

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ARARAQUARA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Células solares de ZnO:Ga nanocristalino  
sensibilizado por corante

AGNALDO DE SOUZA GONÇALVES

Tese de Doutorado  
2008

AGNALDO DE SOUZA GONÇALVES

Células solares de ZnO:Ga nanocristalino sensibilizado por corante

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Química

Orientadora: Professora Dra. Marian Rosaly Davolos  
Co-orientadora: Professora Dra. Ana Flávia Nogueira

Araraquara  
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

G635c      Gonçalves, Agnaldo de Souza  
Células solares de ZnO:Ga nanocristalino sensibilizado por corante /  
Agnaldo de Souza Gonçalves. -- Araraquara : [s.n], 2008  
214 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Marian Rosaly Davolos  
Co-orientador: Ana Flávia Nogueira

1. Química inorgânica. 2. Eletroquímica. 3. Materiais nanoestruturados.  
4. Energia – Conversão. I. Título.

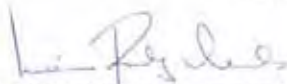
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

## AGNALDO DE SOUZA GONÇALVES

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química.

Araraquara, 30 de julho de 2008.

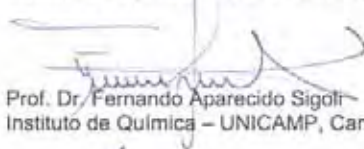
### BANCA EXAMINADORA



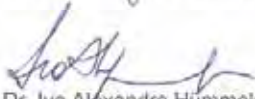
Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)  
Instituto de Química - UNESP, Araraquara



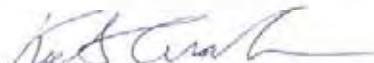
Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira  
Instituto de Química - UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli  
Instituto de Química - UNICAMP, Campinas



Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen  
Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba



Prof. Dr. Koiti Araki  
Instituto de Química - USP, São Paulo

## **DADOS CURRICULARES**

AGNALDO DE SOUZA GONÇALVES

### **1. DADOS PESSOAIS**

**1.1. Nascimento:** 15/03/1979

**1.2. Nacionalidade:** brasileira

**1.3. Naturalidade:** Santo Antônio da Alegria, São Paulo

**1.4. Estado Civil:** Solteiro

**1.5. Filiação:**

**1.5.1. Pai:** Orlando Gonçalves Filho

**1.5.1. Mãe:** Vitalina de Souza Gonçalves

**1.6. Profissão:** Químico

**1.7. Endereço:** Avenida Martinho Gerhard Rolfsen, 410 Bairro Carmo – Araraquara/SP

**1.8. Endereço Profissional:** Rua Professor Francisco Degni, s/n Bairro Quitandinha Araraquara/SP

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

#### **2.1. Graduação**

Curso de Bacharelado em Química, concluído em Janeiro de 2002 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

#### **2.2. Pós-graduação**

Curso de pós-graduação em Química no Instituto de Química de Araraquara – UNESP – nível Mestrado, concluído em Fevereiro de 2005;

Curso de pós-graduação em Química no Instituto de Química de Araraquara – UNESP – nível Doutorado, concluído em Julho de 2008.

### 3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

GONÇALVES, A. S.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, p. 293-304, 2002.

GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O. The effects of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation on structural and optical properties of ZnO:Ga powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 5, p. 1330-1334, 2006.

GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S.; MORANDEIRA, A.; DURRANT, J. R.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Ga films and their application in dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, n. 11, p. 1487-1491, 2008.

DA SILVA, A.; GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O. Al<sup>3+</sup> environments in nanostructured ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and their effects on the luminescence properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 1-6, 2008.

FREITAS, J. N.; GONÇALVES, A. S.; DE PAOLI, M. A.; DURRANT, J. R.; NOGUEIRA, A. F. The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. No prelo.

GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, M.; YANAGIDA, S.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O. Ga-modified nanostructured ZnO: characterization and application in dye-sensitized solar cells. **Materials Science Forum**, v. 591-593, p. 13-17, 2008.

GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O. Ga-modified nanostructured ZnO: characterization and application in dye-sensitized solar cells. **Materials Science Forum**, v. 591-593, p. 13-17, 2008.

DA SILVA, A.; GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R. Characterization of nanosized ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel synthesized by the sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. Aceito.

#### **4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA DE PAINÉIS**

GONÇALVES, A. S.; LIMA, S. A. M.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R. Células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO:Ga como filme fino condutor transparente e filme poroso. In: 15º Encontro Regional de Química da Secretaria Regional Araraquara-Ribeirão Preto e São Carlos (SBQ-ARPSC), 2005. Ribeirão Preto, SP.

GONÇALVES, A. S.; DA SILVA, A. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades ópticas e estruturais de  $ZnAl_2O_4$  obtido pelo método Pechini. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005. Poços de Caldas, MG.

LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; DAMASCENO, J. C.; ZAMORA, R. R. M.; MACHADO, R.; SENA, L. A.; ACHETE, C. A.; CREMONA, M.; GONÇALVES, A. S.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. Characterization of transparent conducting ZnO:Ga (GZO) thin film deposited by the sol-gel method. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006. São Lourenço, MG.

GONÇALVES, A. S.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R. Células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO e ZnO:Ga como filme poroso nanoestruturado. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

GONÇALVES, A. S.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R. Dye-sensitized solar cells based on ZnO and ZnO:Ga porous nanostructured electrodes. In: 16<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2006. Uppsala, Suécia.

GONÇALVES, A. S.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MORANDEIRA, A.; DURRANT, J. R.; Kinetic dynamics of ZnO and ZnO:Ga films studied by transient absorption spectroscopy and their application in dye sensitized solar cells. In: Renewable Energy, 2006. Chiba, Japão.

LIMA, S. A. M.; CREMONA, M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; RANIERO, L. J.; DAMASCENO, J. C.; ACHETE, C. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R. Transparent conductive oxide coatings obtained by the wet routes. In: 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2007. São Paulo, SP.

GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S. Sealed dye-sensitized solar cells based on ZnO and ZnO:Ga porous

nanostructured electrodes. In: 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia, SP.

GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; MORI, S.; YANAGIDA, S. Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage in sealed dye-sensitized solar cells based on ZnO and ZnO:Ga. In: 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia, SP.

DA SILVA, A. A.; GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R. Caracterização óptica e estrutural de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtido pelo método Pechini. In: 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia, SP.

DA SILVA, A. A.; GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels: structural and optical properties. In: VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat), 2007. Natal, RN.

GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; MORANDEIRA, A.; DURRANT, J. R.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F.; Dinâmica de recombinação de carga em eletrodos porosos de ZnO:Ga aplicados em células solares sensibilizadas por corante. In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007. Águas de Lindóia, SP.

GONÇALVES, A. S.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S.; DAVOLOS, M. R.; NOGUEIRA, A. F. Enhancing the performance of dye-sensitized solar cells by using electrodes based on ZnO:Ga. In: LatinDisplay, 2007. Campinas, SP.

GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O. Ga-modified nanostructured ZnO: Characterization and application in dye-sensitized solar cells. In: 6<sup>th</sup> International Latin American Conference on Powder Technology (Ptech), 2007. Búzios, RJ.

AVELLANEDA, C. O.; GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F. TiO<sub>2</sub>-SrTiO<sub>3</sub> core-shell electrode for dye-sensitized solar cells. In: 6<sup>th</sup> Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2008. Foz do Iguaçu, PR.

AVELLANEDA, C. O.; GONÇALVES, A. S.; BENEDETTI, J. E.; NOGUEIRA, A. F. Preparation of SrTiO<sub>3</sub>-coated TiO<sub>2</sub> electrodes and their application in dye-sensitized solar cells. In: 17<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008. Sydney, Austrália.



BENEDETTI, J. E.; GONÇALVES, A. S.; DE-PAOLI, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Poly(ethylene oxide-co-2-(e-methoxyethoxy) ethyl glycidylether as a polymer electrolyte: properties and application in dye-sensitized solar cells. In: The 11<sup>th</sup> International Symposium on Polymer Electrolytes, 2008. Ofir, Portugal.

AVELLANEDA, C. O.; GONÇALVES, A. S.; BENEDETTI, J. E.; NOGUEIRA, A. F. Preparation and characterization of core shell SrTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO-coated TiO<sub>2</sub> electrodes and their application in dye-sensitized solar cells. In: Excitonic Solar Cell Conference, 2008. Coventry, Inglaterra.

GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; NOGUEIRA, A. F. Flexible dye-sensitized solar cells based on ZnO and ZnO:Ga electrodes. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat), 2008. Guarujá, SP.

LÍVIA, L. D. L.; AVELLANEDA, C. O.; GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F. Characterization of TiO<sub>2</sub>-modified multi-wall carbon nanotube electrodes for dye-sensitized solar cells. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat), 2008. Guarujá, SP.

## **5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA ORAL**

GONÇALVES, A. S.; DAVOLOS, M. R.; MORANDEIRA, A.; DURRANT, J. R.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F.; Dinâmica de recombinação de carga em eletrodos porosos de ZnO:Ga aplicados em células solares sensibilizadas por corante. In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007. Águas de Lindóia, SP.

GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S. Sealed dye-sensitized solar cells based on ZnO and ZnO:Ga porous nanostructured electrodes. In: 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia, SP.

*À toda minha família  
e em especial ao Carlinhos,  
meu primeiro sobrinho*

## **Agradecimentos**

*À minha orientadora Marian Rosaly Davolos, pela sua enorme paciência, atenção e impecável orientação durante todo esse tempo.*

*À minha co-orientadora Ana Flávia Nogueira pela orientação, paciência, atenção e apoio.*

*A todos os integrantes do grupo de Materiais Luminescentes e do Grupo de Materiais Magnéticos do IQ/UNESP.*

*A todos os integrantes do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar e do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do IQ/UNICAMP pela atenção e amizade.*

*À família Florian: Claudinei, Inês, Márcio e Marcelo pelo apoio, amizade, atenção e carinho.*

*À toda a minha família.*

*A todos do departamento de Química Geral e Inorgânica do IQ-UNESP pela amizade e apoio.*

*A todos os professores/funcionários do IQ-UNESP e IQ-UNICAMP que, direta ou indiretamente, contribuíram neste trabalho.*

*À Patrícia Mattos, Wennia Limonti de Souza, Célia Coelho e Sandra Pavanelli pela atenção sempre que necessitei na seção de pós-graduação.*

*A todos os funcionários da Biblioteca IQ – UNESP/Araraquara. Agradeço especialmente à Cidinha e à Cristina pela atenção e paciência na correção das referências.*

*À Marli do posto da Fapesp pela atenção e paciência.*

*Ao professor James R. Durrant, pela oportunidade de um curto estágio e a todos os integrantes de seu grupo de pesquisa pela atenção no Imperial College of Science Technology and Medicine, Londres.*

*Ao professor Shozo Yanagida pela oportunidade de estágio e a todos os integrantes de seu grupo de pesquisa pela atenção no Center for Advanced Science and Innovation (CASI), Universidade de Osaka, Japão. Ao professor Shogo Mori pela atenção durante as medidas de SLIM-PCV e redação do artigo.*

*À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida e pelo constante apoio financeiro! E à Fapesp também pela concessão da bolsa de pós-doutorado.*

*À CAPES pela bolsa de PDDEE concedida, dando oportunidade de um estágio curto mas extremamente proveitoso em Osaka, Japão.*

*À RENAMI pelo apoio financeiro.*

*À banca examinadora pela atenção e paciência.*

*Não me arriscarei a nomear todos os meus amigos e amigas para não correr o risco de esquecer de alguém, mas a todos eles:*

*Muito obrigado!*

*Merci beaucoup! Merci pour tout!*

*Arigatou gosaimashita!*

*¡Muchas gracias!*

*Grazie mille!*

*Vielen Dank für alles! Danke sehr!*

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”

Benjamin Disraeli

## Resumo

Com o objetivo de melhorar o transporte eletrônico no eletrodo nanoestruturado de ZnO, íons  $\text{Ga}^{3+}$  foram utilizados neste trabalho como dopantes e/ou modificadores da superfície. Nanopartículas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% cristalinas foram preparadas pelo método da precipitação a baixa temperatura. Nenhuma evidência da formação de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , mesmo na amostra ZnO:Ga 5%, foi detectada por DRX. Dados de XPS revelaram que Ga está presente na matriz de ZnO como  $\text{Ga}^{3+}$ . O tamanho de partícula diminuiu com o aumento na quantidade de gálio, como observado por FE-SEM, provavelmente devido a uma velocidade de hidrólise mais rápida. O menor tamanho de partícula proporcionou filmes com maior porosidade e área superficial, possibilitando uma maior quantidade de corante adsorvida. Quando estes filmes foram aplicados em células solares, o dispositivo baseado em ZnO:Ga 5% apresentou eficiência global na conversão de energia de 6% (a  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ), um valor três vezes maior que o observado para as células solares de ZnO neste trabalho. Este é um dos maiores valores já relatados para células solares de ZnO. Estudos por TAS da dinâmica fotoinduzida em filmes de ZnO:Ga sensibilizados revelaram um maior rendimento do cátion do corante com o aumento na quantidade de gálio, além de uma aceleração no processo de recombinação de carga. Este estudo indica que a dopagem de ZnO com íons  $\text{Ga}^{3+}$  possibilita um aumento na fotocorrente e eficiência global do dispositivo. O coeficiente de difusão ( $D$ ) e o tempo de vida do elétron ( $\tau$ ) foram estudados em células solares seladas por SLIM-PCV. Em comparação às células solares de ZnO, menores valores de  $D$  e maiores valores de  $\tau$  foram observados nas células solares de ZnO:Ga. O mesmo comportamento foi também observado por EIS. Em condições de densidade eletrônica equivalente, os menores valores de  $V_{oc}$  em células solares de ZnO:Ga comparados aos observados para ZnO sugerem um deslocamento positivo (em direção ao potencial redox do eletrólito) da borda da banda de condução do óxido. Os maiores valores de densidade de fotocorrente ( $J_{sc}$ ) em células solares de ZnO:Ga foram atribuídos ao deslocamento positivo da borda da banda de condução e à maior quantidade de corante adsorvida nestes eletrodos. Eletrodos de ZnO e ZnO:Ga foram preparados à temperatura ambiente sobre substratos de ITO-PET. As células solares flexíveis utilizando eletrólito líquido apresentaram valores de  $J_{sc}$  duas vezes maior que as células solares empregando eletrólito polimérico, provavelmente devido à menor condutividade iônica do eletrólito polimérico.

**Palavras-chaves:** GZO, células solares sensibilizadas por corante, EIS, células solares flexíveis, células de Grätzel.

## Abstract

In order to enhance the electron transport properties in the ZnO nanostructured electrode, Ga<sup>3+</sup> was used in this work as the impurity ions as either surface modifiers and/or dopants. Highly crystalline ZnO and Ga-modified zinc oxide (ZnO:Ga) nanoparticles containing 1, 3, and 5 at.% of Ga<sup>3+</sup> were prepared by the precipitation method at low temperature. No evidence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, even in the samples containing 5 at.% of Ga<sup>3+</sup>, was detected by XRD. XPS data revealed that Ga is present into the ZnO matrix as Ga<sup>3+</sup>. The particle size decreased as the gallium concentration was raised as observed by SEM, which might be related to a faster hydrolysis reaction rate. The smaller particle size provided films with higher porosity and surface area, enabling a higher dye loading. When these films were applied to DSSCs as photoelectrodes, the device based on ZnO:Ga 5 at.% presented an overall conversion efficiency of 6% (at 10 mW cm<sup>-2</sup>), a three-fold increase compared to the ZnO-based DSSCs under the same condition. This is one of the highest efficiencies reported so far for ZnO-based DSSCs. The transient absorption (TAS) study of the photoinduced dynamics of dye-sensitized ZnO:Ga films showed the higher the gallium content, the higher the amount of dye cation formed, while a faster recombination dynamics was observed. The study indicates that Ga-modification of nanocrystalline ZnO leads to an improvement of photocurrent and overall efficiency in the corresponding device. The diffusion coefficient (*D*) and electron lifetime ( $\tau$ ) were studied in sealed DSSCs by SLIM-PCV. In comparison to the DSSCs based on ZnO electrodes, the ZnO:Ga-based cells provided lower *D* values and higher values of  $\tau$ . The result was interpreted with transport limited recombination. The same behavior was also observed by EIS. At matched electron densities, a lower open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of DSSCs based on ZnO:Ga was observed, suggesting the positive shift of the ZnO:Ga conduction band edge. The higher short-circuit current values observed in DSSCs based on ZnO:Ga were assigned to the positive shift of the conduction band edge.

ZnO and ZnO:Ga porous electrodes were prepared at room temperature on ITO-PET substrates. The performance of the flexible DSSCs using such electrodes was similar to the non-flexible DSSCs. The flexible DSSCs using liquid electrolyte presented  $J_{sc}$  values two times higher than the ones using the gel polymer electrolyte, probably due to the lower ionic conductivity of the polymer electrolyte.

**Keywords:** GZO, dye-sensitized solar cells, EIS, flexible DSCs, Grätzel solar cells.

## Lista de ilustrações

### Capítulo I

Figura I. 1. Estrutura hexagonal da wurtzita. ....	28
Figura I. 2. Níveis de energia relacionados a defeitos intrínsecos do ZnO. Na notação de Kröger Vink: i = sítio intersticial; Zn = zinco; O = oxigênio e V = vacância (SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007). Os termos indicam os sítios atômicos, termos sobrescritos indicam carga: um ponto indica carga positiva, um apóstrofo indica carga negativa e × indica carga nula. A carga é proporcional ao número de símbolos. ....	29
Figura I. 3. a) Nanobastonetes de ZnO (JIANG, et al., 2007); b) Nanoflores de ZnO (TAK; YONG, 2005). ....	30
Figura I. 4. Difractogramas de raios X das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó obtidas pelo método da precipitação por 24 h e posterior secagem a 120 °C. A: ZnO; B: ZnO:Ga 1%; C: ZnO:Ga 3%; D: ZnO:Ga 5%. ....	34
Figura I. 5. Estrutura hexagonal da wurtzita (à esquerda) e estrutura cúbica do tipo espinélio do galato de zinco. ....	34
Figura I. 6. Espectros de XPS dos níveis de caroço $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ do Zn (Fonte de raios X: Al $K\alpha$ ). ....	37
Figura I. 7. Espectros de XPS dos níveis de caroço 1s do O (Fonte de raios X: Al $K\alpha$ ). ....	37
Figura I. 8. Espectros de XPS (fonte Al $K\alpha$ ) dos níveis de caroço $2p_{3/2}$ do Ga. ....	39
Figura I. 9. Espectros de absorção na região do UV-Vis de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% tendo MgO como referência. ....	39
Figura I. 10. Espectros na região do UV-Vis das amostras de ZnO e ZnO:Ga calculados segundo a teoria de Kubelka-Munk e segundo descrito por Makarova, Macounová e Krtíl (2006). ....	40
Figura I. 11. Fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO em pó obtida pelo método da precipitação por 24 h. ....	42
Figura I. 12. Fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO:Ga 1% obtida pelo método da precipitação por 24 h. ....	42
Figura I. 13. Fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO:Ga 5% obtida pelo método da precipitação por 24 h. a) O valor da escala é de 500 nm; b) O valor da escala é de 100 nm. ..	43
Figura I. 14. Histograma de tamanho médio de partículas obtido a partir da fotomicrografia por TEM da amostra de ZnO:Ga 5% preparada pelo método da precipitação por 24 h (Figura I.13). ....	43
Figura I. 15. Estrutura do complexo de $Zn^{2+}$ com TEA - $(C_6H_{13}NO_3)Zn_2(HPO_3)$ , ilustrando a conectividade das duas espécies de Zn (JOHNSTONE; HARRISON, 2004). Inset: Estrutura molecular da amina terciária TEA. ....	45
Figura I. 16. Diagrama de LaMer (LAMER; DINEGAR, 1950). ....	45

### Capítulo II

Figura II. 1. Princípios de operação de uma célula solar sensibilizada por corante (GRÄTZEL, 2001). ....	50
Figura II. 2. a) Estrutura molecular do complexo cis-bis(isotiocianato)bis(4,4'-ácido dicarboxílico-2,2'-bipiridina) <sub>2</sub> -rutênio(II), também conhecido como complexo N3 ou corante vermelho (Grätzel, 2003); b) estrutura molecular do complexo N-719. TBA se refere ao cátion tetra-butilamônio (GRÄTZEL, 2003). ....	50
Figura II. 3. Modos comuns de coordenação de ácidos carboxílicos à superfície de um óxido metálico. a) Resultados experimentais (WESTERMARK, et al., 2002b) sugerem coordenação monodentada na superfície do ZnO; b) coordenação bidentada na superfície do TiO <sub>2</sub> indicada por resultados experimentais (WESTERMARK, et al., 2002b). ....	53



Figura II. 4. Sensibilização dos filmes porosos em solução etanólica do complexo N-719 0,5 mmol L <sup>-1</sup> . Observação: o processo de sensibilização é feito ao abrigo da luz e umidade e foi exposto desta forma somente por razões de exibição da imagem. ....	58
Figura II. 5. a) Imagem frontal de uma célula solar sensibilizada por corante não selada; b) imagem da parte de trás do dispositivo ilustrando que a utilização de um contra-eletródo de Pt espelhado depositado por sputtering limita a incidência de luz pelo eletródo de trabalho (iluminação SE – substrato eletrólito). ....	59
Figura II. 6. Banco óptico utilizado nas medidas de curvas I-V. Da esquerda para a direita: fonte de luz (lâmpada de Xe Oriel), filtro de água, filtros de densidade neutra, lente convergente e filtro AM1.5. ....	60
Figura II. 7. Fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos: a) ZnO; b) ZnO:Ga 1%; c) ZnO:Ga 3% e d) ZnO:Ga 5%. Todas as escalas correspondem a 1 µm. ....	61
Figura II. 8. Difratoograma de raios X do filme poroso de ZnO:Ga 5%. Os asteriscos indicam as reflexões do SnO <sub>2</sub> :F presente no substrato condutor transparente. ....	62
Figura II. 9. Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras em pó de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% removidas do filme poroso sobre o substrato após o tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos. ....	63
Figura II. 10. Distribuição de tamanho médio de poro obtida a partir das análises de isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5%. ....	65
Figura II. 11. Curvas J-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup> das células solares baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados em solução etanólica 0,5 mmol L <sup>-1</sup> do complexo N-719 por 3 h à temperatura ambiente. Inset: Curva J-V obtida sob iluminação de 10 mW cm <sup>-2</sup> da célula solar baseada em filme poroso de ZnO:Ga 5% (espessura de 20 µm). ....	66
Figura II. 12. Curvas I-V sob iluminação de 10 e 100 mW cm <sup>-2</sup> da célula solar baseada em ZnO:Ga 5% preparado pelo método da precipitação por 24 h. As linhas tracejadas correspondem ao ajuste empregando uma equação empírica de dois diodos (equação II.1). ...	70
Figura II. 13. Comportamento de J <sub>sc</sub> versus intensidade luminosa observado para as células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% obtidos pelo método da precipitação por 24 h. ....	71
Figura II. 14. Comportamento de V <sub>oc</sub> versus intensidade luminosa observado para as células solares montadas com ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% obtidos pelo método da precipitação por 24 h. ....	72
Figura II. 15. Espectros de ação de fotocorrente (IPCE) das células solares baseadas em ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 24 h. ....	73
Figura II. 16. Espectro de absorção do complexo N-719 em 1:1 acetonitrila e terc-butanol (WANG, et al., 2004). ....	74
Figura II. 17. Diagrama de níveis de energia para ZnO (bulk) e complexo N3 em pH = 4. Adaptado de Hao et al. (2000). ....	75

### Capítulo III

Figura III. 1. Representação esquemática do aparato experimental envolvido nas medidas por TAS utilizado neste trabalho na escala de micro e milissegundos. As setas contínuas representam o feixe sonda e as setas tracejadas se referem ao pulso de excitação laser (NOGUEIRA, 2001). ....	80
Figura III. 2. Espectros de reflectância difusa dos filmes porosos de ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados pelo complexo N-719 utilizados nas medidas de TAS. ....	84
Figura III. 3. Curvas de decaimento da absorção do cátion do corante obtidas por TAS dos filmes porosos de: a) ZnO:Ga 5%; b) ZnO:Ga 3% e c) ZnO:Ga 1% sensibilizados pelo	

complexo N-719 durante 3 h à temperatura ambiente. Excitação: 550 nm; Sonda: 800 nm. Eletrólito “inativo”. ..... 85

Figura III. 4. Representação esquemática dos processos de transferência eletrônica em filmes semicondutores sensibilizados ilustrando a influência do aumento na ocupação eletrônica da banda de condução/armadilhas causado pela dopagem de ZnO com íons  $\text{Ga}^{3+}$ . O aumento na ocupação eletrônica resulta em uma rápida aceleração da taxa de recombinação de carga (ms para  $\mu\text{s}$ , conforme mostrado na Tabela III.1). Adaptado de Haque et al., 2000..... 87

#### Capítulo IV

Figura IV. 1. Aparência final de uma célula solar sensibilizada por corante selada. .... 94

Figura IV. 2. Fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos (espessura de 6  $\mu\text{m}$ ): a) ZnO; b) ZnO:Ga 1%; c) ZnO:Ga 3% e d) ZnO:Ga 5%. .... 94

Figura IV. 3. Distribuição de tamanho médio de poro obtida a partir das análises de isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos filmes porosos de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5%. .... 96

Figura IV. 4. Curvas J-V das células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sob 100  $\text{mW cm}^{-2}$ . Área ativa:  $\sim 0,2 \text{ cm}^2$  e espessura dos filmes igual a 6  $\mu\text{m}$ . .... 97

Figura IV. 5. Valores de resistência total ( $R_{\text{total}}$ ) obtidos a partir da equação IV.2 aplicada às curvas J-V das células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sob 100  $\text{mW cm}^{-2}$ . Inset: Ampliação na região de baixos potenciais ilustrando os menores valores de  $R_{\text{total}}$  para as células solares de ZnO:Ga 1, 3 e 5%. .... 99

Figura IV. 6. Espectros de ação (curvas IPCE) das células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% com espessura de 6  $\mu\text{m}$ . .... 102

Figura IV. 7. Curvas J-V sob iluminação de 100  $\text{mW cm}^{-2}$  de células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO (Wako, 20 nm) com 3  $\mu\text{m}$  de espessura sensibilizados por 3 h à temperatura ambiente pelos corantes N-719 e D-149. Área ativa:  $0,15 \text{ cm}^2$ . Inset: Espectros de ação (curvas IPCE) das respectivas células solares e estrutura molecular do corante D-149. .... 103

#### Capítulo V

Figura V. 1. Blindagem da carga dos elétrons (círculos vermelhos contendo o símbolo - no interior), injetados a partir de um suporte condutor pelos cátions (círculos vermelhos contendo o símbolo + no interior), num filme poroso de um óxido semiconductor nanocristalino (cujas nanopartículas estão representadas por círculos verdes, GRÄTZEL, 2005a). .... 107

Figura V. 2. Descrição através de linhas de transmissão para o transporte eletrônico através de um filme poroso nanoestruturado de um óxido semiconductor imerso num eletrólito. Os círculos vermelhos representam os cátions presentes no eletrólito. Na parte inferior da Figura está ilustrado o circuito elétrico equivalente, onde:  $r_t$  é a resistência associada ao transporte eletrônico em cada nanopartícula,  $r_{ct}$  é a resistência associada à transferência de carga e  $C_{ch}$  é a capacitância associada à interface filme poroso/eletrólito (GRÄTZEL, 2005a). .... 108

Figura V. 3. Transiente de potencial induzido pela variação gradual da intensidade do laser. Inset: transiente de fotocorrente obtido por SLIM-PCV da célula solar de ZnO:Ga 3%. .... 114

Figura V. 4. Proporcionalidade entre  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  com o aumento da intensidade de luz observada nas células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% a partir das medidas de SLIM-PCV. Os valores de  $J_{sc}$  foram medidos sob a mesma intensidade luminosa usada nas medidas de  $V_{oc}$ . .... 115

Figura V. 5. Comportamento da densidade eletrônica média obtido para células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% pela técnica SLIM-PCV. A densidade eletrônica foi calculada a partir da integral dos transientes de corrente, com correções para a porosidade de cada eletrodo. A densidade eletrônica no escuro ( $n_0$ ) foi determinada e descontada de todas as medidas em diferentes intensidades do laser (Apêndice III). .... 116

Figura V. 6. Comportamento de D ambipolar em função de $J_{sc}$ observado em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga pela técnica SLIM-PCV.....	117
Figura V. 7. Diminuição de D ambipolar com o aumento da densidade eletrônica média observado em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% pela técnica SLIM-PCV. ....	119
Figura V. 8. Dependência do coeficiente de difusão D com a densidade eletrônica média expressa pelo gráfico de logaritmo duplo.....	120
Figura V. 9. Comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) observado em diferentes intensidades luminosas em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga em condições de circuito aberto. Todos os transientes de $V_{oc}$ foram medidos em condições de circuito aberto e sob as correspondentes intensidades luminosas utilizadas nas medidas de $J_{sc}$ .....	122
Figura V. 10. Densidade eletrônica fotogerada em eletrodos porosos de ZnO e ZnO:Ga com espessura de 6 $\mu m$ e o correspondente fotopotencial. Como os elétrons são capturados por armadilhas durante o tempo de transporte até o substrato condutor, a densidade eletrônica reflete a densidade de armadilhas em cada potencial. A densidade de armadilhas por nível energético pode ser obtida pela primeira derivada da densidade eletrônica com respeito ao fotopotencial (NAKADE, et al., 2004).....	123
Figura V. 11. Diagramas esquemáticos ilustrando o alargamento da densidade de estados (DOS) próximo à borda da banda de condução ( $E_{bc}$ ) e deslocamento da $E_{bc}$ do ZnO com a dopagem com íons $Ga^{3+}$ . A) ZnO; B) ZnO:Ga. A distribuição diferente de armadilhas nos eletrodos de ZnO:Ga comparada a ZnO justifica o maior tempo de vida do elétron nos primeiros devido à maior densidade de armadilhas (devido não só ao maior valor de rugosidade em eletrodos de ZnO:Ga mas também à formação de novos estados na região proibida com a dopagem). ....	124
Figura V. 12. Estimativa de comprimentos de difusão do elétron ( $L_n$ ) a partir dos dados obtidos por SLIM-PCV para células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5%. Utilizou-se a equação $(D*\tau_e)^{1/2}$ . Os valores de $L_n$ refletem a competição entre a coleta e a recombinação dos elétrons, sendo também conhecido como comprimento de difusão efetivo. Como D e $\tau_e$ foram medidos em condições diferentes, os valores de $L_n$ são somente valores estimados. A linha contínua somente auxilia na visualização do comportamento de diminuição do comprimento de difusão do elétron com o aumento na quantidade de gálio. 128	

## Capítulo VI

Figura VI. 1. Espectro de fase obtido no escuro sob $V_{oc}$ aplicado (- 0,75 V) ilustrando os três picos característicos geralmente observados para uma célula solar sensibilizada por corante. Neste exemplo tem-se uma célula solar selada baseada em eletrodo poroso (6 $\mu m$ de espessura) de ZnO:Ga 5% sensibilizado pelo complexo N-719, usando eletrólito líquido e contra-eletródo de Pt.....	131
Figura VI. 2. Espectro de impedância obtido no escuro sob $V_{oc}$ aplicado (- 0,75 V) ilustrando os três semicírculos característicos para uma célula solar sensibilizada por corante. Neste exemplo tem-se uma célula solar selada baseada em eletrodo poroso (6 $\mu m$ de espessura) de ZnO:Ga 5% sensibilizado pelo complexo N-719, usando eletrólito líquido e contra-eletródo de Pt. ....	132
Figura VI. 3. Modelo esquemático ilustrando a aplicação de diferentes potenciais ao filme poroso. a) $E > V_{oc}$ ; b) $E = V_{oc}$ ; c) $E < V_{oc}$ . L é a espessura do filme, $L_n$ é o comprimento de difusão do elétron e $\eta_{cc}$ é a eficiência na coleta de carga dos elétrons injetados (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).....	133
Figura VI. 4. Circuito equivalente de uma célula solar sensibilizada por corante apresentando coleta incompleta de elétrons. A linha inferior mostra a interpretação dos elementos elétricos do circuito equivalente. A) transferência eletrônica na interface FTO/filme poroso; b)	

transporte eletrônico e reação de recombinação na interface filme poroso/eletrólito; c) difusão de íons triiodeto no eletrólito; d) transferência de carga na interface eletrólito/contra-eletrólito de Pt (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).....	134
Figura VI. 5. Diagramas de Nyquist das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos na ausência de iluminação (escuro) sob $V_{oc}$ aplicado.....	136
Figura VI. 6. Diagramas de Bode das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos na ausência de iluminação (escuro) sob $V_{oc}$ aplicado.....	137
Figura VI. 7. Diagramas de Nyquist das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos sob iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5) e $V_{oc}$ aplicado..	138
Figura VI. 8. Diagramas de Bode das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos sob iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5) e $V_{oc}$ aplicado.....	139

