

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Luciana Daniele Trino

**Desenvolvimento e otimização de materiais
nanocristalinos para células solares
sensibilizadas.**

Bauru

2014

LUCIANA DANIELE TRINO

Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru

2014

Trino, Luciana Daniele.

Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos
para células solares sensibilizadas/ Luciana Daniele Trino, 2014
105 f.

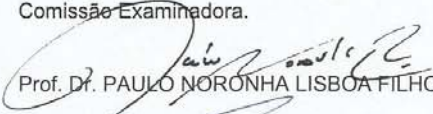
Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Dióxido de titânio. 2. Nanopartículas. 3. Óxido de zinco. 4.
Células solares sensibilizadas. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCIANA DANIELE TRINO,
DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

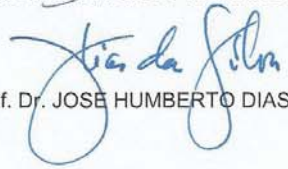
Aos 17 dias do mês de fevereiro do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCIANA DANIELE TRINO, intitulada "DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS PARA CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO



Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

*Dedico este trabalho aos meus pais, Roberto e Lazara, à minha irmã
Juliana e ao meu noivo Rafael.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais, por acreditarem em mim, aceitarem e apoiarem minhas escolhas, por todo amor, carinho, paciência, incentivo e dedicação para comigo, por terem sido a peça fundamental para que eu tenha me tornado a pessoa que hoje sou.

À minha irmã Juliana e cunhado Raphael por todo incentivo e por compreenderem a minha falta de tempo.

À minha avó Nice e tia Cida por estarem sempre torcendo e rezando para que meus objetivos sejam alcançados.

Ao meu noivo Rafael pelo carinho, paciência, cumplicidade, apoio e companheirismo. Obrigada por entender minha ausência, por me dar força e por vibrar e se empolgar junto comigo diante de cada pequena descoberta e entendimento acerca deste trabalho.

Ao prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pela oportunidade, confiança, paciência, dedicação e pelos inúmeros ensinamentos, os quais me fizeram crescer, profissionalmente e pessoalmente, durante esses dois anos.

Aos companheiros e amigos de laboratório Bruna, Elenice, Larisa, Melânia, Orisson, Rafael, Roberto e Yendry, pelas discussões extremamente produtivas, pelas inúmeras ajudas e pelas descontrações que tornaram os dias de trabalho ainda mais agradáveis.

A todos os colegas do POSMAT/UNESP pelo apoio e troca de experiências que contribuíram para a execução deste trabalho.

Às agências de fomento CAPES, pela bolsa concedida, e FAPESP, pelo apoio financeiro aos projetos do grupo.

TRINO, L. D. **“Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas”**. 2014 Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

RESUMO

Considerando a crescente demanda por energia elétrica e as mudanças ambientais causadas pela utilização de fontes energéticas não renováveis, a energia solar apresenta-se como uma boa alternativa aos combustíveis fósseis. Dentre os dispositivos fotovoltaicos, as células solares sensibilizadas (DSSC's) utilizam materiais abundantes na natureza e de baixo custo. No entanto, é necessário um aperfeiçoamento das mesmas para aumentar sua eficiência e torná-las comercializáveis. Para se obter uma boa eficiência no dispositivo, é também essencial um controle das propriedades estruturais e ópticas dos semicondutores empregados. Nestes dispositivos, o dióxido de titânio é utilizado como semicondutor nas DSSC's por possuir um *band gap* largo que absorve luz em comprimentos de onda capazes de gerar pares elétron-buraco. Já o óxido de zinco é empregado como óxido semicondutor transparente por apresentar alto grau de transmitância óptica.

Filmes finos de TiO_2 e ZnO foram sintetizados pela técnica sol-gel e depositados por *spin-coating* em substratos de vidro com a finalidade de estudar as condições de deposição e investigar suas propriedades estruturais e ópticas. Os espécimes preparados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica confocal, microscopia de força atômica e espectroscopia na região do UV-Vis. As análises estruturais mostraram que a concentração de

surfactante, os parâmetros de deposição dos filmes e as temperaturas de tratamento térmico empregadas têm grande influência sobre algumas propriedades dos filmes, sendo estas a aderência dos filmes no substrato vítreo, a fase cristalina formada, o tamanho de partícula e a uniformidade superficial dos filmes.

Os estudos ópticos dos filmes de ZnO apresentaram um valor de *band gap* em acordo com os da literatura (3,3 eV) e transmitância acima de 80%. Já os filmes de TiO₂ apresentaram absorção em torno de 400 nm e um valor de *band gap* elevado para a fase cristalina anatase, 4,1 eV, devido à presença de fase brookita. Para o filme TiO₂-ZnO o *band gap* apresentou o mesmo valor de 4,1 eV.

Palavras chave: dióxido de titânio; óxido de zinco; sol-gel; *spin-coating*; nanopartículas; células solares sensibilizadas.

TRINO, L. D. **“Development and optimization of nanocrystalline materials for dye sensitized solar cells”**. 2014 Dissertation (Post Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2014.

ABSTRACT

Considering the rising demand for electricity and the environmental changes caused by the use of non-renewable energy sources, solar energy is presented as a good alternative to fossil fuels. Among the photovoltaic devices, dye sensitized solar cells (DSSC's) use abundant in nature and low cost materials. Nevertheless, is necessary to improve the DSSC's by increasing their efficiency and making them marketable. To obtain a good efficiency in the device, it is also essential to control the structural and optical properties of the semiconductors employed. In these devices, the titanium dioxide is used as a semiconductor presenting a wide band-gap which absorbs light at wavelengths capable of generating electron-hole pairs. Zinc oxide is applied as a transparent conductor oxide which has high optical transmittance.

Thin films of TiO_2 and ZnO were synthesized by sol-gel route and deposited by spin-coating technique on glassy substrates in order to study the deposition conditions and investigate their structural and optical properties. The specimens were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, confocal optical microscopy, atomic force microscopy and spectroscopy in the UV-Vis. Structural analysis showed that the surfactant concentration, the parameters of the film deposition and the heat treatment temperatures employed had a major influence on the adhesion of the films at the glassy substrate, on the crystal phase formed, on the particle size and on the homogeneity of the film surface.

The optical studies of ZnO showed a band gap value consistent with the literature (3.3 eV) and transmittance above 80%. TiO₂ films exhibited absorption around 400 nm and a high band gap for the anatase crystalline phase of 4.1 eV, due to the presence of brookite phase. TiO₂-ZnO films presented the same values for TiO₂ films of 4.1 eV.

Keywords: titanium dioxide; zinc oxide; sol-gel; spin-coating; nanoparticles; dye sensitized solar cells.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: BANDAS DE ENERGIA NOS SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS (A), DO TIPO N (B) E DO TIPO P (C) (DE MELLO E DE BIASI, 1975, P. 57).	23
FIGURA 2: AVANÇO TECNOLÓGICO DOS DIFERENTES TIPOS DE CÉLULAS SOLARES DA PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA GERAÇÃO (DELIGIANNI, AHMED E ROMANKIW, 2011).	24
FIGURA 3: RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS TRÊS GERAÇÕES DE CÉLULAS SOLARES (VASCONCELOS, 2013, P. 74).	25
FIGURA 4: CLASSIFICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES EM TRÊS CATEGORIAS BASEADAS NO CUSTO E EFICIÊNCIA DO MATERIAL UTILIZADO (KALYANASUNDARAM, 2010, P. 9).	30
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA COM CORANTE, ONDE O PO É O PIGMENTO ORGÂNICO, O I_3^- (ÍON TRIIODETO) É O AGENTE REDUTOR DO ELETRÓLITO E O I^- (ÍON IODETO) É O AGENTE OXIDANTE DO ELETRÓLITO. (AGNALDO ET AL. 2008, P. 78).	32
FIGURA 6: ETAPAS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES POR <i>SPIN-COATING</i> . DEPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO (A), ESPALHAMENTO DA SOLUÇÃO SOBRE O SUBSTRATO (B) E EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE (C). (SCIENCE, 1998).	39
FIGURA 7: SPIN COATER MODELO PWM32-PS-R720, HEADWAY RESEARCH INC.	40
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS ANÁLISES DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL MEDIDA PELO MICROSCÓPIO ÓPTICO CONFOCAL.	44
FIGURA 9: PROCESSO SOL-GEL PARA A OBTENÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO. EM (A) E (B) OBSERVA-SE A FORMAÇÃO DE PRECIPITADO BRANCO E TURBIDEZ NA SOLUÇÃO, RESPECTIVAMENTE, APÓS A ADIÇÃO DO ALCÓXIDO. EM (C) OBSERVA-SE A COLORAÇÃO AZULADA FORMADA PELOS COLOIDES NA FASE SOL E EM (D) A MUDANÇA DE COLORAÇÃO E VISCOSIDADE FINAL DO GEL.	51
FIGURA 10: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS DE TiO_2 CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO SURFACTANTE NÃO-IÔNICO, TRITON X-100.	59
FIGURA 11: SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRAS DE TiO_2 DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO COM 3,2% (A) E 1,6% (B) DE SURFACTANTE.	62
FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DE TiO_2 PREPARADAS COM 1,6% DE SURFACTANTE COM PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE 2 CAMADAS A 1000 RPM POR 30S (A), 4 CAMADAS A 1000 RPM POR 30S (B), 2 CAMADAS A 1000 RPM POR 60S (C) E 4 CAMADAS A 1000 RPM POR 60S (D).	65
FIGURA 13: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DE ZnO COM PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE 2 CAMADAS A 1000 RPM POR 30S (A), 4 CAMADAS A 1000 RPM POR 30S (B), 2 CAMADAS A 1000 RPM POR 60S (C) E 4 CAMADAS A 1000 RPM POR 60S (D).	66
FIGURA 14: IMAGENS, OBTIDAS POR MEV, DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS FILMES DE TiO_2 DEPOSITADOS SOBRE VIDRO COM PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DIFERENTES. AS RESOLUÇÕES EMPREGADAS FORAM: 2 CAMADAS A 1000RPM/30S (A), 4 CAMADAS A 1000RPM/30S (B), 2 CAMADAS A 1000RPM/60S (C) E 4 CAMADAS A 1000RPM/60S (D).	67
FIGURA 15: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL, MOSTRANDO A INTERFACE ENTRE OS FILMES DE TiO_2 E ZnO E DO ZnO COM O SUBSTRATO.	68
FIGURA 16: IMAGEM OBTIDA PELO MICROSCÓPIO ÓPTICO CONFOCAL, COM RESOLUÇÃO EM TRÊS DIMENSÕES E 200 VEZES DE AUMENTO PARA O FILME DE TiO_2 DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO VÍTREO COM PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO DE 300°C (A) E 40°C (B).	71
FIGURA 17: IMAGEM MOSTRANDO A DIFERENÇA DE COLORAÇÃO DOS FILMES DE TiO_2 DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO VÍTREO, PRÉ-TRATADOS TERMICAMENTE A 300°C (A) E 40°C (B).	72
FIGURA 18: IMAGENS DE MEV EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA SUPERFÍCIE DOS FILMES COM PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO DE 300°C ((A), (B) E (C)) E DE 40°C ((D), (E) E (F)) SEGUIDO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 450°C POR DUAS HORAS.	73
FIGURA 19: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DE TiO_2 COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.	75
FIGURA 20: FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE TiO_2	78

FIGURA 21: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APRESENTANDO A DIFERENÇA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS TRATADAS A UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 3°C/MIN (A) E 10°C/MIN (B).....	80
FIGURA 22: IMAGEM DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS FILMES DE TiO ₂ DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO VÍTREO, OBTIDOS A UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 3°C/MIN (A) E 10°C/MIN (B), NA QUAL É POSSÍVEL IDENTIFICAR A DIFERENÇA DE ADESÃO DOS FILMES DE TiO ₂ AO SUBSTRATO VÍTREO.	82
FIGURA 23: IMAGEM, EM TRÊS DIMENSÕES DA SUPERFÍCIE DOS FILMES DE TiO ₂ SEM SURFACTANTE, COM 1,6% DE SURFACTANTE E COM 3,2%(M/V) DE SURFACTANTE. PARA CADA AMOSTRA FORAM OBTIDAS IMAGENS APÓS A DEPOSIÇÃO DO FILME (ST), COM O FILME PRÉ-TRATADO TERMICAMENTE A 40°C (PT), E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO DE 450°C (TT). OS VALORES DE RUGOSIDADE OBTIDOS PARA CADA IMAGEM ESTÃO INDICADOS NAS MESMAS.	84
FIGURA 24: MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AMOSTRAS DE ZnO EM DUAS (A) E TRÊS DIMENSÕES (B), ALÉM DO HISTOGRAMA DA RUGOSIDADE (C).	87
FIGURA 25: MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AMOSTRAS DE TiO ₂ EM DUAS (A) E TRÊS DIMENSÕES (B), ALÉM DO HISTOGRAMA DA RUGOSIDADE (C).	88
FIGURA 26: MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AMOSTRAS DE TiO ₂ -ZnO EM DUAS (A) E TRÊS DIMENSÕES (B), ALÉM DO HISTOGRAMA DA RUGOSIDADE (C).	89
FIGURA 27: ANÁLISE DE UV-VIS PARA O FILME DE TiO ₂ MOSTRANDO O ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA PARA AS AMOSTRAS.	91
FIGURA 28: GRÁFICO MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE $(\alpha h\nu)^2$ E A ENERGIA ABSORVIDA NA ANÁLISE DE UV-VIS PARA O FILME DE TiO ₂ DEPOSITADO SOBRE O SUBSTRATO DE VIDRO.	92
FIGURA 29: GRÁFICO MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE $(\alpha h\nu)^2$ E A ENERGIA ABSORVIDA NA ANÁLISE DE UV-VIS PARA O FILME DE ZnO.	93
FIGURA 30: GRÁFICO MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE $(\alpha h\nu)^2$ E A ENERGIA ABSORVIDA NA ANÁLISE DE UV-VIS PARA O FILME DE TiO ₂ -ZnO.	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE TiO_2	56
TABELA 2 - PARÂMETROS DAS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE.	57
TABELA 3 - PARÂMETROS EMPREGADOS PARA AS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E NÚMERO DE CAMADAS.....	64
TABELA 4 - PARÂMETROS DAS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO.	69
TABELA 5 - PARÂMETROS DAS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO.	74
TABELA 6 - VALORES OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DE DEBYE-SHERRER PARA O TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS RELATIVOS AO PICO (101) EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	77
TABELA 7 - PARÂMETROS DAS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO NA TAXA DE AQUECIMENTO.	79
TABELA 8 - VALORES DE RUGOSIDADE (RMS) OBTIDOS PARA OS FILMES DE TiO_2 AO SEREM DEPOSITADOS (ST), APÓS PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO (PT), E AO FINAL DO TRATAMENTO TÉRMICO (TT) COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SURFACTANTE.	84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Constante de proporcionalidade
A_b	Medida de absorbância
D	Tamanho do cristalito
DRX	Difração de raios X
DSSC's	Células solares sensibilizadas por corante
E	Energia do fóton
E_g	Energia do <i>gap</i>
l	Espessura do filme fino
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ppm	Partes por milhão
rms	Rugosidade quadrática média
rpm	Rotação por minuto
TCO	Óxido condutor transparente
α	Coeficiente de absorção óptica
β	Largura do pico de difração à meia altura do mesmo

θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
ε	Constante dielétrica
η	Índice de refração
h	Constante de Planck
ν	Frequência do fóton

Sumário

1 Introdução e Motivação	17
2 Fundamentação Teórica	20
2.1 Células solares	20
2.1.1 Células solares da primeira geração	26
2.1.2 Células solares da segunda geração	28
2.1.3 Células solares da terceira geração	30
2.1.3.1 ZnO como óxido semicondutor transparente	34
2.1.3.2 Dióxido de titânio como semicondutor nas DSSC's	35
3 Objetivos	37
4 Materiais e Técnicas	38
4.1 Técnica de deposição por <i>spin-coating</i>	38
4.2 Técnicas de caracterização	40
4.2.1 Difração de raios X	40
4.2.2 Microscopia óptica confocal	42
4.2.3 Microscopia de força atômica	45
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	45
4.2.5 Espectroscopia na região do UV-Vis	46
5 Procedimento experimental	49
5.1 Processo sol-gel	49
5.1.1 Síntese do dióxido de titânio	49
5.1.2 Síntese da resina a partir do óxido de zinco	53
5.2 Limpeza dos substratos	54
5.3 Deposição dos filmes por <i>spin-coating</i>	55
6 Resultados e Discussões	57
6.1 Influência da concentração de surfactante na formação da estrutura de TiO ₂	57
6.2 Parâmetros de deposição dos filmes por <i>spin-coating</i>	62
6.3 Influência da temperatura no processamento dos filmes de TiO ₂ nanocristalino	68
6.3.1 Temperatura de pré-tratamento	69
6.3.2 Temperatura de tratamento térmico	74

6.3.3 Taxa de aquecimento	78
6.4 Rugosidade dos filmes de TiO_2	83
6.5 Espectroscopia de UV-Vis	89
7 Conclusões.....	95

1 Introdução e Motivação

A relação entre meio ambiente e energia tem ganho destaque nos últimos anos visto que o aquecimento global, assim como as alterações climáticas que vêm acompanhadas de grandes catástrofes ambientais, são causadas, principalmente, pela alta emissão de gases poluentes na atmosfera, como o CO₂, CO e NO_x provenientes da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia. Segundo Rockström et al. (2009, p. 473) a concentração de CO₂ na atmosfera terrestre excede 350 partes por milhão em volume, podendo causar mudanças irreversíveis no clima, tais como o derretimento de grandes camadas de gelo, elevação do nível dos mares e mudanças abruptas nos sistemas agropecuários e florestais. Conforme cita o autor, algumas mudanças já podem ser observadas, como o rápido recuo do mar durante o verão no oceano Ártico, a diminuição na formação de geleiras sobre montanhas ao redor do mundo, a perda de massa dos icebergs da Groenlândia e Oeste da Antártida e o aumento do nível dos mares nos últimos 10-15 anos. Além disso, existe uma ligação entre os sistemas naturais, de modo que mudanças no clima afetam diretamente a biodiversidade, o que tem causado a extinção de várias espécies em uma razão de 100 a 1000 vezes maior do que é considerado natural (ROCKSTRÖM et al., 2009, p. 474).

Assim, recentes acontecimentos somados a projeções futuras nada otimistas têm preocupado a população como um todo, e consequentemente a comunidade científica nos últimos anos. Tamanha preocupação acaba por incentivar a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes alternativas de energia menos poluentes, renováveis

e que produzam pouco impacto ambiental. Segundo Nazeeruddin, Baranoff e Grätzel (2011, p. 1172), um dos maiores desafios da humanidade é substituir os combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia enquanto a sede mundial por esta mantém um ritmo crescente devido ao aumento da população e da demanda de países em desenvolvimento.

Uma das alternativas energéticas mais promissoras para solucionar esse problema, é a energia gerada pelo sol. A energia solar, como fonte de energia elétrica, tem a capacidade de atender a crescente procura por energia através do desenvolvimento de dispositivos eficientes e sistemas de baixo custo para sua captura, conversão e armazenamento. Relacionando a energia solar com o bioetanol, uma das fontes de energia tidas como substituinte dos combustíveis fósseis, o balanço energético de sua produção varia conforme o sistema utilizado no cultivo das espécies produtoras. Segundo Liao, Heijungs e Huppes (2011, p. 3483), o bioetanol proveniente do milho não pode ser considerado como sendo uma fonte de energia renovável em termos da quantidade total de energia disponível de uma forma que foi originalmente utilizada, direta e indiretamente, no trabalho de sua fabricação. Ademais, a produção de bioetanol compete com alimentos por recursos naturais durante a sua produção e por preços durante a comercialização. Assim, a energia solar, além destas vantagens sobre outros tipos de energia, apresenta uma abundância desse recurso na superfície terrestre que deve ser aproveitada. Segundo o CRESESB (Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salva Brito), o total de energia solar que incide na superfície da terra em 1 ano é superior a 10.000 vezes o consumo anual de energia bruta da humanidade.

O fato de o Brasil ter a maioria de seu território localizado entre o Equador e o Trópico de Capricórnio o faz um forte candidato para a utilização dessa fonte de energia, principalmente em algumas partes do Nordeste, que chega a equiparar-se a regiões desérticas do mundo. Além disso, a crescente procura pela energia solar no Brasil, apesar da pequena participação de 0,01% na matriz energética, se deve aos custos decrescentes, à mudança na conjuntura mundial e ao aumento no custo da energia elétrica convencional (ERENO e OLIVEIRA, 2011, p. 67).

Diante de tal quadro a pesquisa em células solares e dispositivos fotovoltaicos que transformam a energia solar em energia elétrica, são absolutamente pertinentes no quadro da matriz energética brasileira e dos desafios de eficiência energética e sustentabilidade.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Células solares

As células solares têm o seu funcionamento baseado no efeito fotovoltaico, o qual pode ser explicado como a absorção de fótons por um material semicondutor seguida da criação de pares elétron-buraco e de uma junção entre dois materiais diferentes (YOUNG, FREEDMAN, *et al.*, 2009, p. 317; GRÄTZEL, 2001, p. 338). As células solares fazem parte do amplo campo de estudo e desenvolvimento dos materiais semicondutores, responsáveis por vários dos maiores desenvolvimentos científicos da primeira metade do século XX, tais como o surgimento das teorias de bandas e a física dos semicondutores (YOUNG, FREEDMAN, *et al.*, 2009, p. 183). No caso das células solares, os materiais que apresentam efeito fotovoltaico à temperatura ambiente, são os semicondutores, cuja resistividade é intermediária entre os condutores e isolantes. Quando um determinado comprimento de onda do espectro eletromagnético incide sobre a superfície do material que exhibe o efeito fotovoltaico, algumas ligações se rompem devido à agitação térmica dos átomos, os quais vibram em torno de suas posições ideais variando as distâncias entre os átomos vizinhos e os ângulos entre as ligações covalentes. Quanto maior a energia dos fótons incidentes, maior a amplitude das oscilações e parte destas é transferida para os elétrons de valência dos átomos da rede. Assim, alguns dos elétrons recebem energia suficiente para abandonar a ligação covalente de que participam. Como consequência natural da

ruptura de uma ligação covalente, ocorre a criação de um elétron livre e um buraco, a ausência desse elétron. (DE MELLO e DE BIASI, 1975, p. 52).

