characterization of fluorine-doped tin oxide transparent conductive nano-films. **International Journal of Innovative Research in Engineering & Science**. v.6, p.49-58, 2013.

87 AL-KHAYATT, Adel H.; HUSSIAN, Shymaa K.. Structural and optical characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin film prepared by spray pyrolysis technique. **Journal OF Kufa-Physics**. v.5, p.69-78, 2013.

88 IKHMAYIES, Shadia J.; AHMAD-BITAR, Riyad N. An investigation of the bandgap and urbach tail of spray-deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films. **Physica Scripta**. v.84, p.1-7, 2011.

89 TATAR, Demet; TURGUT, Güven; DÜZGÜN, Bahattin. Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation and some physical properties of SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by spray pyrolysis technique. **Rom. Journ. Phys**. v.58, p. 143-158, 2013.

90 VADIVEL, K.; ARIVAZHAGAN, V.; RAJESH, S. Mn doped SnO<sub>2</sub> semiconducting magnetic thin films prepared by spray pyrolysis method. **International Journal of Scientific & Engineering Research**. v.2, p.1-5, 2011.

91 KUANTAMA, Endrowednes *et al.* Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO<sub>2</sub> films. **Thin Solid Films**. v.517, p.4211-4214, 2009.

92 ROY, S. S.; PODDER, J. Synthesis and optical characterization of pure and Cu doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. v.12, p.1479-1484, 2010.

93 BARRY, Carter C.; GRANT, Norton M. **Ceramic Materials - Science and Engineering**. New York: Springer, 2007.

94 ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999.

95 PETER, Laurence M. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.9, p.2630-2642, 2007.

96 OSAFIL, E. O.; OJUH, O. D. Exploring voltage output using a dye-sensitized solar cell. **International Journal of Materials Science and Applications**. v.2, p.120-123, 2013.

97 TAYA, Sofyan A. *et al.* Dye-sensitized solar cells using fresh and dried natural dyes. **International Journal of Materials Science and Applications**. v.2, p.37-42, 2013.

98 SMITH, York R.; CRONE, Eric; SUBRAMANIAN, Vaidyanathan Ravi. A simple photocell to demonstrate solar energy using benign household ingredients. **Journal of Chemical Education**. v.90, p. 1358-1361, 2013.

99 SMESTAD, Greg P.; GRÄTZEL, Michael. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. **Journal of Chemical Education**. v.75, p.752-756, 1998.

100 QUASCHNING, Volker. **Understanding Renewable Energy Systems**. 1 ed. London: Earthscan, 2005.

101 GOSWANAMI, D. Yogi; KREITH, Frank; KREIDER, Jan F. **Principles of Solar Engennering**. 2 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2000.

102 OGWU, A.A.; DARMA, T.H.; BOUQUEREL, E. Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. v. 24, p.172-177, 2007.

103 RIVEROS, R., *et al.* Synthesis and Characterization of Highly Transparent and Conductive SnO<sub>2</sub>:F and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. **Brazilian Journal of Physics**. v. 36, p. 1042-1045, 2006.

- 104 GORDON, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. **MRS Bulletin**. v. 25, p. 52-57, 2000.
- 105 ELANGO VAN, E. Optoelectronic properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films for window materials in solar cells. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. v. 5, p. 45-54, 2003.
- 106 FREITAS, F. E. **Célula solar de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico**. 2006. 108f Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- 107 ESMERALDO, Felipe Sá. **Desenvolvimento de uma Célula Solar Fotoeletroquímica Utilizando a Mesoporfirina como Sensibilizador Orgânico**. 2013. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- 108 MAIA Júnior, Paulo Herbert França. **Obtenção de um filme fino de FTO pela técnica Spray-pirólise e método Sol-Gel para utilização em células solares orgânicas**. 2015. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- 109 LIMA, Francisco Marcone. **Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO<sub>2</sub>:F) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas**. 2013. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- 110 SIKALIDIS, Costas *et al.* **Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications**. 1 ed. Rijeka: Intech, 2011.
- 111 VOYLES, P. M. *et al.* Atomic-scale imaging of individual dopant atoms and clusters in highly n-type bulk Si. **Letters to Nature**. v.416, p.826-829, 2002.
- 112 ZHOUABC, Wei ; UMEZAWA, Naoto. Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: an insight into the interlayer Sn–Sn lone pair interactions. **hys.Chem.Chem.Phys**. v.17, p.17816-17820, 2015.
- 113 SCHMICKLER, Wolfgang; SANTOS, Elizabeth. **Interfacial Electrochemistry**. 2 ed. New York: Springer, 2010.
- 114 Mastai, Yitzhak *et al.* **Advances in Crystallization Processes**. 1ed. Rijeka: Intech, 2012.
- 115 SMITH, Agnks *et al.* Relation between solution chemistry and morphology of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by a pyrosol process. **Thin Solid Films**. v.266, p.20-30, 1995.
- 116 MORALES-ACEVEDO, Arturo. **Solar Cells - Research and Application Perspectives**. 1 ed. Rijeka: Intech, 2013.

- 117 CHOI, Seung Ho; and Yun Chan Kang. One-pot facile synthesis of Janus-structured SnO<sub>2</sub>-CuO composite nanorods and their application as anode materials in Li-ion batteries. **Nanoscale**. v. 5, p. 4662- 4668, 2013.
- 118 PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus, 2000.
- 119 ARCHER, Mary D. *et al.* **Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion**. v.3. London: Imperial College Press, 2008.
- 120 SAH, Chih-Tang. **Fundamentals of Solid-State Electronics**. 1 ed. London: World Scientific Publishing, 1991.
- 121 RAZEGHI, Manijeh. **Fundamentals of Solid State Engineering**. 1 ed. New York: Kluwer academic publishers, 2002.
- 122 BATZILL, Matthias; DIEBOLD, Ulrike. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**. v.79, p.47-154, 2005.
- 123 ORTIZ, Jorge Ramírez, et al. Growth of CuO films on fiberglass by CVD process. **Revista de la Sociedade Química de México**. v. 44, p. 215-218, 2000.
- 124 LIU, Cai-Long, *et al.* Electrical properties and behaviors of cuprous oxide cubes under high pressure. **Inorganic Chemistry**. v.51, p.7001-7003, 2012.
- 125 ABDU, Y.; MUSA, A.O. Copper (I) oxide (Cu<sub>2</sub>O) based solar cells - a review. **Bayero Journal of Pure and Applied Sciences**. v. 2, p. 8 - 12, 2009.
- 126 KIDOWAKI, Hiroki *et al.*, Fabrication and characterization of CuO-based solar cells. **Journal of Materials Science Research**. v. 1, p. 138-143, 2012.
- 127 MCSHANE, Colleen M.; CHOI, Kyoung-Shin. Junction studies on electrochemically fabricated p-n Cu<sub>2</sub>O homojunction solar cells for efficiency enhancement. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 14, p. 6112-6118, 2012.
- 128 ANDRADE, Luísa Manuela Madureira. **Study and characterization of grätzel solar cells**. 2010. 277 f. Tese (*Doctor in chemical and biological engineering*) - Universidade do Porto, Porto, 2010.
- 129 SEQUEIRA, Sara Isabel Holbeche. **Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.
- 130 GULI, Mina *et al.* Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> anode film with spinodal phase separation structure in dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**. v.35, p.2175-2182, 2013.
- 131 GIANNUZZI, Roberto; MANCA, Michele; GIGLI, Giuseppe. A new electrical model for the analysis of a partially shaded dye-sensitized solar cells module. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v.21, p.1520-1530, 2013.