## Capítulo VII

Figura VII. 1. Exemplos ilustrando as diversas opções de cores para montagem de painéis solares flexíveis (UCHIDA, 2008). .....	146
Figura VII. 2. Exemplo de células solares sensibilizadas por diferentes tipos de corante “vestíveis” (integradas a peças de vestuário) exibido durante a Renewable Energy Conference, Chiba, Japão, 2006. ....	146
Figura VII. 3. Representação esquemática do transporte iônico em uma matriz polimérica (eletrólito gel). .....	149
Figura VII. 4. a) Estrutura química das unidades repetitivas do eletrólito polimérico poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) – P(EO-EPI); b) e do poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietóxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM2). .....	149
Figura VII. 5. Curvas J-V das células solares baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% (16 $\mu\text{m}$ de espessura, sobre substrato de vidro) obtidos pelo método descrito por Liu et al. (2007), porém com tratamento térmico. ....	152
Figura VII. 6. Transientes de decaimento de $V_{oc}$ medidos em células solares de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em condições de circuito aberto. ....	154
Figura VII. 7. Comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) sob condições de circuito aberto em função do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Os valores de $\tau_e$ foram calculados a partir da equação VII.1. ....	155
Figura VII. 8. Curvas J-V de células solares baseadas em: a) filme poroso nanoestruturado de ZnO:Ga 5% sobre substrato de vidro (FTO) submetido a tratamento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos; b) filme poroso nanoestruturado de ZnO:Ga 5% preparado sem tratamento térmico sobre substrato flexível de ITO-PET. Espessura dos filmes: 16 $\mu\text{m}$ . Ambas as células solares utilizam eletrólito líquido de mesma composição. O mesmo procedimento de sensibilização foi utilizado para ambas as células solares. ....	159
Figura VII. 9. Curvas J-V das células solares totalmente flexíveis (utilizando eletrólito líquido) de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% sob $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Área ativa: $\sim 0,15 \text{ cm}^2$ e espessura dos filmes igual a 16 $\mu\text{m}$ . ....	160
Figura VII. 10. Curvas J-V das células solares totalmente flexíveis (utilizando eletrólito polimérico) de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sob $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Área ativa: $\sim 0,15 \text{ cm}^2$ e espessura dos filmes igual a 6 $\mu\text{m}$ . ....	162
Figura VII. 11. Transientes de decaimento de $V_{oc}$ medidos em condições de circuito aberto em células solares flexíveis de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% utilizando eletrólito polimérico. ....	164
Figura VII. 12. Comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) sob condições de circuito aberto em função do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Os valores de $\tau_e$ foram calculados a partir da equação VII.1. ....	165

## Lista de tabelas

### Capítulo I

Tabela I. 1. Valores de band gap óptico ( $E_g$ ) de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% calculados a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis pelo método de Kubelka-Munk (MAKAROVA; MACOUNOVA; KRTIL, 2006)..... 40

### Capítulo II

Tabela II. 1. Atribuições referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do IR das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó após a remoção dos filmes porosos do substrato tratados termicamente a 450°C por 30 minutos..... 64

Tabela II. 2. Porosidade, área superficial e tamanho médio de poro dos filmes porosos nanoestruturados de ZnO e ZnO:Ga..... 64

Tabela II. 3. Espessuras dos filmes porosos e alguns parâmetros (para iluminação de 100 mW cm<sup>-2</sup>) obtidos através das curvas J-V das células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga preparados pelo método da precipitação por 24 h. .... 66

Tabela II. 4. Parâmetros obtidos pelo ajuste usando uma equação empírica de dois diodos das curvas J-V sob iluminação de 10 e 100 mW cm<sup>-2</sup> das células solares baseadas em ZnO:Ga 5% preparado pelo método da precipitação por 24 h. R é o coeficiente de correlação e k uma constante do ajuste..... 71

Tabela II. 5. Resultados obtidos sob iluminação a 100 mW cm<sup>-2</sup> de células solares baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 12 h. Os diferentes tempos de sensibilização estão indicados entre parênteses. .... 76

### Capítulo III

Tabela III. 1. Valores de metade do tempo de recombinação ( $t_{50\%}$ ) calculados a partir das curvas de decaimento da absorção do cátion do corante presentes na Figura III.3. Os dados de absorção transiente foram obtidos com pulso sonda de 800 nm e eletrólito “inativo”. .... 86

### Capítulo IV

Tabela IV. 1. Porosidade, área superficial, quantidade do complexo N-719 adsorvida em filmes nanoestruturados com 6 µm de espessura utilizados na confecção das células solares seladas e tamanho médio de partícula estimado a partir da equação IV.1. .... 96

Tabela IV. 2. Resultados obtidos sob iluminação a 100 mW cm<sup>-2</sup> de células solares seladas baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% com 6 µm de espessura. .... 98

Tabela IV. 3. Resultados obtidos sob iluminação a 100 mW cm<sup>-2</sup> de células solares seladas (área ativa: 0,15 cm<sup>2</sup>) baseadas em eletrodos de ZnO (Wako, 20 nm) com 3 µm de espessura. O mesmo tempo de sensibilização de 3 h à temperatura ambiente foi utilizado para ambos os corantes: N-719 e D-149. Os valores de IPCE foram considerados no máximo comprimento de onda de absorção dos corantes N-719 (530 nm) e D-149 (570 nm). .... 104

### Capítulo VI

Tabela VI. 1. Parâmetros obtidos a partir dos espectros de EIS das células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% de acordo com procedimento descrito por Adachi et al. (2006). .. 140

### Capítulo VII

Tabela VII. 1. Resultados obtidos sob iluminação a 100 mW cm<sup>-2</sup> de células solares baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga preparados segundo Liu et al. (2007), porém com tratamento térmico dos filmes porosos. .... 153

Tabela VII. 2. Valores estimados de  $\tau_j$  (tempo necessário para um único salto eletrônico) a partir da equação de Einstein-Smoluchowski e número médio de saltos antes do elétron atingir

o substrato condutor. Os valores de altura da barreira energética foram calculados a partir da equação VII.2.....	157
Tabela VII. 3. Resultados obtidos sob iluminação a $100 \text{ mW cm}^{-2}$ de células solares baseadas em eletrodos de ZnO:Ga 5% preparados com e sem tratamento térmico. ....	159
Tabela VII. 4. Resultados obtidos sob iluminação a $100 \text{ mW cm}^{-2}$ de células solares totalmente flexíveis baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% com $16 \mu\text{m}$ de espessura e eletrólito líquido. ....	161
Tabela VII. 5. Resultados obtidos sob iluminação a $100 \text{ mW cm}^{-2}$ de células solares totalmente flexíveis baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3, e 5% com $6 \mu\text{m}$ de espessura e eletrólito polimérico. ....	163

## Lista de abreviaturas e siglas

AM – do inglês *air mass*. O número AM se refere ao espectro solar (difuso e direto) quando o Sol está a 37° da superfície terrestre ou a 48,19° do ápice

D – coeficiente de difusão do elétron

DO – densidade óptica

DOS – do inglês *density of states* (densidade de estados)

DRX – difratometria de raios X

DSSC – do inglês *dye-sensitized solar cell* (célula solar sensibilizada por corante)

$E_g$  – energia do *bandgap*

EIS - espectroscopia de impedância eletroquímica

FE-SEM – do inglês *field-emission scanning electron microscopy*

FF – do inglês *fill factor* (fator de preenchimento)

FTO – o mesmo que  $\text{SnO}_2:\text{F}$

GZO – o mesmo que  $\text{ZnO}:\text{Ga}$

$I_0$  – corrente de recombinação ou de escuro

IPCE – do inglês *incident photon to current conversion efficiency* (eficiência na conversão do fóton incidente em corrente em função do comprimento de onda)

ITO -  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

ITO-PET – filme fino condutor transparente de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  depositado sobre substrato flexível de polietilenotereftalato

$J_{sc}$  – densidade de corrente de curto-circuito

k – constante do ajuste na equação de dois diodos

L – espessura do filme poroso

LHE – do inglês *light harvesting efficiency* (eficiência na coleta de luz)

$L_n$  – comprimento de difusão do elétron

TAS – do inglês *transient absorption spectroscopy* (espectroscopia de absorção transiente)

TEA - trietanolamina

TEM – do inglês *transmission electron microscopy* (microscopia eletrônica de transmissão)

n – densidade eletrônica

N3 – complexo cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxi)rutênio(II)

N719 – complexo bis(tetrabutilamônio)-cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II)

RD – espectroscopia de reflectância difusa

$R_s$  – resistência em série

$R_{sh}$  – resistência *shunt*

$R_{total}$  – resistência total da célula solar

SLIM-PCV – medidas de transientes de fotocorrente e potencial induzidos pela variação gradual da intensidade luminosa

$t_{50\%}$  - do inglês *recombination half-time* (metade do tempo de recombinação)

$\tau$  - tempo de vida do elétron

TCO – do inglês *transparent conducting oxide* (óxido condutor transparente)

UV – radiação ultravioleta

$V_o^*$  - vacância de oxigênio monocarregada

$V_{oc}$  – potencial de circuito aberto

XPS – espectroscopia de fotoelétrons com excitação por raios X



## Sumário

<b>I.1. Introdução</b> .....	28
I.1.1. ZnO.....	28
I.1.2. ZnO:Ga.....	29
I.1.3. ZnO e aplicações em células solares.....	30
I.1.4. Objetivos.....	32
<b>I.2. Experimental</b> .....	32
I.2.1. Obtenção de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6%.....	32
I.2.1.1. Síntese de ZnO e ZnO:Ga pelo método da precipitação em presença de TEA.....	32
I.2.2. Caracterização.....	33
I.2.2.1. Difratomia de raios X (DRX).....	33
I.2.2.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	33
I.2.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons com excitação por raios X (XPS).....	33
I.2.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	33
<b>I.3. Resultados e Discussão</b> .....	34
I.3.1. Método da precipitação (TEA).....	34
I.3.1.1. Propriedades estruturais.....	34
I.3.1.2. Propriedades ópticas.....	39
I.3.1.3. Propriedades morfológicas.....	41
<b>I.4. Conclusões parciais</b> .....	47
<b>II.1. Introdução</b> .....	49
II.1.1. Células solares sensibilizadas por corante.....	49
II.1.2. Células solares e parâmetros de desempenho.....	53
II.1.3. Injeção eletrônica.....	55
II.1.4. Melhorando as propriedades de ZnO para aplicação em células solares.....	56
II.1.5. Objetivo.....	57
<b>II.2. Experimental</b> .....	57
II.2.1. Montagem e caracterização de células solares não seladas.....	57
II.2.1.1. Preparação da suspensão.....	57
II.2.1.2. Preparação do eletrólito líquido.....	58
II.2.1.3. Contra-eletrodo.....	58
II.2.1.4. Medida da espessura dos filmes.....	59
II.2.1.5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	59
II.2.1.6. Medidas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	59
II.2.1.7. FE-SEM.....	59
II.2.1.8. Medida de curvas <i>J-V</i> .....	60
II.2.1.9. Medidas do espectro de ação de fotocorrente (IPCE).....	60
<b>II.3. Resultados e Discussão</b> .....	61
II.3.1. Propriedades de filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga.....	61
II.3.1.1. FE-SEM.....	61
II.3.1.2. DRX.....	62
II.3.1.3. FT-IR.....	62
II.3.2. Aplicação de ZnO e ZnO:Ga em células solares sensibilizadas por corante.....	65
II.3.2.1. Tempo de precipitação: 24 h, tempo de sensibilização: 3 h.....	65
Célula solar.....	66
II.3.2.2. Ajustes das curvas <i>J-V</i> pela equação de dois diodos.....	69

II.3.2.3. Espectros de ação (curvas IPCE) .....	72
II.3.2.4. Método da precipitação (TEA) – 12 h .....	75
II.3.2.4.1. Tempo de precipitação: 12 h, tempo de sensibilização: 1 e 3h .....	75
<b>II.4. Conclusões parciais</b> .....	77
<b>III.1. Introdução</b> .....	80
III.1.1. Espectroscopia de absorção transiente (TAS).....	80
III.1.2. Recombinação de carga e armadilhas ( <i>traps</i> ) .....	81
III.1.3. Objetivos .....	83
<b>III.2. Experimental</b> .....	83
<b>III.3. Resultados e Discussão</b> .....	84
III.3.1. Medidas de espectroscopia de absorção transiente (TAS).....	85
<b>III.4. Conclusões parciais</b> .....	88
<b>IV.1. Introdução</b> .....	90
IV.1.1. Alguns progressos recentes em células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO .....	90
IV.1.2. Objetivo .....	92
<b>IV.2. Experimental</b> .....	92
IV.2.1. Preparação de filmes porosos com espessura controlada .....	92
IV.2.2. FE-SEM .....	92
IV.2.3. Medidas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	92
IV.2.4. Determinação da quantidade de corante adsorvida nos filmes porosos.....	92
IV.2.5. Montagem de células solares seladas.....	93
<b>IV.3. Resultados e Discussão</b> .....	94
IV.3.1. Filmes porosos .....	94
IV.3.2. Células solares seladas.....	97
IV.3.2.1. Espectros de ação (curvas IPCE) .....	100
IV.3.2.2. Complexo N-719 e corante D-149 .....	102
<b>IV.4. Conclusões parciais</b> .....	105
<b>V.1. Introdução</b> .....	107
V.1.1. Transporte eletrônico .....	107
V.1.1.1. SLIM-PCV .....	109
V.1.2. Objetivos .....	111
<b>V.2. Experimental</b> .....	112
V.2.1. Medidas de SLIM-PCV .....	112
<b>V.3. Resultados e Discussão</b> .....	114
<b>V.4. Conclusões parciais</b> .....	128
<b>VI.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)</b> .....	131
VI.1.1. Introdução.....	131
VI.1.2. Circuitos equivalentes.....	133

VI.1.3. Objetivos.....	134
<b>VI.2. Experimental</b> .....	135
VI.2.1. Medidas por EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica) .....	135
<b>VI.3. Resultados e Discussão</b> .....	136
<b>VI.4. Conclusões parciais</b> .....	142
<b>VII.1. Introdução</b> .....	144
VII.1.1. Células de Grätzel flexíveis.....	144
VII.1.2. Avanços nas células solares flexíveis baseadas em ZnO .....	147
VII.1.3. Células solares flexíveis e eletrólito polimérico.....	148
VII.1.4. Objetivos específicos.....	150
<b>VII.2. Experimental</b> .....	150
VII.2.1. Método de preparação da pasta a baixa temperatura.....	150
VII.2.2. Montagem de células solares flexíveis com eletrólito polimérico.....	151
<b>VII.3. Resultados e Discussão</b> .....	152
VII.3.1. Desenvolvimento de fotoeletrodos de ZnO e ZnO:Ga para células flexíveis .....	152
VII.3.2. Influência do tratamento térmico na preparação do filme poroso .....	158
VII.3.3. Células solares flexíveis com eletrólito líquido.....	159
VII.3.4. Células solares flexíveis com eletrólito polimérico.....	161
<b>VII.4. Conclusões parciais</b> .....	165
<b>Conclusões finais</b> .....	167
<b>Perspectivas</b> .....	168
<b>Referências</b> .....	170
<b>Apêndice I</b> .....	195
<b>Apêndice II</b> .....	211
<b>Apêndice III</b> .....	212
<b>Apêndice IV</b> .....	214

## Introdução Geral

Os recentes aumentos recordes no preço do barril de petróleo, em parte relacionados à crescente demanda em países em desenvolvimento, indicam a necessidade de um maior aproveitamento de fontes de energia alternativa. Apesar das altas eficiências associadas às células solares de silício, esta tecnologia é ainda cara para aplicações terrestres. As células solares sensibilizadas por corante têm atraído cada vez mais a atenção no mundo inteiro devido ao baixo custo, estilo multicolorido, alto potencial de aplicação usando substratos leves e flexíveis, além da capacidade de funcionar adequadamente mesmo sob baixas intensidades luminosas. Células solares sensibilizadas por corante são dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica que envolvem várias interfaces. Embora  $\text{TiO}_2$  seja o mais utilizado como eletrodo de trabalho nestas células solares, nos últimos anos vários semicondutores se tornaram candidatos em potencial, como por exemplo ZnO e  $\text{SnO}_2$ . Porém, o desempenho de células solares de ZnO ainda é menor que o observado para células solares de  $\text{TiO}_2$ . O par redox mais utilizado nestes dispositivos ainda é o  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (iodeto/triiodeto), dissolvido em solventes orgânicos (eletrólito líquido), eletrólitos poliméricos, líquidos iônicos e eletrólitos sólidos. O contra-eletrodo mais utilizado continua sendo composto por platina, embora resultados promissores apontem compostos de carbono (negro de fumo, por exemplo) como candidatos importantes. Complexos de rutênio continuam sendo largamente utilizados na sensibilização dos fotoeletrodos, embora recentemente corantes orgânicos têm demonstrado resultados promissores.

Uma das formas de aumentar o desempenho destas células solares é melhorar o transporte eletrônico de tal forma a dificultar perdas eletrônicas por recombinação. Como o transporte eletrônico em eletrodos nanoestruturados pode ser descrito por um caminho aleatório de elétrons através de uma distribuição de armadilhas, perdas por recombinação podem ser dificultadas pela modificação da superfície dos óxidos semicondutores ou pela dopagem. Um alto desempenho destes dispositivos depende da otimização de propriedades de cada uma das seguintes interfaces: substrato condutor transparente/filme poroso; substrato condutor transparente/eletrólito, filme poroso/eletrólito e eletrólito/platina. Assim, interfaces com melhores propriedades de forma a evitar ou pelo menos dificultar perdas eletrônicas por recombinação que comprometam o desempenho do dispositivo podem ser obtidas melhorando-se as propriedades dos materiais que compõem cada interface. O menor desempenho de células solares de ZnO comparado às células empregando  $\text{TiO}_2$  é geralmente atribuído à baixa eficiência na injeção eletrônica do estado excitado do corante na banda de

condução do ZnO, cuja densidade de estados (DOS) é menor que no TiO<sub>2</sub>. Uma forma de contornar este problema é aumentar a DOS no ZnO (ocasionando uma maior eficiência na injeção eletrônica) e desta forma aumentar o desempenho das respectivas células solares devido ao aumento na densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ). O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da dopagem de ZnO com íons Ga<sup>3+</sup> em partículas em pó e também no desempenho de células solares sensibilizadas por corante compostas por fotoeletrodos de ZnO e ZnO:Ga.

A tese intitulada “Células solares de ZnO:Ga nanocristalino sensibilizado por corante” foi dividida em sete capítulos. A escolha de ZnO:Ga foi feita a partir de resultados promissores observados durante o mestrado do autor com este material aplicado como eletrodo de trabalho em células solares sensibilizadas por corante. O primeiro capítulo trata do estudo da obtenção de partículas de ZnO e ZnO:Ga. O método de preparação utilizado foi a precipitação em presença da base trietanolamina (TEA). Dois tempos de reação foram avaliados: 12 e 24 h. Estas amostras em pó foram utilizadas na preparação de filmes porosos a serem empregados como eletrodo de trabalho em células solares sensibilizadas por corante no capítulo II. Os resultados apresentados neste capítulo indicaram um melhor desempenho das células solares empregando filmes porosos preparados a partir das amostras em pó de ZnO e ZnO:Ga obtidas pelo método da precipitação por 24 h. Desta forma o capítulo I enfatizou somente as caracterizações das propriedades destas amostras. O tempo de sensibilização dos filmes porosos (preparados a partir de amostras de ZnO e ZnO:Ga obtidas pelo método da precipitação por 12 e 24 h de reação) pelo complexo N-719 também foi estudado: 1 ou 3 h. Como foi observado que o tempo de sensibilização de 3 h apresentou os melhores resultados em termos de curvas  $J-V$  e IPCE no capítulo II, este foi o tempo utilizado na sensibilização dos filmes porosos preparados nos demais capítulos, inclusive nas células solares flexíveis relatadas no capítulo VII. O capítulo III trata da dinâmica de recombinação eletrônica estudada por espectroscopia de absorção transiente. O capítulo IV relata as propriedades de células solares sensibilizadas por corante seladas. O capítulo V trata das propriedades de transporte eletrônico (coeficiente de difusão, tempo de vida do elétron e comprimento de difusão do elétron) nas células solares descritas no capítulo IV estudadas através de medidas de transientes de fotocorrente e potencial induzidos pela variação gradual da intensidade de luz (SLIM-PCV). O capítulo VI relata propriedades de transporte eletrônico por EIS das células solares descritas no capítulo IV. No capítulo VII são descritas as propriedades de células solares flexíveis não-seladas de ZnO, ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6%. Como a preparação de filmes porosos à temperatura ambiente empregada neste capítulo envolve uma composição

da “pasta” diferente daquela utilizada nos capítulos II e IV, inicialmente as propriedades das células solares montadas utilizando filmes porosos preparados a partir desta “pasta” foram estudadas sobre substrato de vidro. Posteriormente, o desempenho em termos de curvas  $J-V$  foi comparado entre estas células solares preparadas sobre substrato de vidro e células solares flexíveis sobre substrato ITO-PET, ambas utilizando filmes porosos preparados a partir desta “pasta”. O restante do capítulo VII relata as propriedades de células solares completamente flexíveis de ZnO e ZnO:Ga contendo eletrólito líquido ou polimérico.

# **Capítulo I**

## **ZnO e ZnO:Ga – Preparação e propriedades**

## I.1. Introdução

### I.1.1. ZnO

O óxido de zinco (ZnO) tem sido largamente estudado atualmente devido a suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas, proporcionando um grande número de aplicações, tais como sensores (WANG, et al., 2005), *lasers* de UV (HUANG, et al., 2001b), luminóforos (VANHEUSDEN, et al., 1996), cristais fotônicos (WANG, et al., 2005), armazenamento de hidrogênio (WAN, et al., 2004), emissores de campo (RAMGIR, et al., 2006), células solares de heterojunção (BEEK; WIENK; JANSSEN, 2004, 2005, 2006, 2007), diodos emissores de luz (BERRY; GINLEY; BURROWS, 2008), células solares sensibilizadas por corante, também conhecidas por células de Grätzel (HAMANN, et al., 2008), camada anti-refletora (nanobastonetes) em células solares de silício (LEE, et al., 2008), entre outras (DE LA ROSA, et al., 2007). ZnO é um semiconductor de *band gap* ( $E_g$ ) direto que, à temperatura ambiente, apresenta  $E_g \sim 3,4$  eV (DE LA ROSA, et al., 2007). O caráter de semiconductor tipo *n* do ZnO surge de sua não-estequiometria relacionada à presença de vacâncias de oxigênio e zinco intersticial (KUO, et al., 2006). Em condições ambiente a fase termodinamicamente estável do ZnO é a wurtzita. O ZnO apresenta uma estrutura hexagonal de empacotamento denso dos ânions (Figura I.1), na qual metade dos sítios tetraédricos é ocupada por íons zinco. Todos os sítios intersticiais octaédricos estão vazios e, portanto, ZnO pode acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos (SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007).

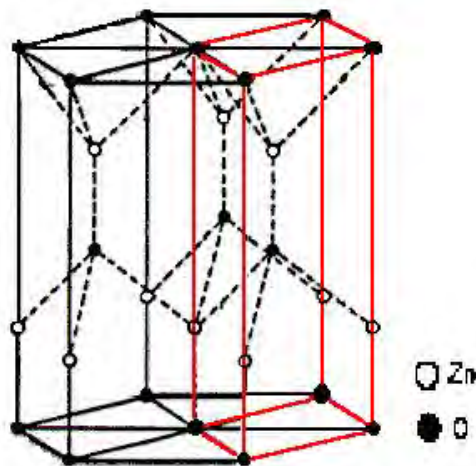
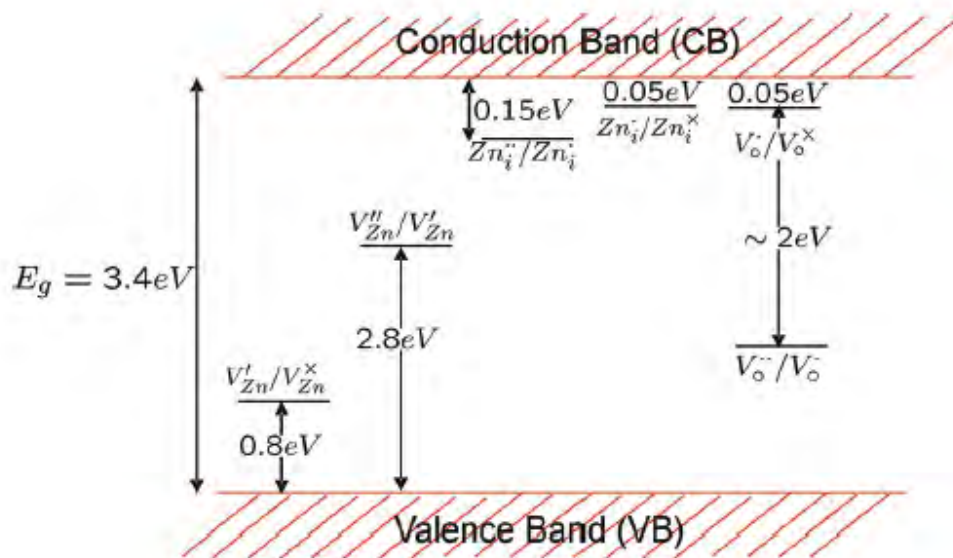


Figura I. 1. Estrutura hexagonal da wurtzita.

Estes defeitos (intrínsecos ou extrínsecos) darão origem a novos níveis eletrônicos no *band gap*, como ilustrado esquematicamente na Figura I.2.





**Figura I. 2.** Níveis de energia relacionados a defeitos intrínsecos do ZnO. Na notação de Kröger Vink:  $i$  = sítio intersticial; Zn = zinco; O = oxigênio e  $V$  = vacância (SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007). Os termos indicam os sítios atômicos, termos sobrescritos indicam carga: um ponto indica carga positiva, um apóstrofo indica carga negativa e  $\times$  indica carga nula. A carga é proporcional ao número de símbolos. Fonte: SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007.

Há vários estados relacionados a defeitos dentro do *band gap* do ZnO, sendo zinco intersticial e vacâncias de oxigênio os tipos de defeitos iônicos mais comuns. Porém, qual deles predomina no ZnO intrínseco, não dopado, ainda é assunto para controvérsia (SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007).

A dopagem de semicondutores proporciona um meio de se ajustar as propriedades eletrônicas de forma gradual, desde que não haja formação de outras fases (GONÇALVES, et al., 2006). Na dopagem de ZnO com íons de cargas diferentes do  $Zn^{2+}$ , uma mudança significativa ocorre no equilíbrio dos defeitos. Na dopagem de ZnO,  $Ga^{3+}$  geralmente é escolhido por apresentar eletronegatividade e raio iônico semelhantes aos observados para  $Zn^{2+}$ , o que possibilita a substituição de sítios reticulares de  $Zn^{2+}$  sem uma distorção considerável da rede (WEISSENBERGER, et al., 2007).

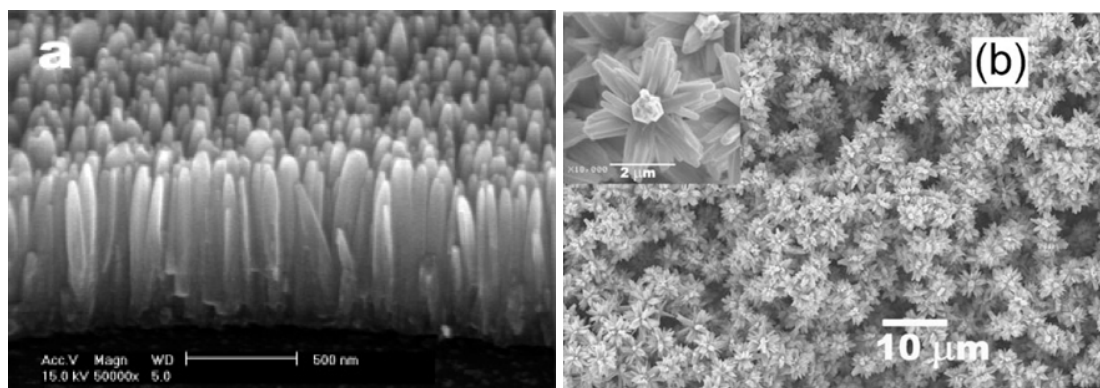
### 1.1.2. ZnO:Ga

O ZnO dopado com  $Ga^{3+}$ , ZnO:Ga ou GZO (do inglês *gallium-doped zinc oxide*), é muito estudado para aplicações em filmes finos condutores transparentes (TCO, do inglês *transparent conductor oxide*) (AHN, et al., 2008), transistores na forma de filme fino (JEON, et al., 2008), eletrodo transparente em células solares de heterojunção (YOSHIDA, et al., 2008a), eletrodo transparente em células solares sensibilizadas por corante, onde funciona

também como “semente” para o crescimento de nanobastonetes de ZnO (CHEN, et al., 2008), entre outras. Na dopagem de ZnO com Ga<sup>3+</sup>, a contribuição dominante à densidade de estados (DOS – do inglês *density of states*) próxima ao nível de Fermi surge dos orbitais *s* do gálio (REN; CHIOU; HSUE, 2004). A contribuição à DOS na banda de condução é maior para a componente *s* do gálio que do zinco, indicando o papel crucial do dopante gálio na condutividade de ZnO:Ga (REN; CHIOU; HSUE, 2004). Uma maior contribuição à DOS próxima à banda de condução do ZnO pode ser obtida pelo aumento da quantidade de gálio, embora a formação de uma outra fase (principalmente galato de zinco, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) possa ocorrer dependendo da quantidade de dopante e do método de preparação (GONÇALVES, et al., 2006; ROBBINS; FRY; WOLDEN, 2004). A mobilidade Hall ( $\mu$ ) medida em filmes finos de ZnO:Ga diminuiu com o aumento na quantidade de gálio (entre 0,5 e 2% em massa), embora a concentração de elétrons (*n*) aumentou neste intervalo (LEE; KIM; JEONG, 2006). A resistividade elétrica ( $\rho$ ) diminuiu inicialmente (entre 0,5 e 1% em massa) e depois aumentou (entre 1 e 2% em massa), uma vez que  $\rho$  depende do produto recíproco de *n* e  $\mu$  (LEE; KIM; JEONG, 2006). Assim, variando-se a quantidade de dopante pode-se variar a mobilidade eletrônica (AYADI, et al., 2007) e portanto um melhor desempenho que ZnO puro em aplicações tais como células solares sensibilizadas por corante e de heterojunção.

### I.1.3. ZnO e aplicações em células solares

O uso de ZnO em células solares, tanto em células solares sensibilizadas por corante quanto em células híbridas de heterojunção, se deve em grande parte às várias nanoestruturas que o mesmo apresenta (FAN; LU, 2005). Estas nanoestruturas podem ser preparadas a partir de procedimentos de síntese relativamente simples e de forma controlada (SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007) (Figura I.3).



**Figura I. 3.** a) Nanobastonetes de ZnO. Fonte: JIANG, et al., 2007; b) Nanoflores de ZnO. Fonte: TAK; YONG, 2005.

Outra vantagem do ZnO é a sua maior condutividade elétrica (MEULENKAMP, 1999; WILLIS, et al., 2002) e maior mobilidade eletrônica (CHOU, et al., 2007) em relação ao TiO<sub>2</sub>. Esse transporte eletrônico mais rápido poderia, em princípio, favorecer a coleta eficiente de elétrons injetados no eletrodo semiconductor em células de Grätzel e, desta forma, minimizar perdas relacionadas à recombinação de carga interfacial, seja com o cátion do corante ou com a espécie redox oxidada presente no eletrólito (GREEN, et al., 2005). Assim, no caso de nanopartículas de ZnO:Ga, os elétrons adicionais provenientes da dopagem podem contribuir para o preenchimento de armadilhas (*traps*), possibilitando uma maior mobilidade dos elétrons injetados na banda de condução do óxido a partir do estado excitado do corante (SCHWARZBURG; WILLIG, 1991).

Atualmente o uso de semicondutores dopados como eletrodos em células de Grätzel tem fornecido resultados promissores. Recentemente o aumento da resposta fotoeletroquímica de filmes de ZnO foi associado à dopagem com Ga e N (AHN, et al., 2007), demonstrando a importância da absorção de luz relativa à banda induzida pela dopagem (AHN, et al., 2007). De fato, o maior rendimento na injeção eletrônica corroborou a maior densidade de fotocorrente observada para filmes de ZnO:Ga, sugerindo uma injeção eletrônica mais eficiente do estado excitado do complexo ou uma sensibilização mais efetiva do filme do óxido dopado (GONÇALVES, et al., 2008). Um maior desempenho também foi relatado para células solares baseadas em TiO<sub>2</sub> dopado com íons metálicos (Al<sup>3+</sup> ou W<sup>6+</sup>) e atribuído ao importante papel do dopante: mudança nas propriedades morfológicas do pó e no conteúdo de defeitos (KO; LEE; JUNG, 2005). O primeiro efeito afetaria a polaridade superficial e o segundo a cinética de transferência de carga, assim como as características de adsorção do corante à superfície das nanopartículas, respectivamente (KO; LEE; JUNG, 2005).

A estrutura da superfície do óxido semiconductor, tamanho e forma das nanopartículas e porosidade são todos fatores importantes na otimização do desempenho de células solares sensibilizadas por corante. Neste aspecto, uma outra vantagem do ZnO frente ao TiO<sub>2</sub> é tornar mais simples o controle destes parâmetros através de modificações nas condições de crescimento em solução de forma a se obter várias nanoestruturas. Assim, a estrutura da superfície e cristalinidade do ZnO para aplicação em células solares podem ser facilmente modificadas através do uso de métodos em solução aquosa de forma a aumentar a área superficial (CHOU, et al., 2007; LAW, et al., 2005).