Os semicondutores podem ser intrínsecos ou extrínsecos. Em um semicondutor intrínseco a concentração de portadores de carga é uma característica do seu próprio material. A quantidade de portadores de carga positiva e negativa é a mesma, pois cada vez que uma ligação covalente é rompida ou formada, um par elétron-buraco é gerado ou eliminado no processo, respectivamente. Nos semicondutores extrínsecos, as impurezas, dopantes, podem ser substitucionais, na qual a impureza irá substituir o átomo na rede cristalina; ou intersticiais, onde os átomos da substância adicionada irão ocupar posições intersticiais na rede cristalina. Logo, a concentração dos portadores está relacionada com a concentração de impurezas no material.

A primeira célula solar foi produzida em 1953 por Calvin Fuller e Gerald Pearson utilizando impurezas para dopar um semicondutor, o silício. Através da difusão de gálio em cristais de silício foi gerado um semicondutor do tipo p, ou seja, um material semicondutor com excesso de buracos. Isso porque o silício possui em sua camada de valência 4 elétrons, e ao adicionar o gálio, que possui três elétrons em sua camada de valência, este pode estabelecer ligações covalentes com quatro átomos vizinhos de silício, porém uma dessas ligações fica incompleta. Assim, devido à ausência de um elétron em uma ligação covalente, este material pode ser considerado como um semicondutor do tipo p. Para formar um semicondutor do tipo n, átomos com cinco elétrons externos, tal como o arsênio, são adicionados ao cristal de silício. Nesse caso, alguns átomos de arsênio ocupam o lugar dos átomos de silício no cristal. Entretanto, um átomo de arsênio só tem quatro átomos vizinhos de silício para estabelecer ligações

covalentes, de modo que sobra um elétron. Este elétron fica livre para se mover pelo cristal e, pelo excesso de portadores de carga negativa este é conhecido como semicondutor do tipo n.

Na primeira célula solar produzida, o semicondutor do tipo p foi colocado em contato com um banho quente de lítio, criando um excesso de elétrons livres na superfície do silício e gerando um semicondutor do tipo n. Assim, foi criada uma junção p-n, a qual gera um campo elétrico permanente e ao ser exposto à luz produz corrente elétrica. A geração de corrente elétrica a partir da radiação eletromagnética nas células pode ser explicada pela teoria de bandas, ou pelos níveis de energia do semicondutor. Em um sólido cristalino existem certas bandas de energias permitidas, separadas por bandas de energias proibidas (*band gap*), isto é, energias que os elétrons não podem assumir. No caso dos semicondutores, a banda de energia onde os elétrons estão firmemente presos às ligações covalentes é chamada de banda de valência, e a banda de energia onde os elétrons se tornaram livres é conhecida como banda de condução. Para que ocorra a condução de corrente elétrica, é necessário que o elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, superando a energia do *band gap*. Quando os fótons incidentes são absorvidos pelos elétrons da banda de valência, alguns destes adquirem energia suficiente para transporem o *band gap* e passarem para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Em um semicondutor intrínseco tanto os elétrons da banda de condução como os buracos da banda de valência contribuem para o transporte de carga (Figura 1a). No caso de um semicondutor do tipo n, a inclusão da impureza doadora de elétrons origina um nível permitido de energia (E_D) dentro da banda proibida, próximo da banda de condução. É

nesse nível que estão os elétrons em excesso dos átomos doadores. Assim, com a absorção dos fótons quase todos esses elétrons adquirem energia suficiente para passarem à banda de condução. Com isso os átomos dos doadores ficam positivamente carregados (Figura 1b). Nos semicondutores do tipo p, em que as impurezas são aceitadoras de elétrons, o nível permitido (E_A) está próximo da banda de valência. Assim, os elétrons da banda de valência podem passar com grande facilidade para o nível dos aceitadores, deixando buracos nesta. Com isso, os aceitadores ficam carregados negativamente, conforme mostra a Figura 1c. Portanto, quando o dispositivo é irradiado com luz, cujos fótons tenham energias que excedam a energia do intervalo entre as bandas, haverá a formação de pares elétron-buraco. Para a junção p-n os elétrons formados são promovidos para a banda de condução, deixando a região do tipo n mais negativa, ao passo que os elétrons se recombinarão com os portadores positivos (buracos) na região do tipo p. Como as duas regiões estão conectadas através de um circuito externo, ocorre um fluxo de elétrons da região do tipo p para a do tipo n, ou seja, há formação de corrente elétrica.

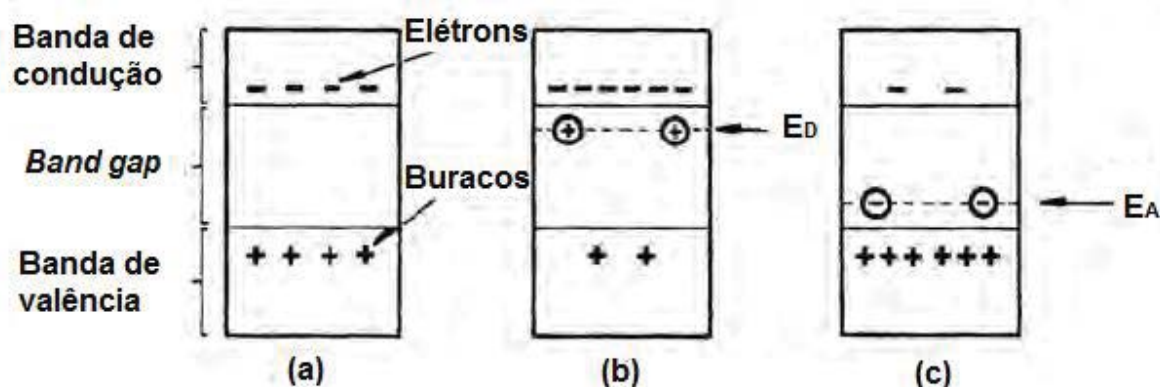


Figura 1: Bandas de energia nos semicondutores intrínsecos (a), do tipo n (b) e do tipo p (c) (DE MELLO e DE BIASI, 1975, p. 57).

As células solares de silício ficaram então conhecidas como células solares da primeira geração e, sucessivamente, vieram as células com tecnologia de filmes finos (segunda geração) e as células solares sensibilizadas (terceira geração). A tecnologia por trás de cada uma das três gerações de células solares tem se desenvolvido nos últimos anos, elevando a eficiência dos dispositivos, conforme mostra a Figura 2. As características como eficiência, material utilizado e comercialização das diferentes gerações de células solares estão resumidas na Figura 3, as quais serão descritas com mais detalhes nos capítulos a seguir.

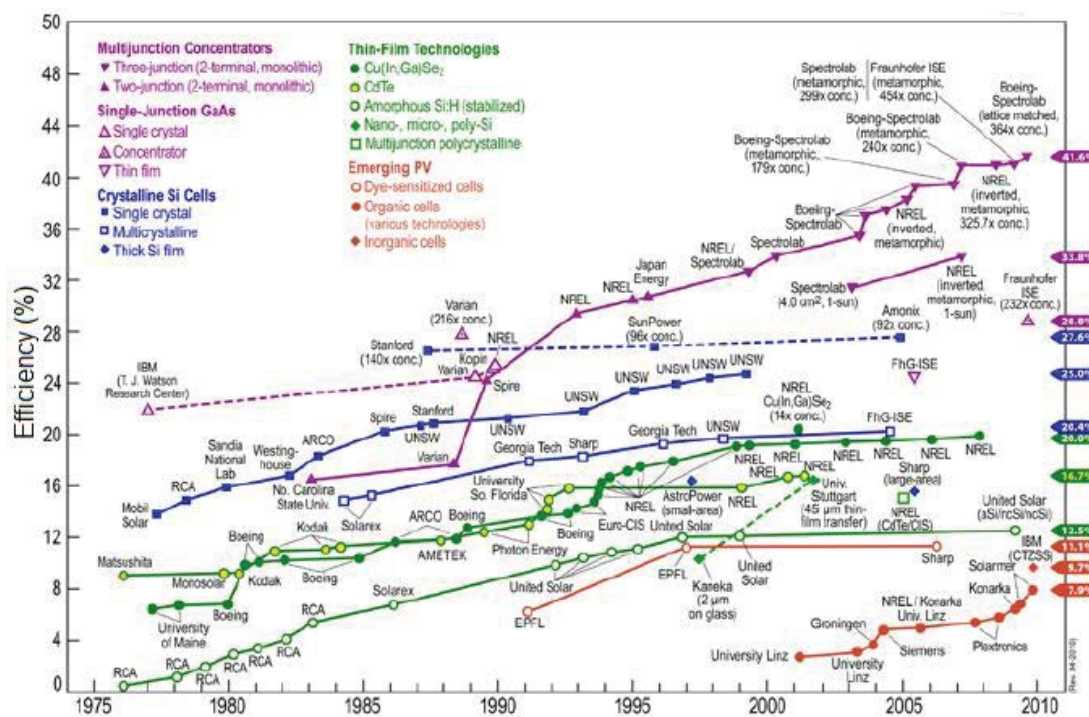


Figura 2: Avanço tecnológico dos diferentes tipos de células solares da primeira, segunda e terceira geração (DELIGIANNI, AHMED e ROMANKIW, 2011).

1ª GERAÇÃO

Célula solar convencional



Com elevado custo de produção, as células de primeira geração são feitas de material rígido

MATERIAL Silício cristalino

FOTOCONVERSÃO MÁXIMA 24,7%

PARTICIPAÇÃO NO MERCADO 90%

2ª GERAÇÃO

Célula de filmes finos inorgânicos



Embora menos eficientes do que as células tradicionais, são mais baratas de produzir

MATERIAL Silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino e seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS)

FOTOCONVERSÃO MÁXIMA 18,8%

PARTICIPAÇÃO NO MERCADO 10%

3ª GERAÇÃO

Célula orgânica



Leves e flexíveis, essas células fazem o aproveitamento de fótons via nanotecnologia

MATERIAL Semicondutor à base de carbono

FOTOCONVERSÃO MÁXIMA 12%

PARTICIPAÇÃO NO MERCADO não é comercializada

Célula sensibilizada por corantes



Também chamadas de híbridas, as células DSSC usam materiais orgânicos e inorgânicos

MATERIAL Corantes e eletrólito

FOTOCONVERSÃO MÁXIMA 11,4%

PARTICIPAÇÃO NO MERCADO não é comercializada

Figura 3: Resumo das principais características das três gerações de células solares (VASCONCELOS, 2013, p. 74).

2.1.1 Células solares da primeira geração

As células solares da primeira geração são baseadas em silício cristalino. A escolha desse semicondutor se deve à sua abundância na crosta terrestre, à sua não toxicidade e por várias vantagens técnicas, como *band gap* apropriado à radiação solar e facilidade em ser dopado. Esta tecnologia utiliza materiais de partida de alta pureza e com poucos defeitos estruturais, acarretando em uma alta eficiência de conversão energética e no maior custo por watt com relação a outros dispositivos fotovoltaicos (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 9). Dentre os atributos desta tecnologia pode-se citar a elevada eficiência de conversão da luz solar em energia elétrica, a qual se encontra, atualmente, em torno de 25% para células criadas em laboratório (GREEN, EMERY, *et al.*, 2012, p. 13) e 15% para células produzidas em escala industrial (NEUHAUS e MUNZER, 2007, p. 1). Além disso, o processo de fabricação deste dispositivo é simples, seja na etapa de cristalização, corte e dopagem do *wafer* de silício ou no processo de aplicação do contato metálico (MARKVART, 2000, p. 46). Sua maior desvantagem encontra-se no elevado custo do dispositivo, o qual é referente ao emprego do silício de alta pureza em espessuras relativamente elevadas (cerca de 0,2 mm) quando comparadas as células de filmes finos, sendo atribuído a este 40% do preço do produto final (GREEN, 2004, p. 3).

A produção das células solares da primeira geração utiliza dióxido de silício (SiO_2) para extrair o material de interesse, o Si. O SiO_2 provém da areia, a qual é reduzida com carvão de coque em grandes fornos de arco elétrico gerando silício com pureza entre 98-99%, a qual não é suficiente para aplicações eletrônicas. Segundo

Markvart (2000, p. 47) a concentração de impurezas no silício deve ser menor que 0,1ppm a fim de que este seja utilizado na eletrônica. O processo industrial de purificação do Si, pelo método Siemens, inicia-se pela transformação química deste em triclorosilano (SiHCl_3) ou tetracloreto de silício (SiCl_4), os quais permitem atingir a desejada purificação através de repetidas destilações. Por fim, o vapor de SiCl_4 ou SiHCl_3 é reduzido com hidrogênio para se obter o Si ultrapuro na forma sólida, esta etapa de solidificação é realizada pela técnica conhecida como deposição química em fase vapor (CVD). O produto formado é depositado na forma de hastes com, aproximadamente, 2 m de comprimento e 12,3 cm de diâmetro, as quais são cortadas e empacotadas para posterior utilização. O material obtido por este processamento não apresenta nenhuma especificação particular em termos de estrutura cristalográfica, o qual é conhecido como silício policristalino.

O método de cristalização mais comum usado pelas indústrias fotovoltaicas é conhecido como *Czochralski*. Neste, pedaços de silício são fundidos a 1414 °C em um cadinho de grafite recoberto com quartzo de alta pureza. Um pequeno cristal de silício policristalino resfriado é utilizado como núcleo de cristalização. Como a temperatura é extremamente controlada, o silício solidifica na interface entre o material de nucleação e o líquido, de modo que os átomos se arranjam de acordo com a estrutura cristalográfica do núcleo. O crescimento do cristal ocorre verticalmente e lateralmente por movimentos de rotação, formando uma peça cilíndrica de um único cristal de silício. Para a dopagem do silício, são adicionadas quantidades controladas de boro ou fósforo ao sólido fundido, os quais formam um semicondutor do tipo p e n, respectivamente. O tempo de

crescimento do monocristal de silício é de, aproximadamente, 5 cm/h para peças cilíndricas de 1 m de comprimento por 20 cm de diâmetro e 75 kg.

Para a montagem do dispositivo solar, a peça de silício monocristalino passa por vários tratamentos químicos, térmicos e de deposição. Na fabricação industrial a sequência de etapas de processamento mais comum é: (1) limpeza, ataque e texturização da superfície; (2) difusão de fósforo para formação da junção p-n; (3) colocação dos contatos metálicos e, (4) deposição de uma camada antirreflexo. Por fim, os módulos são montados, tipicamente, conectando 36 células em série, as quais são encapsuladas utilizando materiais que satisfazem uma vasta quantidade de exigências para que durem por 20 anos ou mais.

2.1.2 Células solares da segunda geração

A segunda geração de células solares é também conhecida como células de filmes finos inorgânicos (VASCONCELOS, 2013, p. 72), pois é constituída por películas finas, de alguns micrometros de espessura, dos materiais semicondutores. Existem vários materiais sendo empregados ou estudados para a produção de células solares de filmes finos a partir da junção p-n, como o silício amorfo, o silício policristalino, o telureto de cádmio e o seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS).

As técnicas de preparação das células da segunda geração são inúmeras, mas normalmente baseadas na deposição por vapor e eletrodeposição (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 9). Na eletrodeposição os materiais semicondutores

são depositados sobre um substrato, na forma de filmes, aplicando uma corrente elétrica. O substrato é colocado como o cátodo de uma cuba eletrolítica em que se tem como eletrólito o semiconductor a ser depositado. No ânodo utiliza-se um eletrodo inerte, ou de metais ativos, que se oxidam durante o processo, repondo a concentração da solução eletrolítica (GAUTO e ROSA, 2013, p. 135). A eletrodeposição pode ocorrer por dois métodos, o galvanostático e o potenciostático. Na eletrodeposição galvanostática a fonte externa fornece uma corrente elétrica mantida constante para o sistema durante o processo de deposição. Na eletrodeposição potenciostática, por sua vez, a fonte fornece uma diferença de potencial que é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo durante o processo de deposição.

Embora o rendimento das células da segunda geração seja bastante inferior ao das células de silício cristalino, estes dispositivos de filmes finos, além de requererem pouca quantidade de material para fabricação, têm a vantagem de serem facilmente depositados em grandes áreas, aumentando de 100 cm² nos *wafers* de silício cristalino para, aproximadamente, 1m² (GREEN, 2002, p. 65). Dessa forma, segundo Kalyanasundaram (2010, p. 9), o custo da célula da segunda geração, com base na natureza do material usado e associando ao custo da geração de energia elétrica, pode chegar a menos que 1 \$US/watt (Figura 4).

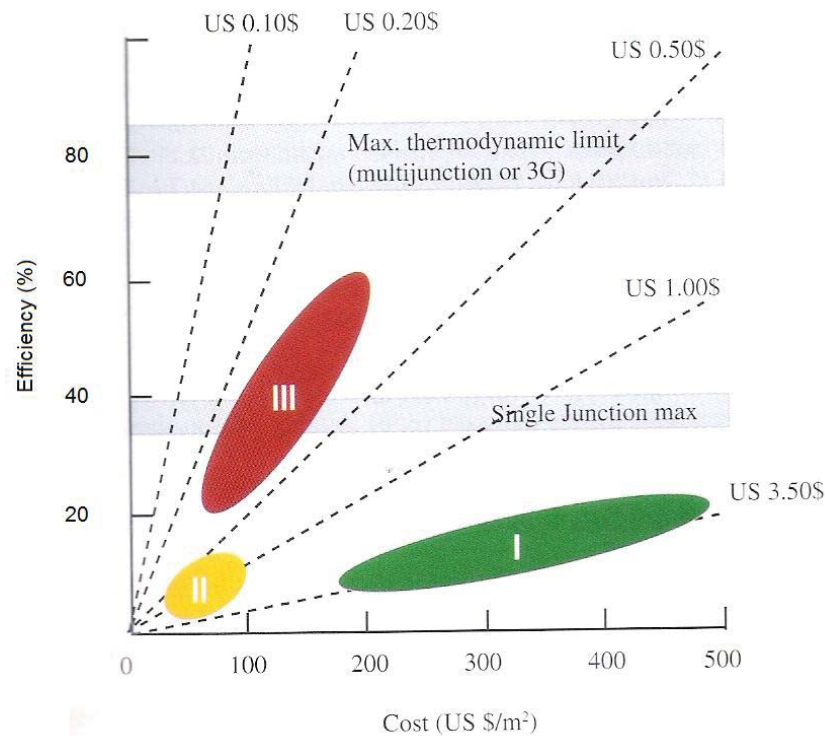


Figura 4: Classificação das células solares em três categorias baseadas no custo e eficiência do material utilizado (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 9).

2.1.3 Células solares da terceira geração

As células solares da terceira geração foram desenvolvidas a partir de avanços no conhecimento das áreas de interface sólido-sólido e sólido-líquido, permitindo o uso de vários materiais com potencial aplicação nos sistemas fotovoltaicos. Estes materiais são preparados a partir de colóides monodispersos, polímeros, géis e eletrólitos, possibilitando a comercialização da energia solar a baixo custo. As células solares

sensibilizadas por corante (DSSC's), as orgânicas e aquelas produzidas por pontos quânticos estão inseridas neste grupo.

As DSSC's são dispositivos atrativos e promissores para geração de energia através da luz solar. A tecnologia das DSSC's envolve a absorção da luz através de corantes e tem sido investigada desde que Michael Grätzel propôs um dispositivo baseado em filmes finos de TiO_2 sensibilizados com corantes que imitam a fotossíntese na conversão e armazenamento de energia solar. Apesar de ainda pouco eficiente, as dye-cell têm recebido grande atenção devido à relação custo-benefício, já que são produzidas utilizando matérias-primas de baixo custo quando comparadas com as células da primeira geração. Além disso, não utilizam materiais de baixa abundância na natureza, como CdTe e CuIn(As)Se , os quais são encontrados em células da segunda geração (GRATZEL, 2009, p. 1788).

As células solares sensibilizadas são compostas por cinco componentes: (1) um suporte mecânico revestido por um óxido condutor transparente, como SnO_2 ou ZnO ; (2) um filme semicondutor, usualmente o TiO_2 ; (3) um pigmento orgânico (PO) adsorvido na superfície do semicondutor; (4) um eletrólito contendo íons de iodo e triiodeto e por fim (5) um contra-eletrodo capaz de regenerar o mediador redox, constituído por platina ou grafite. (NAZEERUDDIN, BARANOFF e GRATZEL, 2011, p. 1173). Uma representação do dispositivo está esquematizada na Figura 5.

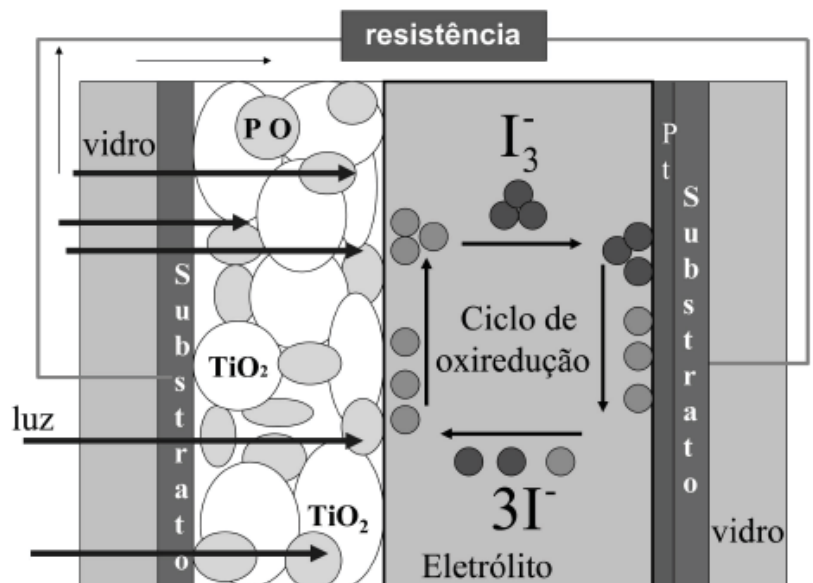


Figura 5: Representação de uma célula solar sensibilizada com corante, onde o PO é o pigmento orgânico, o I_3^- (íon triiodeto) é o agente redutor do eletrólito e o I^- (íon iodeto) é o agente oxidante do eletrólito. (AGNALDO et al. 2008, p. 78).

O funcionamento das DSSC'S está baseado no mecanismo de separação e recombinação de cargas. Apesar dos óxidos semicondutores, como o TiO_2 apresentarem boa estabilidade sob irradiação, estes não são capazes de absorver luz visível devido ao seu *band gap* largo, sendo necessária sua sensibilização com corantes que absorvam nesta região do espectro eletromagnético (HARA e ARAKAWA, 2005, p. 663). O TiO_2 possui um *gap* em torno de 3,2 eV, necessitando portanto de luz na região do ultravioleta para formar os pares de elétrons e buracos. O sensibilizador é então adsorvido na superfície nanoporosa do TiO_2 para facilitar esse processo. O PO absorve os fótons visíveis, que contém um *band gap* entre a banda de valência e a de condução do TiO_2 , e injeta elétrons na banda de condução do semiconductor. Assim, o

PO fica com buracos, cargas positivas, que são preenchidos rapidamente pelos elétrons que estão no eletrólito. Com isso, os íons iodeto (I^-) doam elétrons para o PO, oxidando-se para triiodeto (I_3^-). Esses íons são regenerados no contra-eletrodo, o I_3^- é convertido em $3I^-$, completando o ciclo de oxi-redução do eletrólito e o ciclo do elétron na DSSC.