132 DIACON, Aurel *et al.* New materials for hybrid dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**. v.32, p.1583-1586, 2010.

133 ITO, Seigo *et al.* Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye-sensitized solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v.15, p.603-612, 2007.

134 LENZMANN, F. O. *et al.* dye solar cells without electrolyte or hole-transport layers: a feasibility study of a concept based on direct regeneration of the dye by metallic conductors. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v.13, p.333-340, 2005.

135 WAMSER, Carl C.; KIM, Hooi-Sung; LEE, Jin-Kook. Solar cells with porphyrin sensitization. **Optical Materials**. v.21, p.221-224, 2002.

136 LENG, Yang. Materials Characterization - Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. 1ed. Singapore: JohnWiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008.

137 GOLDSTEIN, Joseph *et al.* **Scanning Electronic Microscopy and X-Rays Microanalysis**. 3 ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

138 WIJERUNDERA, R. P. Fabrication of the CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction using an electrodeposition technique for solar applications. **Semiconductor Science and Technology**. v. 25, p. 1-5, 2010.

139 LUO, S. L. *et al.* Low-temperature, facile fabrication of ultrafine Cu<sub>2</sub>O networks by anodization on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Semiconductor Science and Technology**. v. 27, p.1-7, 2012.

140 CHEN, Kunfeng; SONG, Shuyan; XUE, Dongfeng. Hopper-like framework growth evolution in a cubic system: a case study of Cu<sub>2</sub>O. **Journal of Applied Crystallography**. v. 46, p. 1603-1609, 2013.

141 GREZ, P. *et al.* Synthesis and characterization of p-Cu<sub>2</sub>O nanowires arrays. **Materials Letters**. v. 92, p. 413-416, 2013.

142 XIANG, Chengxiang *et al.* 820 mV open-circuit voltages from Cu<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN junctions. **Energy & Environmental Science**, London, v. 4, p. 1311-1318, 2011.

143 MUHIBBULLAH, Muhammad. **Deposition of copper oxide thin films by chemical techniques**. 2012.100f. Tese (*Doctor of Engineering*) - Nagoya Institute of Technology, Nagoya, 2012.

144 MARIA, Ane Cristine. **Determinação de capacitâncias e propriedades semicondutoras de óxidos sobre aços inoxidáveis em solução tampão de borato e em líquido iônico**. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

- 145 VANAJA, K.A. **Growth and characterisation of p-type delafossite transparent conducting thin films for heterojunction applications**. 2010. 188f. Tese (Doctor of Philosophy) - Cochin University of Science and Technology, Kerala, 2011.
- 146 GÖTZENDÖRFER, Stefan. **Synthesis of copper-based transparent conductive oxides with delafossite structure via sol-gel processing**. 2010. 197f. Tese (zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades) - Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2010.
- 147 PASTORE, Mariachiara; DE ANGELIS, Filippo. Aggregation of Organic Dyes on TiO<sub>2</sub> in Dye-Sensitized Solar Cells Models: An ab Initio Investigation. **ACSnano**. v.4, p. 556-562, 2010.
- 148 CHEN, Zeng; LI, Shengjun; ZHANG, Weifeng. Dye-sensitized solar cells based on Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. **International Journal of Photoenergy**. n. ID 821045, p.1-6, 2011.
- 149 BURAIDAH, M.H. *et al.* Characteristics of TiO<sub>2</sub>/solid electrolyte junction solar cells with  $\Gamma/\Gamma_3$  redox couple. **Optical Materials**. v.32, p.723-728, 2010.
- 150 KAZUKAUSKAS, V. *et al.* Conductivity, charge carrier mobility and ageing of ZnPc/C60 solar cells. **Optical Materials**. v.32, p.1676-1680, 2010.
- 151 ANDERSEN, Philip D. *et al.* Investigation of optical spacer layers from solution based precursors for polymer solar cells using X-ray reflectometry. **Optical Materials**. v.31, p.1007-1012, 2009.
- 152 SKUPIEN, Krzysztof *et al.* Catalytic materials manufactured by the polyol process for monolithic dye-sensitized solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v.17, p.67-73, 2009.
- 153 GOLDEMBERG, José. The Case for Renewable Energies. **International Conference for Renewable Energies**, Bonn 2004.
- 154 CARVALHO, E. F. A. Energia Solar: Um passado, um presente, um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**. v. 2, p. 192-203, 2010.
- 155 LEE, Ming-Kun *et al.* Extraction of solar cell series resistance without presumed current-voltage functional form. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.94, p.578-582, 2010.
- 156 MACABEBE, Erees Q.B.; DYK, E. Ernest van. Parameter extraction from dark current-voltage characteristics of solar cells. **South African Journal of Science**. v.104, p.401-404, 2008.
- 157 LIMA, Francisco Marccone *et al.* Modelo teórico relacionando as potências elétrica e química em célula fotossensibilizada com corante. **Revista Matéria**. v.20, p.344-352, 2015.

158 HASHMI, Ghufan *et al.* Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p. 3717-3732, 2011.

159 CHANG, H. *et al.* Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 495, p.606-610, 2010.

160 GRÄTZEL, Michael. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 4, p.145-153, 2003.

161 PATROCÍNIO, Antonio Otávio T.; IHA, Neyde Y. Murakami. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais. **Química Nova**. v. 33, p. 574-578, 2010.

162 MORIBE, Shinya *et al.* Improved Performance of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with CuI: Structure Control of Porous TiO<sub>2</sub> Films. **Applied Physics Express**. v.5, p. 112302.1-112302.3, 2012.

163 MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING, Inc. **Handbook of Analytical Methods for Materials**. Plymouth, 2015.

164 MANNHEIMER, Walter A. *et al.* **Microscopia dos Materiais - uma introdução**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

165 BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

166 NORONHA, José Fernando Valverde. **Obtenção e caracterização de filmes SnO<sub>2</sub> depositados em vidro borossilicato por silk-screen modificado: SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O como precursor**. 2007. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

167 GIROTTO, Emerson M.; SANTOS, Ivair A. Medidas de resistividade elétrica de sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**. v.25, p.639-647, 2002.

168 MAIA JÚNIOR, Paulo Herbert França *et al.* Deposition by spray-pyrolysis of tin oxide doped with fluorine produced by sol-gel method. **Materials Science Forum**. v.869, p.977-981, 2016.

169 KRISHNAKUMAR, R. *et al.* Preparation of thin film transparent tin oxide conducting contacts. **Bulletin of Electrochemistry**. v.1, p.185-191, 1985.

170 FABREGAT-SANTIAGO, Francisco *et al.* Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on SnO<sub>2</sub>(F)...conducting substrates. **Journal of The Electrochemical Society**. v.150, p.E293-E298, 2003.