Em células solares sensibilizadas por corante, o campo eletrostático existente na interface óxido semiconductor/TCO gera uma barreira energética que dificulta o transporte eletrônico a partir do filme do óxido semiconductor (geralmente TiO<sub>2</sub>) ao TCO (nestes

dispositivos, geralmente se utiliza  $\text{SnO}_2\text{:F}$  como TCO, comumente designado FTO) (CHEN, et al., 2008). Nanofios de ZnO crescidos sobre filme fino condutor transparente de ZnO:Ga foram aplicados como eletrodo poroso nanoestruturado em células solares sensibilizadas por corante (CHEN, et al., 2008), proporcionando 79% de IPCE (conversão do fóton incidente em corrente) em 530 nm (4,8  $\mu\text{m}$  de espessura do filme de nanofios de ZnO e área geométrica da célula solar igual a 1  $\text{cm}^2$ ) e  $\eta$  igual a 0,77% sob iluminação de 100  $\text{mW cm}^{-2}$ . Assim, uma das vantagens do uso de nanofios de ZnO crescidos sobre TCO composto por ZnO:Ga atuando como filme poroso nanoestruturado nestas células é que o nível de Fermi dos nanofios de ZnO aumenta em energia (e desloca a banda de condução para menores energias – no sentido negativo em relação ao vácuo). Esta maior energia do nível de Fermi se deve à menor função trabalho do filme de ZnO:Ga, favorecendo a coleta de elétrons pelo filme de ZnO:Ga a partir do filme de nanofios de ZnO (CHEN, et al., 2008).

#### **I.1.4. Objetivos**

Preparar e caracterizar nanopartículas de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% pelo método da precipitação na presença de trietanolamina (TEA) em solução aquosa.

### **I.2. Experimental**

#### **I.2.1. Obtenção de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6%**

##### **I.2.1.1. Síntese de ZnO e ZnO:Ga pelo método da precipitação em presença de TEA**

A síntese das partículas de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% em mol foi feita adaptando-se o procedimento para obtenção de ZnO descrito por Keis et al. (2001). Preparou-se uma solução aquosa 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 5) de nitrato de zinco (Merck, P.A.). Esta solução foi padronizada por titulação em tampão pH 10 utilizando Erio Cromo T como indicador (FLASCHKA, 1964, p. 144). Também foi preparada uma solução aquosa 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de nitrato de gálio (Aldrich, P.A.) e padronizada por titulação (ONISHI, 1993, p. 491). A síntese foi feita pelo método da precipitação em meio de solução aquosa 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de trietanolamina (TEA, Merck, P.A.) de acordo com a relação molar metal: TEA de 1: 4. A síntese foi realizada sob aquecimento a cerca de 100 °C por 12 ou 24 h. O precipitado branco formado foi então separado por centrifugação, lavado com água desionizada com o objetivo de retirar resíduos de sais e seco em estufa em temperatura em torno de 120 °C.

## **I.2.2. Caracterização**

A seguir estão descritas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó.

### **I.2.2.1. Difratomia de raios X (DRX)**

As amostras na forma de pó de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparadas pelo método da precipitação por 24 h foram caracterizadas por DRX no difratômetro Rigaku com ânodo de cobre rotatório, utilizando-se radiação  $K_{\alpha 1}$  do cobre (1,5418Å), com passo de 0,02°/10s de 20 a 120° em  $2\theta$  e monocromador curvo de grafite.

### **I.2.2.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis**

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó preparadas pelo método da precipitação por 24 h foram obtidos no espectrofotômetro Cary UV-Vis-NIR 500 equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas tendo MgO como referência. A partir dos espectros de absorção das amostras sólidas calculou-se o valor do *band gap* ( $E_g$ ) óptico a partir da teoria de Kubelka-Munk (MAKAROVA; MACOUNOVA; KRTIL, 2006). A extrapolação da região linear da curva  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 \times h\nu$  foi feita por um ajuste linear com coeficiente de correlação  $R \geq 0,998$ .

### **I.2.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons com excitação por raios X (XPS)**

Após o tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos para obtenção de filmes porosos de acordo com o item II.2.1.1 (capítulo II), os filmes foram removidos dos substratos. Os espectros de XPS das amostras resultantes de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó foram obtidos no instrumento QuanteraSXM PHI usando Al-K $\alpha$  como fonte de raios X monocromada. Essas medidas foram realizadas no laboratório do professor Dr. Shozo Yanagida, do *Center for Advanced Science and Innovation*, Universidade de Osaka, Osaka, Japão.

### **I.2.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

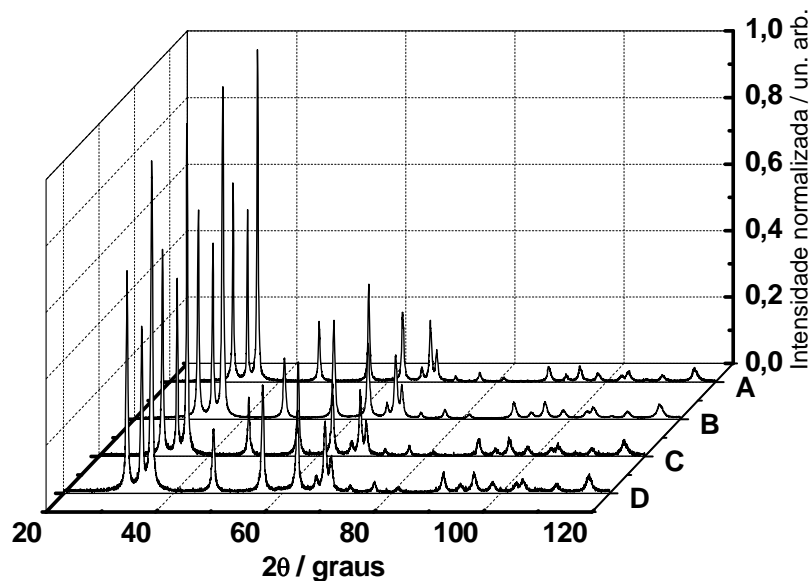
As fotomicrografias por TEM das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó preparadas pelo método da precipitação por 24 h foram obtidas no microscópio Philips CM 200 usando grade de cobre como porta-amostra. As fotomicrografias digitais foram utilizadas na contagem e medida do tamanho médio das partículas pelo programa *ImageJ* para Windows XP. Os resultados são apresentados na forma de histogramas de frequência.

### I.3. Resultados e Discussão

#### I.3.1. Método da precipitação (TEA)

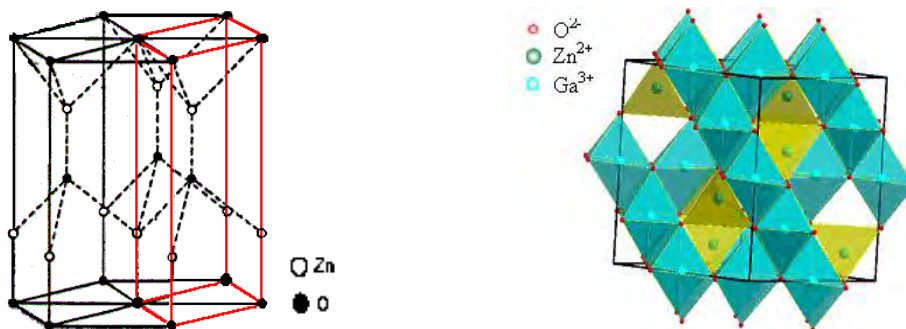
##### I.3.1.1. Propriedades estruturais

Os difratogramas de raios X das amostras de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparadas pelo método da precipitação por 24 h estão na Figura I.4. A fase observada é a wurtzita (JCPDS 36-1451).



**Figura I. 4.** Difratogramas de raios X das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó obtidas pelo método da precipitação por 24 h e posterior secagem a 120 °C. A: ZnO; B: ZnO:Ga 1%; C: ZnO:Ga 3%; D: ZnO:Ga 5%.

Em nenhum difratograma das amostras contendo dopante foi observada a presença de reflexões em: 30,3° (220); 35,7° (311); 37,3° (222); 43,4° (400); 53,8° (422); 57,4° (511) e 63,0° (440) referentes à estrutura espinélio do galato de zinco ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , JCPDS 38-1240). Além de modificações estruturais (Figura I.5), a presença de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  também provoca mudanças nas propriedades ópticas do material obtido a partir do método Pechini (GONÇALVES, et al., 2006).



**Figura I. 5.** Estrutura hexagonal da wurtzita (à esquerda) e estrutura cúbica do tipo espinélio do galato de zinco.

A formação de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  em ZnO:Ga ocorre de forma mais pronunciada em amostras contendo maior porcentagem de dopante, conforme quantificado por meio da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld (GONÇALVES, et al., 2006). Como os íons  $\text{Ga}^{3+}$  substituirão íons  $\text{Zn}^{2+}$ , a eletroneutralidade de carga pode ocorrer pela redução de  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^+$ . Como íons  $\text{Zn}^+$  são maiores que íons  $\text{Zn}^{2+}$ , espera-se que o volume da cela unitária da matriz aumente com o aumento na concentração do dopante até o limite de solubilidade de gálio em ZnO. Após atingido o limite de solubilidade uma nova fase começa a se formar. Roberts et al. (1998) observaram dois sítios distintos de  $\text{Ga}^{3+}$  em amostras de ZnO:Ga em pó por ressonância magnética nuclear de  $^{69}\text{Ga}$ . Um destes sítios corresponde a íons gálio em sítios substitucionais, ou seja,  $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ , identificado pela semelhança entre as interações quadrupolares de  $^{67}\text{Zn}$  e  $^{69}\text{Ga}$  em amostras contendo menor concentração do dopante. Também foi observado que os sinais de íons gálio substitucionais estão acoplados com elétrons na banda de condução, indicando que a densidade de portadores de carga está fortemente relacionada ao número destes sítios. Desta forma, cada sítio substitucional contribui com um elétron para a banda de condução. A outra espécie de sítio observada, bastante distorcido, não apresenta acoplamento com elétrons na banda de condução, sendo essencialmente armadilhas diamagnéticas para portadores de carga (*diamagnetic carrier traps*), como comprovado pela baixa taxa de relaxação. Embora estes autores não tenham identificado a estrutura destes sítios distorcidos, os candidatos mais prováveis foram apontados como sendo íons oxigênio duplamente carregados interagindo com dois íons  $\text{Ga}^{3+}$ . A afirmação de que cada íon  $\text{Ga}^{3+}$  em sítio substitucional contribui com um elétron para a formação de uma banda estreita próxima à banda de condução do ZnO (matriz na qual íons  $\text{Ga}^{3+}$  agem como doadores rasos, *shallow donors*) é exatamente o que seria esperado na dopagem de ZnO com íons  $\text{Ga}^{3+}$ . Porém, a afirmação sobre a existência de uma estrutura de dois íons gálio complexados com íons oxigênio em ZnO:Ga não é correta, uma vez que, especialmente em amostras de ZnO:Ga com alta concentração de dopante uma nova fase é formada (GONÇALVES, et al., 2006; ROBBINS; FRY; WOLDEN, 2004; AYADI, et al., 2007). É bem conhecido que na dopagem de ZnO com íons  $\text{Ga}^{3+}$  é grande a probabilidade de formação de uma nova fase relacionada à estrutura espinélio normal. Em ZnO puro, íons  $\text{Zn}^{2+}$  estão coordenados a íons oxigênio formando um tetraedro distorcido. Nesta estrutura, o íon  $\text{Zn}^{2+}$  está cerca de 20% mais próximo do íon oxigênio axial do que dos demais íons oxigênio do triângulo basal. Em amostras de ZnO:Ga com alta concentração do dopante, íons  $\text{Ga}^{3+}$  podem ocupar alguns interstícios da estrutura relativamente “aberta” do ZnO, levando a uma distorção ainda maior das ligações Zn-O. Esta distorção acaba por favorecer a formação de

octaedros de Ga-O e portanto uma nova fase: uma estrutura cúbica do tipo espinélio  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (GONÇALVES, et al., 2006). Portanto, existem dois tipos de sítios para íons  $\text{Ga}^{3+}$  em  $\text{ZnO:Ga}$ , ou seja, os substitucionais nos quais íons  $\text{Ga}^{3+}$  substituem  $\text{Zn}^{2+}$  nos tetraedros contidos na estrutura hexagonal da wurtzita e os não-substitucionais relacionados aos octaedros de Ga-O contidos no espinélio normal  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Embora a existência de dois tipos de sítios tenha sido corretamente atribuída por Roberts et al. (1998), o sítio de  $\text{Ga}^{3+}$  distorcido não acoplado a elétrons na banda de condução não se trata de complexos de dois íons gálio com íons oxigênio mas sim de um sítio octaédrico da estrutura espinélio do  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , cuja distorção se deve à possível existência de vacâncias de oxigênio no  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Estas vacâncias de oxigênio são as responsáveis pela distorção do octaedro regular de Ga-O, dando origem à emissão no vermelho ( $\sim 700$  nm sob excitação em 250 nm), como observado em  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (KIM, et al., 2003, 2004). Este sítio de gálio distorcido seria o encontrado através de medidas de ressonância magnética nuclear de estado sólido por ecos de spin (ROBERTS, et al., 1998), que por estar associado ao  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  não contribui com elétrons na banda de condução do ZnO devido ao alto valor de *band gap* (5 eV, OMATA, et al., 1994) do  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  e do fato de não haver necessidade de compensação de carga pela redução de  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^+$  na formação desta nova fase.

É importante ressaltar que as amostras obtidas pelo método da precipitação por 24 h neste trabalho e posteriormente lavadas com água desionizada em centrífuga foram submetidas somente à secagem em estufa em torno de 120 °C, sem tratamento térmico adicional. Este fato evita ou pelo menos dificulta a formação do  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  de forma a não se observar a contaminação das amostras por outra fase. Além disso, o padrão de reflexões da Figura I.4 evidencia a obtenção de partículas cristalinas a baixa temperatura.

Os espectros de XPS dos níveis de caroço  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  do Zn das amostras de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% (Figura I.6) revelaram dois sinais com energias de ligação de 1.021,4 eV e 1.045,0 eV, respectivamente, atribuídos a  $\text{Zn}^{2+}$  (RAMGIR, et al., 2006; ISLAM, et al., 1996; CHEN, et al., 2000; YE, et al., 2005; WANG, et al., 2008; FORSYTHE, et al., 1999).



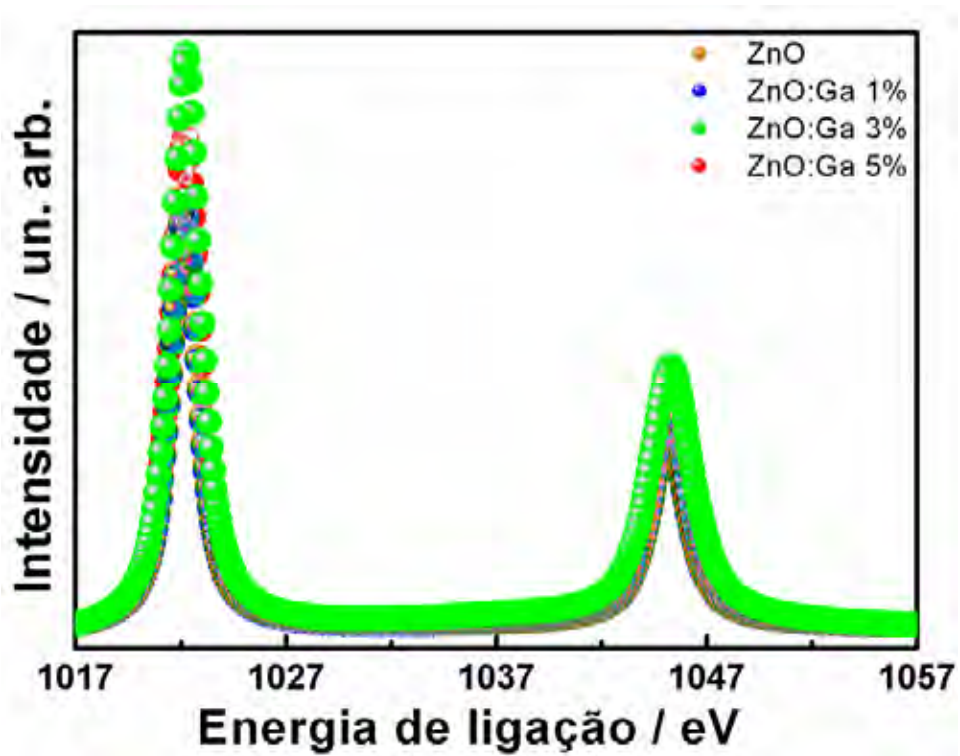


Figura I. 6. Espectros de XPS dos níveis de caroço 2p<sub>1/2</sub> e 2p<sub>3/2</sub> do Zn (Fonte de raios X: Al K $\alpha$ ).

Os espectros de XPS do nível de caroço 1s do O estão na Figura I.7.

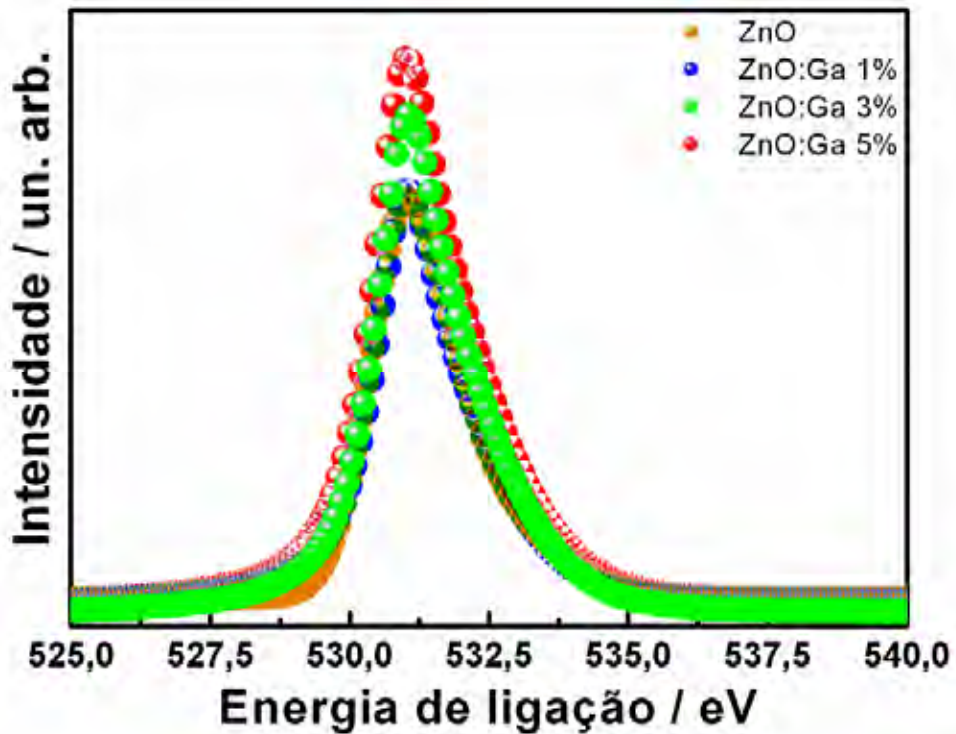


Figura I. 7. Espectros de XPS dos níveis de caroço 1s do O (Fonte de raios X: Al K $\alpha$ ).

Normalmente os picos associados a O 1s na superfície do ZnO podem ser ajustados a três distribuições aproximadamente Gaussianas, centradas em  $530,35 \pm 0,3$  eV,  $531,31 \pm 0,3$  eV e  $532,25 \pm 0,3$  eV (CHEN, et al., 2000; WANG, et al., 2008). A componente observada em alta energia de ligação (centrada em 532,25 eV) pode ser atribuída à presença de oxigênio oriundo da adsorção de moléculas de água, íons carbonato (CHEN, et al., 2000; WANG, et al., 2008) e resquícios de matéria orgânica que não foram removidos via tratamento térmico (450 °C por 30 minutos, Figura II.9 do capítulo II). A componente em baixa energia de ligação centrada em 530,35 eV é atribuída a íons  $O^{2-}$  presentes na estrutura do ZnO (RAMGIR, et al., 2006; YE, et al., 2005; WANG, et al., 2008). Neste trabalho esta componente está centrada em 530,20 eV, associada ao íon  $O^{2-}$  na estrutura wurtzita circundados por íons  $Zn^{2+}$  com todos os seus íons  $O^{2-}$  vizinhos mais próximos (CHEN, et al., 2000; WANG, et al., 2008). A componente em energia de ligação intermediária centrada em 531,31 eV está relacionada a íons  $O^{2-}$  em regiões deficientes em oxigênio dentro da matriz de ZnO, cuja intensidade representa parcialmente a variação na concentração de vacâncias de oxigênio (WANG, et al., 2008).

Os espectros de XPS dos níveis de caroço  $2p_{3/2}$  do Ga (Figura I.8) revelaram uma banda com energia de ligação centrada em 1.119,0 eV (WANG, et al., 2008; FORSYTHE, et al., 1999), evidenciando que os íons gálio estão presentes em ZnO:Ga como  $Ga^{3+}$  (BHOSLE; TIWARI; NARAYAN, 2006) e que na superfície do óxido não existe uma camada rica em gálio pois sinais intensos de  $Zn^{2+}$  foram detectados em todas as amostras dopadas (Figura I.6). Por superfície do óxido entende-se uma camada de 1 a 10 nm, profundidade geralmente analisada por XPS.

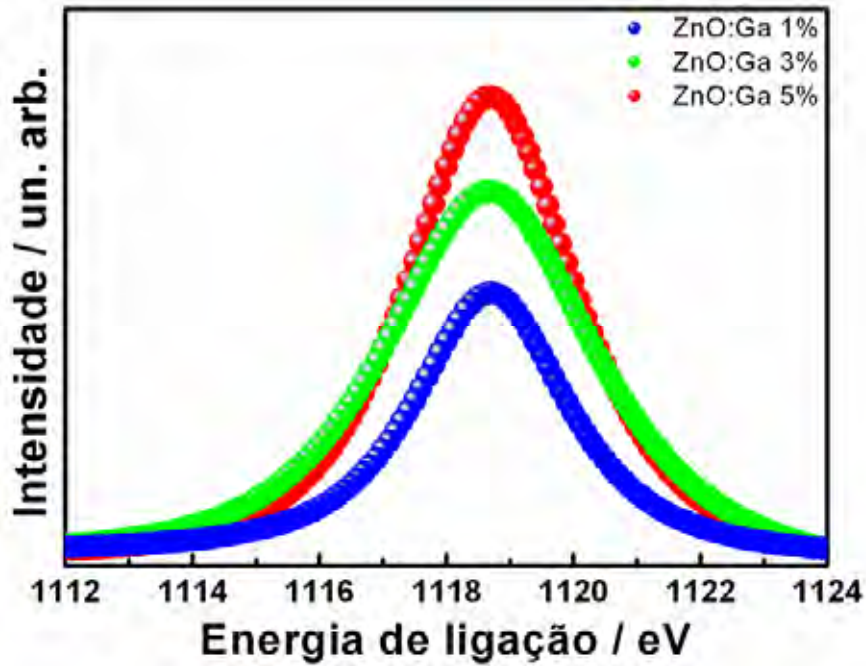


Figura I. 8. Espectros de XPS (fonte Al  $K\alpha$ ) dos níveis de caroço  $2p_{3/2}$  do Ga.

### I.3.1.2. Propriedades ópticas

Os espectros de absorção das amostras em pó obtidas pelo método da precipitação por 24 h estão na Figura I.9.

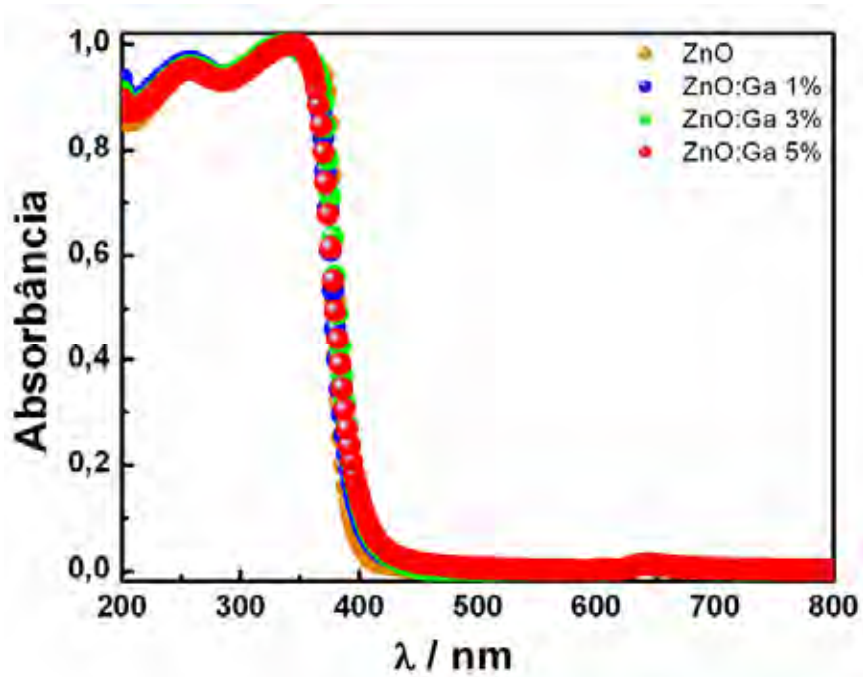
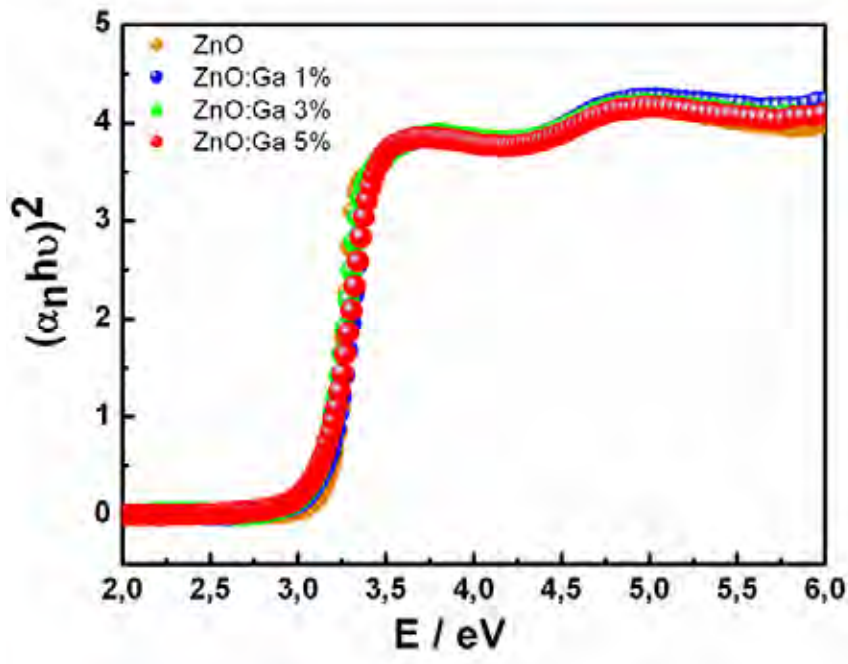


Figura I. 9. Espectros de absorção na região do UV-Vis de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% tendo MgO como referência.

A partir dos espectros da Figura I.9 foram calculados os espectros da Figura I.10 de acordo com procedimento descrito por Makarova, Macounová e Krtíl (2006).



**Figura I. 10.** Espectros na região do UV-Vis das amostras de ZnO e ZnO:Ga calculados segundo a teoria de Kubelka-Munk e segundo descrito por Makarova, Macounová e Krtíl (2006).

Os valores obtidos de *band gap* óptico ( $E_g$ ) a partir da análise dos espectros apresentados na Figura I.10 estão na Tabela I.1.

**Tabela I. 1.** Valores de *band gap* óptico ( $E_g$ ) de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% calculados a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis pelo método de Kubelka-Munk (MAKAROVA; MACOUNOVA; KRTIL, 2006).

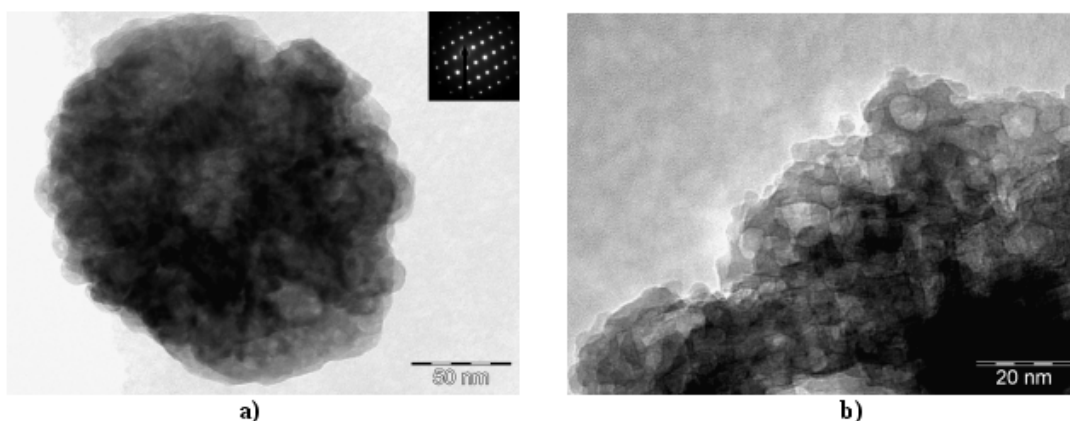
Amostra	$E_g$ / eV	R
ZnO	3,20	0,999
ZnO:Ga 1%	3,17	0,998
ZnO:Ga 3%	3,15	0,999
ZnO:Ga 5%	3,15	0,999

Pode-se notar que o valor de  $E_g$  óptico obtido para ZnO diminui nas amostras dopadas. Como todas as amostras possuem tamanho de partícula fora da região de confinamento quântico, que no caso do ZnO ocorre em partículas com diâmetro menor que 6-12 nm (FONOBEROV; BALANDIN, 2004), essa diminuição está relacionada ao alargamento da

densidade de estados próximos à banda de condução do ZnO causado pela dopagem. Desta forma, como observado na Tabela I.1, a separação energética entre a banda de condução e a banda de valência diminui. Os valores de  $E_g$  óptico obtidos neste trabalho estão em excelente acordo com os relatados para filmes finos condutores transparentes de ZnO e ZnO:Ga ( $E_g$  óptico  $\sim 3,2-3,3$  eV, KIM, et al., 2008). Como relatado em amostras de ZnO altamente dopado com defeitos (vacâncias de oxigênio) que formam estados doadores 0,05 eV abaixo da banda de condução, a diminuição do *band gap* somente ocorreu para  $n > 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Acima desta densidade de portadores o *band gap* diminuiu significativamente, podendo estar relacionado a uma transição semiconductor-metal (ROTH; WEBB; WILLIAMS, 1982). Roth, Webb e Williams (1982) observaram que a diminuição do *band gap* determinado experimentalmente não dependia do método de preparação, sendo uma propriedade fundamental do ZnO numa dada faixa de concentração de portadores de carga (até  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Em semicondutores altamente dopados devido a defeitos, dois fenômenos competem entre si para afetar a borda de absorção. O primeiro, conhecido como deslocamento Burstein-Moss, refere-se ao efeito de preenchimento de banda que deslocará positivamente (em relação ao vácuo) a energia medida da extremidade da banda com o aumento da concentração de portadores. Assim, o valor medido de *band gap* óptico  $E_m$  será a soma do *gap* óptico do material levemente dopado ( $E_0$ ) e  $\Delta E_{BM}$  (refere-se ao preenchimento da banda de condução devido aos doadores), isto é,  $E_m = E_0 + \Delta E_{BM}$ . O segundo fenômeno que afeta a borda de absorção óptica com o aumento da densidade de doadores é devido a uma mudança na natureza e extensão dos potenciais de interação entre doadores e a matriz cristalina (ROTH; WEBB; WILLIAMS, 1982). Este último efeito dá origem a uma diminuição no *band gap* e a formação de uma “cauda” (*tail*) na borda de absorção. Desta forma, o *gap* óptico medido será  $E_m = E_0 + \Delta E_{BM} - \Delta E_g$ , onde  $\Delta E_g$  é a diminuição do *gap*. A partir dos valores de  $E_g$  da Tabela I.1 este segundo fenômeno deve ser o predominante na diminuição de  $E_g$  em ZnO:Ga comparado a ZnO neste trabalho.

### I.3.1.3. Propriedades morfológicas

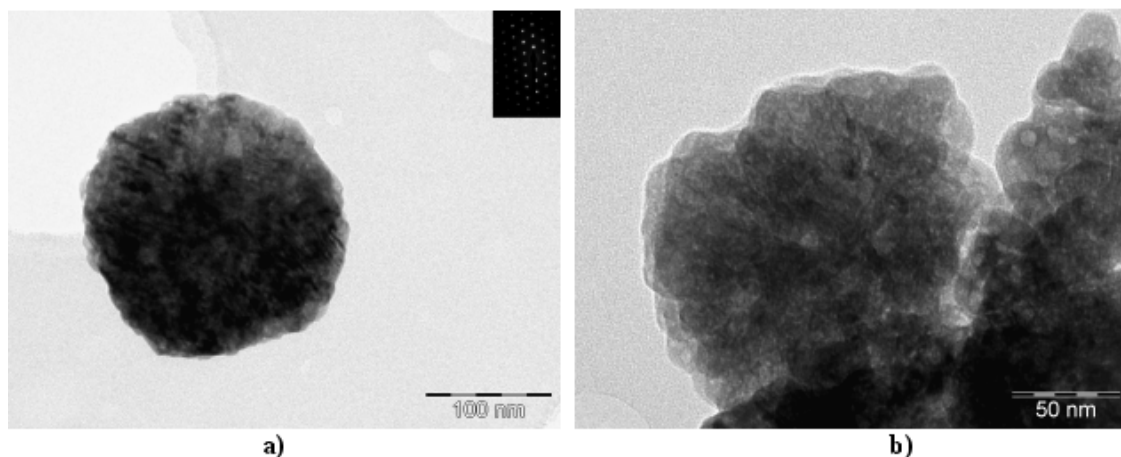
As fotomicrografias por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra de ZnO obtida pelo método da precipitação por 24 h estão na Figura I.11.



**Figura I. 11.** Fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO em pó obtida pelo método da precipitação por 24 h. O *inset* da Figura I.11a ilustra o padrão de difração de elétrons em área selecionada (SAED).