Como pode ser observado na Figura 2, a eficiência das células solares sensibilizadas está abaixo das células das gerações anteriores. Os problemas encontrados para aumentar a eficiência das DSSC's situam-se nas perdas devido à recombinação dos elétrons injetados na célula e na ineficiente regeneração do corante oxidado pelo eletrólito (PETER, 2011, p. 1862). Além disso, os sensibilizadores utilizados que apresentam melhor eficiência, aqueles a base de rutênio, podem aumentar o valor final do produto devido ao fato dos processos de síntese e purificação serem caros. Portanto, muitos estudos devem e têm sido realizados nesta área, a fim de eliminar ou diminuir o efeito destes processos que limitam a eficiência do dispositivo. Um dos avanços na área foi obtido pela empresa alemã Heliatek, a qual alcançou eficiência de 12% em uma célula de $1,1 \text{ cm}^2$ empregando dois diferentes sensibilizadores, os quais são capazes de absorver fortemente fótons e melhoram o aproveitamento energético através de uma maior fotovoltagem (HELIATEK, 2013).

Para se obter uma boa eficiência no dispositivo, é também essencial um controle das propriedades estruturais e ópticas dos semicondutores empregados. A seguir, são descritas as características do ZnO e TiO_2 necessárias para que estes sejam empregados como óxido semicondutor transparente e semicondutor, respectivamente, nas DSSC's.

2.1.3.1 ZnO como óxido semicondutor transparente

Um amplo número de materiais, que apresentam alta transmitância óptica na região visível e baixa resistividade elétrica são classificados como óxidos condutores transparentes, TCO (Transparent Conducting Oxide).

O óxido de índio dopado com estanho (ITO) tem sido comumente utilizado como eletrodo transparente em células solares. No entanto, seu alto custo, instabilidade a altas temperaturas, e escassez do seu principal material, o índio, motivam a pesquisa em busca de óxidos condutores transparentes alternativos, que tenham um alto grau de transparência e baixa resistividade (MINAMI, 2005, p. S35; BHOSLE, PRATER, *et al.*, 2007). Segundo Minami (2005, p. S35), os semicondutores adequados para utilização como eletrodos de filmes finos transparentes devem possuir uma concentração de portadores da ordem de 10^{20} cm^{-3} , ou superior, e uma energia de *band gap* acima de, aproximadamente, 3,0 eV. O método de deposição do TCO pode influenciar nas características obtidas, sendo que filmes finos de ZnO preparados por Tsay *et al* (2010, p. 795) e Lee *et al* (2003, p. 124) pela técnica sol-gel e depositados por *spin-coating* apresentaram alta qualidade e transparência.

O óxido de zinco tem sido estudado como um candidato promissor para substituir o ITO, pois apresenta transmitância óptica na região do visível acima de 80% e baixa resistividade elétrica (TSAY, FAN, *et al.*, 2010), além de ser economicamente mais viável, atóxico e possuir alta estabilidade química (CHOPPALI, KOUGIANOS, *et al.*, 2010).

2.1.3.2 Dióxido de titânio como semicondutor nas DSSC's

Dentre os óxidos semicondutores de *band gap* largo o TiO_2 tem se tornado o mais versátil, apresentando a maior eficiência na conversão de energia solar. O dióxido de titânio é quimicamente estável, atóxico e encontrado em abundância na natureza (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 23).

O TiO_2 é encontrado principalmente nas formas cristalinas tetragonais anatase e rutilo e na forma ortorrômbica brookita. Para cristais macroscópicos a rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, já na escala nanométrica a transição de fase entre as três formas polimórficas depende de vários fatores, como tamanho das partículas, pH, energia superficial e rota sintética (KANDIEL, ROBBEN, *et al.*, 2013, p. 602).

A característica semicondutora do TiO_2 se dá por este ser um óxido não estequiométrico com deficiência de oxigênio, TiO_{2-x} ($x = 0,01$), a qual pode ser considerada como impurezas Ti^{3+} . Consequentemente, este pode ser classificado como um semicondutor do tipo n com aplicação nas células solares sensibilizadas (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 47).

As partículas de TiO_2 desempenham um papel crucial no dispositivo, garantindo o uso efetivo do fluxo de elétrons resultante da absorção da luz solar pelo corante. Este semicondutor possui um alto índice de refração, sendo que para filmes finos depositados por *spin coating* sobre substrato vítreo o valor do índice de refração é aproximadamente igual a 2,2 (BACH e KRAUSE, 2003, p. 146), o que permite um melhor espalhamento da luz por toda a área superficial, resultando numa melhor

absorção desta. Além disso, o TiO_2 apresenta uma alta constante dielétrica, $\epsilon = 80$ para anatase (ROBERTSON, 2004, p. 268), fornecendo uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador e, assim o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme (FREITAS, 2006, p. 44). Portanto, o TiO_2 atua como suporte para o corante e como coletor e condutor de carga.

3 Objetivos

A fim de otimizar e desenvolver materiais nanocristalinos a serem utilizados em células solares sensibilizadas propõe-se:

1) Sintetizar o semicondutor TiO_2 a partir do precursor isopropóxido de titânio IV pelo método sol-gel empregando uma alta razão molar de água:alcóxido, isopropanol como co-solvente, ácido nítrico como catalisador e Triton X-100 como surfactante. Bem como, pelo método Pechini, obter a resina do ZnO .

2) Investigar, pelos métodos de caracterização, a influência dos parâmetros de processamento empregados nos filmes, a fim de otimizá-los, a partir da análise da concentração de surfactante empregada; dos critérios de deposição dos filmes, realizada pela técnica spin-coating; e das temperatura utilizadas, sendo estas a temperatura de pré-tratamento, a temperatura de tratamento térmico e a taxa de aquecimento.

3) Analisar, pelas técnicas de caracterização, a adsorção do filme de dióxido de titânio sobre o substrato vítreo, a fase cristalina obtida para o TiO_2 , o *band gap* do semicondutor e a rugosidade superficial do filme.

4 Materiais e Técnicas

4.1 Técnica de deposição por *spin-coating*

As técnicas utilizadas para deposição de filmes finos podem ser estritamente baseadas em processos físicos, como a evaporação, ou puramente químicos, como processos químicos em fase líquida e gasosa. Há também técnicas que combinam ambos os processos, sendo conhecidas como físico-químicas.

A técnica *spin-coating* enquadra-se no processo de deposição por solução química. As vantagens apresentadas por este método são o baixo custo, a possibilidade de formar partículas com boa distribuição de tamanho, o recobrimento de grandes áreas, o controle da espessura dos filmes, a rapidez na deposição, a reprodutibilidade do processo, a uniformidade e a simplicidade (SESHAN, SCHEPIS e ROTHMAN, 2002, p. 523; SANCHEZ, BELLEVILLE, *et al.*, 2011, p. 705).

O procedimento empregado para produção de filmes finos por *spin-coating* pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa, ilustrada na Figura 6a, uma pequena quantidade de solução, com o auxílio de uma pipeta, é depositada no centro de um substrato, o qual está situado em um porta-substrato giratório ligado a uma bomba mecânica de vácuo, a fim de conservá-lo preso durante a rotação. Na próxima etapa, ilustrada pela Figura 6b, o substrato é posto em rotação, por velocidade e tempo determinados, os quais podem variar de acordo com as características do fluido e do

substrato, sendo que o ajuste da velocidade de rotação e do tempo escolhido para este passo é o fator que define a espessura final do filme. A aceleração centrípeta fará com que a resina se espalhe sobre e, eventualmente, fora do substrato, formando uma fina camada sobre a superfície deste. A última etapa (Figura 6c) consiste na evaporação do solvente, utilizado na síntese química, para a formação do material depositado sobre o substrato. A altura da película de líquido, que se formou após o equilíbrio alcançado entre as forças centrífuga e de cisalhamento, é reduzida, posteriormente, pela evaporação do solvente. Consequentemente, a concentração do soluto aumenta, levando a uma solução supersaturada. Assim, pode ocorrer a nucleação e crescimento destas partículas, as quais acabam sendo depositadas sobre o suporte, como a evaporação do solvente (PARTRIDGE, TOUSSAINT e FLIPSE, 1996, p. 128). Para finalizar o processo de produção de filmes finos, o substrato com o material depositado deve passar por um processo de tratamento térmico para que ocorra a cristalização do material e, portanto, a formação do filme fino.

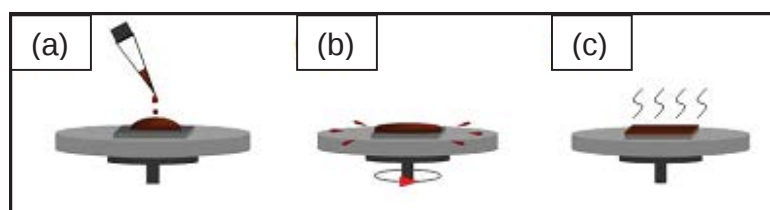


Figura 6: Etapas de deposição dos filmes por *spin-coating*. Deposição da solução (a), espalhamento da solução sobre o substrato (b) e evaporação do solvente (c). (SCIENCE, 1998).

Para a obtenção dos filmes pela técnica de *spin-coating* foi utilizado um equipamento *spin coater* modelo PWM32-PS-R790 (Figura 7), fabricado pela empresa Headway Research INC., disponível no Laboratório de Materiais Eletrônicos - UNESP - Bauru.



Figura 7: Spin coater modelo PWM32-PS-R720, Headway Research INC.

4.2 Técnicas de caracterização

4.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X tem fornecido informações muito importantes sobre o arranjo e distribuição dos átomos em materiais cristalinos com aplicação em várias

áreas, desde sua descoberta em 1912. Este método fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida, dentre elas a identificação das fases cristalinas presentes no material, visto que os planos de difração e suas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada sistema de ordenação.

Os raios X possuem comprimento de onda curto, cuja radiação eletromagnética é produzida pela desaceleração dos elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos (HOLLER, SKOOG e CROUNCH, 2009, p. 317). Os raios X podem ser gerados pelo bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia, pela exposição de uma substância a um feixe primário de raios X para gerar um feixe secundário de fluorescência de raios X, pelo uso de uma fonte radioativa cujo processo de decaimento resulta na emissão de raios X ou a partir de uma fonte de radiação síncrotron.

Quando um feixe de raios X incide sobre um plano do cristal com um ângulo Θ , parte dele sofrerá um processo de espalhamento em todas as direções pelos elétrons dos átomos do cristal. A maioria desses raios espalhados sofre uma interferência destrutiva ou construtiva, porém em ângulos e em um conjunto de planos específicos os raios X espalhados estarão em fase entre si, resultando em uma interferência construtiva e, portanto, um máximo. Como cada material terá um conjunto de planos, com diferentes distâncias interplanares, através de uma varredura da intensidade pelo ângulo de difração (2Θ), é possível localizar os picos que corresponderão a planos específicos permitindo, entre outras informações, a identificação do material e um estudo da formação e evolução das fases cristalográficas presentes na amostra.

As medidas de difração de raios X foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro multiusuários da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100PC, da UNESP de Bauru, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$) e filtro de Ni para eliminação da radiação $\text{K}\beta$. Foi utilizada fenda com abertura de 10mm, com corrente de 20mA e um potencial de 40kV. A varredura do detector foi feita de 20 a 80° com velocidade de 2°min^{-1} e passo de $0,02^\circ\text{min}^{-1}$.

4.2.2 Microscopia óptica confocal

A microscopia óptica é um método clássico para obtenção de informações detalhadas sobre a natureza física de superfícies, como rugosidade, forma e volume da amostra sem necessidade de preparação da mesma. Com a microscopia ótica confocal é possível construir imagens tridimensionais através da utilização de um orifício de abertura, *pinhole*, que permite uma grande definição de imagem em amostras mais espessas que o plano focal.

Através de um conjunto de lentes o microscópio é capaz de focar um cone de luz laser em uma profundidade determinada da amostra a ser estudada. Mudando-se o ponto focal (mantida a profundidade) é possível iluminar todo o plano em estudo, ponto a ponto. Ao retornar pelo mesmo caminho óptico, a luz é separada e passa pelo *pinhole*, o qual é capaz de separar apenas a luz proveniente do ponto focado, eliminando a luz emitida por pontos fora de foco. Com isso só a luz dos pontos em foco é registrada, com a ajuda de tubos fotomultiplicadores. Estes sinais gerados pelas fotomultiplicadoras são processados por um computador e assim imagens

bidimensionais extremamente precisas podem ser construídas. A obtenção de imagens sucessivas de diferentes planos da mesma amostra possibilita construir imagens tridimensionais.

O microscópio óptico confocal utilizado para medidas de rugosidade superficial dos filmes é da marca Leica, modelo DCM 3D. Foi medida uma área de 444,88 x 189,90 μm^2 com resolução total de 500 vezes de aumento, e uma área de 126,82 x 94,95 μm^2 com resolução total de 1000 vezes de aumento, ambas as medidas com precisão de 200 nm. As medidas realizadas geram uma imagem tridimensional e um gráfico da rugosidade superficial da amostra (Figura 8).

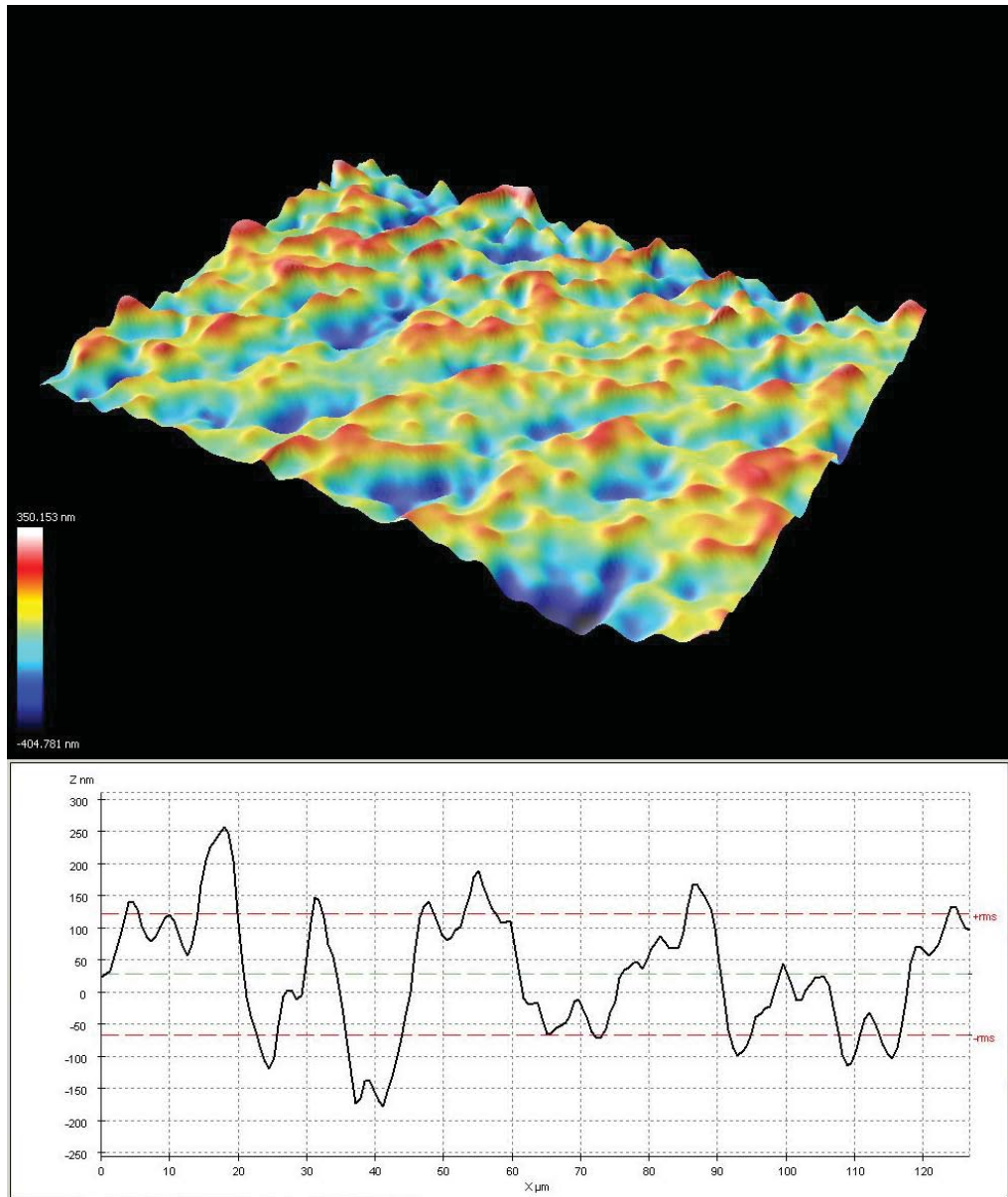


Figura 8: Representação dos resultados obtidos para as análises de rugosidade superficial medida pelo microscópio óptico confocal.

4.2.3 Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica tem seu principal uso na medida da topografia superficial das amostras, fornecendo informações como rugosidade e morfologia da superfície. Neste procedimento, um braço (cantilever) flexível, sensível à força é movimentado em um padrão contínuo sobre a superfície da amostra. A força que atua entre o braço e a superfície da amostra causa diminutas deflexões nos mesmos, as quais são detectadas por meios ópticos. As medidas foram realizadas no modo sem contato, no qual a ponta flutua a poucos nanômetros acima da superfície da amostra, sendo que as forças atrativas de van der Waals, entre a ponta e a amostra, são detectadas enquanto a ponta varre a superfície (HOLLER, SKOOG e CROUNCH, 2009).

As imagens aqui apresentadas foram obtidas em um equipamento da marca Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIa disponível no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações morfológicas e topográficas de superfícies sólidas com maior resolução quando comparada à microscopia óptica clássica. Sendo assim, esta se apresenta como uma das técnicas

mais adequadas para analisar e explicar os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica e submicrométrica.

Na microscopia eletrônica de varredura a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons, sendo os sinais de maior interesse para a formação da imagem os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Para a obtenção das imagens, as amostras foram preparadas colando o substrato vítreo contendo o filme fino com uma fita de carbono sobre um porta-amostra (*stub*). Após a secagem da solução no substrato, foi realizado o contato elétrico através da aplicação de tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato. As imagens apresentadas foram obtidas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizado um microscópio eletrônico de varredura contendo canhão de emissão por campo (FEG), da marca FEI-Philips, modelo XL30.

4.2.5 Espectroscopia na região do UV-Vis

Uma das técnicas mais consagradas para a caracterização de materiais semicondutores é a espectroscopia na região do UV-Vis. Quando a luz interage com o material, parte da radiação pode ser transmitida através do material, parte pode ser refletida, e parte pode ser absorvida. Um dos procedimentos mais empregados para determinar parâmetros ópticos de filmes finos é usar, como dados, o espectro de transmissão medido em uma larga faixa de frequência (CISNEROS, 2001, p. 213). A região do espectro de transmissão denominada borda de absorção é utilizada para calcular o coeficiente de absorção e o *gap* óptico do material.

A expressão 1 tem sido utilizada para estimar o valor do *band gap* de materiais com transição direta, como no caso do dióxido de titânio,

$$\alpha E = A(E - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

onde n pode assumir diferentes valores sendo que uma boa linearidade foi observada para $n = 1$ nos casos de transição direta (DUTTA, SUTRADHAR, *et al.*, 2007), E é a energia do fóton, A uma constante de proporcionalidade e α é o coeficiente linear de absorção descrito pela expressão:

$$\alpha = \frac{2,3026 \times A_b}{l} \quad (2)$$

onde, A_b é o resultado de medida de absorbância e l a espessura do filme fino (TODI, SHANTHEYANDA, *et al.*, 2011). Para a determinação de E_g , partindo da expressão 3 temos:

$$(\alpha E)^2 = E - E_g \quad (3)$$

A partir de um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$ é possível obter o valor do *band gap* fazendo a extrapolação da reta para $\alpha E = 0$ onde $h\nu = E_g$.

As medidas de transmitância da região do UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 com esfera de 150mm de InGaAs na região espectral de 250 a 2500 nm a temperatura ambiente.

5 Procedimento experimental

5.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel consiste na polimerização inorgânica que, após as reações de hidrólise dos precursores e subsequente condensação, forma-se a fase sol ou a gel. O termo sol é empregado para definir a dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 e 100 nm, enquanto que o gel é tido como o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995, p. 171).

5.1.1 Síntese do dióxido de titânio

A preparação de óxidos metálicos pela rota sol-gel apresenta a possibilidade de controlar a microestrutura e homogeneidade do produto formado, além do menor gasto energético, uma vez que o processo é normalmente realizado sob temperaturas mais baixas do que as empregadas na síntese convencional de cerâmicas. A natureza e as propriedades dos produtos são determinadas pelo tipo de precursor utilizado, do meio

ácido ou básico, dos catalisadores para se obter este meio, da temperatura e do controle da etapa de hidrólise.

A obtenção do dióxido de titânio deu-se através das reações de hidrólise e condensação do alcóxido isopropóxido de titânio (IV), utilizando uma alta razão molar água:alcóxido (200:1), isopropanol como co-solvente, HNO_3 como catalisador ácido e Triton X-100 como surfactante. Primeiramente, foram acrescentados em um erlenmeyer 185,0 mL de água destilada com 56,7 mL de isopropanol (P.A., Dinâmica) e 2,6 mL de ácido nítrico (P.A., Synth). Em seguida, 15 mL de isopropóxido de titânio (IV) (99,9%, Aldrich) foram adicionados, gota a gota, na solução sob agitação por 30 min. Nesta etapa foi observado um aumento na turbidez da solução e a formação de precipitados brancos, mostrando que as reações de hidrólise e condensação ocorreram rapidamente (VORKAPIC e MATSOUKAS, 1998, p. 2815). Em seguida, a peptização foi iniciada com o aquecimento da solução a 85°C por quatro horas e sob agitação, até que a solução apresentasse uma coloração azulada. Para a formação do gel a solução foi mantida sob aquecimento e agitação até que o volume final fosse igual a 50 mL e a solução apresentasse uma cor branca. Por fim, foi adicionado o surfactante Triton X-100 (Synth) nas concentrações de 3,2 e 1,6% m/V e a solução foi mantida sob agitação por 15 minutos. A Figura 9, a seguir, apresenta a sequência do processo.