171 BERANEK, Radim. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**. n. ID 786759, p. 1-20, 2011.

- 172 LIMA, Francisco Marcone *et al.* Fluorine-doped tin oxide films by spray pyrolysis using vacuum within nozzle. **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo.** v.34, p.94-97, 2015.
- 173 BANYAMIN, Ziad Y. *et al.* Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Coatings.** v.4, p.732-746, 2014.
- 174 XIONG, Dehua *et al.* TÍTULO. **Materials Research Bulletin.** v.83, p.141-147, 2016.
- 175 KARAZEHIR, Tolga; ATES, Murat; SARAC, A. Sezai. Mott-Schottky and morphologic analysis of poly(pyrrole-N-propionic acid) in various electrolyte systems International. **Journal of Electrochemical Science.** v.10, p.6146-6163, 2015.
- 176 REN, Chengqiang *et al.* Physicochemical performance of FeCO<sub>3</sub> films influenced by anions. **RSC Advances.** v.5, p. 20302-20308, 2015.
- 177 ADAWIYA, J. Haider; SHAKER, Suaad .S; MOHAMMED, Asma H. A study of morphological, optical and gas sensing properties for pure and Ag doped SnO<sub>2</sub> prepared by pulsed laser deposition (PLD). **Energy Procedia.** v.36, p.776-787, 2013.
- 178 FERNANDEZ-DOMENE, R.M. *et al.* Photoelectrochemical characterization of anatase-rutile mixed TiO<sub>2</sub> nanosponges. **International Journal of Hydrogen Energy.** v.41, p.18380-18388, 2016.
- 179 MA, Xuedan; MEWS, Alf; KIPP, Tobias. Determination of electronic energy levels in type-II CdTe-Core/ CdSe-shell and CdSe-Core/CdTe-shell nanocrystals by cyclic voltammetry and optical spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C.** v. 117, p. 16698-16708, 2013.
- 180 LEONAT, Lucia; SBÂRCEA, Gabriela; BRÂNZOI, Ioan Viorel. Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. **U.P.B. Sci. Bull., Series B.** v. 75, p.111-118, 2013.
- 181 SPEROS, Joshua C. *et al.* Band gap and HOMO level control in poly(thienylene vinylene)s prepared by ADMET polymerization. **ACS Macro Letters.** v.1, p. 986-990, 2012.
- 182 DUVENHAGE, Mart-Mari *et al.* Determination of the optical band gap of Alq<sub>3</sub> and its derivatives for the use in two-layer OLEDs. **Optical Materials.** v.42, p.193-198, 2015.
- 183 INGOLE, Pravin P. *et al.* Band gap bowing at nanoscale: investigation of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloy quantum dots through cyclic voltammetry and density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry C.** v.117, p. 7376-7383, 2013.
- 184 PETROVA, P. *et al.* Estimation of energy levels of new iridium cyclometalated complexes via cyclic voltammetry. **Bulgarian Chemical Communications.** v.45, p.159-164, 2013.

185 GHAFFARI, M. *et al.* Band gap measurement of SrFeO<sub>3-δ</sub> by ultraviolet photoelectron spectroscopy and photovoltage method. **CrystEngComm**. v.14, p.7487-7492, 2012.

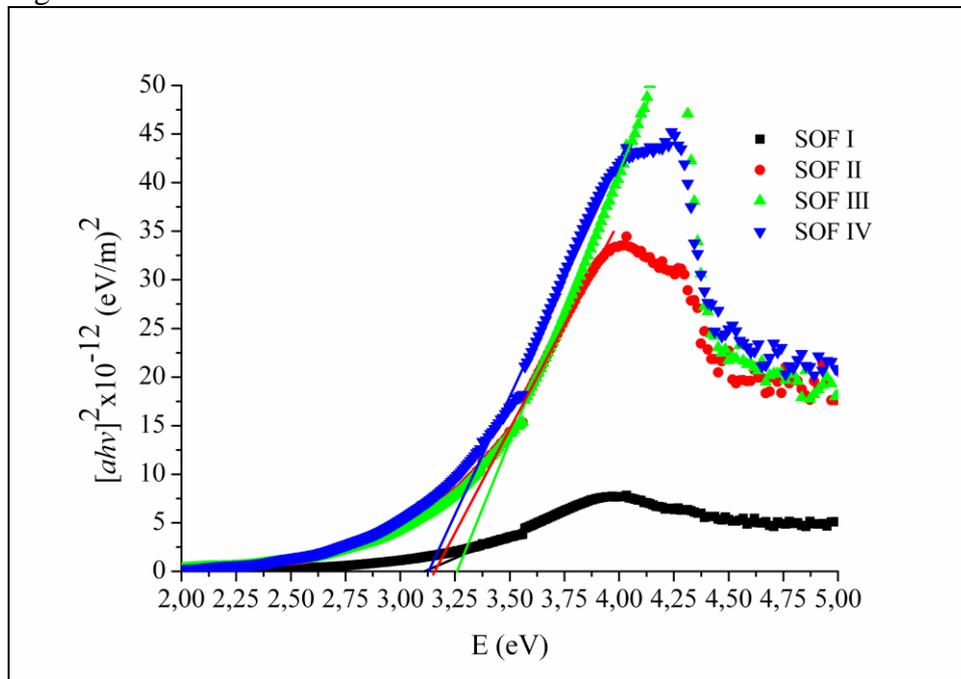
186 AL-ZUBAIDI, Ayar *et al.* Cyclic voltammogram profile of single-walled carbon nanotube electric double-layer capacitor electrode reveals dumbbell shape. **The Journal of Physical Chemistry C**. v.116, p. 7681-7686, 2012.

187 MIYASAKA, Makoto *et al.* Band gap of carbon sulfur [n]helicenes. **Organic Letters**. v. 14, p.3076-3079, 2012.

A188 ROBERGE, Pierre R. **Corrosion Engineering - Principles and Practice**. 1 ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

189 JAROSZ, Grazyna. On doubts about Mott-Schottky plot of organic planar heterojunction in photovoltaic cell. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.354, p.4338-4340, 2008.

## APÊNDICE A – GRÁFICO DE TAUC

Figura 62 – Gráfico de *Tauc*.

Fonte: próprio autor.

## APÊNDICE B – MODELO TEÓRICO RELACIONANDO AS POTÊNCIAS QUÍMICA E ELÉTRICA EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

### 1 INTRODUÇÃO

O conceito de transferência de energia entre sistemas é comumente aplicado em problemas envolvendo princípios termodinâmicos. Geralmente, os princípios termodinâmicos são aplicados a processos que envolvem reações químicas via oxidação de hidrocarbonetos para gerar energia. No entanto, os princípios termodinâmicos podem ser aplicados em inúmeros processos que envolvem reações químicas, por exemplo, uma célula solar sensibilizada por corante (CSSC).

È importante mencionar que a energia pode ser acumulada em um sistema, sendo possível a transferência de energia de um sistema para outro. Por exemplo, a energia da radiação solar ou energia luminosa pode ser transferida para a célula fotovoltaica. Portanto, a potência elétrica da célula pode ser interpretada como resultado da energia transferida da energia luminosa (Sistema I) para os componentes fotoativos da célula (Sistema II). A transferência de energia entre o Sistema I e o Sistema II só pode ocorrer se houver interação entre os sistemas.