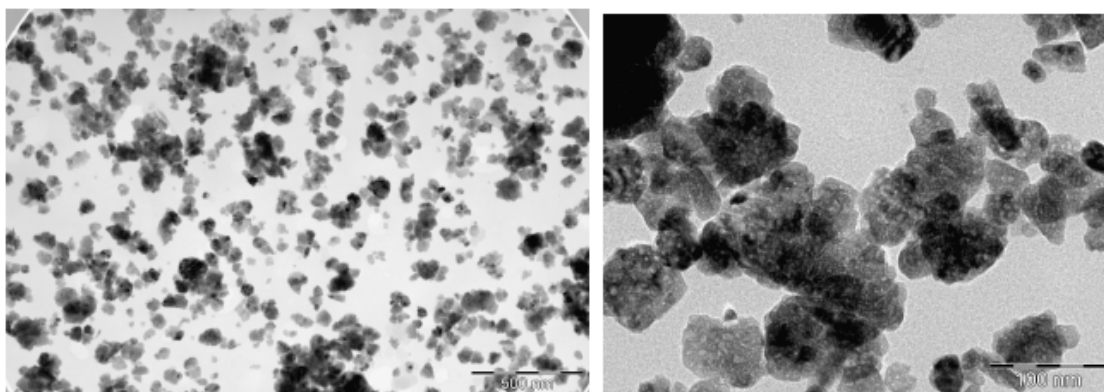
Como pode ser observado, as partículas ou agregados de ZnO apresentam tamanho médio maior que 100 nm (Figura I.11a), apresentando caráter monocristalino evidenciado pelo padrão de difração. Esta amostra também apresenta certa porosidade, como pode ser observado na Figura I.11b.

As fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO:Ga 1% obtida pelo método da precipitação por 24 h estão na Figura I.12. Também são observadas partículas ou agregados com tamanho médio maior que 100 nm (Figura I.12a) e que apresentam caráter poroso (Figura I.12b). As mesmas características foram observadas na amostra ZnO:Ga 3%.



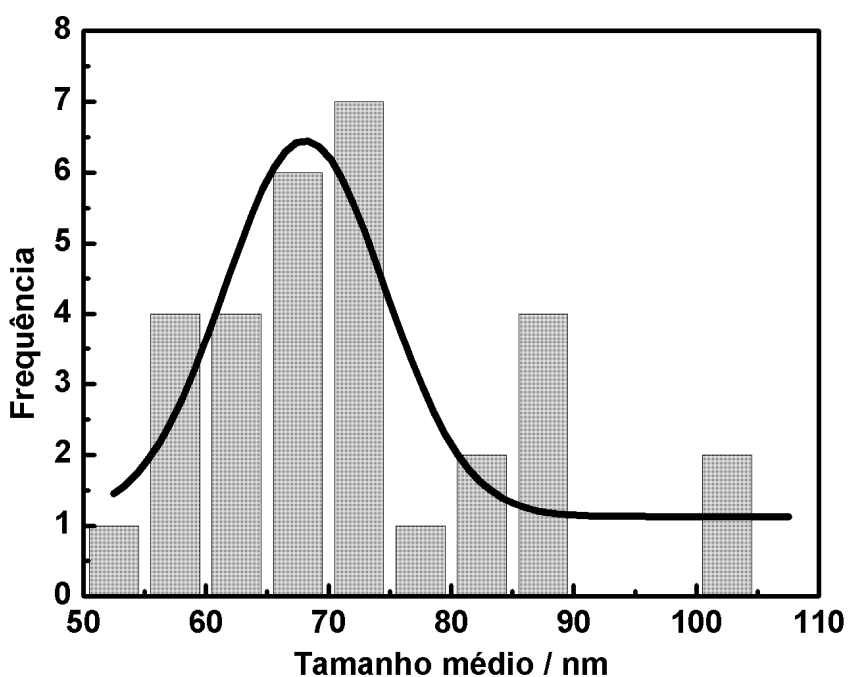
**Figura I. 12.** Fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO:Ga 1% obtida pelo método da precipitação por 24 h. O *inset* da Figura I.12a ilustra o padrão de difração de elétrons em área selecionada (SAED).

As fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO:Ga 5% obtida pelo método da precipitação por 24 h estão na Figura I.13.



**Figura I. 13.** Fotomicrografias por TEM da amostra de ZnO:Ga 5% obtida pelo método da precipitação por 24 h. a) O valor da escala é de 500 nm; b) O valor da escala é de 100 nm.

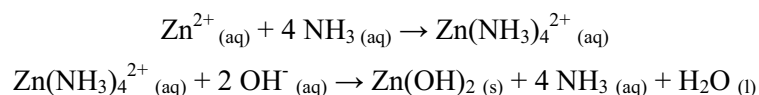
Como pode ser observado no histograma da Figura I.14, as nanopartículas de ZnO:Ga 5% preparadas pelo método da precipitação por 24 h apresentam tamanho médio em torno de 68 nm. Uma outra família de nanopartículas, em torno de 88 nm, também pode ser observada, indicando que o eletrodo será composto por nanopartículas com diferentes tamanhos.



**Figura I. 14.** Histograma de tamanho médio de partículas obtido a partir da fotomicrografia por TEM da amostra de ZnO:Ga 5% preparada pelo método da precipitação por 24 h (Figura I.13).

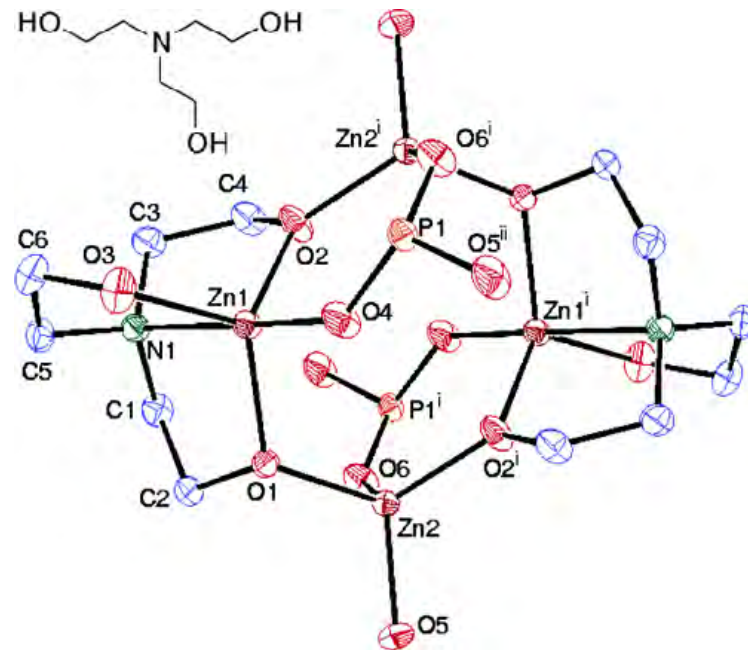
O uso de aminas na preparação de óxidos semicondutores com tamanho de partícula da ordem nanométrica tem sido recentemente relatado (DAS; PATHAK; PRAMANIK, 1998; PATI; RAY; PRAMANIK, 2001; RAN; GAO, 2008). Nanobastonetes de ZnO foram

crescidos a partir de solução aquosa sobre um substrato recoberto por filme fino de ZnO servindo como “semente” (TAK; YONG, 2005). Inicialmente, quando à solução de íons  $Zn^{2+}$  foi adicionada uma pequena quantidade de  $NH_4OH$  ( $pH < 10$ ) o sistema se tornou turvo devido à precipitação de  $Zn(OH)_2$ . O sistema se tornou límpido novamente após a adição de mais  $NH_4OH$  ( $pH > 10$ ) devido à formação de complexos de íons  $Zn^{2+}$  com amina (YAMADA, et al., 2005; RODRIGUEZ-TORRES; VALENTIN; LAPICQUE, 1999):



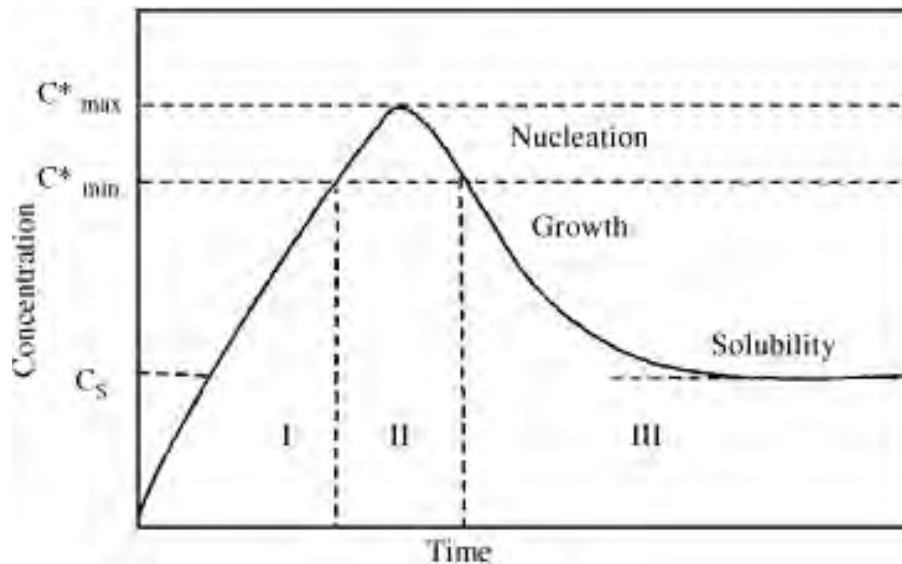
O precipitado branco formado  $Zn(OH)_2$  dará origem então a  $ZnO_{(s)}$  e  $H_2O_{(l)}$  (SUN; RILEY; ASHFOLD, 2006). Neste trabalho, a adição de solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de TEA à solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $Zn^{2+}$  tornava o sistema inicialmente turvo (devido ao aumento local do pH e desta forma resultando na formação de precipitado de hidróxido de zinco). Porém, após a total adição da solução aquosa de TEA o sistema se tornava menos turvo provavelmente devido à formação de complexos entre íons  $Zn^{2+}$  e TEA (JOHNSTONE; HARRISON, 2004). Moléculas de TEA (Figura I.15, *inset*) são geralmente usadas como agentes complexantes de forma a manter os íons metálicos em solução (YAMADA, et al., 2005). A estrutura cristalina de um destes complexos (Figura I.15) exhibe dois tipos de coordenação diferentes para  $Zn^{2+}$ : a espécie Zn1 apresenta coordenação na forma de bipirâmide trigonal a quatro átomos de O e um de N. Os três átomos de O equatoriais e o átomo de N pertencem à molécula de TEA, agindo como um ligante tetradentado (JOHNSTONE; HARRISON, 2004). A espécie Zn2 está tetraedricamente coordenada a quatro átomos de oxigênio. Dois destes átomos de O (O1 e O2 na Figura I.15) pertencem à molécula de TEA.





**Figura I. 15.** Estrutura do complexo de  $Zn^{2+}$  com TEA -  $(C_6H_{13}NO_3)Zn_2(HPO_3)$ , ilustrando a conectividade das duas espécies de Zn (JOHNSTONE; HARRISON, 2004). *Inset:* Estrutura molecular da amina terciária TEA.

O processo de precipitação em meio aquoso pode ser melhor compreendido através do diagrama de LaMer, Figura I.16 (LAMER; DINEGAR, 1950), proposto para explicar a variação do tamanho de partícula com a concentração do precursor.



**Figura I. 16.** Diagrama de LaMer. Fonte: LAMER; DINEGAR, 1950.

O diagrama de LaMer ilustra a variação da concentração do precursor (núcleos primários de ZnO ou ZnO:Ga formados a partir da hidrólise de íons  $Zn^{2+}$  e/ou  $Ga^{3+}$ ) com o tempo durante a reação de precipitação. Este diagrama está baseado no princípio de que a

nucleação é a etapa limitante na reação de precipitação (LAMER; DINEGAR, 1950; DESTRÉE; NAGY, 2006). Na etapa I (Figura I.16) a concentração do precursor aumenta continuamente com o aumento do tempo. A nucleação ocorrerá quando a concentração do precursor atingir um valor de supersaturação crítico (DESTRÉE; NAGY, 2006), ocasionando a diminuição da concentração do mesmo. A nucleação ocorrerá entre as concentrações do precursor mínima ( $C_{\min}^*$ ) e máxima ( $C_{\max}^*$ ), indicadas na Figura I.16. A posterior diminuição da concentração do precursor com o tempo se deve ao crescimento das partículas por difusão.

Na síntese do ZnO pelo método da precipitação, o sistema se tornava turvo pouco tempo após a total adição da solução aquosa de TEA à solução aquosa de  $Zn^{2+}$ . Porém, a presença de íons  $Ga^{3+}$  na solução aquosa de  $Zn^{2+}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para obtenção das amostras do óxido dopado retardou a turvação do sistema, sugerindo que a hidrólise de espécies de complexos formados entre TEA e íons  $Ga^{3+}$  é mais rápida. Ao final das 24 h de precipitação para obtenção de ZnO, havia a formação de um sólido branco no fundo do frasco de reação, restando uma solução incolor (límpida), permitindo a separação do sólido facilmente por decantação. Porém, nos frascos onde houve a formação de ZnO:Ga, após as 24 h de precipitação havia um sistema parcialmente turvo com menor quantidade de sólido branco no fundo dos mesmos. Somente com altas velocidades de rotação em centrífuga por tempos longos foi possível separar estes sólidos do restante da solução. No modelo de LaMer (LAMER; DINEGAR, 1950), a nucleação ocorre no início da reação de precipitação e somente depois o crescimento de partícula ocorre (DESTRÉE; NAGY, 2006). Assim, a hidrólise mais rápida dos complexos envolvendo TEA e íons  $Ga^{3+}$  proporciona um maior número de núcleos, diminuindo a concentração do precursor em solução e desta forma diminuindo também a velocidade de crescimento de partícula. Como um maior número de núcleos seria formado nas soluções aquosas contendo íons  $Ga^{3+}$ , o sistema se tornaria menos turvo comparando-se ao sistema contendo apenas íons  $Zn^{2+}$  devido à menor velocidade de crescimento de partícula. Um comportamento semelhante a este também foi observado na dopagem de  $TiO_2$  com os íons  $Al^{3+}$  ou  $W^{6+}$  (KO; LEE; JUNG, 2005). O menor tamanho das partículas de  $TiO_2:Al$  ou  $W$  comparado ao observado para partículas de  $TiO_2$  puro foi associado a uma velocidade de hidrólise mais rápida (KO; LEE; JUNG, 2005).

#### I.4. Conclusões parciais

O método da precipitação em presença de TEA possibilitou a obtenção de nanopartículas cristalinas a baixa temperatura, o que dificulta a formação de outras fases contaminantes, tais como  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , com certa porosidade (conforme observado por TEM). As partículas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% obtidas pelo método da precipitação por 24 h não apresentaram a formação de outras fases relacionadas a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , como observado por DRX. A ausência de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  está provavelmente relacionada à baixa temperatura utilizada na secagem das partículas (120 °C). Como observado através de análises por XPS, os íons gálio estão presentes como  $\text{Ga}^{3+}$ , uma vez que a energia de ligação observada de 1.119,0 eV está associada a Ga  $2p_{3/2}$ . Segundo as fotomicrografias de TEM, o tamanho de partícula diminuiu com o aumento da quantidade de gálio, provavelmente devido a uma velocidade de hidrólise mais rápida. Uma pequena diminuição no *band gap* óptico é observada nas amostras de ZnO:Ga quando se compara com ZnO, sugerindo um possível deslocamento negativo (em relação ao vácuo) da borda da banda de condução do ZnO com a dopagem com íons  $\text{Ga}^{3+}$ .

## **Capítulo II**

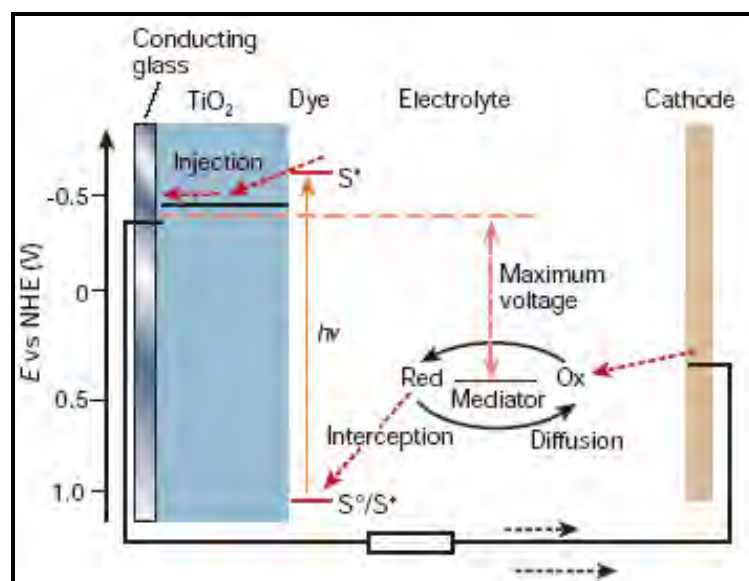
# **Células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO e ZnO:Ga**

## II.1. Introdução

### II.1.1. Células solares sensibilizadas por corante

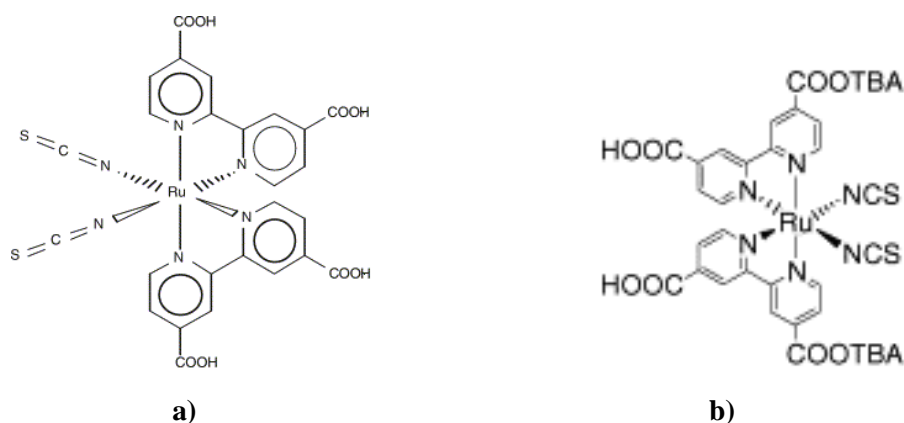
Segundo documento assinado pela Câmara Brasileira dos investidores em Energia Elétrica (CBIEE) e pela Câmara Americana de Comércio (Amcham), um novo racionamento está previsto para o final desta década em virtude da atual crise no setor elétrico brasileiro, proveniente da perspectiva de falta de gás natural e dos baixos investimentos na construção de usinas hidrelétricas. Desta forma, a utilização de fontes de energia renováveis se torna cada vez mais importante, principalmente devido aos recentes aumentos recordes do preço do barril de petróleo.

Uma estratégia muito elegante neste sentido se refere à conversão de energia por sistemas que mimetizam a fotossíntese natural na conversão de energia solar. Os mesmos conceitos envolvidos na coleta e conversão de energia solar pelas plantas foram usados para otimizar o dispositivo fotoeletroquímico publicado por O'Regan e Grätzel (1991). Neste dispositivo ocorre a separação entre a absorção de luz e o transporte de portadores de carga fotogerados (GRÄTZEL, 2001, 2003, 2004), duas funções que ocorrem simultaneamente em dispositivos fotovoltaicos convencionais baseados em silício. Por separar estas funções a célula fotoeletroquímica, denominada célula solar sensibilizada por corante (do inglês *dye-sensitized solar cell*, DSSC) dispensa a utilização de materiais altamente puros na sua construção, o que elevaria o custo dos dispositivos, como ocorre com células fotovoltaicas tradicionais. Além disso, a eficiência na conversão de energia das células solares sensibilizadas por corante não depende de forma tão acentuada com a temperatura como observado nos dispositivos fotovoltaicos (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). O funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante está ilustrado esquematicamente na Figura II.1.



**Figura II. 1.** Princípios de operação de uma célula solar sensibilizada por corante. Fonte: GRÄTZEL, 2001.

Após a absorção de luz, a espécie sensibilizadora  $S^{\circ}$  é promovida a um estado energeticamente excitado  $S^{*}$ . Grande atenção tem sido revelada a complexos de rutênio como sensibilizadores (como por exemplo o complexo N3, Figura II.2a e o complexo N-719, Figura II.2b), uma vez que apresentam intensa absorção na região do visível devido à transição eletrônica (transferência de carga metal-ligante, MLCT) referente à transferência de carga dos orbitais “d” preenchidos do metal central, Ru(II), para os orbitais vazios  $\pi^{*}$  do ligante bipyridina (KALYANASUNDARAM, GRÄTZEL, 1999).



**Figura II. 2.** a) Estrutura molecular do complexo cis-bis(isotiocianato)bis(4,4'-ácido dicarboxílico-2,2'-bipyridina)<sub>2</sub>-rutênio(II), também conhecido como complexo N3 ou corante vermelho. Fonte: GRÄTZEL, 2003; b) estrutura molecular do complexo N-719. TBA se refere ao cátion tetra-butilamônio. Fonte: GRÄTZEL, 2003.

Os grupos carboxílicos permitem fixar o complexo de Ru(II) à superfície do óxido e estabelecer um acoplamento eletrônico adequado entre o orbital  $\pi^{*}$  do ligante, que é o orbital

de mais baixa energia desocupado (LUMO) do complexo, e os orbitais  $3d$  do filme de  $\text{TiO}_2$ . Uma vez no estado excitado, o sensibilizador “injeta” elétrons na banda de condução do semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) (PREZHDO; DUNCANT; PREZHDO, 2008). A principal função do  $\text{TiO}_2$ , além de suportar o corante, é coletar e conduzir os elétrons injetados (GRÄTZEL, 2005a). Neste tipo de dispositivo a absorção de luz é, portanto, separada do transporte e separação de carga (McFARLAND; TANG, 2003; GREEN, 2001; PETTERSSON, et al., 2007). O mediador redox presente na solução do eletrólito promove então a redução do sensibilizador oxidado  $S^+$ . O mediador redox oxidado (Ox) difunde-se até o contra-eletrodo, onde é reduzido (Red), fechando o ciclo. O mediador redox mais largamente utilizado é o par  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , pois proporciona a rápida regeneração do complexo oxidado e baixas correntes na ausência de luz (corrente de escuro). Alguns aditivos orgânicos, tais como 4-terc-butilpiridina, são geralmente adicionados à solução do eletrólito para aumentar o potencial de circuito aberto da célula solar através do bloqueio de estados superficiais que são intermediários ativos na transferência de carga (KALYANASUNDARAM, GRÄTZEL, 1999). Estados superficiais estão relacionados a níveis eletrônicos que surgem devido à transição brusca do *bulk* do material para a superfície. A existência de uma superfície modifica a estrutura eletrônica de bandas pela diminuição do potencial eletrostático envolvido na interação entre cátions e ânions na rede cristalina e origina novos níveis eletrônicos dentro do *band gap* do material. A contribuição de estados superficiais no processo de recombinação eletrônica em células solares sensibilizadas por corante se torna mais significativa em nanopartículas devido à alta área superficial das mesmas.

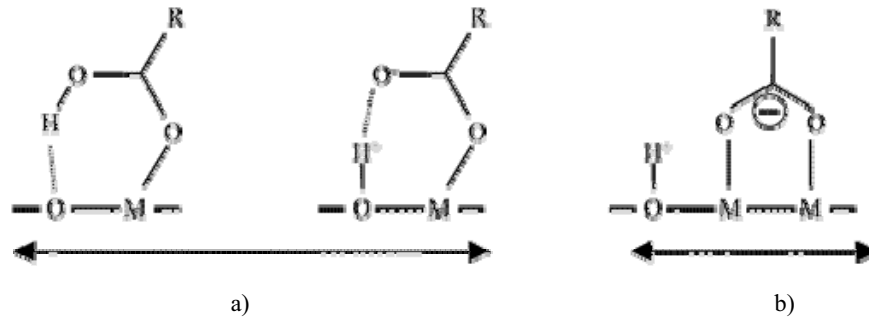
$\text{TiO}_2$  tem sido muito utilizado como eletrodo poroso nanoestruturado em células de Grätzel (MORI; YANAGIDA, 2006), embora estudos recentes têm demonstrado a possibilidade de uso de óxidos metálicos alternativos, como por exemplo ZnO (KAKIUCHI; SAITO; FUJIHARA, 2008),  $\text{SnO}_2$  (FUKAI, et al., 2007; GREEN, et al., 2005) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (LENZMANN, et al., 2001). Além de possuir condutividade eletrônica maior que  $\text{TiO}_2$  (MEULENKAMP, 1999), células solares baseadas em ZnO têm alcançado eficiências na conversão de energia solar em elétrica em torno de 5% (KEIS, et al., 2002b). Apesar de possuir um *band gap* ( $E_g$ ) de cerca de 3,4 eV, semelhante ao do  $\text{TiO}_2$ , a estrutura de bandas desses semicondutores tipo *n* são muito diferentes. Como ZnO,  $\text{TiO}_2$  também apresenta certa deficiência de oxigênio na estrutura cristalina (MA, et al., 2005), porém ZnO é um semicondutor de *band gap* direto e  $\text{TiO}_2$  de *band gap* indireto. A banda de valência do ZnO apresenta duas partes: a parte inferior possui um forte caráter *d* proveniente principalmente dos orbitais  $3d$  do  $\text{Zn}^{2+}$  e sua parte superior apresenta forte influência dos orbitais  $2p$  do  $\text{O}^{2-}$ .

Já a borda da banda de condução possui caráter predominante de orbitais  $4s$  do  $Zn^{2+}$  (XU, et al., 2003). A distribuição de *traps* (ou armadilhas) no filme de ZnO é semelhante a do filme de  $TiO_2$  (KATOH, et al., 2002), assim como o nível de energia da extremidade da banda de condução (*conduction band edge*): ZnO (- 0,2 V vs. EPH em pH = 1) e  $TiO_2$  (- 0,3 V vs. EPH em pH = 2, KALYANASUNADARAM; GRÄTZEL, 1998). As perdas eletrônicas devido a aceitadores na solução e a armadilhas profundas (*deep traps*, Figura I.1) são menores para ZnO (SOLBRAND, et al., 2000), indicando que as propriedades de transporte eletrônico no ZnO o tornam um material adequado para dispositivos fotoeletroquímicos.

Keis et al. (2000) prepararam filmes nanoestruturados a partir de partículas de ZnO com 150 nm de tamanho. Diferentes complexos de Ru(II) foram utilizados na sensibilização. Foi observada a formação de agregados  $Zn^{2+}$ /complexo, dependendo do complexo utilizado e do tempo de sensibilização do filme de ZnO. A formação de tais agregados não acontece em  $TiO_2$ /complexo porque suas propriedades de superfície são diferentes daquelas do ZnO. A partir de então, Bauer et al. (2001) observaram que a injeção de carga em filmes de ZnO sensibilizados com o complexo N-719 ocorre em tempos menores que 300 fs, comparável aos sistemas de  $TiO_2$  – N-719. Foi observado também que a LHE (*light harvesting efficiency* – eficiência de coleta de luz) pode ser alta, desde que cuidados sejam tomados durante a adsorção do complexo no filme poroso nanoestruturado para evitar a dissolução de íons  $Zn^{2+}$ . Keis et al. (2002a) obtiveram uma eficiência na conversão de energia solar de 5% para o sistema ZnO – complexo N-719, próxima a obtida para  $TiO_2$  – complexo N3 (6%) preparada por técnicas semelhantes. Valores de IPCE (eficiência na conversão do fóton incidente em corrente) de 90% demonstraram perdas eletrônicas desprezíveis em ZnO, sendo muito dependente de suas propriedades morfológicas (KEIS, et al., 2001). Westermarck et al. (2002a) observaram a formação de agregados  $Zn^{2+}$ /complexo N3 por espectroscopia de fotoelétrons. Foi observado que a estrutura eletrônica do ligante tiocianato é afetada pela adsorção na superfície do ZnO, sendo um efeito na interação entre o S do  $SCN^-$  e íons zinco superficiais ou com íons zinco dissolvidos durante a sensibilização. Também foi observado que a sensibilização do ZnO com o complexo N3 é eficiente (a parte externa do filme ficou fortemente vermelha), porém a interface eletrodo-substrato permaneceu branca, não-sensibilizada. O mesmo comportamento não foi observado quando  $Ru(bipy)_2(dcbipyH_2).2PF_6^-$  (onde dcbipy é o ligante 4,4'-ácido dicarboxílico-2,2'-bipiridina e bipy é o ligante 2,2'-bipiridina) foi adsorvido no filme de ZnO, para o qual a sensibilização de 25 minutos foi eficiente até mesmo na interface eletrodo-substrato, fato atribuído à diferença de pH entre as duas soluções dos corantes. A adsorção do complexo  $Ru(bipy)_2(dcbipyH_2)$  em ZnO é



diferente daquela em  $\text{TiO}_2$ , pois há indicações de coordenação monodentada (Figura II.3) com forte interação entre o hidrogênio e o grupo carboxílico do complexo (WESTERMARK, et al., 2002b). Para  $\text{TiO}_2$ , o complexo N3 apresenta propriedades excelentes, coletando eficientemente luz visível (NAZEERUDDIN, et al., 1993).



**Figura II. 3.** Modos comuns de coordenação de ácidos carboxílicos à superfície de um óxido metálico. a) Resultados experimentais (WESTERMARK, et al., 2002b) sugerem coordenação monodentada na superfície do ZnO; b) coordenação bidentada na superfície do  $\text{TiO}_2$  indicada por resultados experimentais. Fonte: WESTERMARK, et al., 2002b.

### II.1.2. Células solares e parâmetros de desempenho

O desempenho quantitativo de células solares é dado por dois parâmetros importantes: a eficiência na conversão do fóton incidente em corrente (IPCE) para radiação monocromática e a eficiência global na conversão de luz branca em eletricidade (KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 1998; SMESTAD, et al., 2008). O IPCE é dado pela razão entre a fotocorrente observada e o fluxo de fótons incidente, sem correções para perdas por reflexão durante a excitação óptica através do eletrodo de vidro condutor:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{\text{número de elétrons fluindo pelo circuito externo}}{\text{número de fótons incidente}}$$

O valor de IPCE é obtido pela seguinte equação:

$$\text{IPCE}(\%) = \frac{1240(eVnm) \cdot J_{sc}(\mu A / cm^2)}{\lambda(nm) \cdot \phi(\mu W / cm^2)} \cdot 100$$

na qual  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto-circuito para radiação monocromática,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\phi$  é a intensidade de luz monocromática, em unidades usuais de laboratório. O rendimento quântico da célula solar é dado pelo valor de IPCE ( $\lambda$ ), ou seja,  $\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \cdot \Phi_{inj} \cdot \eta_c$ , onde:

- ✓ LHE( $\lambda$ ) é a eficiência na coleta de luz, que por sua vez é dependente das propriedades espectrais e fotofísicas do complexo;

- ✓  $\Phi_{inj}$  é o rendimento na injeção de carga, dependente do potencial redox do estado excitado e do seu tempo de vida;
- ✓  $\eta_c$  é a eficiência na coleta de carga, dependente da estrutura e morfologia do filme semicondutor poroso.

A eficiência global  $\eta_{global}$  de uma célula solar pode ser calculada a partir da densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), do fator de preenchimento (FF) e da intensidade da luz incidente ( $I_o$ ) (SMESTAD, et al., 2008):

$$\eta_{global} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_o}$$

sendo  $J_{sc}$  dada em  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}$  em V,  $I_o$  em  $\text{mW cm}^{-2}$  (GRÄTZEL, 2001).

O fator de preenchimento (FF - *fill factor*, Apêndice I) é uma medida de quão “quadrada” é a curva  $I$ - $V$  (corrente-potencial) na presença de luz, obtido através da razão entre a potência teórica  $P_{th}$  (onde  $P_{th} = I_{sc} \times V_{oc}$ ) e a potência real do dispositivo,  $P$  (onde  $P = I \times V$  no ponto máximo da curva). O número AM (*air-mass*) caracteriza o ângulo de incidência ( $\delta$ ) da radiação solar na superfície da terra:  $AM = 1 / \cos(\delta)$ . O número AM 1.5 corresponde a um ângulo de incidência da radiação solar de  $48,2^\circ$  (em relação à direção perpendicular à superfície da Terra) e é usado como padrão, NAZEERUDDIN, et al., 1993. Assim, o número AM 1.5 indica que a trajetória dos raios solares até a superfície da Terra é 1,5 vezes a trajetória no zênite. Nestas condições o número AM 1.5 caracteriza a própria distribuição espectral. Curvas  $I$ - $V$  são obtidas pela monitoração da corrente observada pela aplicação de um potencial (positivo ou negativo) ao eletrodo de trabalho (filme semicondutor poroso). O máximo valor de corrente que uma célula de Grätzel pode gerar, sem aplicação de potencial ( $V_{ap} = 0$  V), caracteriza a condição de curto-circuito e é denominada corrente de curto-circuito  $I_{sc}$ , sendo proporcional à quantidade de luz incidente no dispositivo. Com a aplicação de um potencial ao filme semicondutor poroso pode-se modular a posição relativa do nível de Fermi do semicondutor. Com a aplicação de um potencial negativo ao filme poroso o potencial do quasi-nível de Fermi (este termo substitui “nível de Fermi” em condições fora do equilíbrio, BISQUERT, et al., 2004) aumenta e se aproxima ou mesmo excede o potencial da borda da banda de condução e dos estados superficiais do semicondutor, aumentando a população eletrônica destes estados. Desta forma há o aumento na probabilidade de recombinação dos portadores de carga majoritários (elétrons) à medida que o potencial aplicado aumenta. Ao ocorrer o aumento na velocidade de recombinação dos portadores de carga há o aumento no valor da corrente de recombinação ou de escuro  $I_o$ , com sentido oposto à  $I_{sc}$ . Quando o

equilíbrio é atingido entre  $I_o$  e  $I_{sc}$ , ocorre a total recombinação dos portadores de carga fotogerados e estas duas correntes se igualam. Esta é a condição de circuito aberto e o potencial no qual se estabelece é denominado potencial de circuito aberto  $V_{oc}$  (NOGUEIRA, 2001).