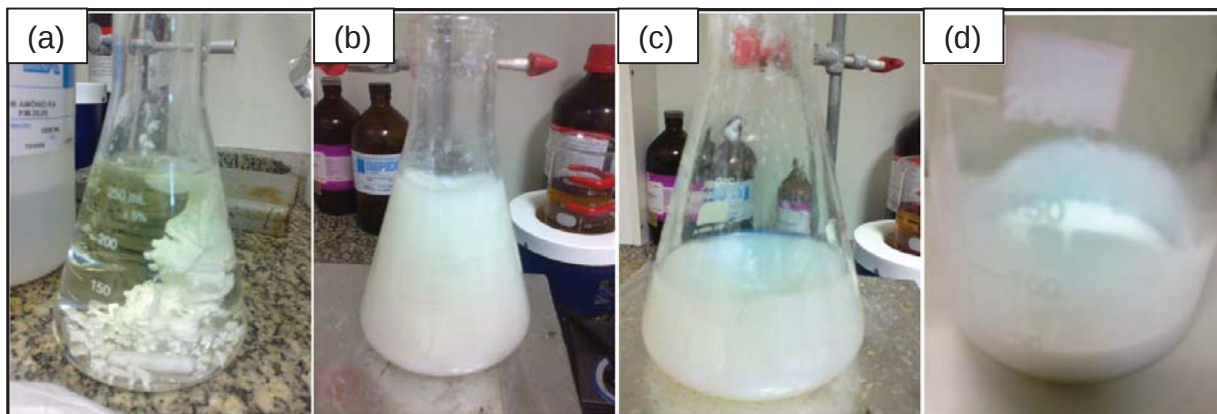


Figura 9: Processo sol-gel para a obtenção do dióxido de titânio. Em (a) e (b) observa-se a formação de precipitado branco e turbidez na solução, respectivamente, após a adição do alcóxido. Em (c) observa-se a coloração azulada formada pelos colóides na fase sol e em (d) a mudança de coloração e viscosidade final do gel.

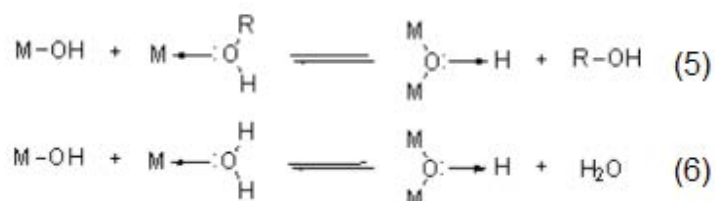
As reações ocorridas no processo sol-gel para a obtenção do dióxido de titânio, utilizando as condições descritas, podem ser representadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na hidrólise do precursor alcóxido (reação 4), a qual ocorre em presença de água, levando à formação de ligações Ti-OH. A razão molar água:alcóxido determina a quantidade de co-solvente requerida e influencia na velocidade da reação, uma grande quantidade de água dilui efetivamente o alcóxido e acelera a etapa de hidrólise (OSKAM, NELLORE, *et al.*, 2003, p. 1734). Além disso, sob estas condições são formadas partículas de tamanho nanométrico (VORKAPIC e MATSOUKAS, 1998, p. 2815).



onde R representa iso-C₃H₇

A etapa posterior envolve as reações de condensação. Para uma elevada concentração de água no meio reacional, há o favorecimento da formação de

$\text{Ti}(\text{OH})_4\text{O}^+\text{H}_2$ através do fenômeno de solvatação para a espécie $\text{Ti}(\text{OH})_4$. A presença das espécies reativas $\text{Ti-HO}^+-\text{Ti}$ pode contribuir para o desenvolvimento das cadeias poliméricas de Ti-O-Ti através da reação de olação (GHOWS e ENTEZARI, 2010, p. 882). A olação ocorre por um processo de substituição nucleofílica onde M-OH é o nucleófilo, sendo M referente ao Ti^{4+} . Através da substituição nucleofílica ocorre a remoção do ligante aquo (H_2O^+) da esfera de coordenação para reações em excesso de água (reação 5), ou ocorre a remoção da espécie R-OH na presença de álcool como co-solvente, reação 6 (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995, p. 172). Desse modo a labilidade da ligação M-OH_2 ou M-OHR determina a cinética da reação de olação.



A continuidade do processo se dá pela peptização, a qual consiste na redispersão do coloide, anteriormente coagulado, quebrando os agregados e formando um sol translúcido, contendo partículas pequenas e estreita faixa de distribuição de tamanho. Esta ocorre na presença de um meio ácido ou básico, em meio ácido os íons H_3O^+ atuam como íons peptizantes garantindo altas cargas superficiais nas partículas para sua separação. Por fim, conforme o solvente evapora, inicia-se a formação de uma rede tridimensional, o gel, pela adesão das partículas da fase sol.

5.1.2 Síntese da resina a partir do óxido de zinco

A síntese da resina se deu por um dos processos sol-gel, conhecido como método dos precursores poliméricos ou método Pechini. Neste, o ácido cítrico forma quelatos com os cátions metálicos, os quais se polimerizam na presença de um álcool poli-hidroxílico, como o etilenoglicol, formando poliésteres. A resina pode então ser utilizada para formar filmes finos, que após calcinação formam partículas de tamanho nanométrico (RAZAVIA, LOGHMAN-ESTARKI e FARHADI-KHOUSANI, 2012, p. 98). Entre as vantagens deste método estão a possibilidade de formar complexos com boa homogeneidade e o controle estequiométrico a nível molecular.

A preparação da resina precursora de ZnO foi feita através do método dos precursores poliméricos, na qual quantidades estequiométricas do precursor óxido de zinco e ácido cítrico foram pesados, de forma que a quantidade de ácido cítrico respeitasse a proporção de um mol de metal para três mols do mesmo ácido.

O ácido cítrico (Synth) foi dissolvido em aproximadamente 200ml de água destilada em um béquer. Separadamente o óxido de zinco (99,9%, Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 15 ml de ácido nítrico com temperatura de 100 °C por aproximadamente quinze minutos, obtendo assim uma solução homogênea e transparente. Esta foi então misturada ao recipiente de solução aquosa de ácido cítrico, mantida a 100°C em agitação por aproximadamente quinze minutos. Em seguida, sob agitação constante, adicionou-se o etilenoglicol (P.A., Synth) considerando a relação entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etilenoglicol de 60/40, tendo como base o estudo de

otimização do material (TAI e LESSING, 1992). A temperatura deste sistema foi elevada para 150 °C e a solução foi mantida nestas condições por uma hora, até que a solução ficasse mais viscosa.

5.2 Limpeza dos substratos

O sucesso e a reprodutibilidade na deposição dos filmes dependem, não somente dos processos de deposição, mas também da limpeza dos substratos vítreos sobre os quais os filmes são depositados. Existe um vasto número de técnicas de limpeza disponíveis na literatura, as quais utilizam várias combinações de ácidos e bases em diferentes temperaturas. O processo utilizado é bastante efetivo na remoção de contaminantes da superfície (SURFACES, 2011, p. 4)

Primeiramente, as placas de vidro foram cortadas em pedaços de, aproximadamente, 5 cm x 5 cm. Estes foram mergulhados, por 5 minutos, em uma solução aquecida a 80°C de NH_4OH concentrado (P.A., Impex), H_2O_2 30% (P.A., Dinâmica), e água destilada nas concentrações de 1:1:5, respectivamente. Posteriormente, os substratos foram colocados em solução Piranha, a qual consiste na mistura de H_2O_2 30% (P.A., Dinâmica), H_2SO_4 98% (P.A., Impex) e água destilada nas proporções de 1:1:6. A solução foi aquecida a 80°C e os substratos foram mantidos por 5 minutos nesta. Posteriormente os substratos foram mergulhados em álcool isopropílico (P.A., Dinâmica) e, por fim, acetona (Synth). A secagem foi realizada com secador comum.

5.3 Deposição dos filmes por *spin-coating*

A fim de otimizar as variáveis de deposição dos filmes pela técnica de *spin-coating* foram produzidas amostras com dois parâmetros de deposição diferentes, tanto para os filmes de ZnO quanto para os de TiO₂. Para cada um dos óxidos foram realizadas quatro deposições com os parâmetros tempo e número de camadas variáveis. Os filmes foram depositados empregando velocidade de rotação a 1000 rpm por 30s com 2 e 4 camadas e também com a resolução de 1000 rpm por 60s com 2 e 4 camadas.

Os parâmetros de processamento empregados para os filmes de ZnO foram estudados anteriormente no grupo por Catto (2012). O processamento térmico das amostras de ZnO ocorreu na mufla, onde os filmes foram tratados a 300°C por 30min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min e em seguida a temperatura foi elevada a 550°C com taxa de aquecimento de 5°C/min permanecendo nessa temperatura por 2 horas, para a cristalização do filme.

As amostras de TiO₂ receberam processamentos diferentes, dependendo do parâmetro a ser analisado, o qual poderia influenciar nas características e propriedades do filme. Os parâmetros variados foram a concentração de surfactante, a temperatura de pré-tratamento térmico, a temperatura de tratamento térmico e a taxa de aquecimento. A Tabela 1 apresenta as diferenças no processamento de cada amostra de TiO₂.

Tabela 1- Parâmetros de deposição e processamento das amostras de TiO₂.

Amostra	Tempo de deposição (s)	Número de camadas	Concentração de surfactante (%m/V)	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
TF_01	60	4	1,6	40	450	3
TF_02	60	2	1,6	40	450	3
TF_03	30	4	1,6	40	450	3
TF_04	30	2	1,6	40	450	3
TF_05	30	2	3,2	40	450	3
TF_06	30	2	-	40	450	3
TF_07	30	2	1,6	300	450	3
TF_08	30	2	1,6	40	250	3
TF_09	30	2	1,6	40	350	3
TF_10	30	2	1,6	40	550	3
TF_11	30	2	1,6	40	450	10

6 Resultados e Discussões

6.1 Influência da concentração de surfactante na formação da estrutura de TiO₂

Os filmes de TiO₂ na ausência de surfactante (amostra TF_06), após o tratamento térmico a 450°C, apresentaram-se quebradiços e sem adesão ao substrato vítreo, sendo impossível utilizá-los para os fins propostos. Portanto, o surfactante Triton X-100 foi adicionado nas amostras em diferentes concentrações, após a síntese pelo método sol-gel, com o intuito de identificar a influência de sua presença nas propriedades do material. A escolha por este surfactante foi resultante de sua característica não-iônica, uma vez que surfactantes iônicos apresentam aplicações limitadas por conta das fortes interações com o titânio, o que dificulta sua remoção (CALLEJA, SERRANO, *et al.*, 2004, p. 2485). O conhecimento da quantidade de surfactante empregada é essencial, pois este desempenha um papel importante no tamanho das partículas e na distribuição do tamanho destas (KUMARI, LI, *et al.*, 2010, p. 151). Os parâmetros empregados para estas amostras estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros das amostras com variação da concentração de surfactante.

Amostra	Tempo de deposição (s)	Número de camadas	Concentração de surfactante (%m/V)	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
TF_04	30	2	1,6	40	450	3
TF_05	30	2	3,2	40	450	3
TF_06	30	2	-	40	450	3

A influência da concentração de surfactante com relação à formação da fase cristalina foi analisada por difração de raios X. A ação do Triton X-100 na adsorção dos filmes ao substrato vítreo também foi examinada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 10 é apresentado o difratograma de raios X para amostras de TiO_2 com diferentes concentrações de surfactante, na qual é possível observar que a amostra TF_04, contendo 1,6% (m/V) de surfactante, apresentou picos mais definidos, correspondentes à forma cristalina anatase ((101), (004), (200), (211) e (204)) e um pico de baixa intensidade em $2\theta = 30,8^\circ$ correspondente à fase brookita. O aumento da concentração de surfactante para 3,2% (m/V) na amostra TF_05 causou uma diminuição na intensidade do pico (101), característico da fase anatase. Na ausência do Triton X-100 verifica-se a formação do pico (101), porém com baixa intensidade. Esta baixa intensidade de difração de raios X, decorrente do aumento da concentração de surfactante, pode ser ocasionada pela perda de cristalinidade do material ou pelo fato do surfactante produzir partículas monodispersas e partículas de tamanho nanométrico, as quais difratam os raios-x mais fracamente dando origem a uma menor intensidade.

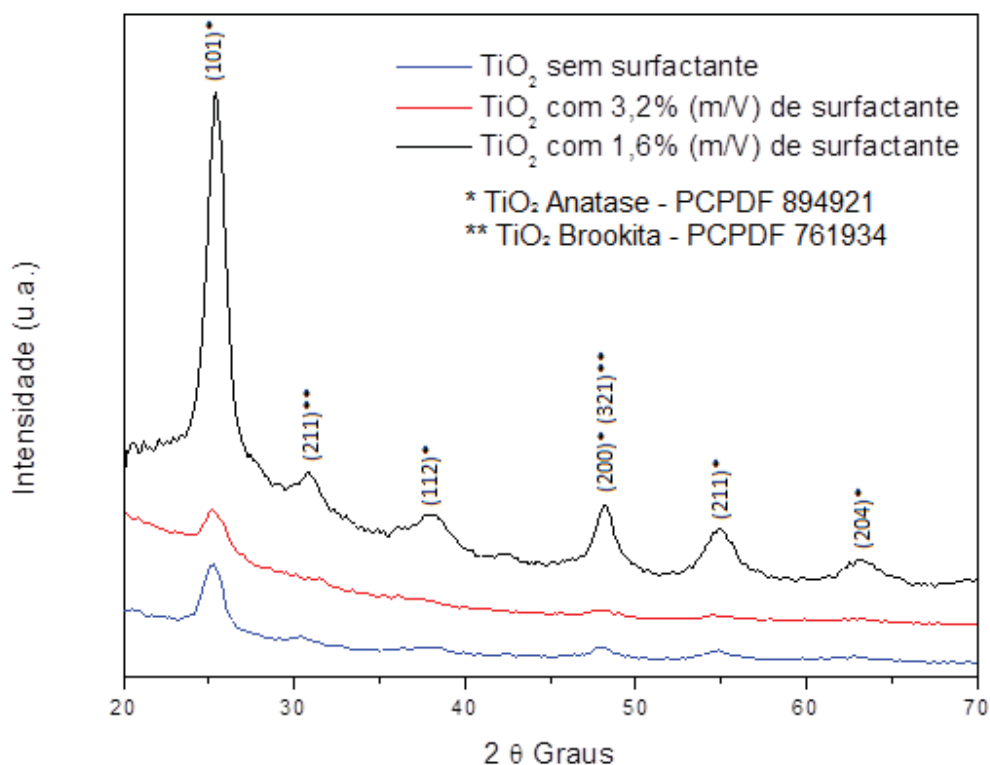


Figura 10: Difratoograma de raios-x para amostras de TiO₂ contendo diferentes concentrações do surfactante não-iônico, Triton X-100.

A qualidade do dispositivo final é extremamente dependente da interação entre o filme fino e o substrato. A força que mantém estes dois materiais de composição diferente unidos é chamada de adesão (CHAPMAN, 1974, p. 106), sendo que esta pode ser influenciada pela composição, espessura e propriedades mecânicas do filme, além das tensões causadas pelos parâmetros de processamento do mesmo (THORNTON, 1989, p. 14; MATTOX, 2010, p. 625). Ou seja, o mecanismo de falha pode ser influenciado apenas pelas características do filme, ou por uma tensão aplicada externamente.

A perda de adesão pode ocorrer ao longo de uma grande área, na qual acontece a delaminação do filme sobre o substrato, ou sobre uma área pequena, causando furos na película. Esta falta de aderência dá-se em uma região interfacial entre os materiais ou entre as camadas do filme. Assim, a falta de aderência pode ser resultante tanto de falha adesiva, quanto coesiva.

A Figura 11a da seção transversal dos filmes, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostram que a amostra contendo 3,2% (m/V) de surfactante não apresentou boa adesão ao substrato vítreo, enquanto a amostra contendo 1,6% (m/V) de Triton X-100 teve uma ótima adesão (Figura 11b). A diferença observada na aderência entre os filmes pode ter sido causada por alterações na viscosidade, densidade e nas propriedades mecânicas dos mesmos, relacionadas à concentração de Triton X-100. No filme contendo maior quantidade de surfactante, a falta de adesão pode ter ocorrido devido ao fato do coeficiente de expansão térmica do substrato e do filme possuírem valores discrepantes, ou ainda pela maior tensão causada durante a cristalização do material neste filme mais espesso.

A quantidade de surfactante presente nos filmes pode influenciar na densidade e nas propriedades mecânicas dos mesmos, as quais irão determinar a distribuição e a resistência à tensão na interface filme-substrato ou filme-filme, podendo resultar na falta de aderência (MATTOX, 2010, p. 625).

Os processamentos empregados no material, após a deposição do filme, podem gerar falhas pela criação de uma tensão externa. No caso do tratamento térmico, este

pode criar tensões na película devido a diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, e entre diferentes camadas do filme. Estas tensões podem resultar na deformação plástica do material constituinte do filme e criar fraturas interfaciais (MATTOX, 2010, p. 364). A variação da temperatura também ocasiona a cristalização do material. Neste processo, uma estrutura desordenada transforma-se em uma estrutura cristalina. Essa periodicidade do material faz com que a mesma quantidade deste ocupe um menor volume, assim, quanto maior o volume do filme amorfo, e conseqüentemente sua espessura, maior será a retração do filme durante o processo de cristalização, sendo maior também a tensão criada na superfície durante este processo (KAJIHARA e YAO, 2000, p. 174). Essa tensão criada pode resultar na diminuição da adesão dos materiais na interface filme-substrato ou entre camadas de filme.

Assim, em consequência da formação da fase cristalina desejada e pela boa adesão ao substrato vítreo, a concentração de surfactante utilizada neste trabalho foi de 1,6% (m/V).

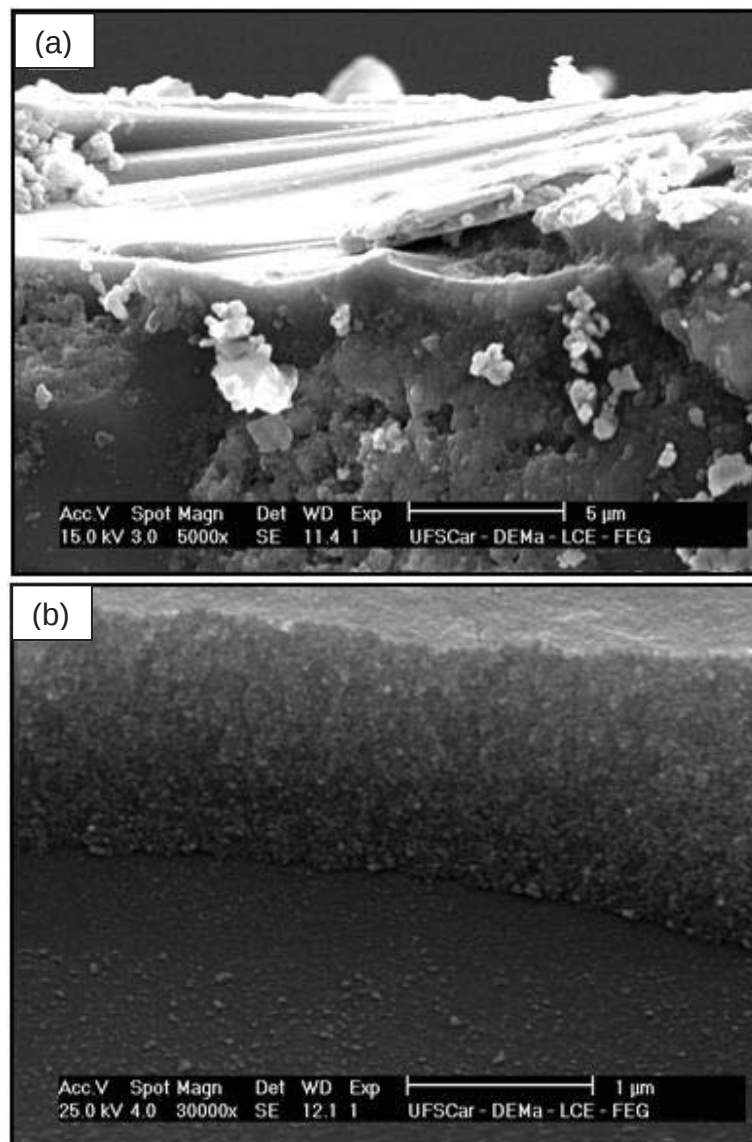


Figura 11: Seção transversal obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras de TiO₂ depositadas sobre substrato de vidro com 3,2% (a) e 1,6% (b) de surfactante.

6.2 Parâmetros de deposição dos filmes por *spin-coating*

Na técnica de deposição por *spin-coating* a velocidade de rotação empregada é um fator de grande relevância, pois a velocidade do substrato afeta o grau da força

centrífuga aplicada à resina líquida, bem como a velocidade e característica turbulência do ar imediatamente acima do líquido depositado. Dessa forma, a velocidade de rotação irá determinar a espessura final do filme. Variações de ± 50 rpm podem causar alterações de 10% na espessura do mesmo (BREWER SCIENCE, 1998, p. 25). Além disso, quanto maior a velocidade de rotação, maior é a taxa de volatilização dos solventes, assim como a quantidade de resina que flui para fora do substrato. Estes são influenciados pela viscosidade da resina e atuam diretamente na espessura da película, no processo de supersaturação da solução empregada, na nucleação e no crescimento das partículas do soluto presente na resina.

Uma vez que a frequência e o tempo de rotação do *spin-coater* influenciam na espessura e adesão do filme, bem como na formação e distribuição do tamanho das partículas, foram depositados filmes com diferentes tempos deposição e número de camadas, cujos parâmetros de processamento estão apresentados na Tabela 3. Estes foram variados a fim de identificar quais parâmetros levavam à amostras com melhor resolução. Os parâmetros de deposição utilizados foram estabelecidos através da análise de difratogramas de raios X e imagens de MEV para filmes de óxido de zinco e dióxido de titânio, este último com 1,6%(m/V) de surfactante. Os filmes de titânia foram tratados a 450°C/120min a 3°C/min, enquanto que os filmes de óxido de zinco foram tratados primeiramente a 300°C/30min a 1°C/min e, por fim, a 500°C/30min a 5°C/min.

Tabela 3 - Parâmetros empregados para as amostras com variação no tempo de deposição e número de camadas.