Um aspecto da definição de potência elétrica da célula fotovoltaica é que a célula nunca contém potencia elétrica. De forma que, a potência elétrica pode somente ser identificada quando atravessa a fronteira do sistema, no caso Sistema II. Portanto, a potência elétrica na célula fotovoltaica é um fenômeno transitório. Além disso, somente quando há interação entre os sistemas I e II a potência elétrica é gerada, mas não é acumulada pelo Sistema II. Em outras palavras, somente há potência elétrica quando há energia luminosa em contato com o Sistema II.

Ao pensar na célula fotovoltaica com base nos princípios termodinâmicos, então a potência elétrica gerada na célula sob a influência da energia luminosa incidente é o resultado da transferência de energia entre sistemas. No caso da CSSC, a potência elétrica pode ser interpretada como a energia líquida resultante após ter atravessado as fronteiras de vários sistemas. Isso é admissível, uma vez que a CSSC gera potência elétrica através de um processo complexo que envolve reações fotoquímicas influenciadas pela energia luminosa incidente e a interação entre os materiais que compõem a CSSC.

Ao assumir múltiplos sistemas compondo a CSSC, então a potência elétrica é o valor máximo de energia não perdida ao atravessar as múltiplas fronteiras dos sistemas. Uma vez que a potência elétrica é influenciada pela energia luminosa, todos os possíveis múltiplos sistemas que compõem a CSSC também devem ser influenciados pela energia luminosa. Portanto, a partir dos princípios termodinâmicos aplicados a reações fotoquímicas reportados na literatura foi proposto um modelo teórico para relacionar a interconversão entre a potência elétrica e potencial químico em uma CSSC.

## 2 PRODUTOS DE ENERGIA

### 2.1 Potência elétrica em uma célula fotovoltaica

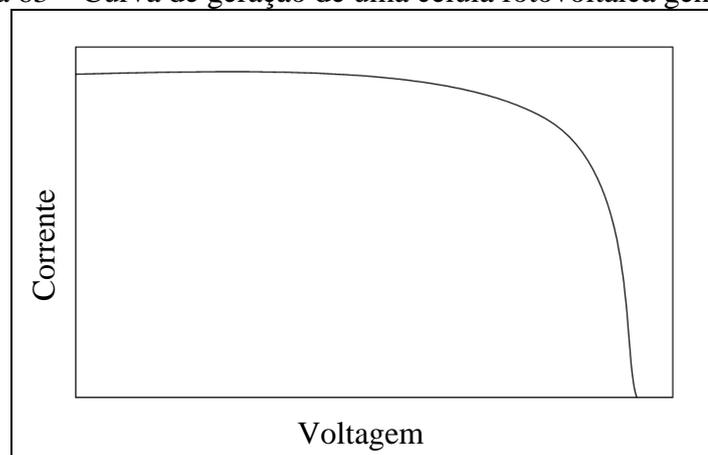
De maneira geral, a energia pode ser definida como a capacidade de produzir um efeito. A incidência de energia luminosa em uma célula fotovoltaica produz uma potência elétrica. Em uma curva de geração de energia da célula fotovoltaica, multiplicando todos os valores de corrente ( $I$ ) por voltagem ( $V$ ) é verificado que existe um valor maior que todos os outros. Este valor é considerado, então como referência da energia gerada pela célula, o qual é denominado como o produto de energia máximo  $(IV)_{\max}$ . Tal produto resultante da energia luminosa incidente na célula é chamado de potência elétrica máxima  $(IV)_{\max}$ .

A Figura 63 mostra a curva de geração de energia esperada para a célula fotovoltaica. A forma da curva de geração é independente do tipo de célula fotovoltaica. Isso é importante, uma vez que há diversos tipos de célula, tais como célula de silício, célula sensibilizada por corante (CSSC), célula orgânica e outras. Desta maneira, é possível determinar o produto de energia máximo de qualquer célula a partir da curva de geração de energia. Assim, ao multiplicar os valores de corrente pelos valores das respectivas voltagens, então um máximo valor é obtido, o qual pode ser tomado como a energia referência para a célula denominada de potência elétrica máxima.

O produto de energia máximo é uma medida útil sobre o desempenho de uma célula fotovoltaica. Idealmente, este fator de mérito deveria ser inversamente proporcional ao volume do material necessário para produzir potência elétrica máxima  $(P_{\max})$ . Assim, quanto maior for o valor de  $P_{\max}$ , menor deveria ser o volume de material necessário para atingir o produto de energia máximo, isto é,  $(IV)_{\max} = (I_{\max} V_{\max})$ . Neste

contexto é que as pesquisas sobre células solares têm sido realizadas. Uma determinação precisa do produto de energia máximo pode ser feito através da utilização de cálculo computacional.

Figura 63 – Curva de geração de uma célula fotovoltaica genérica.



Fonte: próprio autor.

Em relação à curva de geração (Figura 63), o produto de energia máxima da célula fotovoltaica é dado pela maior área abaixo da curva de geração que é possível ser atingida. A área abaixo da curva de geração está associada à estabilidade da célula. Adicionalmente, a voltagem necessária para reduzir a corrente elétrica ( $I$ ) a zero é denominada voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ). No início de funcionamento da célula, isto é, para a voltagem é nula, a corrente é denominada de corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ).

A estabilidade da célula representa a resistência à perda de energia que a célula apresenta, quando submetida a um campo elétrico induzido pelo acúmulo de carga na junção p-n devido à presença da energia luminosa. Quanto maior a estabilidade menor será perda de energia da célula. A estabilidade pode ser facilmente entendida pela simples experiência descrita a seguir. Ao conectar uma célula fotovoltaica em coletor dados e em seguida incidir energia luminosa na célula, a partir de uma determinada voltagem é que o produto de energia ( $IV$ ) cai bruscamente devido alta perda de energia.

A perda de energia a uma determinada voltagem pode ser explicada considerando que a energia luminosa gera elétrons na junção p-n da célula, no qual elétrons com alta energia tendem a passar do lado n para o lado p. Inicialmente somente elétrons são gerados, mas com a migração de elétrons através da junção surge uma camada na interface da junção que captura elétrons livres. A captura de elétrons induz o

crescimento de uma camada com cargas opostas resultando em um potencial elétrico da junção p-n. Tal potencial é o responsável pela voltagem da célula.

O potencial da junção p-n acelera para fora da camada gerada por cargas opostas os elétrons com alta energia. Isto incrementa o produto de energia máximo. No entanto, ao capturar elétrons de baixa energia reduz produto de energia máximo. Este paradoxo pode ser explicado ao considerar que a origem da voltagem na célula ocorre a partir da recombinação de elétrons livres na célula. Assim, para gerar maior valor para o produto de energia máximo, o incremento necessário da voltagem precisa ser compensado por geração de maior quantidade de elétrons livres de alta energia.