### II.1.3. Injeção eletrônica

A velocidade de transferência eletrônica do sensibilizador para a banda de condução do semiconductor depende da configuração do corante adsorvido na superfície do óxido (PREZHDO; DUNCANT; PREZHDO, 2008) e da separação energética entre o estado excitado do corante e a banda de condução do semiconductor. A constante de velocidade para injeção eletrônica  $k_{inj}$  é dada pela expressão de Fermi:

$$k_{inj} = \left( \frac{4\pi^2}{h} \right) |V|^2 \rho(E)$$

na qual  $V$  é o acoplamento eletrônico entre o sensibilizador e o semiconductor,  $\rho(E)$  é a densidade de estados da banda de condução e  $h$  é a constante de Planck. O valor de  $V$  depende da superposição eletrônica entre a função de onda do estado excitado do sensibilizador e a banda de condução do semiconductor, dependendo fortemente da distância entre o sensibilizador e a superfície do óxido. Como a velocidade de injeção eletrônica depende diretamente da densidade de estados na banda de condução do semiconductor, no caso do ZnO a dopagem com íons  $Ga^{3+}$  proporciona a possibilidade de se “modular” o valor de  $k_{inj}$  de acordo com a porcentagem de dopante presente. Embora a utilização de filmes nanoestruturados de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al, com tamanho de partícula de 150 nm) em células solares não tenha proporcionado diferenças significativas nas propriedades fotoeletroquímicas (RENSMO, et al., 1997), apenas um pequeno efeito nos valores de IPCE foi observado (KEIS, et al., 2001). Ma et al. (2005) prepararam células solares baseadas em  $TiO_2$  (Solaronix, SL-D) e  $TiO_xN_y$  (dióxido de titânio dopado com nitrogênio). Os filmes foram sensibilizados pelo complexo N-719 e o eletrólito líquido composto por  $I^-/I_3^-$ . O filme de  $TiO_xN_y$  apresentou área superficial de  $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e porosidade de 62%, valores relativamente maiores que os obtidos para filmes de  $TiO_2$  P25 (56% de porosidade). A célula solar baseada no eletrodo de  $TiO_xN_y$  apresentou resultados muito melhores que a análoga de  $TiO_2$  (P25):  $V_{oc} = 0,69 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 17,9 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $FF = 0,62$ ,  $\eta = 8\%$  e quantidade de corante adsorvida =  $12,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  contra  $V_{oc} = 0,685 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 13,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $FF = 0,66$ ,  $\eta = 6\%$  e quantidade de corante adsorvida =  $09,8 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,

respectivamente. A maior quantidade de corante adsorvida no eletrodo de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , que se deve à sua maior área superficial frente ao  $\text{TiO}_2$  puro, proporcionou um aumento em  $J_{sc}$ , embora o maior valor de IPCE na região 370-530 nm e 570-720 nm seja atribuído à absorção do próprio  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , aproximadamente 200 vezes maior em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro. É válido ressaltar que a dopagem não influenciou o valor de  $V_{oc}$ , uma vez que a borda da banda de condução (*conduction band edge*) permaneceu intacta. Além da maior eficiência, a célula solar baseada em  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  como fotoânodo apresentou maior valor de IPCE com maior resposta na região 370-530 nm e 570-720 nm. O maior valor de IPCE nestas regiões foi atribuído à atividade sob radiação visível do eletrodo de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , que pode proporcionar aumentos de corrente fotoinduzida de aproximadamente 200 vezes em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro.

No caso de células de Grätzel baseadas em ZnO como fotoânodo, desempenhos mais elevados podem ser obtidos ao se utilizar tempos mais curtos de sensibilização de ZnO pelo complexo N3 (Figura II.2a), na tentativa de evitar a formação de agregados  $\text{Zn}^{2+}$ /complexo N3, uma vez que este complexo se liga à superfície do óxido num modo no qual todos os grupos COOH estão protonados (WESTERMARK, et al., 2002a). A formação de agregados  $\text{Zn}^{2+}$ /complexo tem sido dificultada por alguns modos distintos: diminuindo-se o tempo de sensibilização, usando-se o complexo N-719 (Figura II.2b), que possui somente dois prótons e diminui portanto a interação com a superfície do ZnO ou adicionando-se base (KOH, NaOH) à solução contendo o complexo (KEIS, et al., 2002a). Como notado por Kakiuchi et al. (2006), que relataram um dos maiores valores de eficiência global na conversão de energia solar (4,1%) para células solares baseadas em ZnO sob alta intensidade luminosa ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ), a microestrutura do eletrodo é muito importante para o alto desempenho do dispositivo. Recentemente, os seguintes valores foram relatados para células solares baseadas em filme poroso de ZnO (na forma de nanofolhas com somente  $4 \mu\text{m}$  de espessura) sensibilizado pelo complexo N-719 (solução etanólica  $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por somente 10 minutos sob refluxo) sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ :  $J_{sc} = 13,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0,56 \text{ V}$ ,  $\text{FF} = 0,44$  e  $\eta = 3,3\%$  (KAKIUCHI; SAITO; FUJIHARA, 2008). Levando-se em consideração a baixa espessura do filme poroso, este valor de  $J_{sc}$  é um dos maiores já relatados para células solares de ZnO sob iluminação AM 1.5  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Porém, se as propriedades de transporte eletrônico forem melhoradas, valores de eficiência global ainda maiores podem ser obtidos.

#### II.1.4. Melhorando as propriedades de ZnO para aplicação em células solares

As propriedades eletro-ópticas do ZnO podem ser melhoradas pela adição adequada de dopantes.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$  são considerados como eficientes na geração de portadores de

carga (elétrons) em filmes de ZnO (SONG, et al., 2002). ZnO:Ga (ou GZO, do inglês *gallium-doped zinc oxide*) tem recebido grande atenção pelas suas propriedades superiores e ser adequado para uso em óxidos condutores transparentes (TCO). A dopagem de ZnO com íons de valência mais elevada, ou seja, a substituição de íons  $Zn^{2+}$  por íons  $Ga^{3+}$  leva à redução de íons  $Zn^{2+}$  a  $Zn^+$ . A presença de níveis referentes a  $Zn^+$  próximos à banda de condução do ZnO proporciona o aumento da condutividade elétrica devido à maior facilidade para popular a banda de condução, o que pode resultar num melhor transporte eletrônico devido à maior mobilidade eletrônica. Como a mobilidade eletrônica em filmes de nanopartículas de ZnO apresenta uma forte dependência com o número de elétrons por partícula (KOSTER, et al., 2007), a alta mobilidade dos portadores de carga necessária para uma coleta efetiva de forma a dificultar a recombinação de carga em células solares sensibilizadas por corante pode ser gradualmente controlada através da dopagem de ZnO com  $Ga^{3+}$  (SANS, et al., 2006). Além de um transporte eletrônico mais efetivo, a otimização da eficiência na conversão de energia solar depende fortemente das características morfológicas do fotoeletrodo (KEIS, et al., 2001; WANG, et al., 2004) e, portanto, do método de preparação das nanopartículas que irão compor o filme poroso com alta área superficial.

### II.1.5. Objetivo

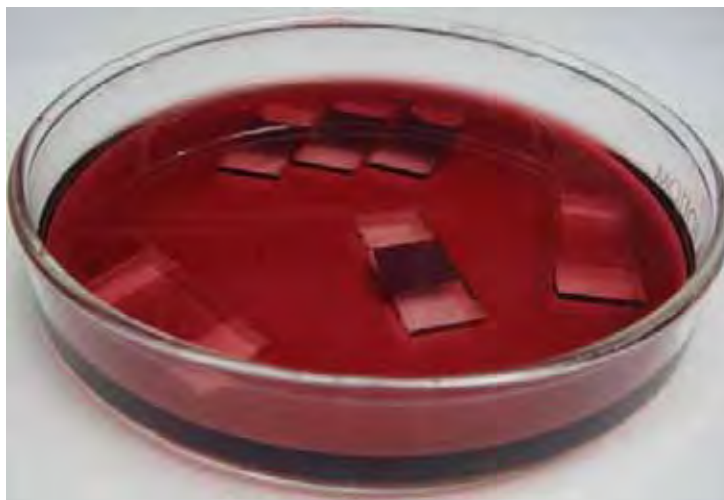
Montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corante baseadas em eletrodos nanoestruturados de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% utilizando eletrólito líquido.

## II.2. Experimental

### II.2.1. Montagem e caracterização de células solares não seladas

#### II.2.1.1. Preparação da suspensão

A preparação da suspensão de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em mol foi realizada de acordo com o procedimento usado no *Hahn-Meitner Institut*, Berlim, Alemanha. Mediu-se uma massa de cerca de 0,1600 g do pó à qual foi adicionada 250,0  $\mu$ L de água destilada, 5,0  $\mu$ L de acetilacetona (Vetec, P.A.) e 2,0  $\mu$ L de triton X-100. A “pasta” resultante foi triturada em almofariz por cerca de 1 h e espalhada, pela técnica do bastão de vidro, sobre uma área aparente de 0,25  $cm^2$  do TCO de  $SnO_2:F$  delimitada utilizando-se uma camada de fita Scotch<sup>®</sup>. Após a remoção da fita, o filme foi tratado termicamente a 450 °C por 30 minutos para proporcionar contato elétrico adequado entre partículas e eliminar a matéria orgânica. O filme semiconductor, ainda quente ( $T \sim 80$  °C), foi imerso em solução 0,5  $mmol L^{-1}$  do complexo N-719 (Ruthenium 535-bisTBA, Solaronix) em etanol absoluto (Figura II.4).



**Figura II. 4.** Sensibilização dos filmes porosos em solução etanólica do complexo N-719  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Observação: o processo de sensibilização é feito ao abrigo da luz e umidade e foi exposto desta forma somente por razões de exibição da imagem.

O processo de sensibilização foi estudado em diferentes tempos: 1 h e 3 h, sempre a temperatura ambiente. Após a sensibilização, o filme foi então lavado com etanol absoluto para remoção do complexo não-adsorvido e seco ao ar.

#### II.2.1.2. Preparação do eletrólito líquido

O eletrólito líquido foi preparado a partir de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de LiI (Aldrich, P.A.),  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de tetra-butilamônio (Aldrich, 98%),  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de 4-terc-butilpiridina (Fluka, >98%),  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{I}_2$  (Vetec, P.A.) em 50% de acetonitrila e 50% de 3-metoxipropionitrila. Alguns microlitros do eletrólito mediador redox foram gotejados sobre o filme sensibilizado.

#### II.2.1.3. Contra-eletródo

As células solares foram então montadas utilizando-se contra-eletródo de Pt depositada sobre substrato de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  por pulverização catódica (*sputtering*). Uma única camada de PVC foi utilizada como espaçador. O dispositivo completo (e não selado) está na Figura II.5.



**Figura II. 5.** a) Imagem frontal de uma célula solar sensibilizada por corante não selada; b) imagem da parte de trás do dispositivo ilustrando que a utilização de um contra-eletródo de Pt espelhado depositado por *sputtering* limita a incidência de luz pelo eletródo de trabalho (iluminação SE – substrato eletrólito).

#### II.2.1.4. Medida da espessura dos filmes

As espessuras dos filmes foram obtidas no perfilômetro Alpha-Step 200 da Tencor Instruments.

#### II.2.1.5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Após o tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos de acordo com o item II.2.1.1, os filmes porosos foram removidos dos substratos. Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (IV) do pó resultante dos filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. As amostras foram diluídas em KBr sempre na proporção de 1:236 em massa, respectivamente, e prensadas na forma de pastilhas pela aplicação de aproximadamente 10 kbar.

#### II.2.1.6. Medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

Os filmes porosos foram removidos do substrato condutor até a obtenção de pelo menos 0,1 g de pó. A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (Quantachrome, Autosorb 1) a área superficial, tamanho médio de poro e porosidade foram estimados pelo método de BET. Estas medidas foram realizadas no laboratório do professor Dr. Shozo Yanagida, do *Center for Advanced Science and Innovation*, Universidade de Osaka, Osaka, Japão.

#### II.2.1.7. FE-SEM

As propriedades morfológicas dos filmes porosos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM, JEOL, SM-6700FE) no laboratório

do professor Dr. Shozo Yanagida, do *Center for Advanced Science and Innovation*, Universidade de Osaka, Osaka, Japão.

#### II.2.1.8. Medida de curvas *J-V*

As curvas *J-V* foram obtidas no potenciostato Autolab PGSTAT 10 numa configuração de dois eletrodos. O filme semiconductor poroso sensibilizado foi conectado como eletrodo de trabalho, sendo que o contra-eletrodo de Pt foi conectado aos de referência e contra-eletrodo. As células solares foram irradiadas utilizando-se banco óptico com lâmpada de Xe Oriel (Figura II.6). Filtros de densidade neutra foram utilizados para variar a intensidade de luz, monitorada pelo medidor óptico Newport, modelo 1830-C. Curvas *J-V* foram obtidas por voltametria linear em condições de polarização direta (potencial negativo aplicado ao filme de ZnO ou ZnO:Ga) sob iluminação SE (substrato-eletrólito, ou seja, iluminação através do eletrodo de trabalho) de 10 e 100 mW cm<sup>-2</sup> e também na ausência de luz (escuro). Os resultados não foram corrigidos em relação a perdas por transmissão no substrato condutor.



**Figura II. 6.** Banco óptico utilizado nas medidas de curvas *I-V*. Da esquerda para a direita: fonte de luz (lâmpada de Xe Oriel), filtro de água, filtros de densidade neutra, lente convergente e filtro AM1.5.

#### II.2.1.9. Medidas do espectro de ação de fotocorrente (IPCE)

Os espectros de fotocorrente (curva IPCE, ou seja, medida do número de fótons incidentes convertidos em corrente em função do comprimento de onda da radiação) foram medidos num banco óptico contendo uma fonte de luz policromática e um monocromador.



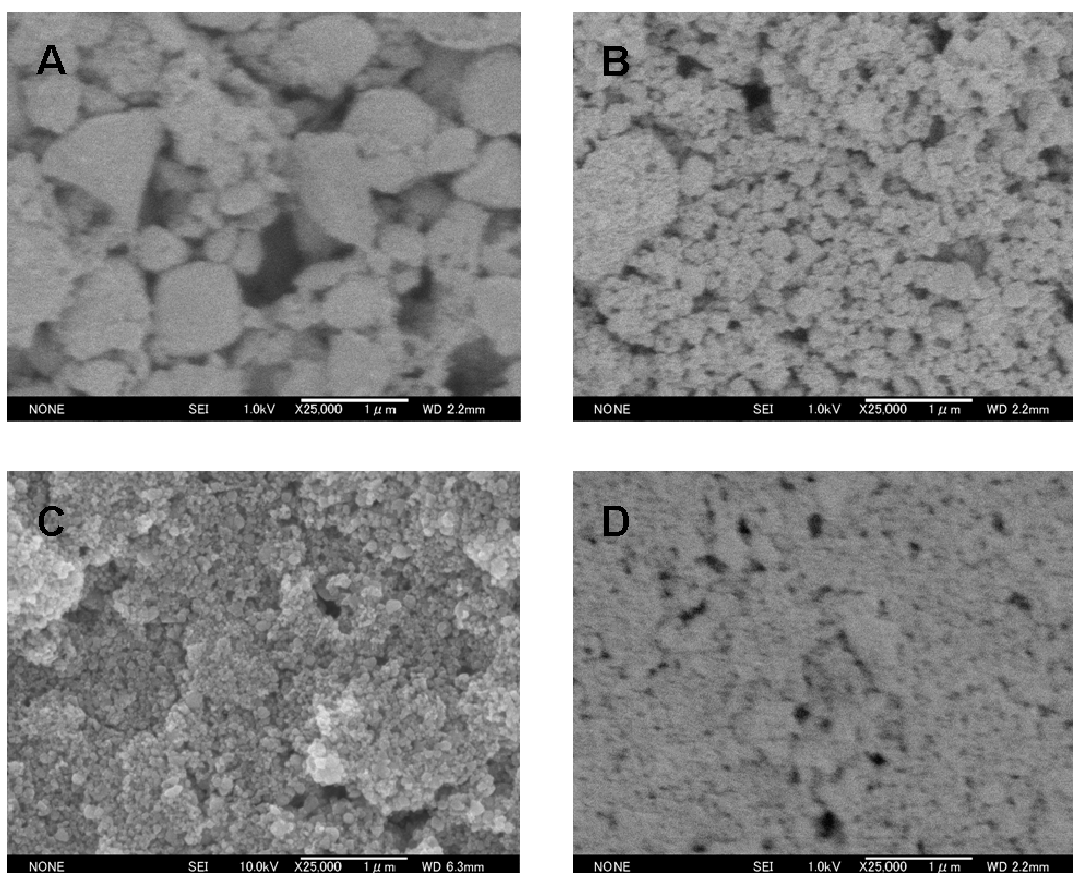
Foi utilizada uma lâmpada de Xe de 150 W da Oriel como fonte policromática uma vez que seu espectro se assemelha ao espectro solar. As medidas de fotocorrente foram obtidas com a utilização de um multímetro digital.

## II.3. Resultados e Discussão

### II.3.1. Propriedades de filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga

#### II.3.1.1. FE-SEM

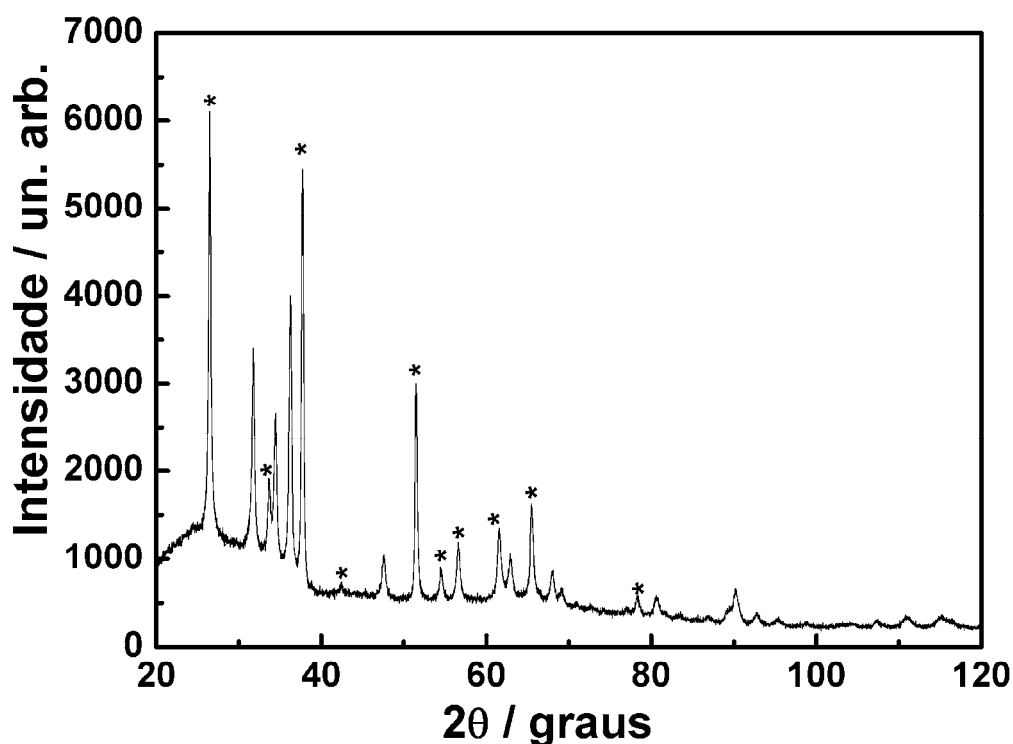
As fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% estão na Figura II.7. Como pode ser observado, a dopagem contribui para a diminuição do tamanho de partícula, conforme discutido no capítulo I. Um comportamento semelhante a este também foi observado na dopagem de  $\text{TiO}_2$  com os íons  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{W}^{6+}$  (KO; LEE; JUNG, 2005). O menor tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ :Al ou W comparado ao observado para partículas de  $\text{TiO}_2$  puro foi associado a uma velocidade de hidrólise mais rápida (KO; LEE; JUNG, 2005). Neste trabalho é provável que a velocidade de hidrólise na presença de íons  $\text{Ga}^{3+}$  também tenha sido mais rápida, conforme discutido no capítulo I.



**Figura II. 7.** Fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos: a) ZnO; b) ZnO:Ga 1%; c) ZnO:Ga 3% e d) ZnO:Ga 5%. Todas as escalas correspondem a 1  $\mu\text{m}$ .

### II.3.1.2. DRX

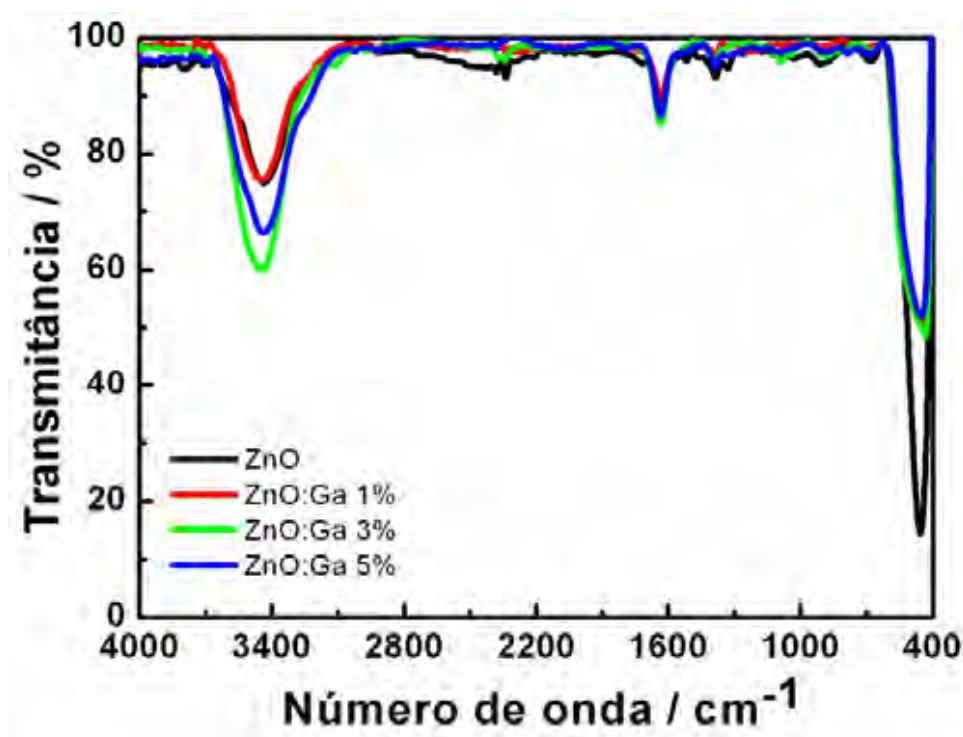
A ausência de contaminação por outras fases ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) após o tratamento térmico referente à preparação dos filmes porosos de ZnO:Ga (450°C por 30 min) foi avaliada por difratometria de raios X. Na Figura II.8 está o difratograma de raios X do filme poroso contendo a maior quantidade de gálio (ZnO:Ga 5%), indicando somente a fase wurtzita (JCPDS 36-1451) do ZnO.



**Figura II. 8.** Difratograma de raios X do filme poroso de ZnO:Ga 5%. Os asteriscos indicam as reflexões do  $\text{SnO}_2\text{:F}$  presente no substrato condutor transparente.

### II.3.1.3. FT-IR

A presença de matéria orgânica residual após o tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos dos filmes porosos foi avaliada através de FT-IR. Na Figura II.9 estão os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó oriundas da remoção dos respectivos filmes porosos do substrato.



**Figura II. 9.** Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras em pó de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% removidas do filme poroso sobre o substrato após o tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos.

As atribuições referentes aos espectros vibracionais da Figura II.9 estão na Tabela II.1. Nota-se que o tratamento térmico de 450 °C por 30 minutos já é suficiente para eliminar a maioria da matéria orgânica. Não são notadas grandes diferenças nos espectros vibracionais das diferentes amostras. As bandas características de água estão relacionadas à sua presença na superfície do óxido e/ou no brometo de potássio. A presença de bandas características do íon carbonato se deve à matéria orgânica residual (não totalmente decomposta no tratamento térmico) e/ou à absorção de gás carbônico do ar durante o resfriamento da amostra após o tratamento térmico.

**Tabela II. 1.** Atribuições referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do IR das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em pó após a remoção dos filmes porosos do substrato tratados termicamente a 450°C por 30 minutos.

Número de Onda / cm <sup>-1</sup>	Número de onda / cm <sup>-1</sup> (Deste trabalho)	Atribuição (GATEHOUSE; LIVINGSTONE; NYHOLM, 1958; LUTZ, 1988; FERRARO, 1971).
~ 450	~ 455	v Zn-O
1660-1590	1640	δ(HOH)
2350-1100	2350	v(CO)
3600-3000	3450	v <sub>as</sub> (OH) da água
1660-1655	1640	v <sub>ass</sub> OCO

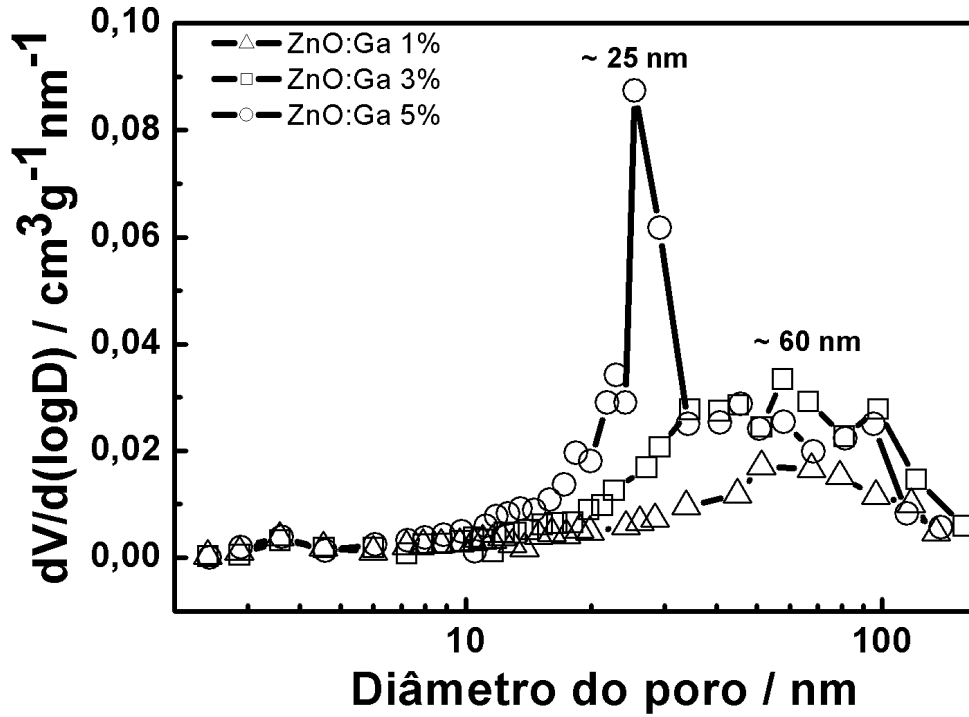
Como pode ser observado na Tabela II.2, com a diminuição do tamanho de partícula originado pelo aumento na quantidade de gálio há o aumento da área superficial e da porosidade. A maior área superficial proporciona condições para uma maior quantidade de corante adsorvida devido à maior quantidade de sítios superficiais disponíveis. A área superficial, porosidade e tamanho médio de poro dos filmes nanoestruturados de ZnO e ZnO:Ga estão na Tabela II.2.

**Tabela II. 2.** Porosidade, área superficial e tamanho médio de poro dos filmes porosos nanoestruturados de ZnO e ZnO:Ga.

Filme	Porosidade / %	Área superficial / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Tamanho médio de poro / nm
ZnO	18	8,1	-
ZnO:Ga 1%	41	18,6	50
ZnO:Ga 3%	56	28,1	60
ZnO:Ga 5%	49	28,4	30

Além de valores de porosidade comparáveis aos relatados para células de TiO<sub>2</sub> (NAKADE, et al., 2003a), os tamanhos médios de poro relativamente grandes (Figura II.10) oriundos dos relativamente grandes tamanhos de partícula neste trabalho possibilitam um acesso mais fácil e rápido do corante até a interface filme poroso/substrato condutor. Porém, mesmo com o aumento da área superficial proporcionado pela presença de gálio, estes valores de área superficial são pequenos comparados aos relatados na literatura (CHOU; ZHANG; CAO, 2007; LONGYUE, et al., 2006) (como por exemplo 77 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para filme poroso de

TiO<sub>2</sub> com 6 μm de espessura, FUKAI, et al., 2007), limitando a quantidade de corante adsorvida e portanto  $J_{sc}$  (LONGYUE, et al., 2006).

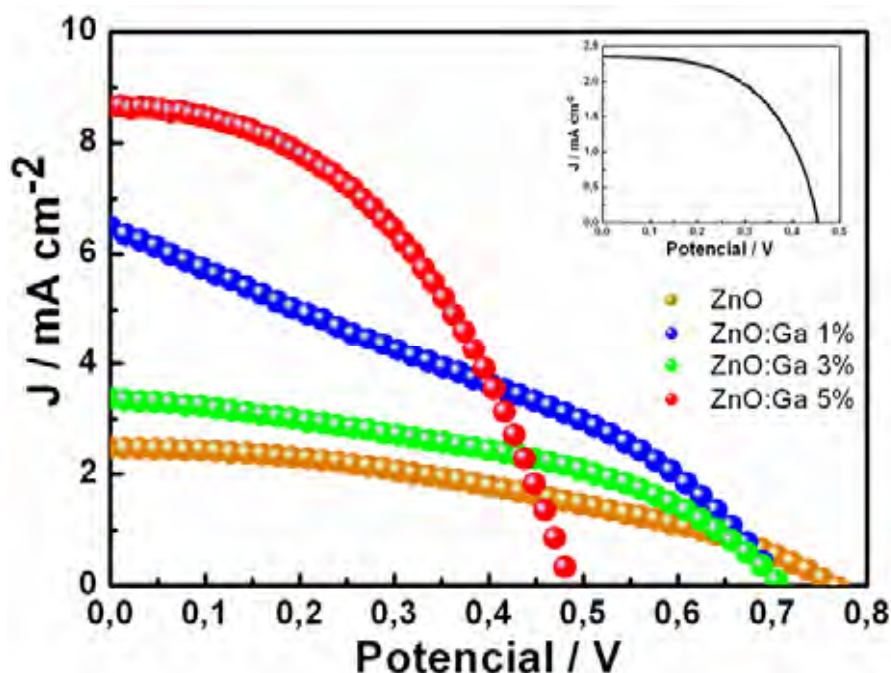


**Figura II. 10.** Distribuição de tamanho médio de poro obtida a partir das análises de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5%.

### II.3.2. Aplicação de ZnO e ZnO:Ga em células solares sensibilizadas por corante

#### II.3.2.1. Tempo de precipitação: 24 h, tempo de sensibilização: 3 h.

As curvas  $J$ - $V$  das células solares de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 24 h e sensibilizados pelo complexo N-719 por 3 h estão na Figura II.11.



**Figura II. 11.** Curvas  $J$ - $V$  obtidas sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  das células solares baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados em solução etanólica  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  do complexo N-719 por 3 h à temperatura ambiente. *Inset:* Curva  $J$ - $V$  obtida sob iluminação de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  da célula solar baseada em filme poroso de ZnO:Ga 5% (espessura de  $20 \mu\text{m}$ ).

A espessura dos filmes nanoestruturados e alguns parâmetros de desempenho obtidos em células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga preparados pelo método da precipitação por 24 h estão na Tabela II.3.

**Tabela II. 3.** Espessuras dos filmes porosos e alguns parâmetros (para iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) obtidos através das curvas  $J$ - $V$  das células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga preparados pelo método da precipitação por 24 h.

Célula solar	Espessura / $\mu\text{m}$	$J_{sc}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc}$ / V	FF	$\eta$ / %
ZnO	17	2,47	0,76	0,39	0,73
ZnO:Ga 1%	17	6,48	0,71	0,33	1,50
ZnO:Ga 3%	12	3,37	0,71	0,43	1,04
ZnO:Ga 5%	20	8,64	0,49	0,46	1,94

Observa-se um aumento significativo da densidade de fotocorrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) e uma queda pronunciada no potencial de circuito aberto com o aumento na quantidade de gálio. Também são observados baixos valores de FF em todas as células (Tabela II.3), uma vez que com o aumento do potencial aplicado há uma diminuição considerável da fotocorrente devido à maior recombinação eletrônica, o que confere às curvas  $J$ - $V$  (Figura

II.11) uma queda quase linear da fotocorrente com o potencial aplicado. Porém, uma eficiência global na conversão de energia solar de cerca de 6% é obtida sob baixa iluminação (Figura II.11, *inset*, 10 mW cm<sup>-2</sup>), perfeitamente comparável com os maiores valores obtidos em células solares baseadas em ZnO sensibilizado com o complexo N-719 nestas mesmas condições de iluminação (KEIS, et al., 2002a). Porém, a eficiência global diminui para 1,5% sob iluminação de 1 sol (100 mW cm<sup>-2</sup>), valor que é geralmente obtido nestas condições de iluminação por células solares baseadas em ZnO (SOLBRAND, et al., 2000; RENSMO, et al., 1997). Este maior desempenho pode estar relacionado às melhores propriedades de transporte eletrônico no filme contendo o óxido dopado possivelmente causado pelo aumento da condutividade elétrica das partículas. Este é um resultado interessante, uma vez que contraria as expectativas de que a presença de elétrons na banda de condução dificultaria a injeção de elétrons a partir do sensibilizador excitado, reduzindo inevitavelmente o desempenho do dispositivo (GRÄTZEL, 2004).