Amostra	Tempo de deposição (s)	Número de camadas	Concentração de surfactante (%m/V)	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
TF_01	60	4	1,6	40	450	3
TF_02	60	2	1,6	40	450	3
TF_03	30	4	1,6	40	450	3
TF_04	30	2	1,6	40	450	3

Analisando os dados obtidos por DRX para os filmes de TiO_2 (Figura 12), era de se esperar que a intensidade dos picos aumentasse com a elevação do tempo de deposição e do número de camadas. Isso deveria ocorrer devido à maior quantidade de material depositado e também pelo fato do crescimento orientado das partículas ocorrer mais facilmente sobre um maior número de camadas como consequência da presença de partículas ligeiramente orientadas (OHYAMA, KOZUKA e YOKO, 1997, p. 84). Observa-se um ligeiro aumento na intensidade dos picos (101) com o aumento do tempo de deposição e número de camadas. Porém, a cristalização é um processo heterogêneo (STOJANOVIC, MARINKOVIC, *et al.*, 2000, p. 598) e se dá de maneira diferente para as amostras, de modo que não há uma variação proporcional na intensidade dos picos ao se dobrar o tempo de deposição ou o número de camadas dos filmes.

Os difratogramas de raios-x obtidos para os filmes de ZnO (Figura 13) mostraram que na deposição realizada com 2 camadas a 1000 rpm por 30 s os picos estão mais definidos e intensos, provavelmente pelo tempo de tratamento térmico não ter sido suficiente para cristalização das outras amostras.

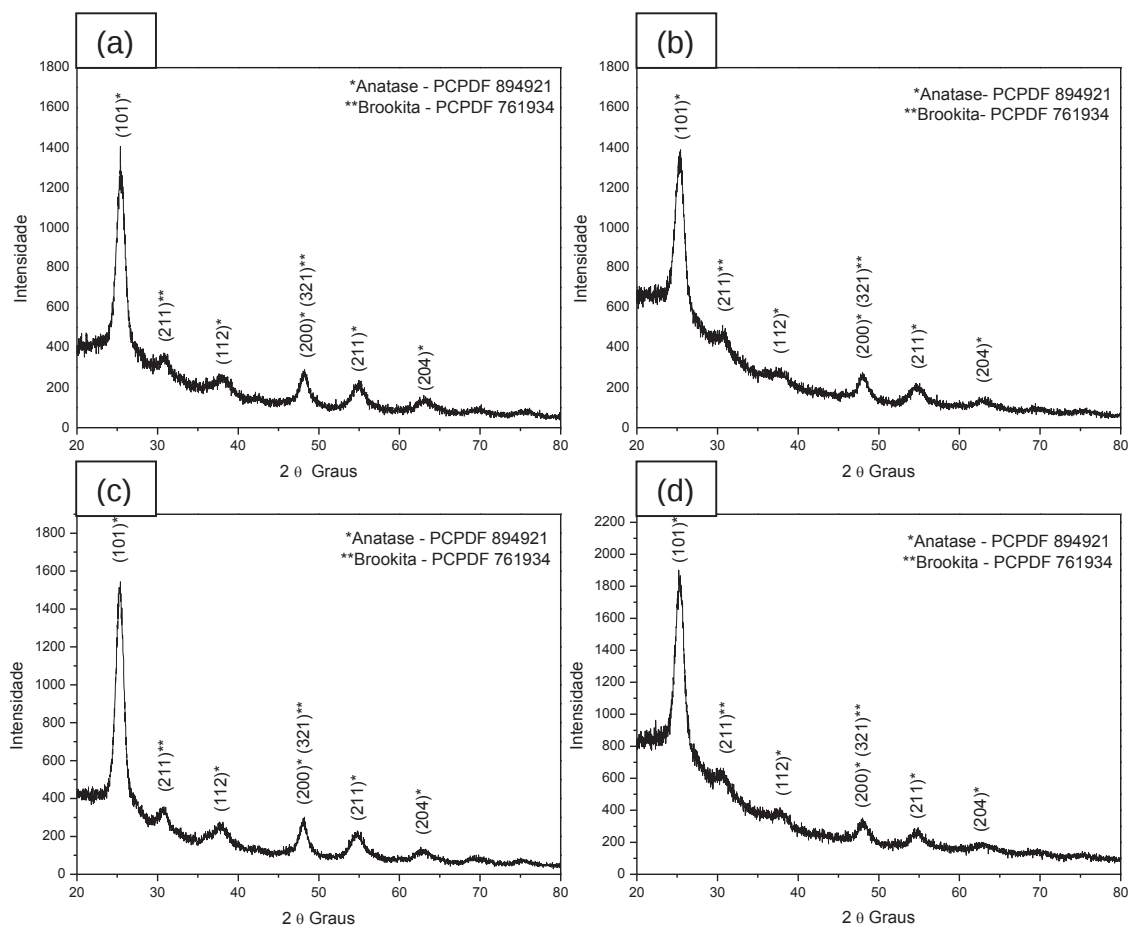


Figura 12: Difratoqramas de raios X para amostras de TiO_2 preparadas com 1,6% de surfactante com parâmetros de deposição de 2 camadas a 1000 rpm por 30s (a), 4 camadas a 1000 rpm por 30s (b), 2 camadas a 1000 rpm por 60s (c) e 4 camadas a 1000 rpm por 60s (d).

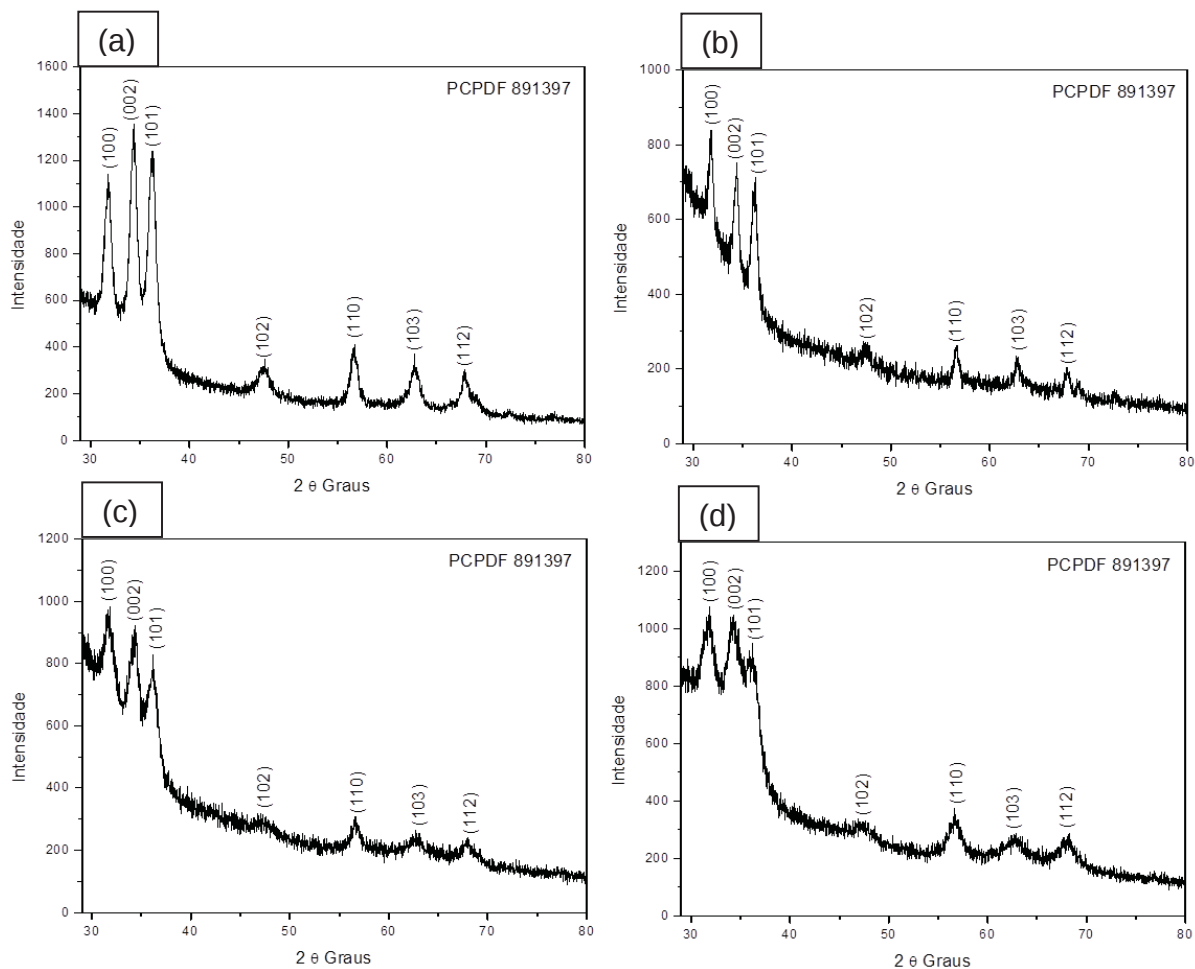


Figura 13: Difratogramas de raios X para amostras de ZnO com parâmetros de deposição de 2 camadas a 1000 rpm por 30s (a), 4 camadas a 1000 rpm por 30s (b), 2 camadas a 1000 rpm por 60s (c) e 4 camadas a 1000 rpm por 60s (d).

Imagens de seção transversal das amostras de TiO_2 (Figura 14), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram que apenas o filme com 2 camadas depositadas a 1000 rpm por 30 s teve boa aderência ao substrato vítreo.

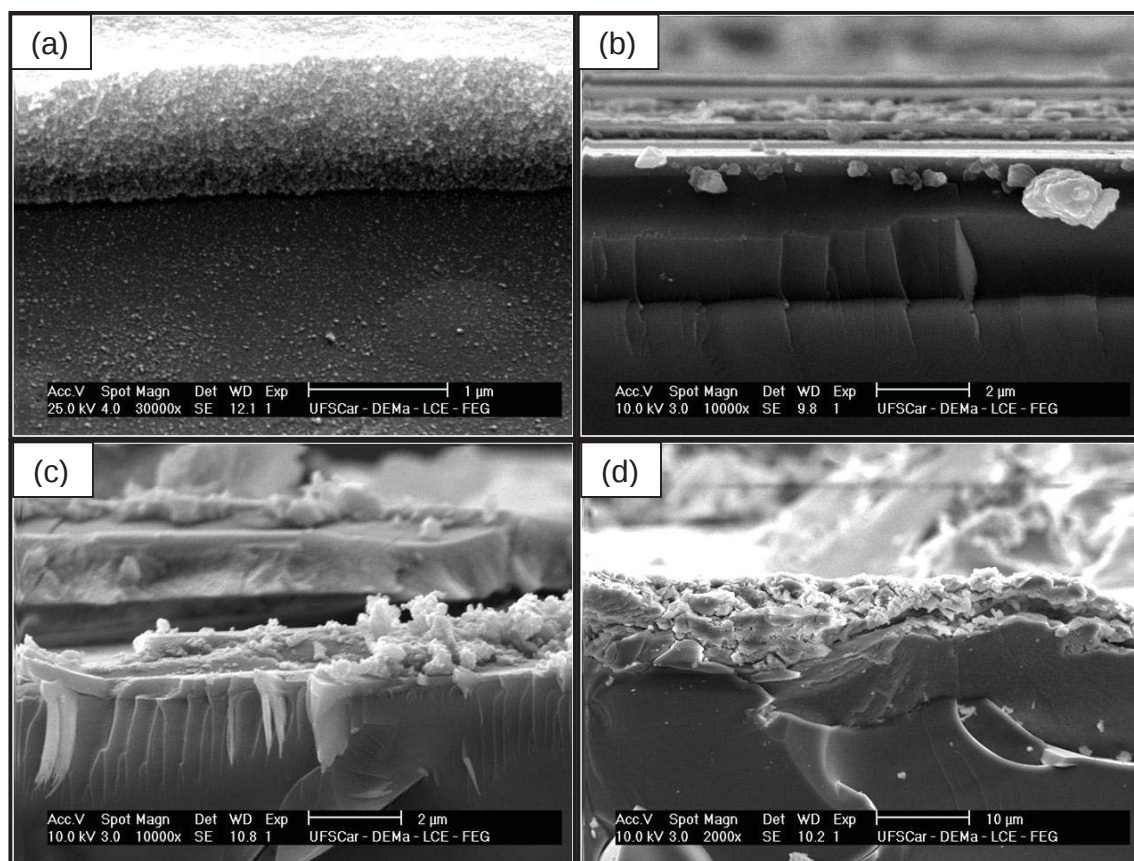


Figura 14: Imagens, obtidas por MEV, da seção transversal dos filmes de TiO₂ depositados sobre vidro com parâmetros de deposição diferentes. As resoluções empregadas foram: 2 camadas a 1000rpm/30s (a), 4 camadas a 1000rpm/30s (b), 2 camadas a 1000rpm/60s (c) e 4 camadas a 1000rpm/60s (d).

A partir dos difratogramas e imagens de seção transversal para os filmes de titânia e pelos difratogramas das amostras de ZnO, a resolução de 2 camadas a 1000rpm/30s foi a que apresentou os melhores resultados para ambas as amostras. Dessa forma, o filme de TiO₂ foi depositado sobre o de ZnO a fim de verificar a adesão entre eles. Na Figura 15, obtida por microscopia eletrônica de varredura, observa-se que os filmes apresentaram boa aderência, confirmando os resultados anteriores. Além disso, a espessura dos filmes encontra-se em torno de 10 μm e, segundo

Kalyanasundaram (2010, p. 263), este valor está bastante próximo do considerado ótimo (12 - 14 μm) para obtenção de DSSC's com maior eficiência.

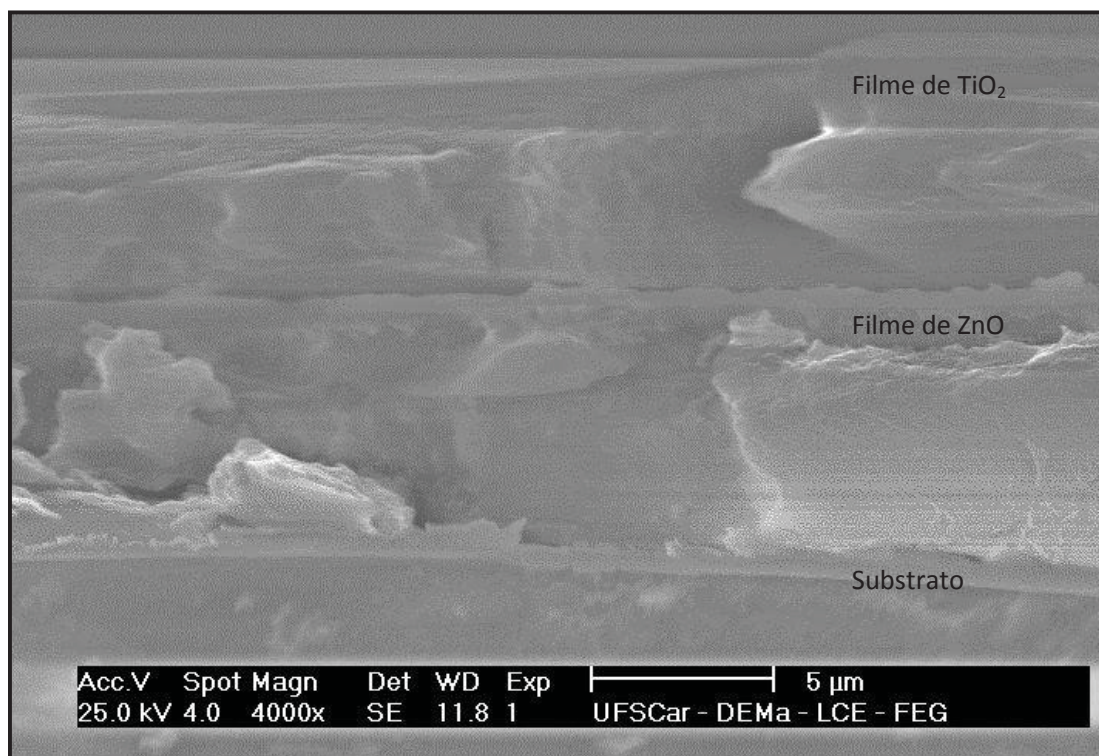


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal, mostrando a interface entre os filmes de TiO_2 e ZnO e do ZnO com o substrato.

6.3 Influência da temperatura no processamento dos filmes de TiO_2 nanocristalino

A temperatura utilizada durante as etapas de processamento do filme implica em diferentes propriedades do material. Neste contexto, são apresentadas e discutidas as características influenciadas pelas diferentes temperaturas empregadas durante as etapas do processamento, sendo estas as características superficiais do filme, a fase cristalina formada, o tamanho das partículas e a aderência do filme ao substrato.

6.3.1 Temperatura de pré-tratamento

A deposição dos filmes por *spin-coating* é seguida de um pré-tratamento térmico dos filmes sobre placa aquecedora, a fim de evaporar os solventes e iniciar o processo de densificação e cristalização do material. Com o intuito de identificar a temperatura ideal a ser utilizada, empregaram-se temperaturas de 300°C por 15 min e 40°C por 15 min no intervalo entre cada deposição. Os parâmetros de processamento destas amostras estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros das amostras com variação da temperatura de pré-tratamento térmico.

Amostra	Tempo de deposição (s)	Número de camadas	Concentração de surfactante (%m/V)	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
TF_04	30	2	1,6	40	450	3
TF_07	30	2	1,6	300	450	3

A evaporação dos solventes em temperatura menor do que a de ebulição, no caso a 40°C, se dá pelo fato das moléculas da solução formarem uma fina película líquida, assim, na superfície do líquido as moléculas dos solventes estão ligadas menos fortemente e podem escapar mais facilmente, ou seja, adquirindo menor energia.

Aplicando pré-tratamento térmico de 300°C nos filmes a secagem da resina foi bastante rápida, uma vez que ambos os solventes, água e álcool isopropílico, evaporam em 100°C e 82,3°C, respectivamente. A superfície do filme foi então investigada por microscopia óptica utilizando o microscópio óptico confocal Leica DCM3D com aumento total de 200x. A imagem obtida pelo microscópio confocal (Figura 16a) mostra que este

pré-tratamento não apresentou boa uniformidade à amostra pré-tratada a 300°C, pois foi possível identificar a formação de trincas, bolhas e mau recobrimento no mesmo em razão da alta taxa de secagem dos solventes. Utilizando 40°C no pré-tratamento térmico a densificação do filme ocorreu de forma bastante lenta e, portanto, homogênea (Figura 16b). Além disso, houve uma mudança de coloração da resina a 300°C passando de branca para marrom (Figura 17a), sendo que na amostra à 40°C a coloração branca do filme foi mantida (Figura 17b).

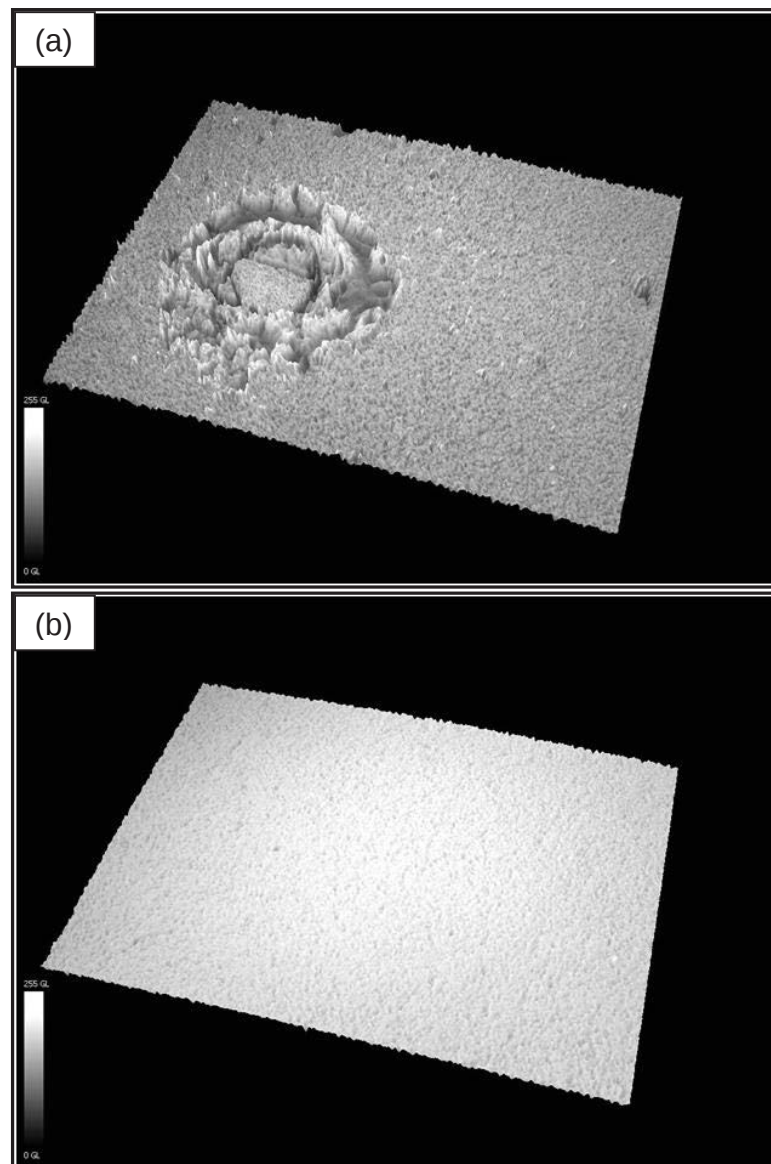


Figura 16: Imagem obtida pelo microscópio óptico confocal, com resolução em três dimensões e 200 vezes de aumento para o filme de TiO₂ depositado sobre substrato vítreo com pré-tratamento térmico de 300°C (a) e 40°C (b).



Figura 17: Imagem mostrando a diferença de coloração dos filmes de TiO_2 depositados sobre substrato vítreo, pré-tratados termicamente a 300°C (a) e 40°C (b).

Os filmes foram então tratados a 450°C por duas horas a fim de investigar sua forma final. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado anteriormente, exibiram uma grande diferença entre os filmes obtidos com relação à temperatura de pré-tratamento, quanto maior a temperatura mais irregular foram estes. Comparando as Figuras 18a e 18d é possível observar que na primeira há uma menor homogeneidade, enquanto que na 18d observam-se apenas as trincas formadas pela evaporação do solvente. Já na Figura 18b, pelo fato da evaporação da água e do álcool terem ocorrido muito rapidamente, verifica-se a formação de bolhas, cuja irregularidade é também observada na figura 18c. Na imagem 18e e 18f o filme é bastante homogêneo podendo ser observada, nesta última, as partículas formadas após a calcinação do material. Quando a temperatura de pré-tratamento empregada é baixa, a vaporização das moléculas dos solventes é atingida lentamente, assim o gás, liberado em pequenas quantidades, tende a se difundir pelo filme até ser liberado para fora deste. Porém, se a temperatura for alta, uma grande quantidade de gás se forma

criando uma tensão sobre o filme, ocasionando o rompimento da película e criando deformações na mesma.