A partir de certa voltagem, a célula que possuir menor estabilidade terá seus elétrons livres com energia menor do que a energia da camada gerada na junção p-n e, então, os elétrons passarão a ser capturados na junção e não acelerados. A estabilidade de uma célula fotovoltaica sob a incidência de energia luminosa pode ser associada a uma grandeza denominada fator de forma. Essa grandeza, assim como  $I_{cc}$  e  $V_{ca}$ , tem sido usada na terminação da eficiência de conversão de energia luminosa em energia elétrica de células fotovoltaicas.

O fator de forma ( $FF$ ) é um indicador da estabilidade da célula face à geração de energia ou da capacidade de produzir um efeito. Da mesma maneira que o produto de energia máximo, o  $FF$  é definido a partir da curva de geração. Para determinar o  $FF$  é necessário definir uma grandeza  $P_{ID}$ , que representa o produto de energia obtido ao multiplicar  $I_{cc}$  por  $V_{ca}$ , responsável pelo produto de energia máximo ideal. O  $FF$  da célula é dado pela razão entre o produto de energia máximo ( $I_{max}V_{max}$ ) e o produto de energia ( $I_{cc}V_{ca}$ ).

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{cc}V_{ca}} \quad (46)$$

Pela Equação 46 pode ser visto que  $FF$  é uma grandeza adimensional. Além disso, para uma curva perfeitamente “quadrada”, uma condição de idealidade, o  $FF$  sempre será igual a 1,00 ou 100%. Portanto, quanto mais próximo do valor 1,00 (100%) estiver o  $FF$ , maior a estabilidade da célula quando submetida à presença de energia luminosa. Talvez o fator de mérito  $FF$  seja inversamente proporcional à quantidade de fotoelétrons que sofrem recombinação com incremento da voltagem em uma célula fotovoltaica, que está sob a influência da energia luminosa incidente.

## 2.2 Potencial químico

A literatura reporta que em um sistema envolvendo reações químicas a energia de Gibbs ( $G$ ) associada ao sistema é função da temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ), composição ( $X$ ), ou seja,  $G = f(T, P, X_1, \dots, X_n, X_{n+1}, \dots)$ . Também, a energia de Gibbs em função da composição, ou seja, a  $T$  e  $P$  constantes, é por definição o potencial químico ( $\mu$ ). Segundo a literatura, a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) pode ser interpretada como a energia disponível para realizar trabalho e a variação do potencial químico ( $\Delta\mu$ ) permite estimar a energia disponível para realizar trabalho.

De acordo com a literatura, ao considerar uma reação fotoquímica, então para uma molécula  $\omega$  há um potencial químico ( $\mu_\omega$ ) associado. Ao absorver energia ( $h\nu$ ) a molécula  $\omega$  passa para o estado excitado ( $\omega_x$ ), com potencial químico ( $\mu_{\omega_x}$ ), conforme descrito na Equação 47. Também,  $\mu_\nu$  é a fração molar da energia da radiação absorvida que equivale ao potencial químico da radiação, em analogia ao potencial químico das reações. Além disso,  $h$  é a constante de *Planck*;  $\nu$  é a frequência da luz;  $k_d$  e  $k_i$  são respectivamente as constante das velocidades direta e inversa da reação.



Em substâncias fotossensíveis, devido á absorção de radiação, há geração de uma reação química e, por conseguinte a formação de um potencial químico associado ao produto. Segundo a literatura, uma reação fotoquímica com velocidade de reação  $J_r$ , a energia extraída da radiação para a geração de produto  $\omega_x$  com  $\mu_{\omega_x}$  pode ser descrita pela Equação 48. Em condições ideais, de acordo com a literatura a variação do potencial químico ( $\Delta\mu$ ) em um processo de fotoquímico espontâneo pode ser estimada baseada na isotérmica de *Van 't Hoff*, representado pela Equação 49.

$$E = J_r \cdot \mu_{\omega_x} = J(\mu_\omega + \mu_\nu + \Delta\mu) \quad (48)$$

$$\Delta\mu = \mu_{\omega_x} - \mu_\omega - \mu_\nu = R.T.\ln(1 - \varphi) \quad (49)$$

em que,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura em Kelvin do sistema reacional e  $\varphi$  é o fator adimensional que relaciona a velocidade global da reação ( $J_r$ ) com a velocidade da reação direta ( $j_d$ ), ou seja,  $\varphi = J_r/j_d$ .

Com base na literatura, o potencial químico para a radiação ( $\mu_\nu$ ) em reação fotoquímica, pode ser estimado em função do fator adimensional  $\varphi$ . O valor de  $\mu_\nu$  pode ser estimado ao considerar o potencial químico do elemento  $\omega$  como potencial de referência. Também, assumir  $\mu_\omega = 0$  e, em seguida, aplicar a derivada, Equação 48, isto é, á máxima potência de conversão. De forma que, a Equação 50 pode ser usada para estimar o potencial químico para a radiação ( $\mu_\nu$ ).

$$\frac{\mu_\nu}{RT} = \frac{\varphi}{1-\varphi} - \ln(1-\varphi) \quad (50)$$

Pelo mencionado anteriormente, a temperatura e pressão constantes, nas reações fotoquímicas há a conversão da radiação eletromagnética em potencial químico. Esse fenômeno pode ser interpretado com transferência de energia através das fronteiras de dois sistemas: substância fotoativa (sistema material) e radiação (sistema imaterial). De acordo com a literatura, os princípios termodinâmicos impõem limitações no processo de conversão da radiação eletromagnética em potencial químico. A perda de energia no processo de conversão pode ter diversas origens, dentre elas:

- Entropia da radiação incidente;
- Condição de não equilíbrio no sistema;
- Aumento da entropia devido ao espalhamento ou absorção da radiação;
- Baixa eficiência de conversão para energia da radiação policromática (energia com vários comprimentos de onda), quando comparada com a monocromática (energia de um único comprimento de onda).

A partir dos princípios termodinâmicos aplicados a reações fotoquímicas implica que a quantidade máxima de radiação eletromagnética que pode ser utilizada na produção de trabalho deve obedecer à eficiência de *Carnot*. Segundo a literatura, para o material a temperatura  $T_A$  e a fonte de radiação a  $T_R$ , o potencial químico máximo da radiação ( $\mu_\nu$ ) pode ser dado pela Equação 51. Ao considerar que a fonte de radiação é o sol, a radiação é composta por vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e a quantidade máxima de energia solar por mol ( $Q_r$ ) a cada  $\lambda$  é dada pela Equação 52.

$$\mu_\nu = \frac{Q_r \cdot (T_R - T_A)}{T_R} \quad (51)$$

$$Q_r = \frac{N_A \cdot h \cdot c}{\lambda} = N_A \cdot h \cdot \nu$$

(52) onde,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $h$  a constante de *Planck*,  $c$  a velocidade da luz e  $\nu$  a frequência da radiação.

Com base na literatura, há dois teoremas importantes relacionados ao rendimento termodinâmico do ciclo de *Carnot*. O primeiro relata que não é possível a construção de um motor real (irreversível) que trabalhe entre dois reservatórios térmicos, sendo mais eficiente do que um motor reversível nas mesmas condições. O segundo reporta que todos os motores que operam pelo ciclo de *Carnot* entre dois reservatórios de temperatura constante tem o mesmo rendimento térmico.