Como observado na Tabela II.3, um rendimento global de ~ 2% pode ser obtido sob iluminação de 100 mW cm<sup>-2</sup>. O menor valor de  $J_{sc}$  para a célula solar baseada em ZnO:Ga 3% em relação às células de ZnO:Ga 1 e 5% está relacionado à menor espessura do respectivo filme poroso (Tabela II.3).

Kakiuchi et al. (2006) relataram uma eficiência global na conversão de energia solar de 4,1%, a maior já relatada para células solares baseadas em ZnO (filme nanoestruturado com espessura ~ 20 μm) sob iluminação de 100 mW cm<sup>-2</sup>, com  $J_{sc} = 12,6$  mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0,668$  V e FF = 0,48. Estes valores são perfeitamente comparáveis aos obtidos neste trabalho para a célula solar baseada em filme nanoestruturado de ZnO:Ga 5% com espessura de 20 μm:  $J_{sc} = 08,64$  mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0,49$  V e FF = 0,46 sob iluminação de 100 mW cm<sup>-2</sup> (Tabela II.3). Porém, sob iluminação de 10 mW cm<sup>-2</sup> esta célula solar apresentou uma eficiência global na conversão de energia solar de 6% (Figura II.11, *inset*), a maior já relatada para células solares baseadas em ZnO sob baixa iluminação. Kakiuchi et al. (2006) relataram uma eficiência global na conversão de energia solar de 4,6% sob iluminação de 14 mW cm<sup>-2</sup> e Keis et al. (2002a) obtiveram um valor de 5% sob iluminação de 10 mW cm<sup>-2</sup>. O alto valor de  $\eta$  obtido nesta célula solar indica que ZnO:Ga 5% apresenta propriedades adequadas para aplicação em células solares sensibilizadas por corante. Atualmente, a 14 mW cm<sup>-2</sup> os seguintes valores foram relatados:  $J_{sc} = 1,5$  mW cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0,60$  V, FF = 0,72 e  $\eta = 4,6\%$ , enquanto que a 100 mW cm<sup>-2</sup>:  $J_{sc} = 12,6$  mW cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0,67$  V, FF = 0,48 e  $\eta = 4,1\%$  (KAKIUCHI; HOSONO; FUJUHARA, 2006). O valor de  $\eta = 4,1\%$  a 100 mW cm<sup>-2</sup> foi um

dos maiores valores já relatados para células solares baseadas em ZnO sob alta intensidade de luz, onde a recombinação se torna mais acentuada.

A obtenção de maiores valores de  $J_{sc}$  em células solares baseadas em ZnO:Ga em comparação às células análogas de ZnO está relacionada à maior área superficial e porosidade dos filmes porosos de ZnO:Ga (menor tamanho das partículas com o aumento na quantidade de gálio, Tabela II.2), maior quantidade de corante adsorvida (Tabela IV.1 do capítulo IV) e ao deslocamento da banda de condução do óxido em direção ao potencial redox do eletrólito (no sentido negativo em relação ao vácuo ou no sentido positivo na escala eletroquímica) causado pela dopagem (como discutido no capítulo V). A diminuição de  $V_{oc}$  com o aumento na quantidade de gálio está relacionado a uma cinética de recombinação de carga mais rápida nos eletrodos sensibilizados de ZnO:Ga (como discutido no capítulo III) e também ao deslocamento da banda de condução na direção do potencial redox do eletrólito (como será discutido no capítulo V).

Como observado por Keis et al. (2002a), em filmes de ZnO com 10  $\mu\text{m}$  de espessura e 150 nm de tamanho de partícula, o tempo de sensibilização com o complexo N3 é extremamente importante na otimização da eficiência de células solares baseadas em ZnO. Tanto  $V_{oc}$  quanto  $J_{sc}$  diminuíram com o aumento do tempo de sensibilização. O efeito do aumento do tempo de sensibilização sobre  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  foi explicado com base na formação de agregados entre  $\text{Zn}^{2+}$  e complexos N3 (KEIS, et al., 2002a; HORIUCHI, et al., 2004) nos poros do filme nanoestruturado, gerando um efeito do tipo filtro (complexo inativo). Desta forma, o rendimento global para a injeção de portadores de carga diminui enquanto a eficiência na coleta de luz aumenta devido à maior quantidade de complexos no filme. Estes agregados não se formam em filmes de  $\text{TiO}_2$ , mas é extremamente importante no caso de ZnO, indicando que o controle da composição da solução do complexo, concentração, pH e tempo de sensibilização são necessários para se evitar a formação de complexos  $\text{Zn}^{2+}$  / corante e se obter células solares baseadas em ZnO mais eficientes (KEIS, et al., 2002a).

Kakiuchi et al. (2006) prepararam células solares baseadas em filme de ZnO ( $\sim 20 \mu\text{m}$  de espessura) sensibilizado pelo complexo N-719 e utilizando eletrólito líquido ( $I^- / I_3^-$ ). Ao contrário de Keis et al. (2002a), o desempenho das células solares não diminuiu com o aumento do tempo de sensibilização (1, 3 ou 6 h). Segundo Kakiuchi et al. (2006), a estrutura porosa (tamanho médio de poro igual a 12 nm) poderia permitir a liberação dos agregados  $\text{Zn}^{2+}$  / corante, se formados, evitando assim o acúmulo dos mesmos e a degradação das propriedades da célula. Também ao contrário do observado por Keis et al. (2002a), Kakiuchi



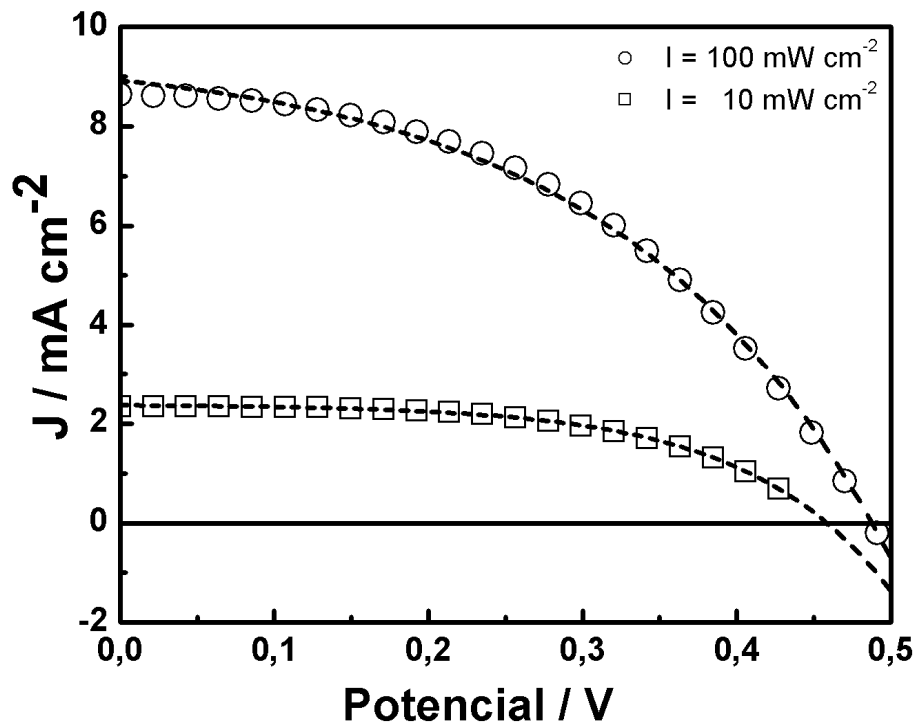
et al. (2006) observaram que a adição de base à solução contendo o complexo N-719 para a sensibilização do filme de ZnO apresentou o efeito contrário. A sensibilização realizada sem adição de NaOH apresentou os melhores resultados. Ao aumentar a concentração de NaOH uma diminuição, tanto em  $J_{sc}$  quanto  $V_{oc}$ , foi observada. Segundo os autores, esta diminuição pode ser atribuída à estrutura porosa do filme de ZnO que permite a liberação dos agregados (se formados) dos poros, ao excelente contato entre partículas e à coleta de luz efetiva devido ao espalhamento de luz. A estrutura porosa também permitiria uma melhor difusão do corante e do eletrólito através do filme. Como observado por Kakiuchi et al. (2006), há necessidade de diminuir a tendência de FF diminuir com o aumento da intensidade luminosa.

### II.3.2.2. Ajustes das curvas $J$ - $V$ pela equação de dois diodos

As curvas  $J$ - $V$  obtidas para a célula solar baseada em ZnO:Ga 5% sob iluminação de 10 e 100 mW cm<sup>-2</sup> (Figura II.11) foram analisadas através do ajuste utilizando um modelo de dois diodos em paralelo (NOGUEIRA, 2001), de acordo com a equação II.1, onde  $I_{sc}$  é dependente da intensidade de luz,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $I_o$ ,  $k$ ,  $m_1$  e  $m_2$  são constantes do ajuste.

$$I = I_{sc} - I_o \left[ \exp\left(\frac{eV_j}{m_1 k_B T}\right) - 1 \right] - k I_{sc} \left[ \exp\left(\frac{eV_j}{m_2 k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{II.1}$$

O potencial aplicado ( $V$ ) é dado por:  $V = V_j + I_{sc} R_s$ , onde  $V_j$  é a queda de potencial na junção interna devido a perdas ôhmicas e  $R_s$  é a resistência em série do sistema. Os ajustes aos dados experimentais (linhas tracejadas) foram muito bem sucedidos (coeficiente de correlação  $R$  próximo de 1), como pode ser observado na Figura II.12.



**Figura II. 12.** Curvas  $I$ - $V$  sob iluminação de 10 e 100  $\text{mW cm}^{-2}$  da célula solar baseada em ZnO:Ga 5% preparado pelo método da precipitação por 24 h. As linhas tracejadas correspondem ao ajuste empregando uma equação empírica de dois diodos (equação II.1).

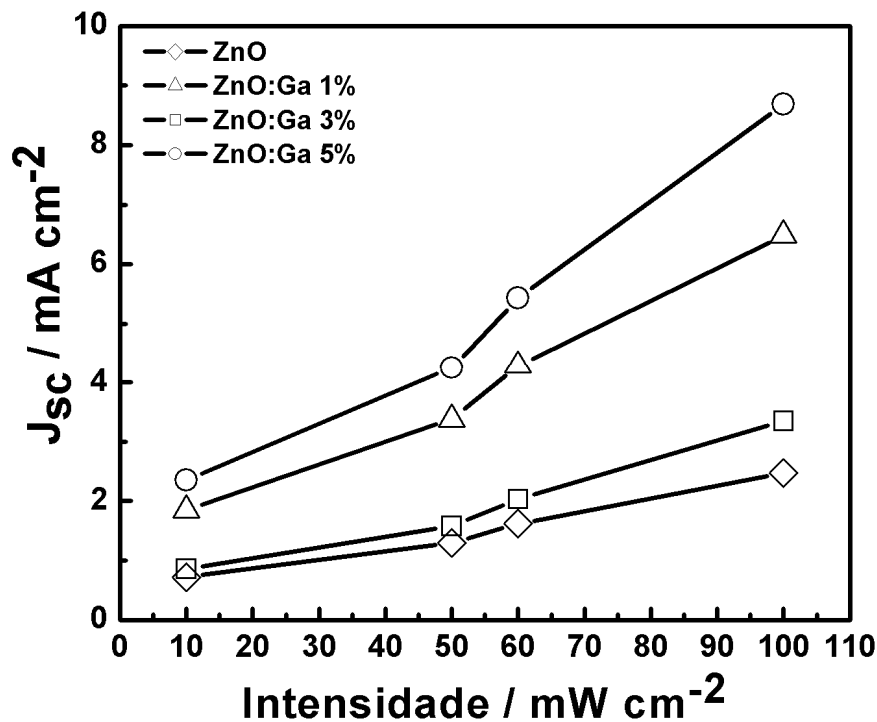
Os parâmetros obtidos pelos ajustes estão resumidos na Tabela II.4. Altos valores do coeficiente de idealidade  $m_1$  e  $m_2$  foram obtidos, indicando que reações de recombinação possuem uma forte influência no dispositivo, principalmente em condições de iluminação alta. Além disso, o alto valor da resistência em série ( $R_s$ ), cerca de 2 vezes maior que os geralmente obtidos para células solares de ZnO (106  $\Omega$ , CHEN, et al., 2008), demonstra que o dispositivo ainda necessita de otimização na preparação do filme nanoestruturado. Como discutido anteriormente, a baixa adesão do filme nanoestruturado ao FTO, verificada durante a montagem das células solares pela baixa estabilidade mecânica, pode estar relacionada a este alto valor de  $R_s$ . O menor desempenho das células solares baseadas em ZnO comparado aos das células solares baseadas em  $\text{TiO}_2$  tem sido atribuído, em parte, a problemas durante o processo de injeção eletrônica entre o corante e a banda de condução do ZnO (SOLBRAND, et al., 2000). Porém, neste trabalho, além deste possível problema, a baixa estabilidade mecânica compromete significativamente o desempenho das células solares.

**Tabela II. 4.** Parâmetros obtidos pelo ajuste usando uma equação empírica de dois diodos das curvas  $J-V$  sob iluminação de 10 e 100  $\text{mW cm}^{-2}$  das células solares baseadas em ZnO:Ga 5% preparado pelo método da precipitação por 24 h.  $R$  é o coeficiente de correlação e  $k$  uma constante do ajuste.

	$I_o / \text{nA cm}^{-2}$	$m_1 = m_2$	$k (x 10^{-2})$	$R_s / \Omega$	$R$
10 $\text{mW cm}^{-2}$	0,33	3,571	1,31	394,1	0,99978
100 $\text{mW cm}^{-2}$	25	6,634	9,44	183,0	0,99954

$I_o$  – corrente de escuro

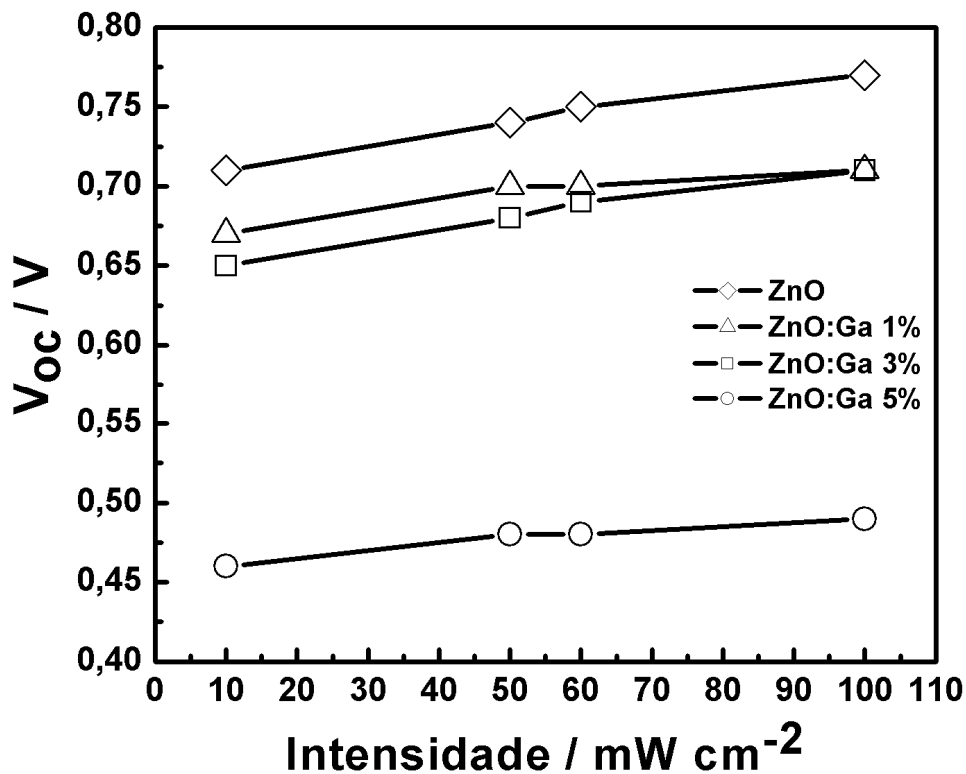
Na Figura II.13 estão os valores de  $J_{sc}$  obtidos em diferentes intensidades de iluminação a partir das células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 24 h.



**Figura II. 13.** Comportamento de  $J_{sc}$  versus intensidade luminosa observado para as células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% obtidos pelo método da precipitação por 24 h.

Na Figura II.13 pode-se observar que os maiores valores de  $J_{sc}$  foram obtidos pela célula solar baseada em ZnO:Ga 5%, indicando que a dopagem está melhorando as propriedades de transporte eletrônico no filme. Como a dopagem com íons  $\text{Ga}^{3+}$  deve aumentar a densidade eletrônica próxima à banda de condução do ZnO, grande parte das armadilhas rasas (*shallow traps*) estaria populada, permitindo que os elétrons injetados a partir do estado excitado do complexo possam se mover mais livremente até serem coletados no FTO. Além disso, observa-se também que  $J_{sc}$  aumenta praticamente de forma linear com a

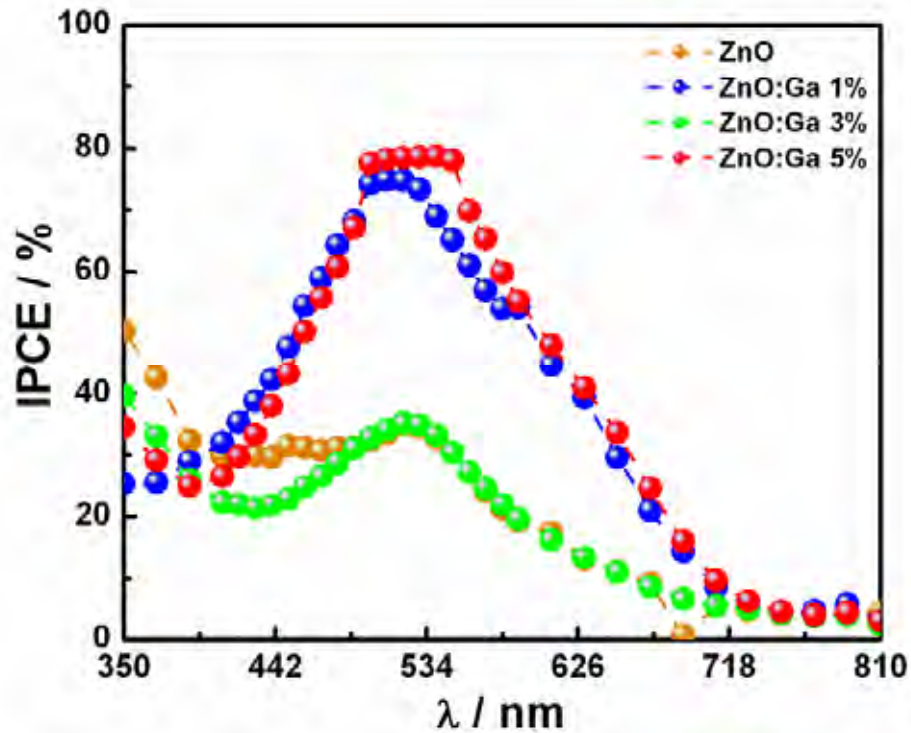
intensidade luminosa. O comportamento não-linear da densidade de fotocorrente versus intensidade luminosa tem sido relacionado a problemas na preparação do filme semiconductor poroso (LINDSTROM, et al., 2002) e transporte limitado no eletrólito. Como a recombinação neste sistema não obedece a uma equação de diodo simples, a correlação entre  $V_{oc}$  e o logaritmo da intensidade luminosa não é linear (BISQUERT, et al., 2004). Na Figura II.14, porém, observa-se que os maiores valores de  $V_{oc}$  são obtidos pela célula solar baseada em ZnO, uma vez que o dopante alarga a densidade de estados (conforme discutido no capítulo V) próximo à banda de condução, diminuindo os valores de  $V_{oc}$  de acordo com a quantidade de dopante. Apesar dos maiores valores de  $J_{sc}$  obtidos pela célula solar baseada em ZnO:Ga 5%, esta apresenta os menores valores de  $V_{oc}$ .



**Figura II. 14.** Comportamento de  $V_{oc}$  versus intensidade luminosa observado para as células solares montadas com ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% obtidos pelo método da precipitação por 24 h.

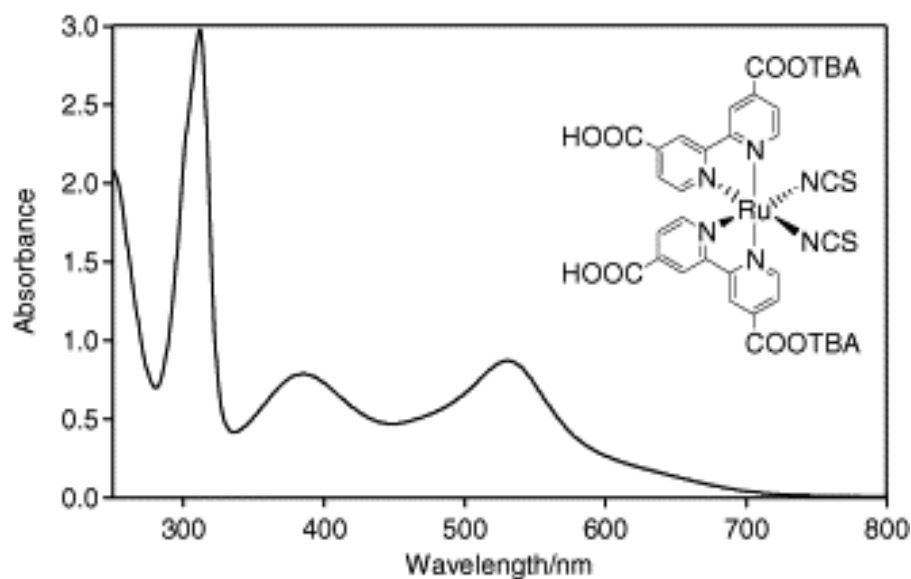
### II.3.2.3. Espectros de ação (curvas IPCE)

Na Figura II.15 pode-se observar que os valores de IPCE foram melhorados pelo uso de eletrodos baseados em ZnO dopado com gálio.



**Figura II. 15.** Espectros de ação de fotocorrente (IPCE) das células solares baseadas em ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 24 h.

Observa-se na Figura II.15 que as células solares baseadas em ZnO:Ga 1 e 5% apresentaram os maiores valores de IPCE contra cerca de 40% para as células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 3% no máximo de absorção do corante (~ 535 nm). O baixo valor de IPCE observado para a célula solar baseada em ZnO:Ga 3% está relacionado à menor espessura deste filme. Os valores de IPCE obtidos para as células solares baseadas em ZnO:Ga 1 e 5%, mesmo sem correção para reflexão pelo substrato, são comparáveis aos valores de IPCE obtidos para as células solares baseadas em TiO<sub>2</sub> mais eficientes (GRÄTZEL, 2005a; MA, et al., 2005). Os espectros de ação de fotocorrente (IPCE) obtidos se assemelham muito ao espectro de absorção do sensibilizador utilizado, como mostrado na Figura II.16.

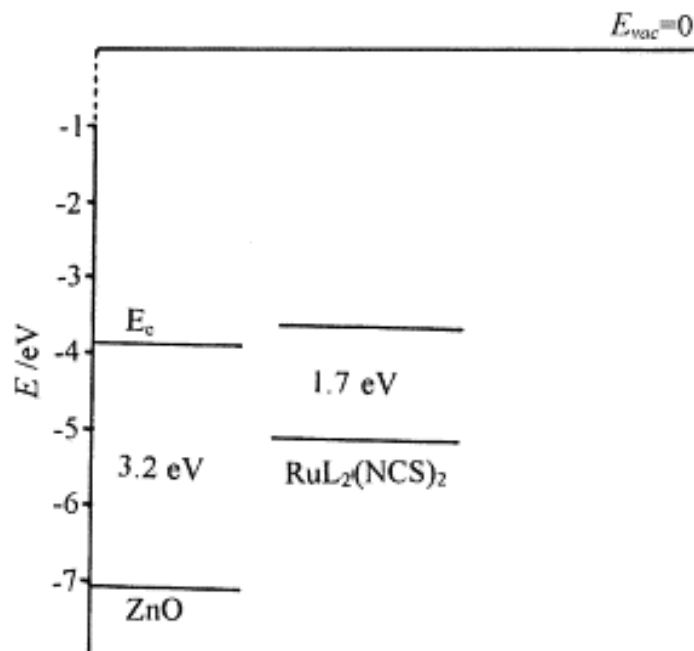


**Figura II. 16.** Espectro de absorção do complexo N-719 em 1:1 acetonitrila e terc-butanol. Fonte: WANG, et al., 2004.

Como pode ser observado na Figura II.16, o complexo N-719 apresenta duas transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT, GRÄTZEL, 2005a) na região do visível, além de uma baixa absorção na região do vermelho, o que se reflete nos espectros de ação de fotocorrente da Figura II.15. Como a absorção do complexo é baixa nessa região, um procedimento geralmente adotado na literatura é incorporar partículas maiores ao filme poroso de forma a aumentar a resposta à luz vermelha através do efeito de espalhamento de luz (WANG, et al., 2004). Apesar do aumento observado de 80% na densidade de corrente causado pela presença de uma camada responsável pelo espalhamento de luz (HORE, et al., 2006), a redução da área superficial e a perda de luz devido ao efeito de retro-espalhamento devidos à presença de partículas maiores neutraliza o efeito de espalhamento de luz (TACHIBANA, et al., 2002). Desta forma, um balanço cuidadoso deve ser feito entre efeitos de área superficial e espalhamento de luz (WANG, et al., 2004).

Como observado por Anderson, Ai e Lian (2003), a cinética de injeção eletrônica dos complexos N3 e N-719 em ZnO é bifásica, com componentes pequenos, rápidos (< 100 fs) e lentos (devido à formação de agregados). Usando o modelo de injeção em dois estados, a injeção eletrônica em ZnO foi estimada como sendo uma ordem de magnitude menor que em TiO<sub>2</sub> (ANDERSON; AI; LIAN, 2003) devido às diferentes densidades de estado na banda de condução destes óxidos e possíveis diferenças no acoplamento eletrônico do sensibilizador. Como pode ser observado na Figura II.17, a estrutura de bandas do ZnO é adequada para uma injeção eletrônica a partir do estado excitado do complexo (na Figura II.17 somente está

indicado o diagrama de energia do complexo N3, que não deve diferir muito do complexo N-719, pois as energias do estado excitado de ambos são semelhantes, KATOH, et al., 2002).



**Figura II. 17.** Diagrama de níveis de energia para ZnO (*bulk*) e complexo N3 em pH = 4. Adaptado de Hao et al. (2000).

Como observado, a sensibilização dos eletrodos de ZnO e ZnO:Ga foi eficiente, uma vez que altos valores de IPCE foram obtidos (Figura II.14), indicando que o complexo N-719 apresenta propriedades tão adequadas quanto o complexo N3 para uso na sensibilização de semicondutores de *band gap* elevado. Porém, o menor número de prótons do complexo N-719 dificulta a formação de agregados  $Zn^{2+}$  / corante, o que aumenta o desempenho das células solares, além de possuir um potencial de oxidação no estado fundamental ( $E_{ox} = 0,91$  V vs. EPH) menor que do complexo N3 ( $E_{ox} = 1,06$  V vs. EPH, KATOH, et al., 2002).

#### II.3.2.4. Método da precipitação (TEA) – 12 h

##### II.3.2.4.1. Tempo de precipitação: 12 h, tempo de sensibilização: 1 e 3h.

A influência do tempo de precipitação das partículas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% foi também avaliado. Na Tabela II.5 estão resumidos os principais parâmetros obtidos a partir de medidas de curvas  $J-V$  de células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 12 h e sensibilizados pelo complexo N-719  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  por 1 e 3 h à temperatura ambiente. A espessura de todos os filmes preparados a partir de amostras obtidas por este método foi em média igual a  $15 \mu\text{m}$ .

Os valores de  $V_{oc}$  obtidos a  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  para estas células são em geral comparáveis aos valores obtidos em células solares baseadas em  $\text{TiO}_2$  (puro ou dopado com nitrogênio) sensibilizado pelo complexo N-719: 0,685 V e 0,690 V, respectivamente (MA, et al., 2005). Apesar dos altos valores de  $V_{oc}$  obtidos, os valores de fotocorrente são relativamente baixos, o que se reflete nos baixos valores de FF (Tabela II.5).

Apesar da diminuição pronunciada em  $V_{oc}$  observada comparando-se células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga, um aumento considerável (em torno de 4 vezes) é observado em  $J_{sc}$ , embora os valores de FF continuem baixos, Tabela II.5. O aumento do tempo de sensibilização de 1 para 3 h causou um aumento pronunciado na fotocorrente devido à maior quantidade de corante adsorvida, embora uma pequena diminuição em  $V_{oc}$ . Um comportamento análogo a este foi observado por Keis et al. (2002b), para células solares baseadas em ZnO com diferentes tempos de sensibilização pelo complexo N-719. O baixo valor obtido para  $J_{sc}$  permaneceu praticamente constante ao se variar o tempo de sensibilização de alguns minutos para mais de 20 h, embora o valor de  $V_{oc}$  tenha sofrido um decréscimo acentuado (KEIS, et al., 2002b). Este fato foi explicado com base na formação de agregados  $\text{Zn}^{2+}$  / corante nos poros do fotoânodo, dando origem a um efeito do tipo filtro (complexo inativo) e diminuindo a injeção eletrônica. Recentemente foi observado que os sensibilizadores que são ativos na injeção eletrônica estão ligados diretamente na superfície do ZnO e que os agregados que são inativos na injeção se formam sobre esta camada (KATOH, et al., 2002).

**Tabela II. 5.** Resultados obtidos sob iluminação a  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de células solares baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparados pelo método da precipitação por 12 h. Os diferentes tempos de sensibilização estão indicados entre parênteses.

Célula solar	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
ZnO (1 h)	1,14	0,82	0,42	0,39
ZnO (3 h)	1,53	0,66	0,43	0,44
ZnO:Ga 1% (1 h)	3,21	0,45	0,38	0,55
ZnO:Ga 1% (3 h)	5,60	0,60	0,38	1,26
ZnO:Ga 3% (1 h)	1,46	0,47	0,39	0,27
ZnO:Ga 3% (3 h)	2,26	0,75	0,36	0,61
ZnO:Ga 5% (1 h)	3,00	0,49	0,42	0,61
ZnO:Ga 5% (3 h)	5,35	0,56	0,39	1,16



Como os resultados obtidos a partir das partículas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% preparadas pelo método da precipitação em presença de TEA por 24 h foram melhores que aqueles obtidos pelo mesmo método por 12 h, todas as células solares montadas e caracterizadas nos próximos capítulos são baseadas em partículas obtidas pelo referido método durante 24 h. Como observado pelo aumento nos valores de  $J_{sc}$ , o tempo de sensibilização escolhido foi de 3 h à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos pelas curvas  $J-V$  indicam que a dopagem de ZnO com gálio proporciona provavelmente uma diminuição da resistência elétrica das nanopartículas, possivelmente causada por um aumento na condutividade do filme (conforme será discutido no capítulo VI, Figura VI.7). Entretanto, o aumento na quantidade de dopante diminui  $V_{oc}$ , possivelmente devido à introdução de *traps* ou armadilhas no filme semiconductor. Como observado por Jongh e Vanmaekelbergh (1996), o transporte de elétrons fotogerados em eletrodos baseados em nanopartículas de  $TiO_2$  é controlado por eventos de *trapping/detrapping* em estados interfaciais na banda proibida, distribuídos em energia. Assim, no caso de nanopartículas de ZnO:Ga, os elétrons adicionais provenientes da dopagem podem estar contribuindo para o preenchimento das armadilhas, possibilitando uma maior mobilidade dos elétrons fotogerados na banda de condução do óxido.

#### II.4. Conclusões parciais

A tendência de diminuição do tamanho médio de partícula com o aumento na quantidade de gálio foi observada nas fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos, resultando em filmes com maior porosidade e com maior área superficial. Como observado por FT-IR, o tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos remove praticamente toda a matéria orgânica envolvida na preparação da “pasta” para depósito dos filmes porosos. A escolha do tempo de reação no método de precipitação (12 ou 24 h) foi feita a partir dos resultados obtidos através das medidas de curvas  $J-V$  de células solares. Foi observado que o método da precipitação por 24 h proporciona amostras que, ao serem aplicadas como filme poroso em células solares sensibilizadas por corante, possibilitam densidades de fotocorrente e eficiência global maiores que estas amostras quando obtidas pelo mesmo método, porém com um tempo de reação menor (12 h). O mesmo procedimento foi realizado na escolha do tempo de sensibilização: 1 ou 3 h à temperatura ambiente. As células solares montadas com eletrodos sensibilizados pelo complexo N-719 por 3 h à temperatura ambiente proporcionaram valores de densidade de fotocorrente e eficiência global muito maiores que as análogas montadas com eletrodos sensibilizados pelo mesmo complexo por 1 h.