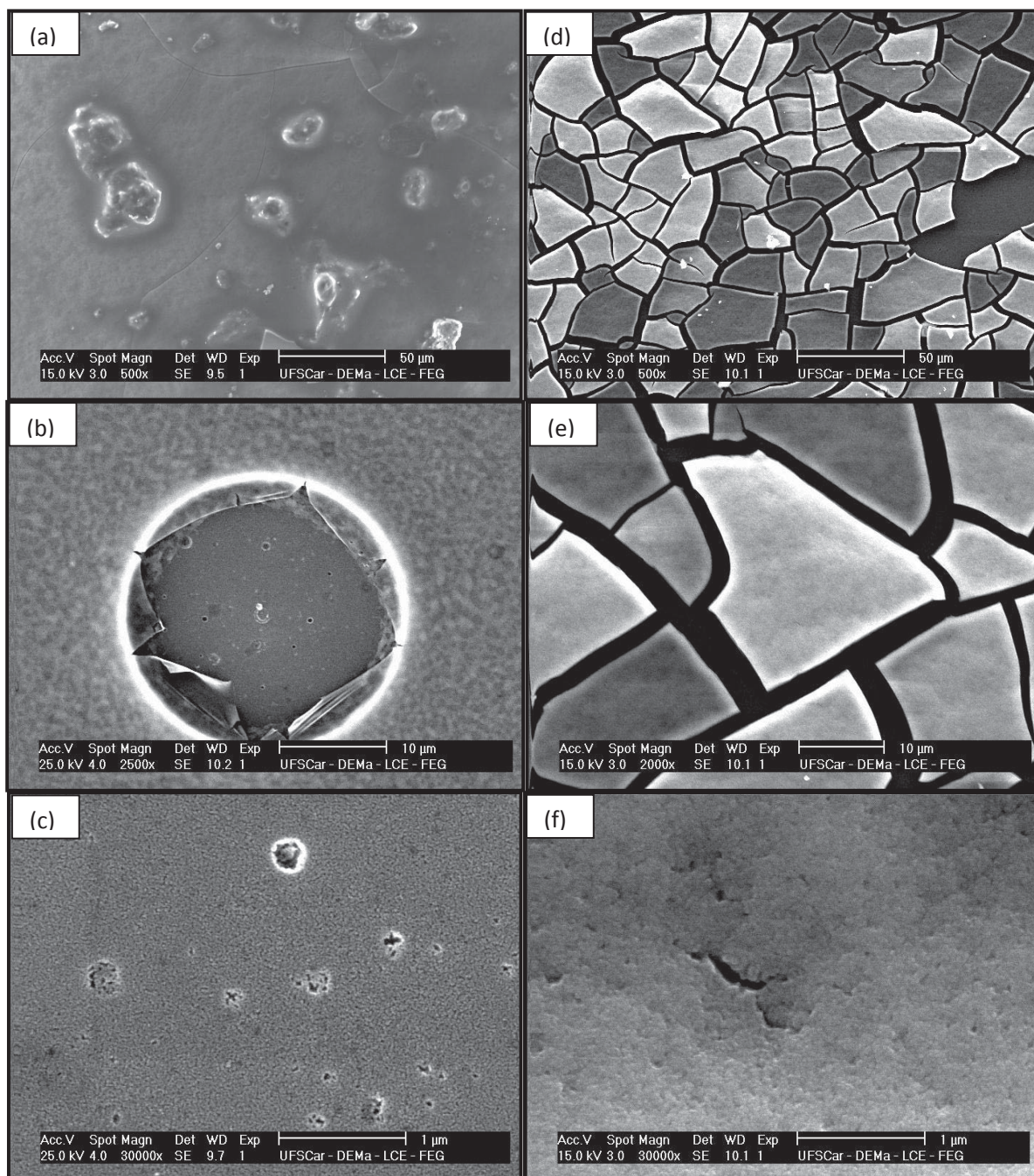


Figura 18: Imagens de MEV em diferentes magnificações da superfície dos filmes com pré-tratamento térmico de 300°C ((a), (b) e (c)) e de 40°C ((d), (e) e (f)) seguido de tratamento térmico a 450°C por duas horas.

6.3.2 Temperatura de tratamento térmico

Uma vez que a análise do histórico da temperatura em função do tempo é necessária para gerar uma microestrutura desejada, foi realizado um estudo da evolução dos difratogramas de raios X (Figura 19) para os filmes de TiO₂ depositados sobre os filmes de ZnO. Sendo que a temperatura de tratamento térmico dos filmes de TiO₂ foram variadas, conforme apresentado na Tabela 5, a fim de determinar a temperatura de tratamento térmico ideal para obtenção de titânia anatase, pelo fato desta ser muito utilizada em células solares, apresentando alta cristalinidade e elevada área superficial.

Tabela 5 - Parâmetros das amostras com variação da temperatura de tratamento térmico.

Amostra	Tempo de deposição (s)	Número de camadas	Concentração de surfactante (%m/V)	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
TF_04	30	2	1,6	40	450	3
TF_08	30	2	1,6	40	250	3
TF_09	30	2	1,6	40	350	3
TF_10	30	2	1,6	40	550	3

É possível observar que a fase cristalina anatase é predominante em todas as temperaturas de tratamento, apresentando o pico característico (101) em $2\theta = 25,3^\circ$ de alta intensidade. Observa-se também a existência do pico (211) em $2\theta = 30,8^\circ$, referente a fase brookita, em todos os processamentos térmicos. Para o tratamento térmico a 550°C ocorre a formação da fase rutilo, sendo esta caracterizada pelo pico de difração (110) em $2\theta = 27,5^\circ$. A largura do pico (101) diminui à medida que a

temperatura é elevada, indicando um aumento na cristalinidade do material, bem como o crescimento do tamanho das partículas, pois picos largos são referentes a partículas menores devido ao menor número de planos que estas difratam os raios X.

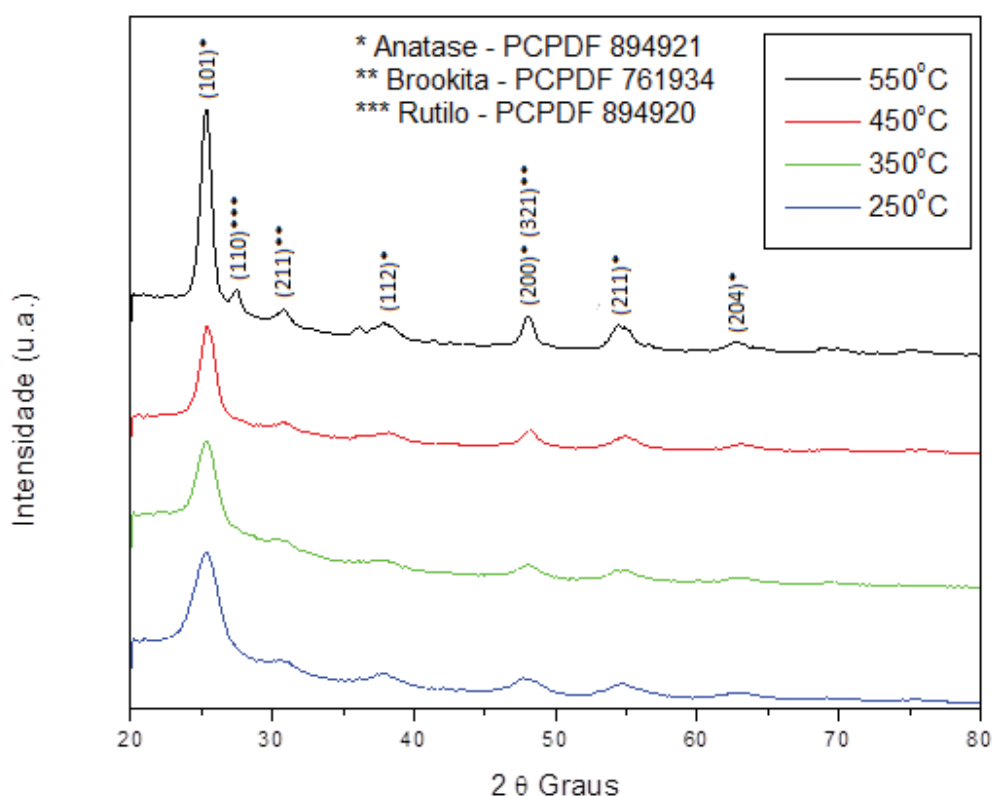


Figura 19: Difratoograma de raios X para amostras de TiO₂ com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

A transformação entre as três fases cristalinas do TiO₂ depende de vários fatores como, o tamanho da partícula, o pH e o método de síntese (KANDIEL, ROBBEN, *et al.*, 2013, p. 602). Como no caso, as partículas são obtidas pelo mesmo método e parâmetros de síntese, é provável que a transformação entre as fases polimórficas ocorra de modo dependente do tamanho das partículas. Partículas com tamanho menor

que 11 nm são mais estáveis na fase anatase, para aquelas com tamanho entre 11 e 35 nm a fase brookita é a mais estável, enquanto que a fase rutilo é mais estável para partículas maiores que 35 nm (ZHANG e BANFIELD, 2000, p. 3485). Uma vez que a energia necessária para formação de cada fase é bastante próxima, estas podem se interconverter por pequenas diferenças de energia superficial, fornecida como energia térmica. Segundo Zhang e Banfield (2000, p. 3483), em temperaturas acima de 350°C a fase anatase transforma-se em brookita e/ou rutilo e abaixo desta temperatura a conversão de anatase para brookita pode ser reversível. Essa transformação de anatase em brookita se dá pelo fato de partículas brookita atuarem como sítios de nucleação para esta conversão de fases cristalinas (KANDIEL, ROBBEN, *et al.*, 2013, p. 604).

O tamanho médio do cristalito (D) para o pico (101) da fase anatase foi determinado pela equação de Debye-Sherrer utilizando os dados de DRX:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

onde, D representa o tamanho do cristalito, K é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$), θ é a metade do ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos.

Os valores obtidos para o tamanho do cristalito nas diferentes temperaturas de sinterização são apresentados na Tabela 6. Verificou-se, pela equação de Debye-

Sherrer, um aumento bastante significativo do tamanho médio dos cristalitos diretamente proporcional com a elevação da temperatura, conforme observado nos difratogramas de raios X pela diferença de largura do pico (101).

Tabela 6 - Valores obtidos pela equação de Debye-Sherrer para o tamanho médio dos cristalitos relativos ao pico (101) em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tamanho médio do cristalito (nm)
250	39,4 ($\pm 0,02$)
350	47,7 ($\pm 0,02$)
450	59,6 ($\pm 0,02$)
550	92,0 ($\pm 0,02$)

A temperatura de tratamento térmico foi determinada com base na cristalinidade do material e no tamanho das partículas. Assim, os processamentos utilizando 250 °C e 350 °C, apesar de apresentarem um tamanho médio do cristalito menor, não exibiram alta cristalinidade, evidenciada pela largura do pico (101) no difratograma de raios X. Por outro lado, empregando 550 °C o tamanho médio do cristalito aumenta consideravelmente, ocorrendo também a formação da fase cristalina rutilo, cuja ocorrência não é desejada. Portanto, a temperatura de tratamento térmico a 450 °C foi a que exibiu melhor cristalinidade para a fase anatase e tamanho médio do cristalito.

O tamanho médio das partículas para o filme de TiO₂ depositado sobre ZnO e tratado a 450 °C foi estimado pelo *software ImageJ*. Por meio da contagem de 120 partículas foi possível obter a faixa de distribuição dos tamanhos de partículas presente na amostra. O valor médio para o tamanho das partículas foi de 30 (± 7) nm, a distribuição encontrada pode ser observada pela Figura 20. O valor encontrado está de

acordo com a literatura, a qual afirma que neste tamanho as partículas tendem a crescer na estrutura anatase, apresentando uma maior área superficial (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 61).

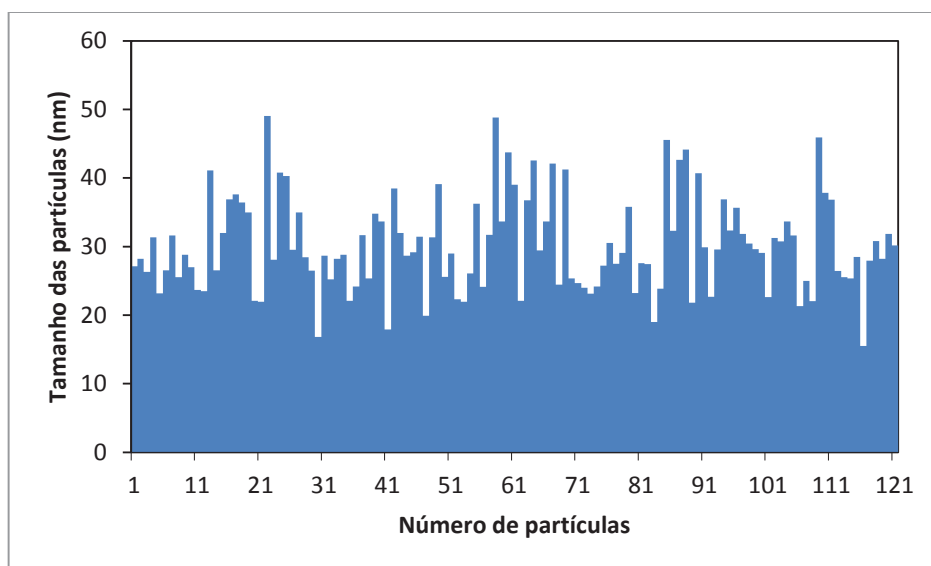


Figura 20: Frequência de distribuição do tamanho médio das partículas de TiO_2 .

6.3.3 Taxa de aquecimento

A formação de partículas de tamanho e distribuição uniforme depende de vários fatores, como da concentração do soluto, da frequência de rotação do equipamento *spin-coater*, das propriedades do solvente e da taxa de aquecimento durante o processo de sinterização. Mantendo os outros parâmetros, foram utilizadas duas diferentes taxas de aquecimento, as quais apresentaram diferentes propriedades no tamanho das partículas bem como na adesão dos filmes ao substrato. Os parâmetros

empregados para as amostras com variação na taxa de aquecimento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros das amostras com variação na taxa de aquecimento.

Amostra	Tempo de deposição (s)	Número de camadas	Concentração de surfactante (%m/V)	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
TF_04	30	2	1,6	40	450	3
TF_11	30	2	1,6	40	450	10

As imagens obtidas por MEV para as amostras TF_04 e TF_11 mostram que o tamanho das partículas aumentou consideravelmente com a elevação da taxa de aquecimento (Figura 21).

O processo de nucleação e crescimento das partículas inicia-se durante a deposição dos filmes, onde ocorre uma equalização entre as forças centrífuga e de cisalhamento, diminuindo a altura da película líquida. Em seguida, a evaporação do solvente torna-se a força dominante na redução da espessura do filme, resultando na concentração do soluto, TiO_2 , causando supersaturação e, por fim, a nucleação e o crescimento das partículas. Quando uma grande quantidade de energia é fornecida ao sistema, no caso como energia térmica, maior é a força motriz para o crescimento das partículas, resultando em tamanhos maiores destas.

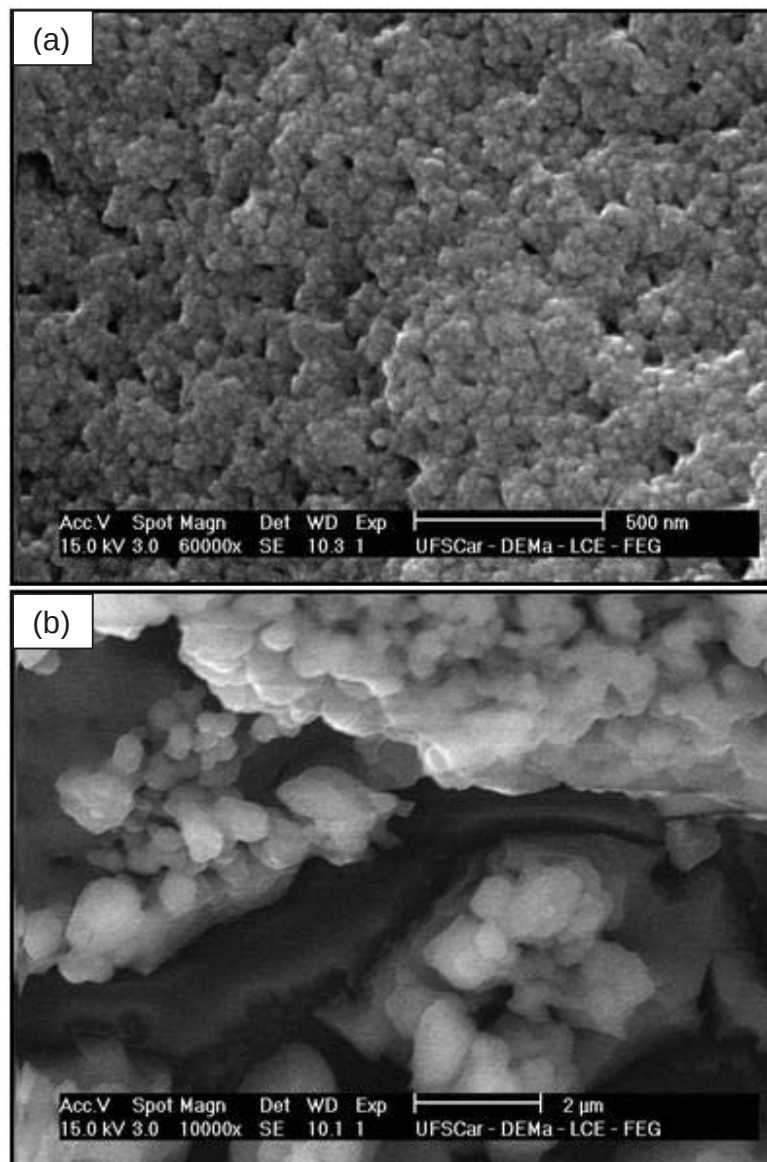


Figura 21: Imagem de microscopia eletrônica de varredura apresentando a diferença de tamanho das partículas tratadas a uma taxa de aquecimento de 3°C/min (a) e 10°C/min (b).

Com o aumento da taxa de aquecimento ocorreu uma diminuição na adesão dos filmes ao substrato vítreo (Figura 22). Uma vez que materiais cerâmicos não são dúcteis, a distribuição interna de temperatura depende do tamanho, forma e condutividade térmica do material, além da taxa de variação da temperatura. O resfriamento rápido desse material pode causar defeitos devido à formação de gradientes de temperatura no mesmo, resultando em tensões residuais internas e consequente falha. Portanto, a falta de adesão pode ser prevenida pela alteração das condições externas, de modo tal que as taxas de resfriamento e de aquecimento sejam reduzidas e os gradientes de temperatura através de um corpo sejam minimizados.

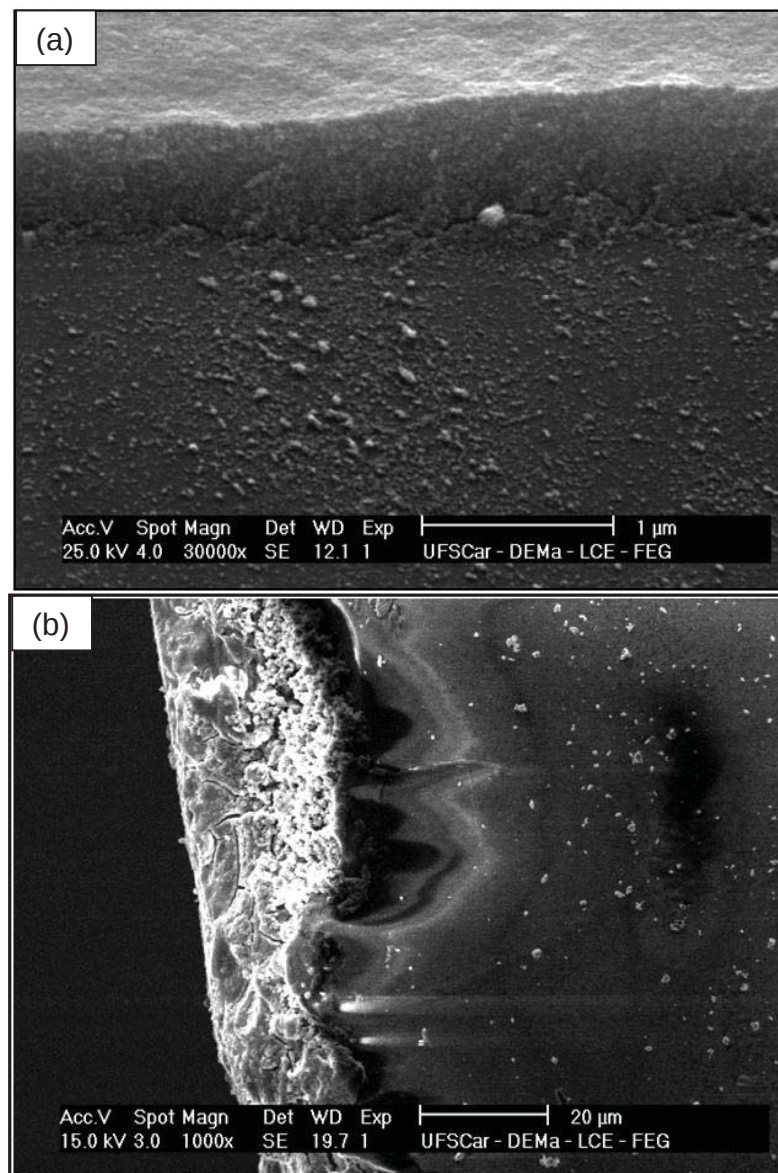


Figura 22: Imagem da seção transversal dos filmes de TiO_2 depositados sobre substrato vítreo, obtidos a uma taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (a) e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (b), na qual é possível identificar a diferença de adesão dos filmes de TiO_2 ao substrato vítreo.