Segundo a literatura, pelos princípios da termodinâmica a eficiência máxima de conversão é obtida somente pela máquina térmica de *Carnot*. Ao interpretar a radiação eletromagnética (solar ou artificial) como motor, então pode ser usado a definição de eficiência baseada no ciclo de *Carnot*. Portanto, a eficiência máxima de conversão da energia solar ( $\eta_r$ ) pode ser representada pela fórmula de *Carnot* aplicada à radiação, representado pela Equação 53.

$$\eta_r = \frac{\mu_\nu}{Q_r} = \frac{(T_R - T_A)}{T_R} \quad (53)$$

Todo corpo quente tem a capacidade de emitir radiação em comprimentos de onda dentro do espectro eletromagnético. Leis para a radiação têm sido apresentadas, na literatura, na forma mais simples para o corpo negro à temperatura  $T$ . A fórmula de *Planck* é a lei central para um radiador térmico. Assim, a partir da fórmula de *Planck*, a temperatura do corpo negro ( $T_R$ ), não considerando o espalhamento ou absorção da radiação pode ser dada pela Equação 54. Ao considerar o espalhamento da radiação, a temperatura pode ser determinada a partir da Equação 55.

$$T_R = \frac{h \cdot c}{k_B \cdot \lambda} \cdot \left[ \frac{1}{\ln \left( 1 + \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 \cdot \Omega_s}{\lambda^5 \cdot I_\lambda} \right)} \right] \quad (54)$$

$$T_{Rs} = \frac{h.c}{k_B.\lambda} \left[ \frac{1}{\ln \left( 1 + \frac{8.\pi.h.c^2}{\lambda^5.I_\lambda} \right)} \right] \quad (55)$$

Nas Equações 54 e 55,  $I_\lambda$  refere-se á potência irradiada de um corpo negro na temperatura  $T$  por unidade de área e por unidade de comprimento de onda, cuja unidade é  $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ ;  $\Omega_s$  é o ângulo sólido e  $k_B$  é a constante de *Boltzmann*. Assim, ao aplicar os princípios termodinâmicos a reação fotoquímica, a partir das Equações 49 - 54, a variação do potencial químico em uma reação fotoquímica pode ser determinada em função dos parâmetros do sistema reacional e da radiação incidente.

A partir de uma condição ideal, ou seja, sem espalhamento da radiação emitida, a eficiência de conversão da radiação ou absorção da radiação ( $\eta_c$ ) pode ser descrita, de acordo com a literatura, pela Equação 56. Neste caso, a eficiência é uma função dos potenciais químicos associado aos estados fundamental ( $\mu_\omega$ ) e excitado ( $\mu_{\omega x}$ ) da substância fotoativa. Também, a eficiência é função da radiação incidente ( $Q_r$ ). Uma vez que a variação de potencial ( $\mu_{\omega x} - \mu_\omega$ ) é função dos parâmetros do sistema reacional e da radiação incidente (Equação 57),  $\eta_g$  também é função de tais grandezas.

$$\eta_c = \frac{\mu_{\omega x} - \mu_\omega}{N.h.v / \lambda} \quad (56)$$

$$\mu_{\omega x} - \mu_\omega = \left( \frac{N.h.v}{\lambda} \right) \left[ 1 - \frac{T_A}{T_R} - \frac{R.T_A.\lambda}{N_A.h.c} \ln \left( \frac{4.\pi}{\Omega_s} \right) + \frac{R.T_A.\lambda}{N.h.c} \ln(1 - \varphi) \right] \quad (57)$$

Com base na literatura, os últimos três termos do lado direito na Equação 57 representam as perdas ao extrair energia da radiação incidente. As perdas são devidas à entropia da radiação, o aumento da entropia devido à absorção ou o espalhamento da radiação e as perdas causadas pelas condições de não equilíbrio do sistema reacional, respectivamente. Além disso, a eficiência ( $\eta_c$ ) foi determinada para a condição de radiação monocromática. No entanto, em condições reais as substâncias fotoativas são submetidas à fonte de radiação policromática.

Em relação a uma fonte de radiação policromática (sol ou fontes artificiais), a eficiência pode ser determinada via integração da eficiência de cada comprimento de onda sobre todo o espectro da radiação incidente (Equação 58), segundo a literatura. Em teoria, se toda a radiação de comprimento de onda ( $\lambda$ ) for igual à quantidade de energia

que pode ser absorvida pela substância fotoativa, então há uma eficiência conversão de 100%, enquanto que para  $\lambda$  menores a eficiência de conversão é menor que 100%.

$$\eta = \frac{\int \eta_c \cdot Q_r d\lambda}{\int Q_r d\lambda} \quad (58)$$

### 2.3 Potência química

Uma célula a combustível (CC) é similar em alguns aspectos a uma célula eletrolítica ou bateria. Segundo a literatura, CC é o dispositivo pelo qual o combustível é oxidado eletroquimicamente para produzir potência elétrica. As células combustíveis têm características de bateria, pois tem dois eletrodos separados por um eletrólito, mas nelas não há armazenamento do eletrólito como ocorre nas baterias. Os reagentes e produtos são alimentados e retirados continuamente, respectivamente.

A CC tem como resultado das reações químicas à geração de corrente elétrica e voltagem, desde que o combustível e o oxigênio sejam fornecidos. De acordo com a literatura, as reações químicas que ocorrem na CC estão associadas a potenciais químicos. Também, o produto de energia dado pela variação de potencial químico por velocidade da reação é denominado de potencia química. A literatura reporta que na célula combustível trabalhando reversivelmente a potência química ( $P_q$ ) é igual á potência elétrica ( $P_e$ ).

Com base na literatura, a potência química ( $P_q$ ) pode ser determinada em função da diferença entre os potenciais químicos do produto e reagente ( $\mu_{produto} - \mu_{reagente}$ ) e da velocidade da reação ( $J_c$ ), descrito na Equação 59. Por outro lado, a potência elétrica é o produto da corrente elétrica ( $I$ ) por voltagem ( $V$ ). A interconversão entre a velocidade da reação ( $J_c$ ) e a corrente elétrica ( $I$ ) pode descrita com o auxílio do fator  $z$  e da constante de Faraday ( $F$ ) (Equação 60). Também, o fator  $z$  é o fator de interconversão entre a variação de potencial químico e voltagem (Equação 61).