As curvas  $J$ - $V$  das células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% obtidas pelo método da precipitação por 24 h e eletrodos sensibilizados por 3 h apresentaram um aumento acentuado nos valores de  $J_{sc}$  com o aumento na quantidade de gálio, embora uma diminuição nos valores de  $V_{oc}$  ocorra. Esses maiores valores de  $J_{sc}$  em eletrodos baseados em ZnO:Ga frente a ZnO estão provavelmente relacionados a uma maior quantidade de corante adsorvida nos primeiros, uma vez que apresentam maior área superficial (maior porosidade), conforme observado nas curvas IPCE. Os espectros de ação de fotocorrente (IPCE) obtidos se assemelharam muito ao espectro de absorção do sensibilizador utilizado (complexo N-719). A sensibilização dos eletrodos de ZnO e ZnO:Ga pelo complexo N-719 proporcionou altos valores de IPCE, comparáveis aos obtidos em células solares baseadas em TiO<sub>2</sub>.

Sob iluminação de 10 mW cm<sup>-2</sup> a célula solar baseada em filme poroso (20 μm de espessura) de ZnO:Ga 5% apresentou η igual a 6%, um dos maiores valores já relatados para células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO. Como observado pelos ajustes das curvas  $J$ - $V$  desta célula solar em duas condições de iluminação distintas (10 e 100 mW cm<sup>-2</sup>) pela equação empírica de dois diodos, há necessidade de se diminuir a resistência em série dos dispositivos e desta forma a influência da recombinação na diminuição de FF e, portanto, de η. Parte desta resistência se deve à baixa adesão do filme poroso ao substrato condutor transparente.

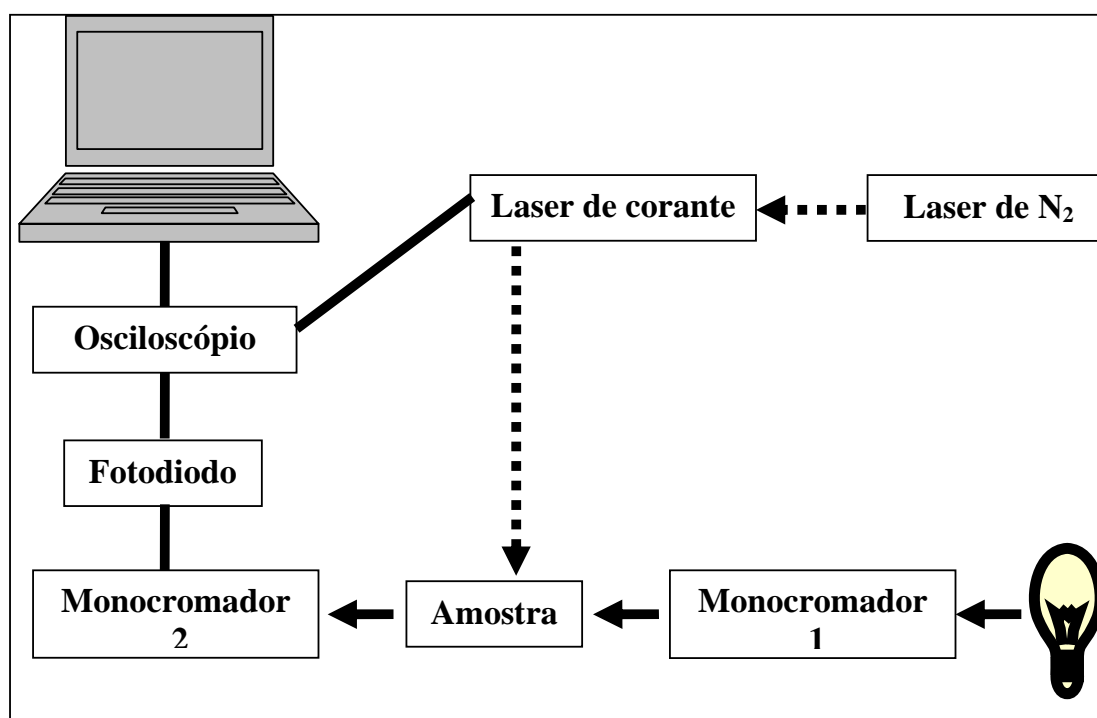
## **Capítulo III**

# **Estudo da cinética de recombinação de carga por espectroscopia de absorção transiente**

### III.1. Introdução

#### III.1.1. Espectroscopia de absorção transiente (TAS)

A espectroscopia de absorção transiente, desenvolvida em 1950 por George Porter (PORTER, 1950), possibilita o estudo de processos fotofísicos e fotoquímicos, inclusive ultra-rápidos com a utilização de lasers (NOGUEIRA, 2001). Nesta técnica irradia-se a amostra com um pulso curto e intenso de luz chamado pulso de excitação (*pump pulse*). Este pulso excita a molécula, uma vez que está em ressonância com uma transição do sistema molecular em estudo. Após este evento, monitora-se a variação da densidade óptica da amostra em função do tempo ou do comprimento de onda. Este monitoramento é feito através da transmissão de um segundo (e fraco) pulso de luz denominado pulso sonda (*probe pulse*) em um dado comprimento de onda. Como este segundo pulso é atrasado por um tempo fixo em relação ao pulso de excitação, este tipo de espectroscopia é geralmente denominado *pump-probe spectroscopy*. Na Figura III.1 está representado esquematicamente o aparato experimental envolvido na técnica TAS utilizado neste trabalho.



**Figura III. 1.** Representação esquemática do aparato experimental envolvido nas medidas por TAS utilizado neste trabalho na escala de micro e milissegundos. As setas contínuas representam o feixe sonda e as setas tracejadas se referem ao pulso de excitação laser. Adaptado de NOGUEIRA, 2001.

A espectroscopia de absorção transiente envolve a detecção de variações da intensidade do pulso sonda após este ter sido transmitido através da amostra posterior à

excitação. Estas variações na intensidade de luz são então convertidas em variações de densidade óptica (DO):

$$\Delta DO(\lambda, t) = \log \left[ \frac{I_{t2}(\lambda)}{I_{t1}(\lambda, t)} \right] \quad \text{III.1}$$

Na equação **III.1**  $DO$  é a densidade óptica,  $I_{t1}(\lambda, t)$  é a intensidade de luz transmitida após um atraso de tempo  $t$  em relação ao pulso de excitação e  $I_{t2}(\lambda)$  é a intensidade de luz sem excitação da amostra.

A cinética de transferência eletrônica na interface semicondutor/corante/eletrólito é um parâmetro crítico para a eficiência de uma célula solar sensibilizada por corante. A velocidade de injeção eletrônica deve ser mais rápida que o decaimento do estado excitado do complexo ao estado fundamental. Além disso, a velocidade de redução do cátion do corante pelos íons  $I^-$  deve ser mais rápida que a recombinação do cátion do corante com elétrons injetados na banda de condução do semicondutor (HAQUE, et al., 2000).

Os processos cinéticos em células solares sensibilizadas por corante podem ser estudados através da espectroscopia de absorção transiente (ou TAS – *transient absorption spectroscopy*) determinando-se a cinética de recombinação (corante oxidado com elétrons injetados na banda de condução e/ou com o mediador redox oxidado) e também a cinética de regeneração (redução do corante oxidado). No primeiro caso, monitora-se a transmissão de um feixe contínuo (em torno de 800 nm) através do filme poroso sensibilizado utilizando um eletrólito inativo. O corante é excitado por um pulso laser em cerca de 550 nm, dando origem à absorção em 800 nm (resultante principalmente da absorção do cátion do corante, HAQUE, et al., 2000). Assim, a variação da densidade óptica com o tempo evidencia o decaimento do cátion do corante, resultante da recombinação com elétrons principalmente através das armadilhas presentes na superfície das nanopartículas do óxido semicondutor.

### **III.1.2. Recombinação de carga e armadilhas (*traps*)**

Resultados obtidos por TAS envolvendo a recombinação de carga podem ser usados para “sondar” armadilhas eletrônicas e transporte eletrônico em filmes nanocristalinos de  $TiO_2$ ,  $ZnO$  e  $SnO_2$  sensibilizados por corante (HAQUE, et al., 1998, 2000; NELSON, 1999; NELSON, et al., 2001; WILLIS, et al., 2002). Tais medidas são baseadas na determinação da cinética de recombinação de carga, que ocorre entre os cátions do corante fotogerados adsorvidos na superfície do filme e elétrons no filme do óxido semicondutor. Uma forte correlação inversa tem sido observada entre a densidade eletrônica  $n$  no filme poroso

nanocristalino e a metade do tempo de recombinação  $t_{50\%}$  para a recombinação de carga da seguinte forma:  $t_{50\%} \propto n^{-1/\alpha}$ . O valor de  $\alpha$  varia entre 0,25 a 0,5, dependendo do eletrólito utilizado (NELSON, et al., 2001). Este comportamento é consistente com um processo de recombinação limitado pela difusão de elétrons dentro de uma distribuição energética de armadilhas no filme poroso nanoestruturado. Portanto, a densidade, energia e localização física de armadilhas no filme do óxido metálico são críticos ao desempenho do dispositivo. A importância de armadilhas no ZnO foi identificada através da cinética de fotocorrente dependente do potencial em ZnO coloidal sensibilizado por corante. A dependência da fotocorrente foi atribuída ao preenchimento de armadilhas eletrônicas profundas (HOYER; WELLER, 1995). Através de estudos de fotoluminescência, van Dijken et al. (2000) concluíram que armadilhas profundas de buracos, provavelmente provenientes da deficiência de oxigênio, dominam a luminescência, embora armadilhas eletrônicas relativamente rasas também estejam envolvidas na emissão.

Células solares sensibilizadas por corante geralmente empregam filmes de óxidos metálicos nanocristalinos, uma vez que a alta área superficial destes filmes proporciona uma absorção de luz eficiente até mesmo para uma monocamada do complexo. Filmes nanocristalinos de  $\text{TiO}_2$  exibem uma alta densidade de estados dentro do *band gap* ou armadilhas (*traps*) atribuídas, pelo menos em parte, a estados superficiais (HAGFELDT; GRÄTZEL, 1995; REDMOND; FITZMAURICE; GRÄTZEL, 1993; ROTHENBERGER, et al., 1985; KAY; HUMPHRY-BAKER; GRÄTZEL, 1994; HOWE; GRÄTZEL, 1985). A cinética de recombinação não-exponencial geralmente observada nestes sistemas e a forte dependência com o potencial aplicado têm sido associadas a armadilhas (HAQUE, et al., 1998). A aceleração na cinética de recombinação em potenciais negativos aplicados no eletrodo de  $\text{TiO}_2$  foi atribuída ao aumento na ocupação eletrônica destas armadilhas, uma vez que o nível de Fermi do semicondutor aumentou de energia com o potencial negativo aplicado (HAQUE, et al., 1998).

Apesar dos recentes avanços na preparação de células solares de ZnO com maior desempenho, poucos estudos de transporte eletrônico têm sido feitos em células solares sensibilizadas por corante baseadas neste tipo de material (OEKERMANN, et al., 2004, 2005; GALOPPINI, et al., 2006) comparando-se com as células de  $\text{TiO}_2$ . Desse modo, é pouco conhecida a própria cinética de recombinação de carga em eletrodos de ZnO sensibilizado por corante. O estudo da recombinação de carga em filmes porosos de ZnO torna-se fundamental para aumentar o desempenho de células solares baseadas neste óxido.

### III.1.3. Objetivos

Estudar a cinética de recombinação de carga em eletrodos de ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados pelo complexo N-719 e relacionar sua influência no desempenho das respectivas células solares.

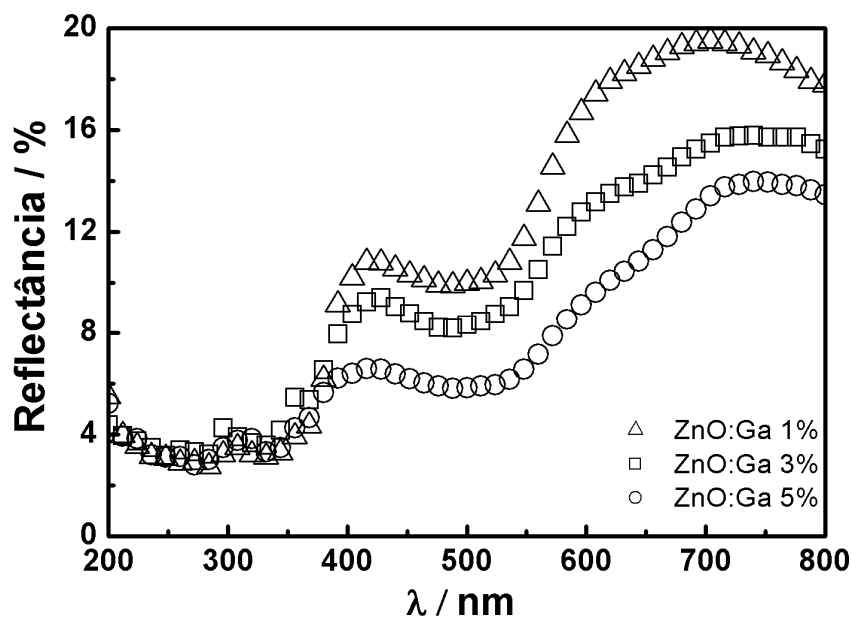
## III.2. Experimental

Os espectros de absorção transiente (TAS) dos eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados pelo complexo N-719 (solução etanólica 0,5 mmol L<sup>-1</sup> por 3 h à temperatura ambiente) foram obtidos utilizando-se um laser de corante (PL201) bombeado por um laser de nitrogênio PTI GL-3300 (14 μJ/cm<sup>2</sup> 4 Hz). Uma lâmpada de 150 W de tungstênio foi utilizada como fonte de luz contínua (feixe sonda), cujo comprimento de onda da radiação foi selecionado através de um monocromador. Filtros de atenuação foram utilizados para minimizar a intensidade de luz incidente sobre a amostra de forma a evitar qualquer fotodegradação. Um segundo monocromador foi utilizado após a amostra para reduzir a intensidade de luz espalhada proveniente do laser antes de atingir o fotodiodo. O sistema de detecção é composto por um fotodiodo de silício acoplado a um osciloscópio digital da marca Tektronix TDS220 engatilhado pelo pulso laser de excitação. Os espectros foram obtidos utilizando um eletrólito “inativo” (carbonato de propileno) com excitação fixa em 550 nm e monitorando as variações ópticas com uma sonda em 800 nm, sinal cuja amplitude é predominantemente dominada pela absorção do cátion do corante (HAQUE, et al., 2000). Os dados foram coletados na ausência de potencial aplicado sob pulsos de excitação de baixa intensidade correspondendo aproximadamente a um elétron injetado por nanopartícula (HAQUE, et al., 1998). Não foi possível obter o espectro TAS do eletrodo sensibilizado de ZnO devido à sua baixa transmitância. Os valores de  $t_{50\%}$  (do inglês *recombination half-time* ou metade do tempo de recombinação) foram calculados como sendo o valor de tempo correspondente à metade da amplitude da variação de densidade óptica para cada curva de decaimento da absorção do cátion do corante.

As medidas de TAS foram realizadas no laboratório do professor Dr. James R. Durrant, do *Centre for Electronic Materials and Devices, Imperial College of Science Technology and Medicine*, Londres, Inglaterra.

### III.3. Resultados e Discussão

Na Figura III.2 estão os espectros de reflectância difusa dos filmes porosos de ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados pelo complexo N-719 empregados neste estudo em particular. Nota-se que o filme poroso de ZnO:Ga 5% apresenta uma quantidade de corante adsorvida relativamente maior (conforme discutido no capítulo IV, Tabela IV.1).



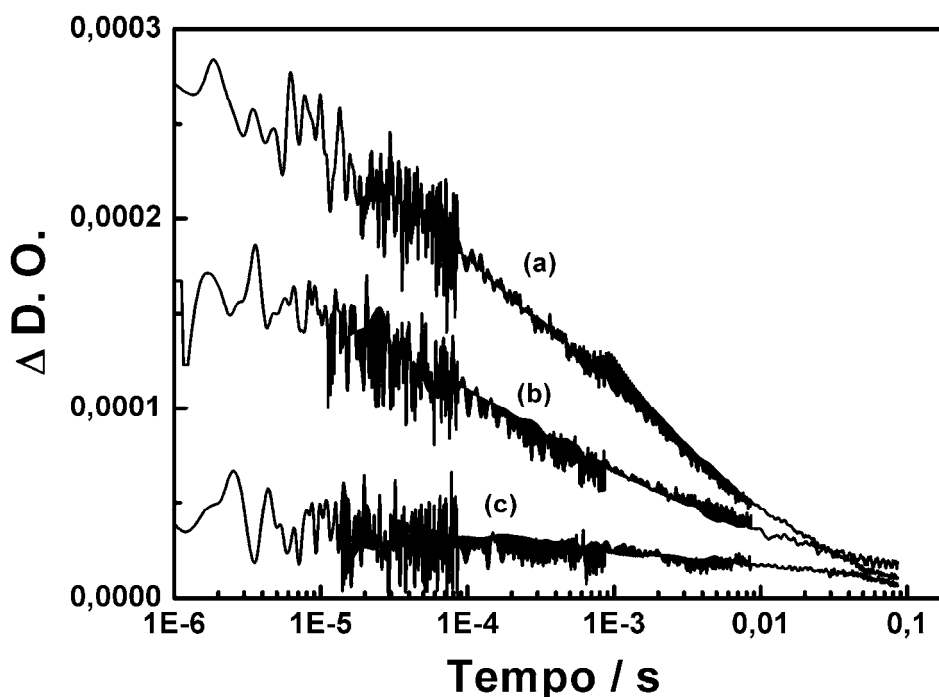
**Figura III. 2.** Espectros de reflectância difusa dos filmes porosos de ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados pelo complexo N-719 utilizados nas medidas de TAS.

A fim de analisar um possível efeito da dopagem de ZnO com gálio na inibição da dissolução de íons  $Zn^{2+}$  superficiais durante o processo de sensibilização e, portanto, em dificultar a formação de agregados  $Zn^{2+}$ /complexo, volumes iguais de tampão pH 4 foram adicionados à temperatura ambiente em dois frascos. Um filme poroso de ZnO não-sensibilizado à 80 °C foi adicionado a um dos frascos e o mesmo procedimento foi realizado simultaneamente com um filme de ZnO:Ga 5% (também não-sensibilizado). O tempo de residência na solução tampão foi de 3 h para ambos os filmes (igual ao tempo de sensibilização). Como após esse período ambos os filmes foram completamente dissolvidos, a modificação de ZnO com gálio não dificulta a dissolução de íons  $Zn^{2+}$  e, portanto, a formação de agregados  $Zn^{2+}$ /complexo N-719 pode ocorrer tanto em filmes porosos de ZnO quanto ZnO:Ga.



### III.3.1. Medidas de espectroscopia de absorção transiente (TAS)

A maior condutividade elétrica do ZnO em relação ao TiO<sub>2</sub> (MEULENKAMP, 1999; WILLIS, et al., 2002) deve proporcionar um transporte eletrônico mais rápido e, em princípio, favorecer a coleta eficiente de elétrons injetados no eletrodo, minimizando perdas relacionadas à recombinação de carga interfacial, seja com o cátion do corante ou com a espécie redox oxidada presente no eletrólito (GREEN, et al., 2005). No caso de nanopartículas de ZnO:Ga, os elétrons adicionais provenientes da dopagem devem contribuir para o preenchimento de armadilhas (*traps*), possibilitando uma maior mobilidade dos elétrons injetados a partir do estado excitado do corante na banda de condução do óxido (SCHWARZBURG; WILLIG, 1991). Assim, a dopagem de ZnO com Ga<sup>3+</sup> deve exercer uma forte influência tanto no transporte eletrônico (tornar mais rápido, em princípio) quanto na cinética de injeção eletrônica (devido à maior ocupação das armadilhas pelos elétrons adicionais provenientes da dopagem). Os transientes de TAS dos filmes sensibilizados pelo complexo N-719 estão na Figura III.3.



**Figura III. 3.** Curvas de decaimento da absorção do cátion do corante obtidas por TAS dos filmes porosos de: a) ZnO:Ga 5%; b) ZnO:Ga 3% e c) ZnO:Ga 1% sensibilizados pelo complexo N-719 durante 3 h à temperatura ambiente. Excitação: 550 nm; Sonda: 800 nm. Eletrólito “inativo”.

É interessante observar que a recombinação de carga se torna mais rápida (de ms para  $\mu$ s, Tabela III.1) com o aumento da quantidade de dopante usando eletrólito “inativo” e que a

cinética característica não-exponencial relatada para eletrodos de TiO<sub>2</sub> e ZnO (GREEN, et al., 2005) é também observada aqui. Isto indica que a recombinação de carga é controlada pelo transporte de elétrons através de uma distribuição energética de armadilhas no filme semicondutor poroso.

**Tabela III. 1.** Valores de metade do tempo de recombinação ( $t_{50\%}$ ) calculados a partir das curvas de decaimento da absorção do cátion do corante presentes na Figura III.3. Os dados de absorção transiente foram obtidos com pulso sonda de 800 nm e eletrólito “inativo”.

Filme poroso sensibilizado	$t_{50\%} / s$
ZnO:Ga 1%	$2 \times 10^{-3}$
ZnO:Ga 3%	$350 \times 10^{-6}$
ZnO:Ga 5%	$450 \times 10^{-6}$

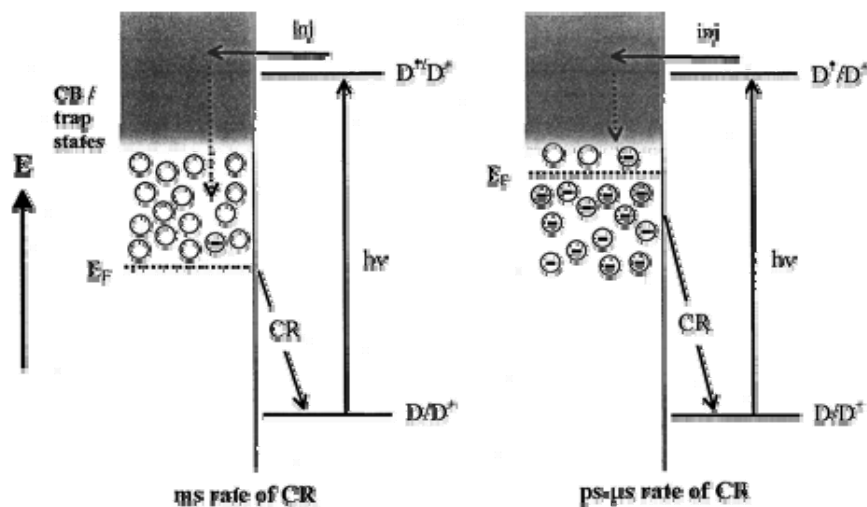
O valor médio da metade do tempo de recombinação ( $t_{50\%}$ ) observado neste trabalho é de  $\sim 300 \mu s$ , relativamente mais rápido que aqueles relatados para TiO<sub>2</sub> ( $\sim 800 \mu s$ , GREEN, et al., 2005), porém mais lento que aqueles relatados para SnO<sub>2</sub> ( $\sim 4 \mu s$ , GREEN, et al., 2005).

A menor eficiência na conversão de energia observada em células solares sensibilizadas por corante baseadas em SnO<sub>2</sub> comparada a células de TiO<sub>2</sub> tem sido atribuída, em parte, ao curto tempo de vida do elétron. Assim, a cinética de recombinação de carga entre elétrons na banda de condução e cátions do corante e íons triiodeto é mais rápida no primeiro que no segundo (resultando numa perda significativa de elétrons fotoinduzidos durante o transporte até o FTO, GREEN, et al., 2005; FUKAI, et al., 2007). Este tempo de vida do elétron mais curto em SnO<sub>2</sub> comparado a TiO<sub>2</sub> tem sido atribuído à maior mobilidade eletrônica do primeiro, resultando numa maior probabilidade de se encontrar aceitadores de elétrons na superfície do SnO<sub>2</sub> (FUKAI, et al., 2007). O menor valor de  $t_{50\%}$  observado neste trabalho em relação aos relatados para TiO<sub>2</sub> pode também estar relacionado à maior mobilidade eletrônica nos eletrodos de ZnO:Ga, embora ainda não esteja clara a correlação entre mobilidade eletrônica e tempo de vida do elétron, principalmente devido à alta densidade de armadilhas em eletrodos porosos (FUKAI, et al., 2007).

O aumento da amplitude do sinal com o aumento da quantidade de gálio é aparentemente maior que o aumento na quantidade de corante no filme poroso (Figura III.2) e não pode ser atribuído somente a uma maior absorção de luz. O aumento no rendimento do cátion do corante sugere uma injeção eletrônica mais eficiente do estado excitado do complexo, o que resultaria numa cinética de injeção eletrônica mais rápida. Este maior rendimento na injeção eletrônica corrobora a maior densidade de fotocorrente observada para

filmes baseados em ZnO:Ga (curvas  $J-V$  relatadas nos Capítulos II, IV, V e VII, Figuras II.11, IV.4, V.4 e VII.5, respectivamente) e deve estar relacionado a dois fatores: uma injeção eletrônica mais eficiente do estado excitado do complexo ou a uma sensibilização mais efetiva do filme do óxido dopado. A primeira hipótese só pode ser comprovada em definitivo por TAS na região de fentossegundos.

Como ilustrado na Figura III.4, o aumento da densidade eletrônica ocasionaria um aumento na ocupação eletrônica de estados na banda de condução/armadilhas do ZnO. Como a maioria das armadilhas profundas e rasas já estaria ocupada, os elétrons injetados a partir do estado excitado do complexo N-719 poderiam se mover livremente pela banda de condução, resultando num transporte eletrônico mais rápido, porém numa cinética de recombinação de carga também mais rápida (baixos valores de  $t_{50\%}$  e tempo de vida do elétron -  $\tau_e$ ). Este foi exatamente o comportamento observado para eletrodos de SnO<sub>2</sub>, nos quais um transporte eletrônico mais rápido resultou diretamente numa dinâmica de recombinação de carga mais rápida (GREEN, et al., 2005).



**Figura III. 4.** Representação esquemática dos processos de transferência eletrônica em filmes semicondutores sensibilizados ilustrando a influência do aumento na ocupação eletrônica da banda de condução/armadilhas causado pela dopagem de ZnO com íons  $Ga^{3+}$ . O aumento na ocupação eletrônica resulta em uma rápida aceleração da taxa de recombinação de carga (ms para  $\mu$ s, conforme mostrado na Tabela III.1). Adaptado de Haque et al., 2000.

#### **III.4. Conclusões parciais**

O processo de recombinação de carga nos eletrodos de ZnO e ZnO:Ga sensibilizados pelo complexo N-719 se tornou mais rápido com o aumento na quantidade de dopante. Um aumento no rendimento do cátion do corante sugere uma injeção eletrônica mais eficiente do estado excitado do complexo, o que resultaria numa cinética de injeção eletrônica mais rápida. Este fato deve estar relacionado a dois fatores: uma injeção eletrônica mais eficiente do estado excitado do complexo ou a uma sensibilização mais efetiva do filme do óxido dopado.

## **Capítulo IV**

# **Células solares seladas sensibilizadas por corante baseadas em ZnO e ZnO:Ga**

## IV.1. Introdução

### IV.1.1. Alguns progressos recentes em células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO

Apesar da relativa facilidade na preparação de ZnO com diferentes propriedades morfológicas (LAO; WEN; REN, 2002; SCHMIDT-MENDE; MacMANUS-DRISCOLL, 2007) comparando-se ao TiO<sub>2</sub>, tais como partículas esféricas (REDMOND, et al., 1994), nanofios (HUANG, et al., 2001a) (*nanowires*, GAO, et al., 2007), nanobastonetes (LAW, et al., 2005) (*nanorods*), nanofibras (KIM, et al., 2007), entre outras, as células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO têm apresentado eficiência na conversão de energia solar em elétrica significativamente menor que células análogas de TiO<sub>2</sub>. Vários trabalhos sugerem como principal problema a adsorção do complexo (LONGYUE, et al., 2006). Assim, células que apresentem alta quantidade de corante adsorvida no filme poroso geralmente tendem a ser ineficientes, enquanto o oposto possibilita a obtenção de altos valores de IPCE (QUINTANA, et al., 2007). Estes problemas estão relacionados à alta acidez dos grupos carboxílicos no corante que atuam como grupos ancoradores, levando à dissolução superficial do ZnO e a conseqüente precipitação de complexos Zn<sup>2+</sup>/corante nos poros do filme, ocasionando uma baixa eficiência na injeção eletrônica (QUINTANA, et al., 2007).

Atualmente está ficando cada vez mais evidente que as propriedades do semicondutor, tanto do *bulk* quanto as da superfície, além do modo de interação do corante à superfície do óxido, determinam a extensão da recombinação (SENEVIRATHNE, et al., 2008). As observações de que muitos corantes proporcionam altas eficiências em células solares sensibilizadas baseadas em TiO<sub>2</sub> mas apresentam baixo desempenho quando aplicados em células baseadas em ZnO e SnO<sub>2</sub> sugerem a busca por novos corantes que diminuam as perdas por recombinação. Em filmes nanocristalinos, os sítios de aprisionamento (*trapping sites*) estão relacionados a defeitos superficiais intrínsecos e/ou espécies adsorvidas na superfície (SENEVIRATHNE, et al., 2008). A adsorção do corante à superfície do óxido passiva efetivamente os sítios de aprisionamento superficiais e dificulta a adsorção de outras espécies, uma vez que defeitos superficiais são sítios favoráveis à adsorção de outras moléculas (tais como impurezas) ou íons (SENEVIRATHNE, et al., 2008). Senevirathne et al. (2008) compararam o desempenho de células solares sensibilizadas pelo corante acriflavina baseadas em TiO<sub>2</sub> e ZnO. Apesar da baixa eficiência de injeção eletrônica deste corante em ZnO, o valor de  $J_{sc}$  observado para este último foi uma ordem de magnitude maior que os valores obtidos para células análogas baseadas em TiO<sub>2</sub>. Os valores de corrente de escuro observados para ambos os sistemas indicaram que a recombinação do elétron injetado com aceitadores no

eletrólito é mais rápida nas células baseadas em TiO<sub>2</sub>. Um estudo comparativo realizado pela técnica de ruído eletroquímico revelou que o corante acriflavina se adsorve mais fortemente à superfície do filme poroso de ZnO do que o corante N3 (SENEVIRATHNE, et al., 2008). Assim, torna-se mais difícil a dessorção do corante acriflavina pela presença de moléculas de água nesta interface, diminuindo as perdas por recombinação oriundas dos novos estados provenientes da adsorção de moléculas de água na superfície do óxido, servindo como armadilhas para elétrons que mediam a recombinação (SENEVIRATHNE, et al., 2008). Foi sugerido que o corante acriflavina passiva mais efetivamente os centros de recombinação (gerados pela adsorção de moléculas de água à superfície do óxido) no ZnO que em TiO<sub>2</sub> (SENEVIRATHNE, et al., 2008). A obtenção de valores de IPCE de 59% e  $\eta$  de 1,5 % (100 mW cm<sup>-2</sup>) em células solares de ZnO sensibilizado por corante orgânico (esquareno) só foi possível através da inibição da agregação do corante pelo uso de um co-adsorvente (geralmente derivados do ácido cítrico) ou pela introdução de grupos volumosos na parte indólica do corante (OTSUKA, et al., 2006). Assim, torna-se possível a mistura de corantes orgânicos com as cores primárias sem deteriorar suas propriedades (uma vez que a formação de agregados é dificultada) e desta forma pode-se cobrir uma ampla faixa do espectro solar, ou seja, as células solares podem apresentar todas as variações de cores (OTSUKA, et al., 2006).

Além de uma adequada adsorção do corante, atualmente foi demonstrado que a composição do filme poroso de forma a otimizar o espalhamento de luz proporciona aumentos consideráveis nos valores de  $J_{sc}$  (FUKAI, et al., 2007; CHOU, et al., 2007; ZHANG, et al., 2008). Chou et al. (2007) partiram de nanopartículas de ZnO com tamanho de 20 nm, disponíveis comercialmente. O filme poroso composto por nanopartículas de ZnO com tamanho primário de 20 nm e de esferas coloidais secundárias de ZnO com tamanho ~ 200-300 nm (preparadas pela agregação das nanopartículas de ZnO com tamanho de 20 nm pelo método solvotérmico) proporcionou valores de  $J_{sc}$  6 vezes maiores que os valores obtidos para as células análogas baseadas em filme de nanopartículas de ZnO de 20 nm (sem a presença de agregados), indicando uma maior absorção de fótons proveniente do maior espalhamento de luz (CHOU, et al., 2007). Altos valores de  $J_{sc}$  (13,8 mA cm<sup>-2</sup>) relatados recentemente para filmes porosos de ZnO (na forma de nanofolhas com espessura de somente 4  $\mu$ m) sensibilizados pelo complexo N-719 (solução etanólica 0,3 mmol L<sup>-1</sup> a 60 °C por 10 minutos sob refluxo) indicam que ZnO deve ser reconsiderado como o candidato mais promissor ao TiO<sub>2</sub> (KAKIUCHI; SAITO; FUJUHARA, 2008).

### **IV.1.2. Objetivo**

Montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corante seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga com espessura do filme poroso controlada;

Avaliar diferenças no desempenho entre células solares seladas de ZnO sensibilizado por corante orgânico ou pelo corante N-719.

## **IV.2. Experimental**

A montagem e caracterização dos filmes porosos e das células solares seladas foram realizadas no laboratório do professor Dr. Shozo Yanagida, do *Center for Advanced Science and Innovation*, Universidade de Osaka, Osaka, Japão.

### **IV.2.1. Preparação de filmes porosos com espessura controlada**

Filmes porosos (sobre substrato de vidro condutor composto por SnO<sub>2</sub>:F, Asahi) foram obtidos pelo procedimento descrito no capítulo II (item II.2.1.1), porém com adição de 40% em massa de polietilenoglicol 20.000 (*Junsei Chemical Co.*) para melhor controle na espessura dos filmes e uniformidade do depósito. Os filmes foram tratados a 450 °C por 30 minutos.

### **IV.2.2. FE-SEM**

As propriedades morfológicas dos filmes porosos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (JEOL, SM-6700FE).