6.4 Rugosidade dos filmes de TiO₂

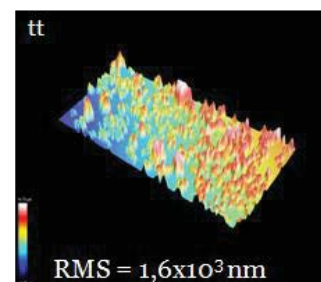
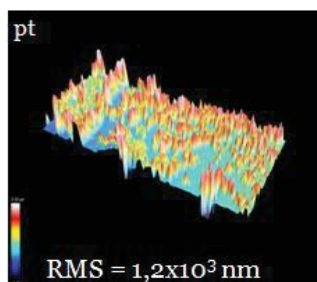
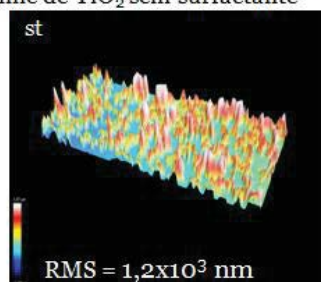
A microestrutura dos filmes de dióxido de titânio deve apresentar baixa rugosidade, alta porosidade e partículas nanométricas a fim de configurar um sistema de área superficial otimizada (STROPPIA, GIRALDI, *et al.*, 2008, p. 1708). O destaque do estudo da rugosidade da superfície nanoporosa do filme se dá pelo fato desta ser um fator importante no processo de recombinação de cargas e, portanto na eficiência final do dispositivo (AGNALDO, BASTOS, *et al.*, 2006, p. 80). Esta pode ser variada dependendo do tipo de precursor utilizado na síntese, da concentração de surfactante em solução, da espessura do filme e da temperatura de tratamento térmico empregada (TIAN, HE e SHAO, 2005, p. 1789; FALARAS e XAGAS, 2002, p. 3858).

As amostras, cujas rugosidades foram determinadas, foram preparadas com o precursor isopropóxido de titânio IV, sem surfactante ou contendo 1,6% e 3,2% (m/V) de Triton X-100, com duas camadas de filme depositadas. Estas foram analisadas pelo microscópio óptico confocal ao serem depositadas, ao passarem pelo pré-tratamento térmico à 40°C e após o tratamento térmico à 450°C. Os valores de RMS obtidos encontram-se na Tabela 8, a seguir, e podem ser comparados com as imagens obtidas da Figura 23.

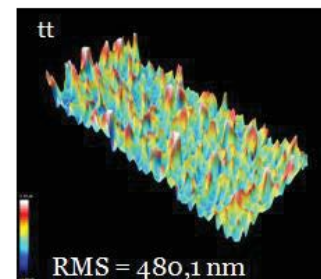
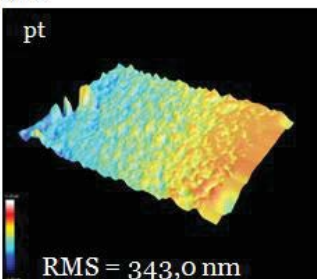
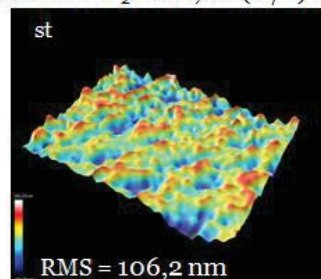
Tabela 8 - Valores de rugosidade (RMS) obtidos para os filmes de TiO_2 ao serem depositados (st), após pré-tratamento térmico (pt), e ao final do tratamento térmico (tt) com diferentes concentrações de surfactante.

	Sem surfactante			1,6% (m/V) de surfactante			3,2% (m/V) de surfactante		
	st	PT	tt	st	pt	tt	st	PT	tt
RMS (nm)	$1,2 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	106,2	343,0	480,1	539,9	693,4	836,7

Filme de TiO_2 sem surfactante



Filme de TiO_2 com 1,6% (m/V) de surfactante



Filme de TiO_2 com 3,2% (m/V) de surfactante

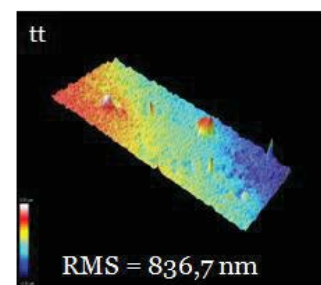
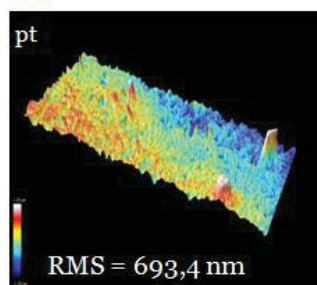
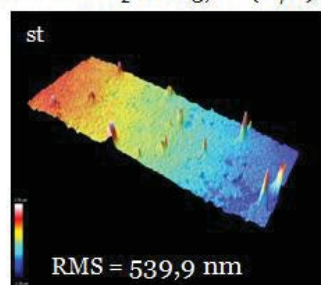


Figura 23: Imagem, em três dimensões da superfície dos filmes de TiO_2 sem surfactante, com 1,6% de surfactante e com 3,2%(m/V) de surfactante. Para cada amostra foram obtidas imagens após a deposição do filme (st), com o filme pré-tratado termicamente a 40°C (pt), e após o tratamento térmico de 450°C (tt). Os valores de rugosidade obtidos para cada imagem estão indicados nas mesmas.

Conforme as amostras passaram pelos processamentos térmicos houve um aumento progressivo da rugosidade. Isso ocorre, pois o aumento da temperatura resulta na evaporação do solvente, nucleação, crescimento das partículas e subsequente início da formação das fases cristalinas.

Comparando os valores médios de RMS entre as amostras observa-se que àquela sem surfactante apresentou maiores valores devido à aglomeração das partículas coloidais na ausência de Triton X-100. As outras duas amostras contendo surfactante apresentaram valores menores pelo fato do Triton X-100 possuir ação dispersante que ajuda a impedir a reaglomeração das partículas. Porém, o menor valor de RMS foi obtido com a concentração de 1,6% (m/V) de surfactante. Pelo fato de todos os parâmetros utilizados terem sido iguais para as amostras, com exceção da quantidade de Triton X-100 empregada, pode-se dizer que sua concentração influencia diretamente na rugosidade superficial do material, pois em uma menor quantidade atua como dispersante, porém, ao aumentar sua concentração este torna o filme mais denso, aumentando sua espessura. Este aumento de espessura, segundo conclusões obtidas por Uchitani e Maki (2000, p. 2708) a partir de estudos teóricos baseados no crescimento dos filmes finos de TiO_2 , ocasiona um aumento da rugosidade superficial do mesmo.

A rugosidade dos filmes de ZnO e TiO_2 foi analisada também pelo microscópio de força atômica, cuja área medida foi de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$. Os resultados obtidos mostram que ambas as amostras apresentam superfícies com partículas cuja morfologia é arredondada. A rugosidade superficial média foi igual a 1,2 nm para os filmes de ZnO (Figura 24) e a 1,6 nm para os filmes de TiO_2 (Figura 25). A superfície da

amostra composta pelo filme de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ apresentou um aumento da rugosidade com relação as outras duas amostras (Figura 26), sendo o valor médio desta igual a 3,4 nm. Nos filmes de ZnO as partículas encontram-se mais dispersas, já nos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ estas formaram aglomerados, o qual reflete diretamente no aumento da rugosidade superficial dos filmes (QUINONEZ, VALLEJO e GORDILLO, 2010, p. 4069). Ainda assim, apesar da formação desses aglomerados, o tamanho médio das partículas de titânia depositadas sobre ZnO, conforme apresentado anteriormente, exibiram um valor dentro do esperado para aplicação nestes dispositivos fotovoltaicos. Segundo Nedelcu et al (2009, p. 135) uma diminuição no tamanho das partículas e aumento na rugosidade melhoram a fotoatividade do material.

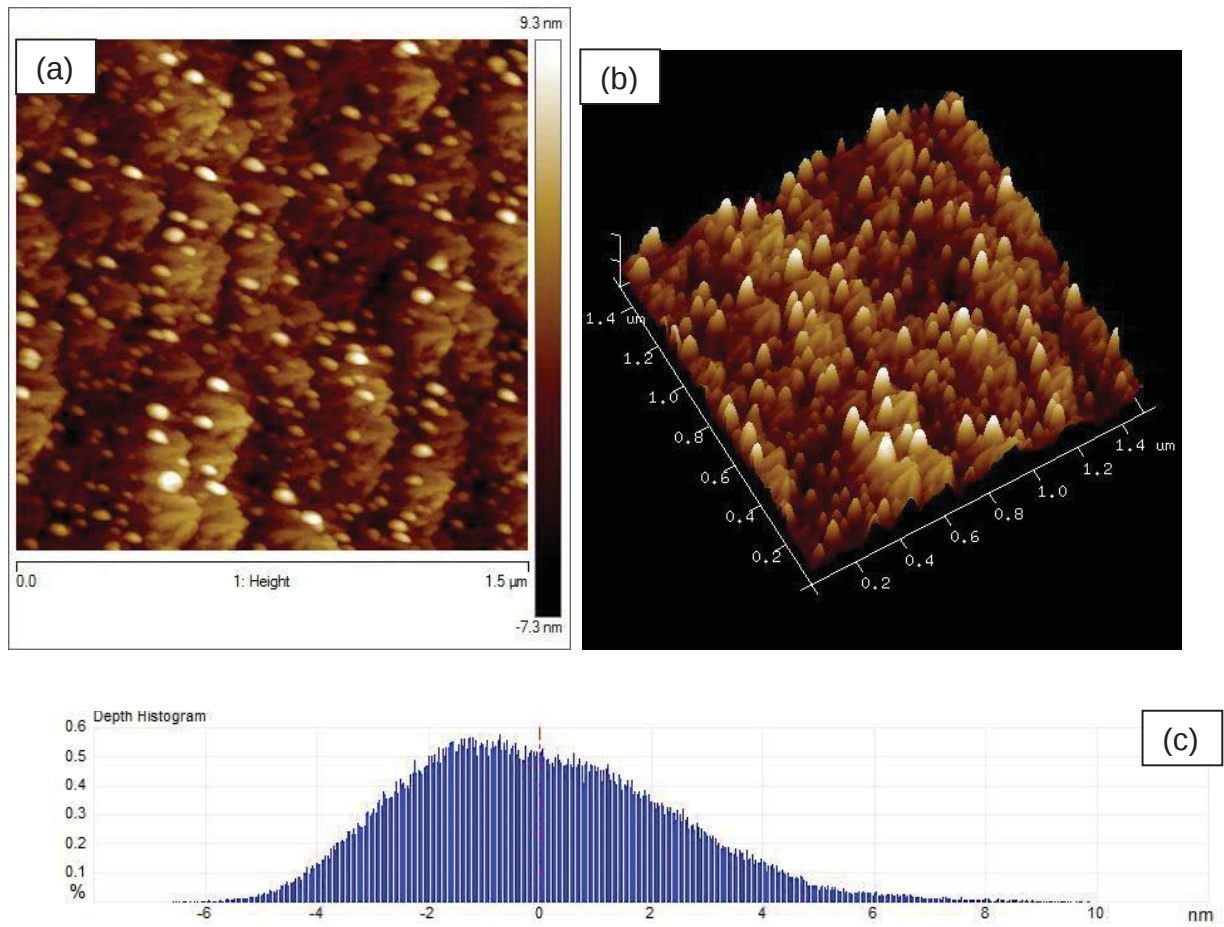


Figura 24: Microscopia de força atômica para amostras de ZnO em duas (a) e três dimensões (b), além do histograma da rugosidade (c).

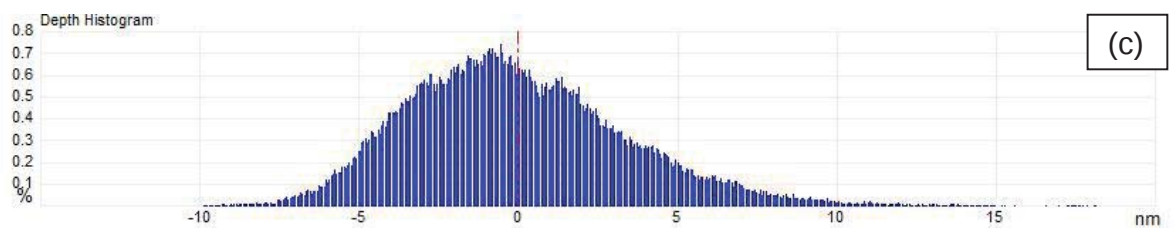
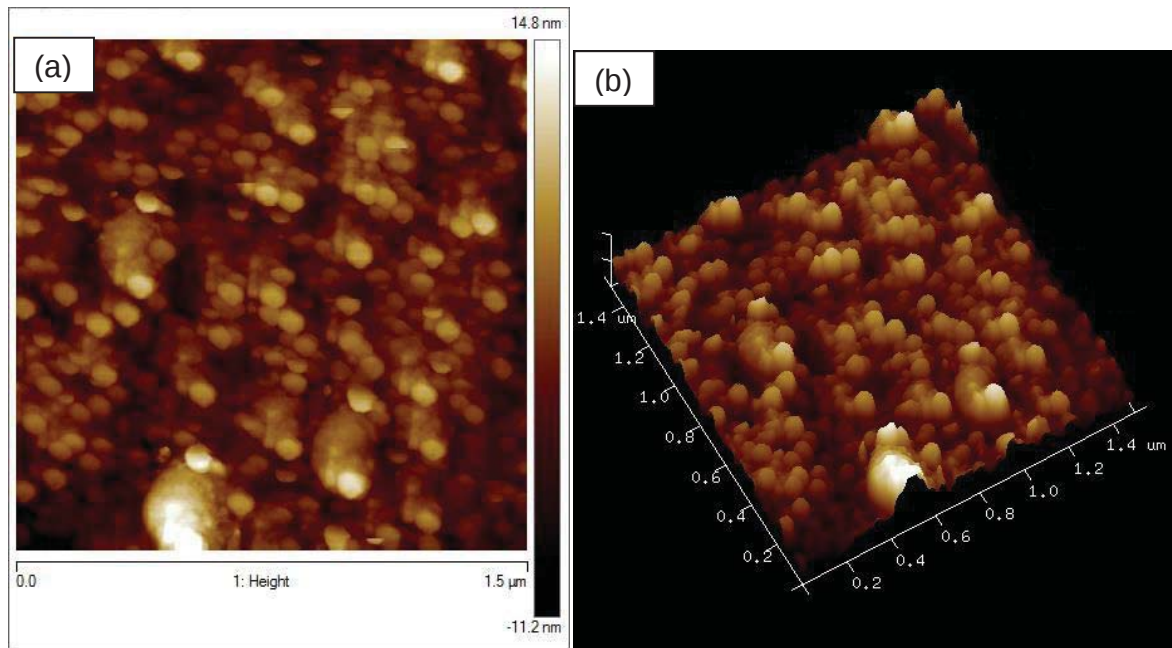


Figura 25: Microscopia de força atômica para amostras de TiO_2 em duas (a) e três dimensões (b), além do histograma da rugosidade (c).

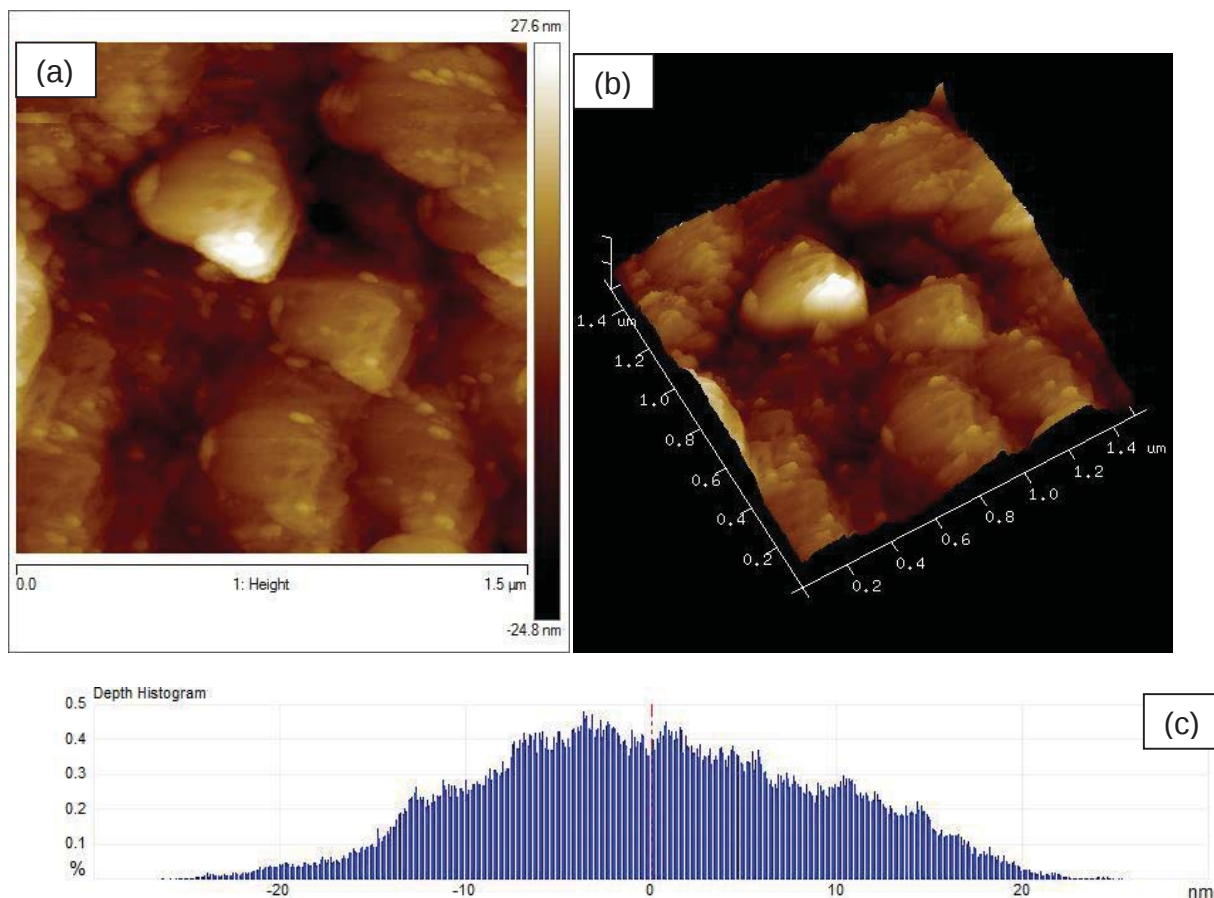


Figura 26: Microscopia de força atômica para amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ em duas (a) e três dimensões (b), além do histograma da rugosidade (c).

6.5 Espectroscopia de UV-Vis

O dióxido de titânio é um semicondutor com *band gap* largo, sendo igual a 3,2 eV para a forma cristalina anatase (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 47). Portanto, comprimentos de onda da luz visível de 390 a 415 nm são capazes de gerar os pares elétron-buraco no material. Dessa forma, é importante identificar o valor do *band gap*

dos filmes obtidos a fim de analisar sua fotoatividade. As análises de transmitância na região do Uv-Vis foram feitas entre 250 e 2500 nm em temperatura ambiente para os materiais que compõem o fotoânodo: substrato vítreo, filme de ZnO e filme de TiO₂ tratado a 450°C.

O espectro de transmitância das amostras está apresentado na Figura 27, na qual é possível observar que o substrato utilizado não apresenta interferência no comprimento de onda absorvido pelo ZnO, porém este interfere na absorção dos filmes contendo TiO₂. O valor encontrado para a absorbância do TiO₂ é coerente com o da literatura, situando-se em torno de 400 nm. Observa-se que para o filme de TiO₂ diretamente depositado sobre o substrato a transmitância encontra-se acima de 70%, e quando este está depositado sobre o filme de ZnO observa-se uma diminuição. Isto ocorre, pois na região do visível o coeficiente de absorção é influenciado pelo espalhamento da luz sobre a superfície da amostra, como a amostra de TiO₂ depositada sobre o filme de ZnO apresentou maior rugosidade superficial pelas análises de AFM, há maiores perdas no espalhamento da luz sobre esta e, conseqüentemente, uma diminuição na transmitância (MARDARE, TASCA, *et al.*, 2000; LARENA, MILLÁN, *et al.*, 2002).

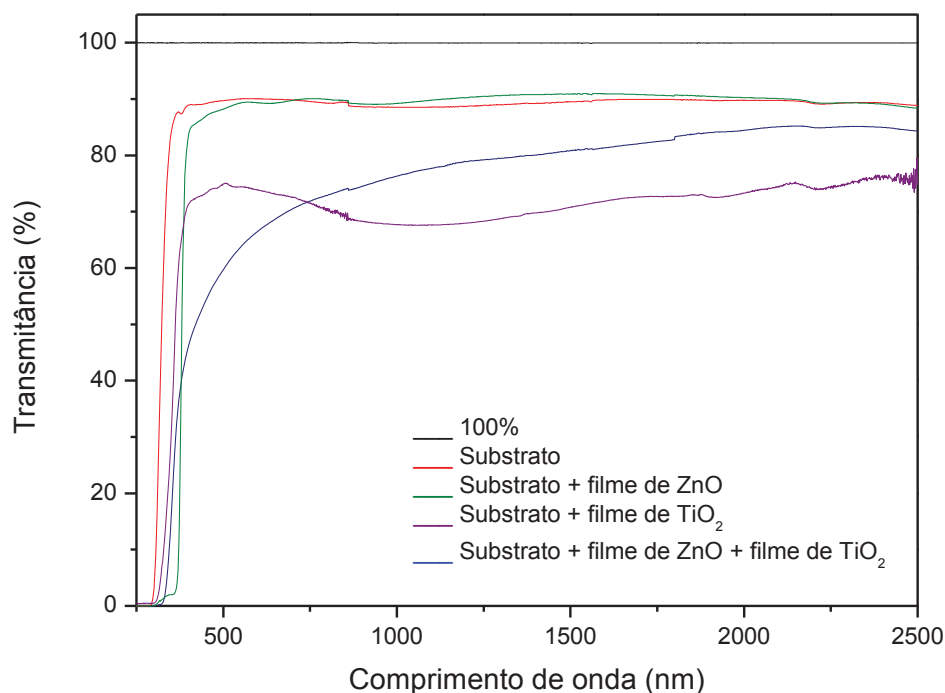


Figura 27: Análise de UV-Vis para o filme de TiO_2 mostrando o espectro de transmitância para as amostras.