$$P_q = (\mu_{produto} - \mu_{reagente}) J_c \quad (59)$$

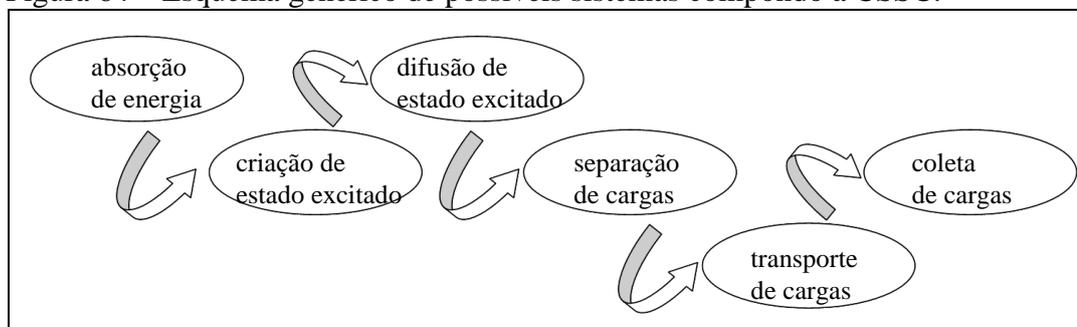
$$J_c = \frac{I}{z.F} \quad (60)$$

$$z = \frac{(\mu_{produto} - \mu_{reagente})}{V.F} \quad (61)$$

### 3 MODELO TEÓRICO RELACIONANDO AS POTÊNCIAS QUÍMICA E ELÉTRICA EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE (CSSC)

A CSSC é composta por corante fotossensível e par redox entre eletrodos semicondutores que coletam a corrente elétrica induzida pela absorção da energia luminosa. Na Figura 64 foi ilustrado um possível processo de geração de energia em uma CSSC. O fluxo de elétrons ocorre devido à reação fotoquímica no corante induzida pela absorção da energia luminosa incidente. O par redox tem a função de regenerar o corante fotossensível por meio de reação química. Assim, a principal condição consubstanciada neste no modelo é que a superfície de absorção da energia é o corante.

Figura 64 – Esquema genérico de possíveis sistemas compondo a CSSC.



Fonte: próprio autor.

O modelo teórico proposto relaciona a potência elétrica com a potência química em uma CSSC através da concatenação das teorias envolvendo os dois modelos citados na literatura e mencionados anteriormente. O primeiro modelo é destinado a estimar a eficiência teórica de conversão da radiação eletromagnética em uma superfície fotoativa genérica. O segundo modelo relaciona as potências química e elétrica em uma célula combustível, onde ocorrem reações químicas no interior da célula. Ambos os modelos baseam-se na variação de potencial químico ( $\Delta\mu$ ) em uma reação química.

Por analogia com a célula combustível, pode-se inferir que a potência química para CSSC também pode ser interpretada como sendo função da variação do potencial químico e velocidade da reação. De forma que o produto é a molécula de corante no estado excitado ( $\omega_x$ ) com potencial químico associado ( $\mu_{\omega_x}$ ) e o reagente é a molécula de corante no estado fundamental ( $\omega$ ) com potencial químico associado ( $\mu_{\omega}$ ). Também, a velocidade de reação  $J_c$  é igual à velocidade da reação fotoquímica ( $J_f$ ).

Para as CSSC, o retorno do corante do estado excitado ( $\omega_x$ ) ao estado fundamental ( $\omega$ ) implica a injeção de elétrons no semiconductor e, por conseguinte, a geração de corrente elétrica. Por outro lado, o produto da velocidade ( $J_r$ ) pela variação de potencial ( $\Delta\mu$ ), em função dos parâmetros do sistema reacional e radiação incidente (Equação 57), pode ser interpretado como a potência química da CSSC (Equação 62). Por hipótese, a interconversão entre as potências química e elétrica tende a ocorrer de maneira similar ao que ocorre em uma célula combustível.

$$P_q = (\mu_{\omega_x} - \mu_{\omega}) \cdot J_r \quad (62)$$

Como ( $\mu_{\omega_x} - \mu_{\omega}$ ) em uma reação fotoquímica é função do sistema reacional e da radiação, então a Equação 62 permite estimar a potência química sob as mesmas condições. Em outras palavras, quando a CSSC é submetida à radiação solar, então a potência química descrita pela Equação 62 é função dos parâmetros solares comprimento onda ( $\lambda$ ), ângulo sólido ( $\Omega_s$ ), temperatura da fonte de radiação ( $T_R$ ). Também,  $P_q$  é função de parâmetros da própria célula, por exemplo, a temperatura, baixa velocidade da reação e outros fatores.

Em relação ao trabalho reversível, a CSSC, idealmente pode trabalhar reversivelmente. Neste contexto, o trabalho reversível pode ser interpretado como o processo de regeneração do corante pelo par redox ocorre de maneira efetiva tal que a velocidade da reação fotoquímica não decai durante o funcionamento da CSSC. Em analogia a célula combustível trabalhando reversivelmente, então na CSSC trabalhando reversivelmente, a potência química ( $P_q$ ) é igual à potência elétrica ( $P_e$ ). Além disso, isso permite relacionar os parâmetros químicos com os parâmetros elétricos da CSSC.

A maior voltagem que uma célula fotovoltaica pode atingir é a voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) e a maior corrente elétrica é a corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ). Os valores de  $V_{ca}$  e  $I_{cc}$  podem ser obtidos através de dados experimentais ou através de modelos baseados em circuitos elétricos. Assim, pode-se considerar que a maior voltagem e a maior corrente elétrica mostrados nas Equações 60 e 61 podem ser interpretadas como sendo  $V_{ca}$  e  $I_{cc}$ . Neste contexto é possível relacionar os parâmetros elétricos e químicos da CSSC.

A partir da Equação 62 é possível estimar a potência química da CSSC sob fonte de radiação monocromática e também para fonte de radiação policromática. Como mencionado anteriormente a variação do potencial químico ( $\Delta\mu$ ) é função da radiação monocromática, mas nada foi mencionado sobre a velocidade da reação fotoquímica ( $J_r$ ).

Contudo,  $J_r$  assim como a eficiência de global deve ser influenciada pela condição de radiação policromática. Assim, a potência química gerada com a utilização de uma fonte de radiação policromática pode ser representada pela Equação 63:

$$P_{\theta} = (\mu_{\omega x} - \mu_{\omega}) \cdot J_{\theta} \quad (63)$$

onde,  $J_{\theta}$  é a chamada velocidade da reação quando na superfície estiver incidindo radiação policromática e  $P_{\theta}$  a potência associada.

A interconversão entre a potência química e potência elétrica na CSSC pode ser mais facilmente entendida pela demonstração a seguir. O conhecimento dos parâmetros elétricos ( $V_{ca}$ ,  $I_{cc}$ , fator de forma ou  $FF$ , e *eficiência elétrica*) da CSSC permite estimar a potência elétrica da célula sob radiação solar ou artificial. Para a condição de CSSC trabalhando reversivelmente implica que a potência química é igual à potência elétrica. Também, uma vez que os valores  $I_{cc}$  e  $V_{ca}$  são conhecidos, a velocidade da reação química pode ser estimada pelas Equações 60 e 61.

Ao pensar na CSSC como sendo composta por múltiplos sistemas, na transferência de energia entre as fronteiras dos sistemas ocorreram perdas de energia. As perdas ocorreram devido ao processo de transferência de energia entre os sistemas ser um processo irreversível, isto é, não se comportar como máquina de *Carnot*. Neste contexto, cada transferência entre as fronteiras por ser um processo irreversível tende a reduzir a eficiência de conversão de energia.

Como esperado para processo irreversível, a potência química é maior do que a potência elétrica. Na CSSC, a diferença pode ser atribuída a fatores tais como a probabilidade da recombinação elétron-lacuna reduzir a máxima eficiência teórica que a célula pode chegar. Em termos de produto de energia máximo, a redução de eficiência induz decremento na potência elétrica máxima que a célula pode atingir. De forma que, a eficiência de conversão da potência química para a potência elétrica pode ser dada pela Equação 64.

$$\beta_p = \frac{P_{\max}}{P_{\theta}} \quad (64)$$

Com base na Equação 60 e Equação 61 sob a condição de corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) e voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), respectivamente, então  $P_{\theta}$  é igual ao produto  $I_{cc}V_{ca}$  ( $P_{\theta} = \Delta\mu \times J_{\theta} = I_{cc} \times V_{ca}$ ). Por conseguinte, ao comparar a Equação 64 com Equação 46 percebe-se que  $\beta_p = FF$ . Como  $\beta_p$  é uma eficiência de conversão entre duas

formas de energia, isto é, uma eficiência termodinâmica, então o parâmetro  $FF$  pode ser interpretado como uma eficiência termodinâmica.

O benefício resultante do desenvolvimento do modelo é o entendimento obtido sobre os fatores que influenciam o sistema físico sem a necessidade de ter que construir uma CSSC. O posterior aperfeiçoamento do modelo a partir da análise de outros parâmetros, por exemplo, espessura da camada de corante e demais componentes das células permitirá melhorar o funcionamento de tais células. De forma que, conseguindo-se um modelo representativo o aperfeiçoamento do modelo implicará também na melhoria da eficiência das células.

O estudo dos fatores que influenciam a eficiência de conversão de energia solar nessas células, auxiliados por um modelo representativo permite o desenvolvimento de células fotovoltaicas mais eficientes e de menor custo para aplicação em escala industrial. A vantagem do uso de um modelo representativo é a possibilidade de testar diversas condições tanto do sistema físico quanto das condições ambientais durante o processo de conversão de energia solar em potência elétrica.

De forma a adequar o modelo aos valores experimentais, isto é, torná-lo mais representativo; o desenvolvimento de uma equação química para estimar  $J_r$  em função da concentração do corante com o auxílio da cinética da reação fotoquímica e de princípios termodinâmicos poderá ser útil. De fato, tendo-se  $J_r$  independente dos parâmetros elétricos uma maior flexibilidade poderá ser conferida ao modelo para avaliação da CSSC através da potência química.

## 4 CONCLUSÃO

Modelos são representações simplificadas dos sistemas físicos, ou seja, consistem na representação de sistemas ou processos reais em forma de equações. A representação de sistemas físicos em forma de equações baseia-se em princípios físicos e, também, em princípios químicos, relações obtidas experimentalmente e outros. Assim, o sistema físico real deve ser abstraído de forma a extrair somente os aspectos relevantes para as características a serem analisadas.

O modelo teórico apresentado foi direcionado para a célula solar sensibilizada por corante. As condições principais adotadas no modelo são: a camada de corante (única superfície fotoativa), o potencial químico é gerado durante a reação fotoquímica reversível e sem formação de subprodutos. Também, assume-se que a potência química da CSSC, em uma condição ideal é igual à potência elétrica. Além disso, a variação do potencial químico é função da radiação e do sistema reacional.

Diferentemente da análise da potência elétrica na CSSC que considera apenas a influência da radiação incidente na célula, a análise pela potência química considera também a velocidade das reações fotoquímicas. Em relação à potência química da CSSC sob radiação solar, a potência química é função dos parâmetros solares comprimento de onda ( $\lambda$ ), ângulo sólido ( $\Omega_s$ ), temperatura da fonte de radiação ( $T_R$ ) associada a reações fotoquímicas e princípios termodinâmicos.

## APÊNDICE C – ANÁLISE ALTERNATIVA PARA EQUAÇÃO DE SCHERRER

A equação de *Scherrer* (Eq. 30) tem sido usada na determinação do tamanho de materiais em escala nanométrica a partir dos dados obtidos pela difração de raios-X (DRX). No entanto, a equação de *Scherrer* negligencia os efeitos do chamado fator instrumental e da microdeformação. Isso induz erro na medição do tamanho dos materiais usando dados de DRX, uma que o fator instrumental e a microdeformação ( $\varepsilon_i$ ) influência os dados de DRX obtidos. Para minimização de erros, a correção baseada na constante de *Scherrer* foi obtida conforme descrito a seguir.

A largura do pico de difração foi aproximada para uma distribuição *Gaussian* (Eq. 65):

$$\beta_o^2 = \beta_C^2 + \beta_i^2 \quad (65)$$

onde  $\beta_o$ : medida da largura do pico de difração obtido por DRX,  $\beta_C$ : largura do pico devido ao efeito de tamanho e da microdeformação e  $\beta_i$ : largura do pico devido ao efeito instrumental (equipamento e condições de medição).

A contribuição o tamanho e microdeformação para largura  $\beta_C$  foi aproximada para um perfil *Lorentzian* (Eq. 66).

$$\beta_C = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad (66)$$

onde:  $\beta_D$ : largura somente devido ao tamanho do material e  $\beta_\varepsilon$ : largura somente devido a microdeformação do material ( $\varepsilon_i$ ). O valor de  $\beta_\varepsilon$  foi adotado ser determinado por Eq. 67.

$$\beta_\varepsilon = 4.\varepsilon_i.\tan\theta \quad (67)$$

Tamanho aparente do material ( $D_A$ ) foi definido como:

$$D_A = \lambda/\beta_o.\cos\theta \quad (68)$$

Tamanho do material ( $D$ ) foi definido como:

$$D = k.D_A \quad (69)$$

A derivada da equação de *Bragg* (Eq. 4) em relação ao ângulo de difração ( $\theta$ ) para obter a Equação 70;

$$\Delta d/d = -\Delta\theta.\cot\theta \quad (70)$$

onde  $\Delta d/d$ : erro fracional do espaçamento entre os planos cristalográficos e  $\Delta\theta$ : largura angular ( $\Delta\theta = \theta_i - \theta_f$ ,  $\theta_i < \theta_f$  e  $\theta_i < \theta < \theta_f$ ).

Assumindo que  $\beta_i = 0$ ,  $\beta_C = \Delta \theta$ ,  $\varepsilon = \Delta d/d$  e usando as Eqs. 65 - 70, a Equação de *Scherrer* modificada foi obtida (Eq. 71).

$$D = \lambda/3 \cdot \beta_0 \cdot \cos\theta \quad (71)$$

onde a constante de *Scherrer* foi determinada ser igual a 1/3, isto é,  $k = 1/3$ .

Para determinar a precisão da equação modificada nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) com tamanho médio nominal de 21,00 nm foi usado como padrão. A partir da equação de *Scherrer* com correção ( $k = 1/3$ ), o valor médio determinado foi de 20,62 nm. Por outro lado, a partir da equação de *Scherrer* sem correção ( $k = 0,90$ ), o valor médio obtido foi de 61,85 nm. O valor mais próximo do valor nominal obtido pela equação modifica indicou que  $k = 1/3$  permitiu eliminar simultaneamente a influência do fator instrumental e microdeformação na determinação do tamanho do nanomaterial.