O *band gap* (E_g) para transição direta permitida do TiO_2 depositado sobre substrato vítreo foi calculado, subtraindo-se o espectro do vidro, utilizando a relação de Tauc (*apud* YANG *et al.*, 2008, p. 2688). Os resultados mostram que o valor do *band gap* para os filmes de TiO_2 depositados sobre o substrato vítreo foi igual a 4,1 eV (Figura 28), cujo aumento pode estar relacionado com a diferença de estados cristalinos presentes, estruturas mono ou policristalinas, tamanho de grão e cristalinidade da superfície do filme com relação ao *bulk* (IVANOVA, HARIZANOVA, *et al.*, 2011, p. 2844; SHENG, LIANG, *et al.*, 2008, p. 1314). Como as amostras contêm a fase brookita, segundo Tian *et al.* (2008, p. 3087), esta fase cristalina possui um *band gap* direto maior do que o da fase anatase, podendo contribuir com o aumento

observado. Apesar de mais elevado este se encontra de acordo com dados encontrados na literatura, os quais relatam que a energia do *band gap* para filmes de TiO₂ varia de 3,6 a 4,1 eV (IVANOVA, HARIZANOVA, *et al.*, 2011, p. 2843; QUINONEZ, VALLEJO e GORDILLO, 2010, p. 4068; WANG, HELMERSSON e KALL, 2002, p. 54).

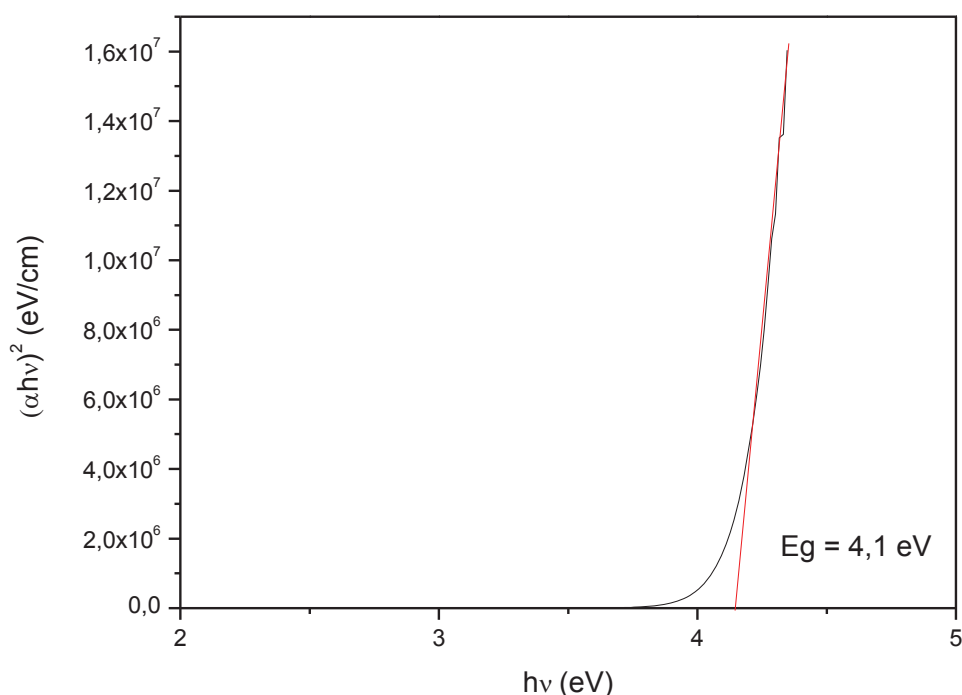


Figura 28: Gráfico mostrando a relação entre $(\alpha h\nu)^2$ e a energia absorvida na análise de UV-Vis para o filme de TiO₂ depositado sobre o substrato de vidro.

Os filmes finos de ZnO, conforme observado pela Figura 27, apresentaram transmitância óptica acima de 80% para comprimentos de ondas superiores a 400 nm, evidenciando a transparência característica do ZnO. Este valor encontrado é uma das características fundamentais para aplicação do óxido como TCO (TSAY, FAN, *et al.*, 2010). Além disso, o *band gap* calculado a partir da extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$ foi igual a 3,3 eV (Figura 29). O valor obtido é coerente com os

encontrados na literatura (3,2 - 3,4 eV), para análises realizadas em temperatura ambiente com filmes de ZnO não dopados (CHEN, TANG, *et al.*, 2006).

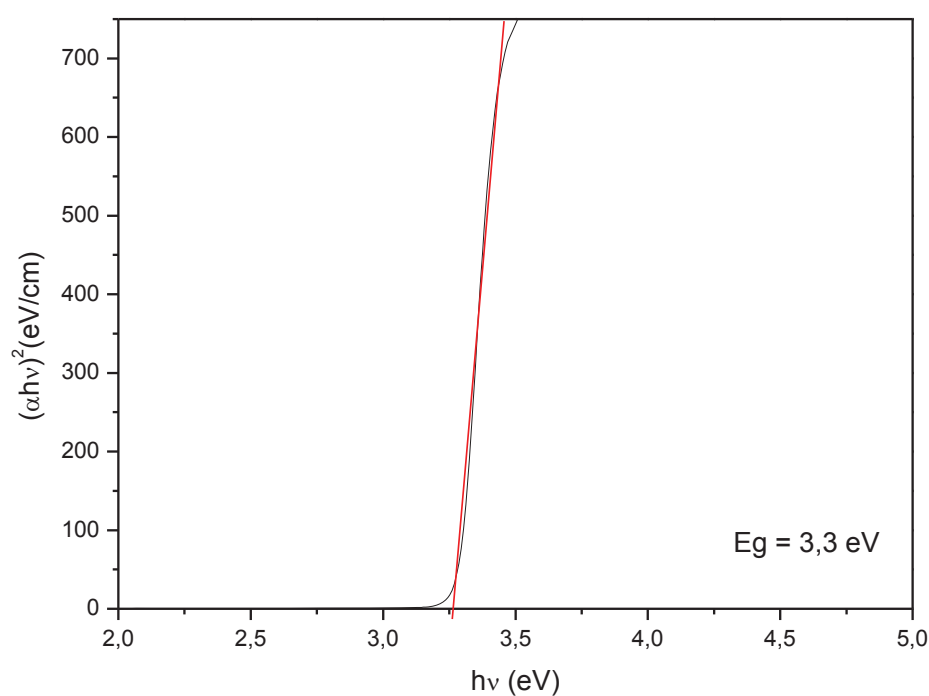


Figura 29: Gráfico mostrando a relação entre $(\alpha h\nu)^2$ e a energia absorvida na análise de UV-Vis para o filme de ZnO.

O filme composto por $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ apresentou um *band gap* de 4,1 eV (Figura 30), este encontra-se dentro dos valores encontrados por Irimpan *et al.* (2008, p. 101). Os quais variaram de 3,84 a 4,12 eV. Quando comparado ao valor do *bulk* o aumento da energia do *band gap*, indica uma melhora na eficiência de formação dos pares elétron-buraco (TIAN, FU, *et al.*, 2008).

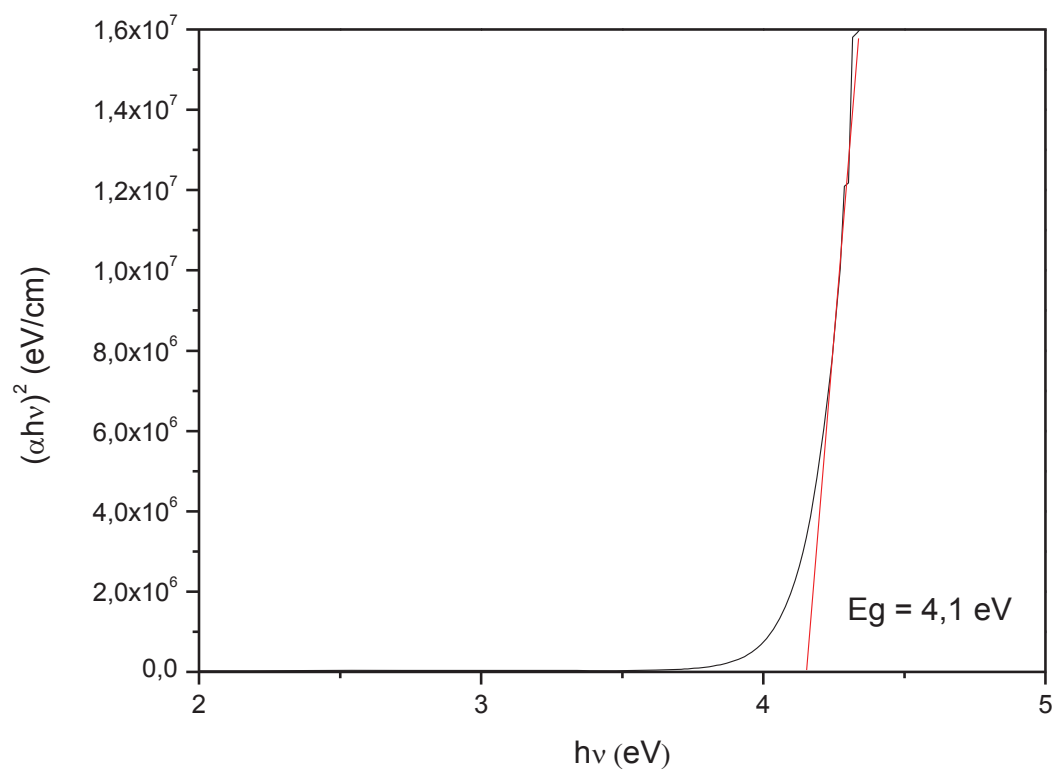


Figura 30: Gráfico mostrando a relação entre $(\alpha h\nu)^2$ e a energia absorvida na análise de UV-Vis para o filme de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

7 Conclusões

A concentração de surfactante empregada durante a síntese do dióxido de titânio influencia diretamente na adesão dos filmes finos ao substrato vítreo. A diferença observada na aderência entre os filmes pode ter sido causada por alterações na densidade e nas propriedades mecânicas dos mesmos, relacionadas à concentração de Triton X-100. Com relação ao filme contendo maior quantidade de surfactante, a falta de adesão pode ter ocorrido devido ao fato do coeficiente de expansão térmica do substrato e do filme possuírem valores discrepantes, ou ainda pela maior tensão causada durante a cristalização do material neste filme mais espesso. Dessa forma, filmes contendo 1,6% (m/V) de surfactante apresentaram melhor aderência em função de uma quantidade menor de surfactante presente. Além disso, foram observados picos mais definidos para a fase cristalina anatase nas amostras contendo esta concentração de Triton X-100.

Com relação aos parâmetros de deposição dos filmes, constatou-se que empregando uma resolução de 1000 rpm por 30s e depositando duas camadas sobre o substrato, tanto a aderência quanto a cristalinidade dos filmes de ZnO e TiO₂ foram otimizadas.

As temperaturas empregadas em diferentes etapas do processamento dos filmes tiveram influência direta em suas características. A temperatura de pré-tratamento térmico dos filmes de TiO₂ que apresentou melhor uniformidade superficial foi de 40°C, pelo fato da vaporização das moléculas dos solventes ocorrer lentamente,

assim o gás pode se difundir pelo filme até ser liberado para fora deste sem formar bolhas ou trincas.

A partir dos difratogramas de raios X foi possível determinar a temperatura de tratamento térmico em que a fase cristalina e o tamanho das partículas fossem adequados para aplicação nas DSSC's. Conforme a temperatura foi elevada, observou-se a formação das três fases cristalinas, anatase, brookita e rutilo, ocorrendo simultaneamente um aumento do tamanho do cristalito. Concluiu-se que a transformação entre as fases polimórficas está diretamente relacionada com o tamanho das partículas, pois a energia necessária para formação de cada fase é bastante próxima, de modo que estas podem se interconverter por pequenas diferenças de energia superficial fornecida como energia térmica. As amostras tratadas a 450°C apresentaram melhor cristalinidade, estando presentes as fases anatase e brookita, esta última em pequena concentração. Além disso, nesta temperatura formaram-se partículas com tamanho médio igual a 30 (± 7)nm.

A taxa de aquecimento empregada influenciou na adesão dos filmes de TiO₂ e no tamanho das partículas. A relação diretamente proporcional entre o tamanho das partículas e a elevação da taxa de aquecimento pode ser atribuída à grande quantidade de energia fornecida ao sistema que atua como força motriz para o crescimento das partículas, resultando em tamanhos maiores destas. Já a diminuição na aderência dos filmes referente à elevação da taxa de aquecimento se deve ao fato do resfriamento rápido desse material ocasionar a formação de tensões residuais internas e consequente defeito.

A microestrutura dos filmes de dióxido de titânio foi investigada a partir da rugosidade do material. Esta foi determinada por medidas de microscopia óptica confocal e microscopia de força atômica. Através da microscopia óptica confocal observou-se que a rugosidade aumenta conforme as amostras passam pelos tratamentos térmicos devido ao crescimento das partículas e formação das fases cristalinas. Além disso, verificou-se que o surfactante atua como dispersante e diminui a rugosidade superficial do semicondutor quando comparado a amostras sem surfactante. Porém, em maiores concentrações de Triton X-100, as amostras apresentam valores mais elevados de RMS devido ao aumento de espessura dos filmes. A amostra contendo 1,6% (m/V) de surfactante resultou em uma boa uniformidade com menor valor de RMS, igual a 480,1 nm. As análises obtidas por AFM mostraram que todos os filmes, de ZnO, TiO₂ e TiO₂-ZnO apresentaram uma morfologia arredondada. Nos filmes de ZnO as partículas encontram-se mais dispersas, já nos filmes de TiO₂ e TiO₂-ZnO estas formaram aglomerados, o qual reflete diretamente no aumento da rugosidade superficial dos filmes. Sendo que alguns estudos apontam que um aumento na rugosidade e diminuição no tamanho das partículas pode melhorar a fotoatividade do material.

Análises ópticas mostraram que os filmes de TiO₂ absorvem luz com comprimento de onda em torno de 400 nm, o qual é capaz de gerar os pares elétron-buraco. O *band gap* óptico do dióxido de titânio foi igual a 4,1 eV, superior ao valor atribuído à fase anatase devido à presença da fase brookita. O *band gap* para o filme de TiO₂-ZnO também apresentou um valor de 4,1 eV, sendo que um aumento neste pode melhorar a fotoatividade do material. Os filmes finos de ZnO apresentaram

transmitância óptica acima de 80% e *band gap* óptico igual a 3,3 eV, coerente com aqueles encontrados na literatura para análises realizadas à temperatura ambiente. Este valor evidencia sua aplicação como óxido semicondutor transparente nas células solares sensibilizadas.

O conjunto de resultados obtidos fornece argumentos para afirmar que as diferentes etapas de processamento nos materiais influenciam diretamente em suas propriedades, de modo que realizando uma análise controlada é possível otimizar os materiais empregados em células solares sensibilizadas.

9 Bibliografia

AGNALDO, J. S. et al. Células solares de TiO_2 sensibilizadas por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 77-84, 2006.

ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 13226-13239, 1996.

BACH, H.; KRAUSE, D. **Thin Film on Glass**. 2. ed. Mainz: Springer, 2003.

BHOSLE, V. et al. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes. **Journal of applied physics**, v. 102, 2007.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2** . Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 130. 2008.

BURDA, C. et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Review**, v. 105, p. 1025-1102, 2005.

CALLEJA, G. et al. Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO_2 in the presence of nonionics surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 43, 2004. 2485-2492.

CATTO, A. C. **Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células solares**. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências do Campus de Bauru, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Bauru, p. 74. 2012.

CHAPMAN, B. N. Thin-film adhesion. **Journal of Vacuum Science and Technology**, 11, 1974. 106-113.

CHEN, Z. et al. Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, 51, 2006. 5870–5875.

CHOPPALI, U. et al. Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 2351–2357, 2010.

CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas: fundamentos e aplicações**. Campinas: Editora UNICAMP, 2001.

DE MELLO, N. A.; DE BIASI, R. S. **Introdução à física dos semicondutores**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

DELIGIANNI, H.; AHMED, S.; ROMANKIW, L. T. The next frontier: electrodeposition for solar cell fabrication. **The Electrochemical Society Interface**, 2011. 47-53.

DUTTA, S. . C. S. et al. Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO.. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 36218, 2007.

ERENO, D.; OLIVEIRA, M. A Eletricidade do Sol. **Revista FAPESP**, v. , n. 184, p. 64 – 69, junho 2011.

FALARAS, P.; XAGAS, A. P. Roughness and fractality of nanostructured TiO₂ films prepared via sol-gel technique. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 3855-3860, 2002.

FREITAS, F. G. **Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Ilha Solteira, p. 106. 2006.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial**. [S.I.]: Bookman, 2013.

GHOWS, N.; ENTEZARI, M. H. Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO₂ without calcination. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 878-883, 2010.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, 414, 2001. 338-344.

GRATZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, p. 1788-1798, 2009.

GREEN, M. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E**, v. 14, p. 65-70, 2002.

GREEN, M. A. Recent developments in photovoltaics. **Solar Energy**, 76, 2004. 3-8.

GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 20, n. 1, 2012. 12-20.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física, volume 4: óptica e física moderna**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2010.

HARA, K.; ARAKAWA, H. Dye-sensitized solar cells. In: LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2005. p. 663-700.

HELiatek. Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%. **Heliatek**, 16 janeiro

2013. Disponível em: <http://www.heliatek.com/wp-content/uploads/2013/01/130116_PR_Heliatek_achieves_record_cell_efficiency_for_OPV.pdf>. Acesso em: 20 janeiro 2013.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUNCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IRIMPAN, L. et al. Luminescence tuning and enhanced nonlinear optical properties of nanocomposites of ZnO–TiO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, 324, 2008. 99-104.

IVANOVA, T. et al. Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ films obtained by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, 2011. 2840-2845.

KAJIHARA, K.; YAO, T. Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly(ethylene glycol). IV General Principle of Morphology Formation and Effect of Heat Treatment. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 17, 2000. 173-184.

KALYANASUNDARAM, K. **Dye Sensitized Solar Cells**. Lausanne: EPFL Press, 2010.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 12, 2013. 602-609.

KUMARI, L. et al. Effect of surfactants on the structure and morphology of magnesium borate hydroxide nanowhiskers synthesized by hydrothermal route. **Nanoscale Research Letters**, 5, 2010. 149-157.

LARENA, A. et al. Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films. **Applied Surface Science**, 187, 2002. 339-346.

LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, p. 119-125, 2003.

LIAO, W.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G. Is bioethanol a sustainable energy source? An energy-, exergy, and emergy-based thermodynamic system analysis. **Renewable Energy**, 36, 2011. 3479-3487.

MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 94. 2008.

- MARDARE, D. et al. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. **Applied Surface Science**, 156, 2000. 200-206.
- MARKVART, T. **Solar Electricity**. 2. ed. England: John Wiley e Sons, 2000.
- MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2a Edição. ed. Oxford: Elsevier, 2010.
- MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S35-S44, 2005.
- NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRATZEL, M. Dye-sensitized solar cells:a brief overview. **Solar Energy**, 85, 2011. 1172-1178.
- NEDELCO, M. et al. Block copolymer directed synthesis of mesoporous TiO₂ for dye-sensitized solar cells. **Soft Matter**, 5, 2009. 134–139.
- NEUHAUS, D. H.; MUNZER, A. Industrial SiliconWafer Solar Cells. **Advances in OptoElectronics**, 2007. 1-15.
- OHYAMA, M.; KOZUKA, H.; YOKO, T. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (202) plane from zinc acetate solution. **Thin Solid Films**, 306, 1997. 78-85.
- OSKAM, G. et al. The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1734-1738, 2003.
- PARTRIDGE, A.; TOUSSAINT, S. L. G.; FLIPSE, C. F. J. An AFM investigation of the deposition of nanometer-sized rhodium and copper clusters by spin coating. **Applied Surface Science**, 103, 1996. 127-140.
- PETER, L. M. The Gratzel cell: where next? **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 1861–1867, 2011.
- QUINONEZ, C.; VALLEJO, W.; GORDILLO, G. Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method. **Applied Surface Science**, 256, 2010. 4065-4071.
- RAZAVIA, R. S.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; FARHADI-KHOUSANI, M. Synthesis and characterization of ZnO nanostructures by polymeric precursor route. **Acta Physica Polonica A**, v. 121, p. 98-100, 2012.
- ROBERTSON, J. High dielectric constant oxides. **The European Physical Journal Applied Physics**, 28, 2004. 265-291.

ROCKSTROM, J.; AL., E. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 24, p. 472-475, 2009.

SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Review**, v. 40, p. 696-753, 2011.

SCIENCE, B. Spin coater theory. **Brewer Science**, Rolla, 1998. Disponível em: <<http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory>>. Acesso em: 14 maio 2013.

SESHAN, K.; SCHEPIS, D. J.; ROTHMAN, L. B. Organic dielectrics in multilevel metallization of integrated circuits. In: SESHAN, K. **Handbook of thin films deposition process and techniques: principles, methods, equipment and applications**. New York: NOYES PUBLICATIONS, 2002. p. 513-594.

SHENG, Y. et al. Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol–gel route. **Optical Materials**, 30, 2008. 1310-1315.

STOJANOVIC, B. D. et al. Evaluation of kinetic data for crystallization of TiO₂ prepared by hydrolysis method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 595-604, 2000.

STROPPIA, D. G. et al. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, v. 31, p. 1706-1709, 2008.

SURFACES, P. **Silane surface protocols**. [S.l.], p. 9. 2011.

TAI, W. L.; LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of prevskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal Material Resources**, v. 7, p. 502-519, 1992.

THORNTON, J. A. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films**, 171, 1989. 5-31.

TIAN, G. et al. Preparation and characterization of stable biphasic TiO₂ photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 3083-3089, 2008.

TIAN, G.; HE, H.; SHAO, J. Effect of microstructure of TiO₂ thin film on optical band gap energy. **IOP Science**, v. 22, p. 1787-1789, 2005.

TODI, V. O. et al. Optical characterization of BCN films deposited at various N₂/Ar gas flow ratios by RF magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 878–882, 2011.

TSAY, C. Y. et al. Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol–gel process. **Ceramics International**, v. 36, p. 1791–1795, 2010.

UCHITANI, T.; MAKI, K. Change in surface roughness with the thickness of TiO₂ film grown on MgO(001) by Ar-ion beam sputtering. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 18, 2000. 2706-2708.

VASCONCELOS, Y. O desafio do sol. **Revista FAPESP**, n. 207, p. 72-75, 2013.

VORKAPIC, D.; MATSOUKAS, T. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 2815-2820, 1998.

WANG, Z.; HELMERSSON, U.; KALL, P. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature. **Thin Solid Films**, 405, 2002. 50-54.

WILLIAMS, R. Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. **The Journal of Chemical Physics**, 32, n. 5, 1960. 1505-1514.

YANG, C. et al. Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2685-2689, 2008.

YOUNG, H. D. et al. **Física IV: óptica e física moderna**. 12. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2009. 181-183 p.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **Journal of Physical Chemistry**, 104, 2000. 3481-3487.