### **IV.2.3. Medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

Os filmes porosos foram removidos do substrato condutor até a obtenção de pelo menos 0,1 g de pó. A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (Quantachrome, Autosorb 1) a área superficial, tamanho médio de poro e porosidade foram estimados pelo método de Stephan Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller (BET).

### **IV.2.4. Determinação da quantidade de corante adsorvida nos filmes porosos**

A dessorção do complexo N-719 dos filmes porosos com 6 µm de espessura foi realizada imergindo-se o filme sensibilizado de 1 cm<sup>2</sup> numa solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (água:etanol 1:1 em volume, KAKIUCHI; HOSONO; FUJIHARA, 2006). As soluções resultantes foram analisadas no espectrofotômetro HP 8453. A curva de calibração foi construída a partir de soluções do complexo N-719 (água:etanol 1:1 em volume) com

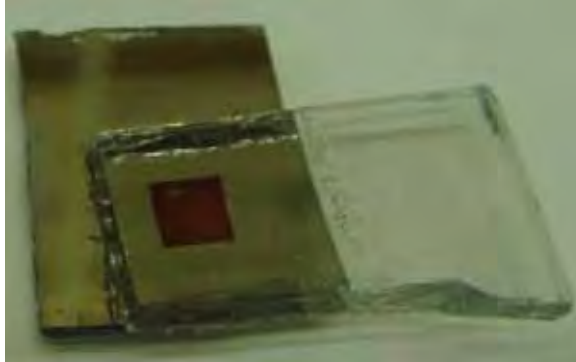


concentração conhecida. Uma distribuição uniforme do complexo nos filmes foi assumida. Devido à baixa área superficial dos eletrodos de ZnO não foi possível quantificar a quantidade de corante adsorvida nestes filmes devido à baixa quantidade de corante adsorvida.

#### IV.2.5. Montagem de células solares seladas

Filmes porosos com espessura de 3 e 6  $\mu\text{m}$  (perfilômetro Dektak 3 - Sloan Technology) em temperatura  $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  foram sensibilizados em solução etanólica  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  do complexo N-719 durante 3 h à temperatura ambiente. O eletrólito líquido com composição  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de LiI (Aldrich, P.A.),  $0,8\text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de tetra-butilamônio (Aldrich, 98%),  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de 4-terc-butilpiridina (Fluka, >98%),  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{I}_2$  (Vetec, P.A.) em 50% de acetonitrila e 50% de 3-metoxi-propionitrila foi injetado sob baixa pressão através de um orifício no contra-eletrodo (Pt depositada por *sputtering* sobre substrato de vidro condutor composto por  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , Asahi). A selagem foi feita usando-se o termoplástico *Himilan Polychemicals*. A área média das células foi de  $0,2\text{ cm}^2$ . As curvas *J-V* foram medidas sob condições AM 1.5 ( $100\text{ mW cm}^{-2}$ ) num simulador solar (Yamashita Denso, YSS-80). As curvas IPCE foram medidas utilizando-se o equipamento PV-25DYE (JASCO). Os resultados apresentados, tanto de curvas *J-V* quanto curvas IPCE, representam o valor médio observado a partir de medidas em pelo menos quatro células de cada amostra. Com o objetivo de estudar a influência da espessura do filme poroso e o uso de um corante com maior absorvidade molar (D-149,  $68.700\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  em 526 nm, ITO, et al., 2006b, cerca de 5 vezes maior que o do corante N-719) nos valores de FF, células seladas com espessura de 3  $\mu\text{m}$  foram montadas com área ativa  $\sim 0,15\text{ cm}^2$ . A fim de evitar problemas da influência de tamanhos de partícula diferentes (no caso das amostras de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5%), utilizou-se ZnO comercial (Wako, P.A.) com tamanho de partícula de 20 nm neste estudo comparativo. O filme poroso deste óxido apresenta alta porosidade (68 %), área superficial de  $30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  e tamanho médio de poro igual a 45 nm. O mesmo procedimento anterior foi usado na montagem de células solares seladas baseadas em filme poroso de ZnO (Wako) sensibilizado pelo corante N-719 com 3  $\mu\text{m}$  de espessura e mesma composição do eletrólito. A sensibilização do filme poroso de ZnO (Wako) pelo corante orgânico D-149 ( $0,5\text{ mmol L}^{-1}$  numa proporção 1:1 v/v de acetonitrila: terc-butanol e  $1\text{ mmol L}^{-1}$  do ácido quenodeoxicólico como co-adsorvente) foi também feita à temperatura ambiente por 3 h. O eletrólito líquido com composição  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de LiI,  $0,6\text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de 1,2-dimetil-3-propilimidazólio,  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  de 4-terc-butilpiridina,  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{I}_2$  em 3-metoxipropionitrila foi injetado sob baixa pressão

através de um orifício no contra-eletrodo de Pt. O mesmo processo de selagem foi utilizado. Na Figura IV.1 está a aparência final do dispositivo selado.

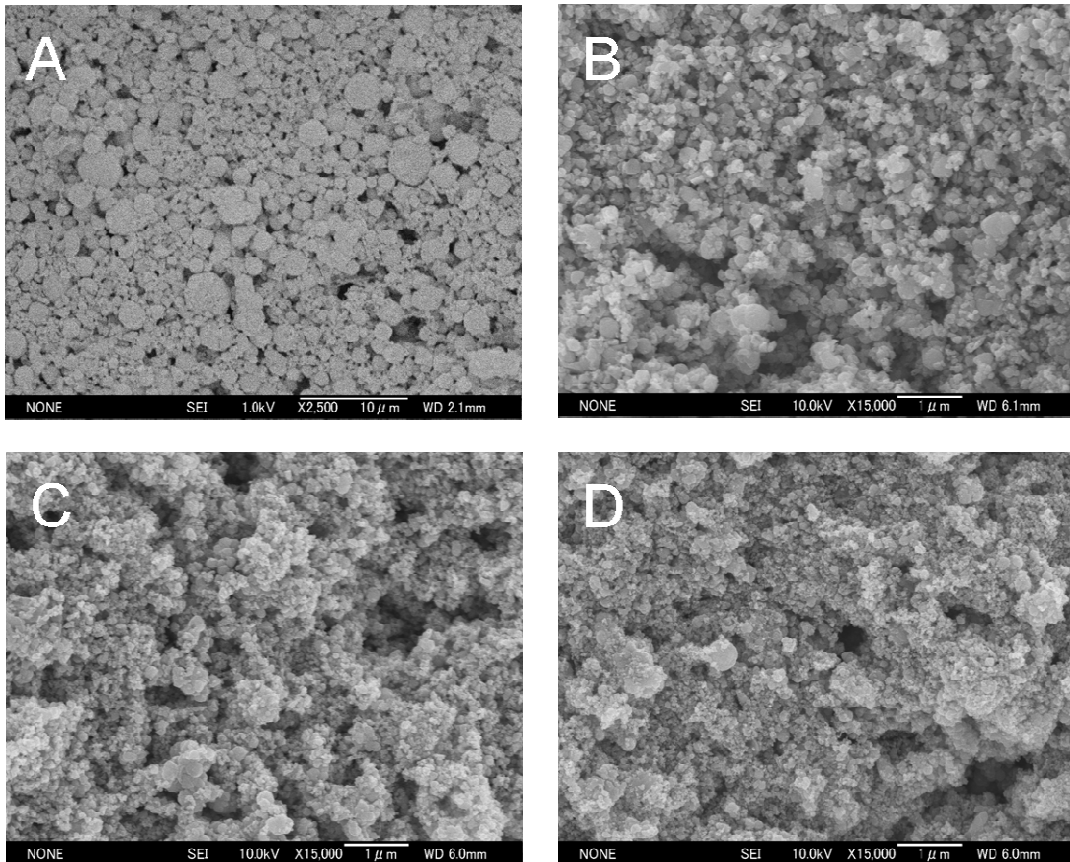


**Figura IV. 1.** Aparência final de uma célula solar sensibilizada por corante selada.

### IV.3. Resultados e Discussão

#### IV.3.1. Filmes porosos

As fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% com 6  $\mu\text{m}$  de espessura estão mostradas na Figura IV.2.



**Figura IV. 2.** Fotomicrografias de FE-SEM dos filmes porosos (espessura de 6  $\mu\text{m}$ ): a) ZnO; b) ZnO:Ga 1%; c) ZnO:Ga 3% e d) ZnO:Ga 5%.

Apesar de pequenas modificações (maior quantidade de água desionizada e PEG 20.000) utilizadas no controle da espessura dos fotoeletrodos, observa-se uma grande semelhança nas propriedades morfológicas dos filmes ao se comparar com as fotomicrografias mostradas no capítulo II (Figura II.7). A tendência de diminuição do tamanho médio de partícula com o aumento na quantidade de gálio pode ser observada na Figura IV.2. O tamanho médio de partícula pode ser estimado a partir dos valores de área superficial do pó (Tabela IV.1) resultante da remoção do filme poroso do FTO segundo a equação IV.1 (RAN; GAO, 2008):

$$D_{BET} = \frac{6}{d_{\text{óxido}} A_{BET}}, \quad \text{IV.1}$$

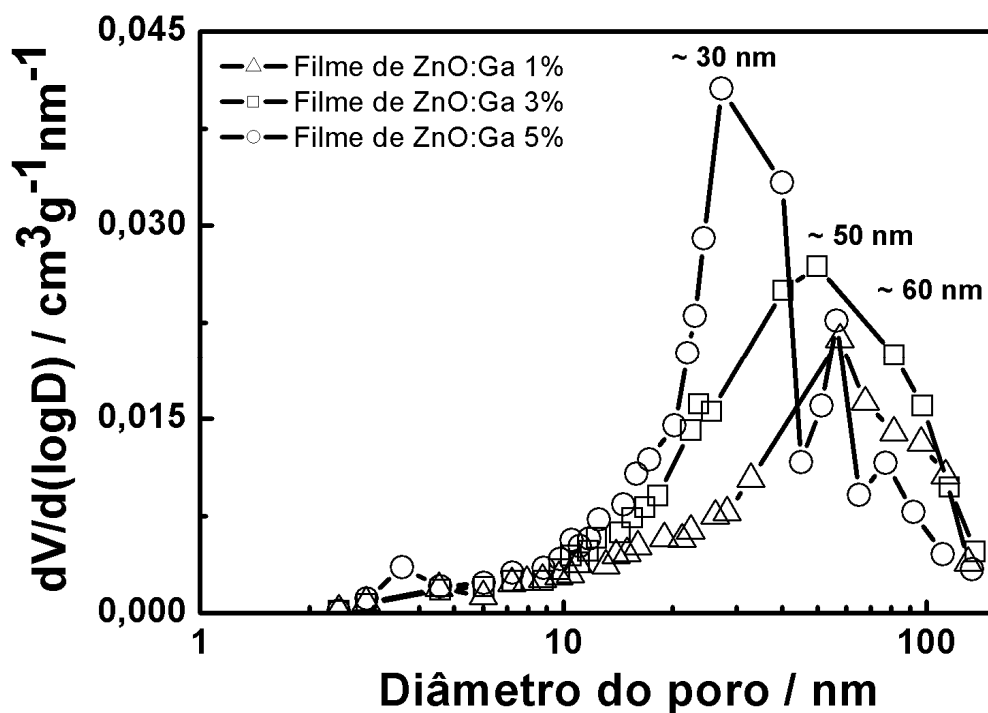
onde  $D_{BET}$  é o tamanho médio de partícula,  $d_{\text{óxido}}$  a densidade do ZnO (Apêndice II) e  $A_{BET}$  a área superficial estimada a partir de medidas de adsorção/dessorção de  $N_2$ . Os valores do tamanho médio de partícula estimados a partir da equação IV.1 estão na Tabela IV.1. Nota-se que os valores de tamanho médio de partícula das amostras de ZnO:Ga 1, 3 e 5% são muito semelhantes aos respectivos tamanhos médios de poro (Figura IV.3) e evidenciam a diminuição do tamanho de partícula com o aumento na quantidade de gálio.

Embora os filmes porosos tenham espessura de 6  $\mu\text{m}$ , a quantidade de corante adsorvida nos eletrodos de ZnO:Ga 1, 3 e 5% (Tabela IV.1) foi semelhante à relatada (quantidade geométrica de corante adsorvida =  $6,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) para filmes porosos de ZnO com 10  $\mu\text{m}$  de espessura (OEKERMANN, et al., 2004) e também àquela relatada ( $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ) para filmes de  $\text{TiO}_2$  com 10  $\mu\text{m}$  de espessura sensibilizados pelo complexo N3 (NAZEERUDDIN, et al., 1993). Recentemente uma alta quantidade de corante N-719 adsorvida ( $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ) foi relatada para filmes porosos de ZnO (área superficial de  $63,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , espessura de somente 4  $\mu\text{m}$  e tratados termicamente por somente 300  $^\circ\text{C}$  por 30 minutos), atribuída à microestrutura do filme na forma de nanofolhas (*nanosheets*) contendo macroporos que permitiriam a liberação de agregados  $\text{Zn}^{2+}$ /complexo, caso se formassem durante o processo de sensibilização (KAKIUCHI; SAITO; FUJIHARA, 2008).

**Tabela IV. 1.** Porosidade, área superficial, quantidade do complexo N-719 adsorvida em filmes nanoestruturados com 6  $\mu\text{m}$  de espessura utilizados na confecção das células solares seladas e tamanho médio de partícula estimado a partir da equação IV.1.

Filme	Porosidade (%)	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Quantidade geométrica de corante adsorvida ( $10^{-8} \text{mol cm}^{-2}$ )	Tamanho médio de partícula / nm
ZnO	16	9,6	-	112
ZnO:Ga 1%	39	17,6	5,9	61
ZnO:Ga 3%	55	25,4	6,5	42
ZnO:Ga 5%	58	33,8	8,1	32

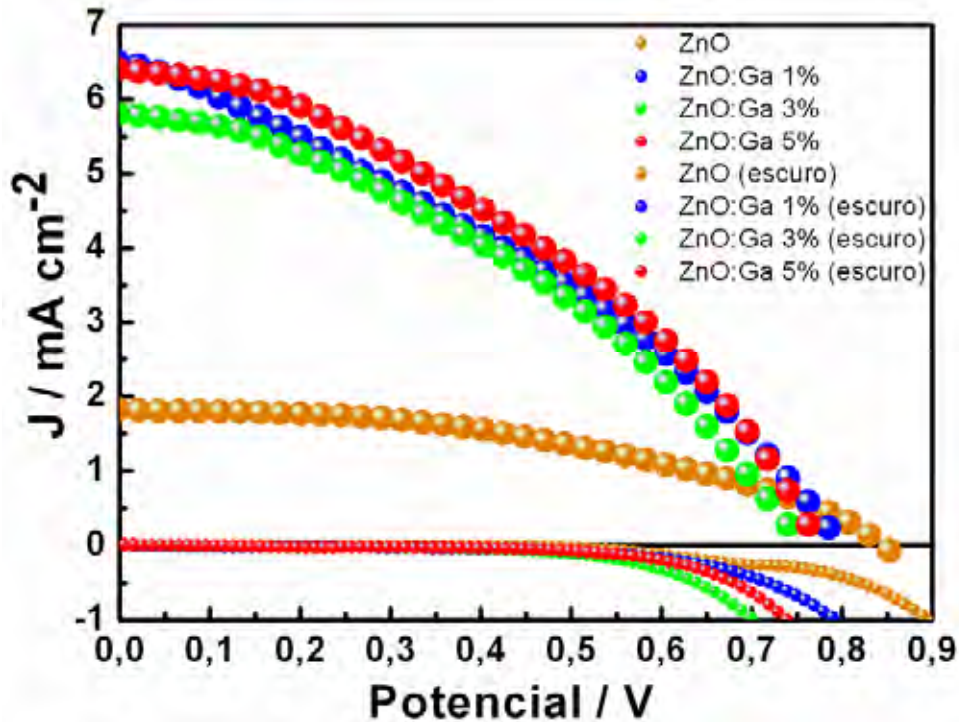
É importante observar que a quantidade de corante adsorvida aumenta com o aumento na quantidade de gálio (Tabela IV.1), uma vez que a porosidade e área superficial também aumentam (devido à diminuição do tamanho de partícula com o aumento na quantidade de gálio, capítulo I). Na Figura IV.3 observa-se que a distribuição do tamanho médio de poro é mais larga nos filmes de ZnO:Ga 1 e 3% comparada à observada nos filmes de ZnO:Ga 5%, indicando um acesso mais fácil do complexo na estrutura porosa daqueles filmes.



**Figura IV. 3.** Distribuição de tamanho médio de poro obtida a partir das análises de isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos filmes porosos de ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5%.

### IV.3.2. Células solares seladas

Apesar do alto valor de  $V_{oc}$  observado nas células solares de ZnO (0,85 V), Figura IV.4, apenas uma pequena densidade de corrente foi gerada, refletindo o baixo valor de área superficial (e, portanto, baixa quantidade de corante adsorvida) e contato elétrico inadequado, proveniente do tamanho de partícula relativamente grande.



**Figura IV. 4.** Curvas  $J$ - $V$  das células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Área ativa:  $\sim 0,2 \text{ cm}^2$  e espessura dos filmes igual a  $6 \mu\text{m}$ .

Como pode ser observado na Figura IV.4, a corrente de escuro ( $J_0$ ) é ligeiramente maior nas células solares baseadas em ZnO:Ga que nas células solares baseadas em ZnO, explicando em parte o menor valor de  $V_{oc}$  nas primeiras, uma vez que  $V_{oc}$  é dependente de  $J_0$  de acordo com a equação do diodo ( $m$  é o fator de idealidade do diodo, GRÄTZEL, 2004):

$$V_{oc} = \frac{mRT}{F} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} - 1 \right) \quad \text{IV.1}$$

Estes maiores valores de  $J_0$  nas células solares baseadas em ZnO:Ga deve estar relacionado à maior porosidade destes filmes comparando-se aos análogos de ZnO, ou seja, uma maior área exposta do FTO ao eletrólito nas primeiras (perdas por recombinação na interface FTO/filme poroso – íons triiodeto são reduzidos na superfície exposta do FTO). Além disso, como observado nos espectros de ação (Figura IV.6) das células seladas baseadas

em ZnO:Ga 1, 3 e 5% há excitação direta do ZnO:Ga em torno de 380 nm, sugerindo que a área superficial do filme poroso destas amostras não está totalmente recoberta pelo corante, isto é, há regiões do filme poroso não sensibilizadas e expostas ao eletrólito, contribuindo para os maiores valores de  $J_0$  (perdas por recombinação na interface eletrodo poroso/eletrólito assistidas por estados superficiais). Esses maiores valores de  $J_0$  também estão de acordo com a dinâmica de recombinação de carga mais rápida nos eletrodos de ZnO:Ga (maior número de defeitos), como observado por TAS (Figura III.3 do capítulo III).

Embora a espessura do filme poroso seja baixa (6  $\mu\text{m}$ ), observa-se um aumento de praticamente 3 vezes nos valores de  $J_{sc}$  para as células solares de ZnO:Ga 1, 3 e 5% comparadas às células solares de ZnO (Tabela IV.2). Este fato evidencia a maior quantidade de corante adsorvida (maior área superficial – maior rugosidade, Apêndice II), melhor contato elétrico entre partículas e maior porosidade dos eletrodos de ZnO:Ga. Porém, o valor de  $J_{sc}$  semelhante para as células solares seladas de ZnO:Ga 1, 3 e 5% (contrário ao aumento esperado de acordo com o aumento na quantidade de gálio) deve estar relacionado a problemas na montagem das mesmas, provavelmente no procedimento de selagem. Após a injeção do eletrólito líquido a baixa pressão através de um furo no contra-eletrodo, é necessário limpar rapidamente (menos de 3 segundos) o eletrólito excedente de tal forma que o mesmo não cause o curto-circuito do sistema. Porém, devido à rápida evaporação do solvente do eletrólito, a segunda etapa de selagem deve ser realizada o mais rápido possível. É provável que tenha restado eletrólito líquido remanescente conectando o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (através da parte externa/lateral do dispositivo).

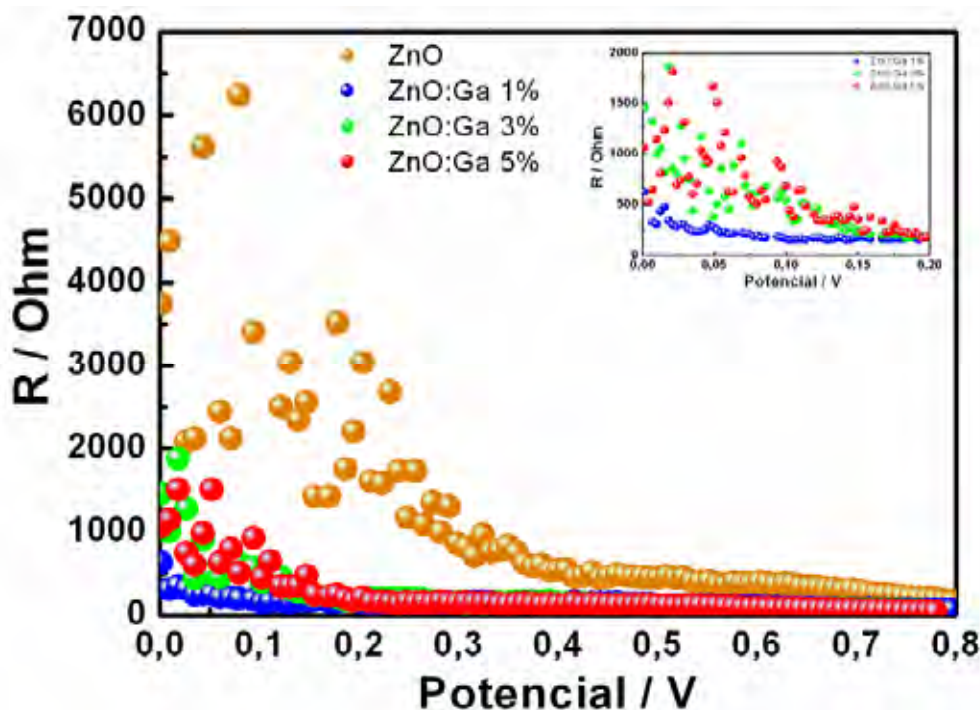
**Tabela IV. 2.** Resultados obtidos sob iluminação a 100  $\text{mW cm}^{-2}$  de células solares seladas baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% com 6  $\mu\text{m}$  de espessura.

Célula solar	Rugosidade / %	$R_S / \Omega$	$R_{Sh} / \text{k}\Omega$	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
ZnO	274	991	4,54	1,81	0,85	0,44	0,68
ZnO:Ga 1%	365	509	1,43	6,51	0,80	0,33	1,72
ZnO:Ga 3%	389	394	4,67	5,82	0,76	0,38	1,85
ZnO:Ga 5%	483	352	3,69	6,40	0,76	0,38	1,88

A derivada primeira da curva  $J-V$  (Figura IV.4) proporciona a resistência total da célula solar através da seguinte equação (FABREGAT-SANTIAGO, et al., 2007):

$$R_{total} = -\left(\frac{dJ}{dV}\right)^{-1} \quad \text{IV.2}$$

Os resultados obtidos a partir da equação IV.2 estão mostrados na Figura IV.5.



**Figura IV. 5.** Valores de resistência total ( $R_{total}$ ) obtidos a partir da equação IV.2 aplicada às curvas  $J-V$  das células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . *Inset:* Ampliação na região de baixos potenciais ilustrando os menores valores de  $R_{total}$  para as células solares de ZnO:Ga 1, 3 e 5%.

Os altos valores de resistência total, principalmente na região de baixos potenciais aplicados, das células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO evidenciam os baixos valores de  $J_{sc}$  e FF a partir destas células (Tabela IV.2). Os valores de resistência total das células solares baseadas em ZnO:Ga 1, 3 e 5% são semelhantes e cerca de 3 a 4 vezes menores que os valores observados para as células solares baseadas em ZnO. Esta menor resistência total explica, em parte, o melhor desempenho destas células em relação às aquelas baseadas em eletrodos de ZnO. Os baixos valores de FF observados em células solares de ZnO (Tabela IV.2) estão relacionados também à baixa quantidade de corante adsorvida proveniente da baixa área superficial destes eletrodos. No caso das células solares de ZnO:Ga, embora se observe um aumento da área superficial dos eletrodos (e portanto da quantidade de corante adsorvida), parte desta superfície está exposta (não sensibilizada), como evidenciado na Figura IV.6. Assim, o aumento no potencial aplicado provoca um aumento na recombinação eletrônica envolvendo os íons triiodeto gerados “*in situ*” pela regeneração do

cátion do corante (WANG, et al., 2008, e acumulados nos poros do filme) e elétrons fotoinjetados através da participação de estados superficiais.

Os baixos valores de FF refletem altos valores de resistência em série ( $R_S$ ) em todas as células (CHEN, et al., 2008), Tabela IV.2. Altos valores de FF podem ser obtidos em células solares com baixa resistência em série, que representa a soma de diferentes contribuições (WANG, et al., 2006):

$$R_S (\text{total}) = R_S + R_{Pt} + R_{TCO} + 1/3R_t + R_D \quad \text{IV.3}$$

A resistência em série total depende da resistência presente na interface Pt/eletrólito ( $R_{Pt}$ ), da resistência na interface entre óxido semiconductor/substrato condutor ( $R_{TCO}$ ), da resistência ao transporte eletrônico no filme poroso ( $R_t$ ) e da resistência relacionada à difusão das espécies redox no eletrólito ( $R_D$ ). Destas,  $R_{Pt}$  pode ser considerada a mesma em todas as células (os contra-eletrodos utilizados foram preparados pela deposição uniforme de Pt por *magnetron sputtering*), assim como  $R_D$  (o eletrólito utilizado foi de mesma composição em todas as células e idêntico espaçamento eletrodo de trabalho/contra-eletrodo, uma vez que a selagem foi feita pelo mesmo termoplástico). O efeito da resistência do substrato condutor (*sheet resistance*) é o mesmo para todas as células, embora a resistência na interface TCO/filme poroso deva ser diferente de uma amostra a outra devido aos diferentes tamanhos de partícula. O efeito em  $R_S$  causado por problemas na montagem/selagem também pode ser considerado o mesmo, uma vez que as células foram montadas sempre da mesma forma e pela mesma pessoa. Portanto, a maior contribuição à  $R_S$  total está relacionada à  $R_t$ , ou seja, à resistência ao transporte eletrônico no filme poroso. Como o tamanho médio de partícula é diferente de uma amostra a outra, assim como a densidade eletrônica e área superficial (e assim a densidade de armadilhas), neste trabalho  $R_t$  exerce uma grande contribuição nos baixos valores de FF. Como observado na Tabela IV.2,  $R_S$  diminui de ZnO para ZnO:Ga devido ao melhor contato elétrico entre partículas, ou seja, menor valor de  $R_t$ . Maiores valores de FF podem ser obtidos aumentando-se a porosidade do depósito de Pt ( $R_{Pt}$  menor) e aproximando-se o contra-eletrodo do eletrodo de trabalho ( $R_D$  menor).

#### IV.3.2.1. Espectros de ação (curvas IPCE)

Os baixos valores de IPCE em células solares de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sensibilizados pelo corante N-719 (Figura IV.6) devem estar relacionados à baixa eficiência na injeção eletrônica ou à coleta incompleta dos portadores fotogerados, isto é, baixa eficiência na extração de carga (WANG, et al., 2008). O menor desempenho de células solares de ZnO comparado ao geralmente observado em células solares de TiO<sub>2</sub> tem sido



atribuído, em parte, à baixa eficiência na injeção eletrônica ( $\Phi_{inj}$ ) (LONGYUE, et al., 2006; QUINTANA, et al., 2007), que representa a fração de fótons absorvidos convertidos em elétrons na banda de condução de acordo com a equação **IV.4**:

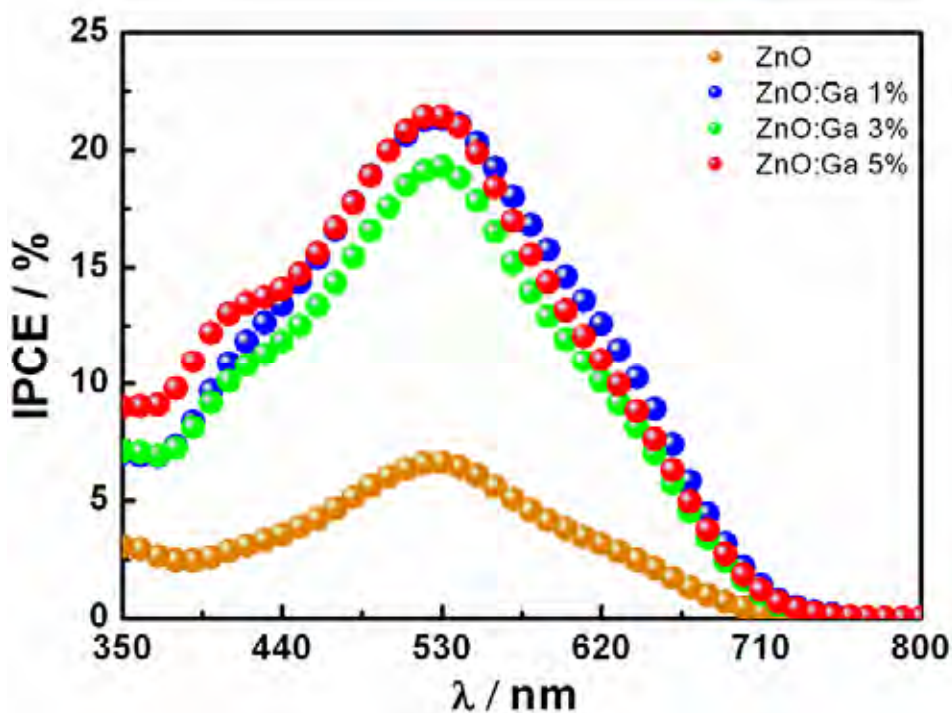
$$\phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{(k_{inj} + k_r + k_{nr})} \quad \text{IV.4}$$

sendo  $k_{inj}$  a constante de velocidade de injeção eletrônica,  $k_r$  e  $k_{nr}$  as constantes de decaimento intramolecular radiativo e não-radiativo, respectivamente. De acordo com a teoria de Marcus de transferência eletrônica interfacial,  $k_{inj}$  pode ser determinado a partir da equação **IV.5**:

$$k_{inj} = \frac{2\pi|V|^2 N_S}{h} \quad \text{IV.5}$$

Nesta equação,  $V$  representa a magnitude do acoplamento eletrônico e  $N_S$  a densidade de estados do semiconductor. Em células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por complexos polipiridínicos carboxilados de Ru, eficiências de injeção eletrônica próximas à unidade e injeção eletrônica rápida (da ordem de fentossegundos) são geralmente observadas (NAZEERUDDIN, et al., 2001). Este fato está relacionado a um acoplamento eletrônico adequado entre as funções de onda  $3d$  do TiO<sub>2</sub> e o estado excitado do complexo (LONGYUE, et al., 2006). Longyue et al. (2006) observaram um deslocamento da banda de absorção de grupos carboxilatos do complexo N-719 (estiramento assimétrico do grupo carboxílico,  $\nu_{as}(\text{COOH})$ ) quimicamente adsorvidos na superfície de ZnO para números de onda maiores em relação ao geralmente observado para TiO<sub>2</sub>. A posição do máximo de absorção de [COO-Zn] está deslocada  $19 \text{ cm}^{-1}$  em relação a [COO-Ti], que foi interpretado como um acoplamento eletrônico mais fraco entre os grupos carboxilatos e a superfície do ZnO (LONGYUE, et al., 2006). Como a banda de condução do TiO<sub>2</sub> é composta principalmente por orbitais  $3d$  vazios do Ti<sup>4+</sup> (ANDERSON; AI; LIAN, 2003), há um acoplamento eletrônico mais eficiente com os grupos carboxilatos em termos de simetria, o que não acontece no ZnO (no qual a banda de condução é composta principalmente por orbitais  $s$  e  $p$ , ANDERSON; AI; LIAN, 2003). Além disso, a massa efetiva ( $m^*$ ) do elétron na banda de condução do TiO<sub>2</sub> é  $5 \sim 10m_e$  enquanto no ZnO é  $0,3m_e$  (DAI; WANG, 2003). Como a densidade de estados (DOS) é dada por  $\text{DOS} \approx (m^*)^{3/2}$ , a DOS no TiO<sub>2</sub> é cerca de 190 vezes maior que no ZnO (ASBURY, et al., 2001; LONGYUE, et al., 2006). Assim, o acoplamento eletrônico mais fraco com o estado excitado do complexo e uma menor densidade de estados (o que acarreta uma transferência eletrônica mais lenta),  $\Phi_{inj}$  é menor em células de ZnO que em células de TiO<sub>2</sub>. Os baixos valores de IPCE neste trabalho (Figura IV.6) podem ser explicados, em parte, pelo baixo valor de  $\Phi_{inj}$ .

Como estados superficiais localizados exercem um papel importante em aceitar elétrons para formar um estado intermediário durante a transferência eletrônica do adsorbato à banda de condução do ZnO (FURUBE, et al., 2003), a baixa área superficial, tanto em filmes de ZnO quanto ZnO:Ga neste trabalho, limita não só a quantidade de corante adsorvida mas também o transporte de carga e, portanto, resulta em baixos valores de IPCE. O ombro observado em torno de 380 nm nas curvas IPCE das células solares seladas baseadas em ZnO:Ga 1, 3 e 5% evidencia que parte da superfície destes eletrodos não foi totalmente recoberta com o complexo N-719 durante a sensibilização, possibilitando a excitação direta de ZnO:Ga (Figura IV.6). Este ombro pode também estar relacionado à transferência de carga metal ligante de menor energia do complexo N-719 (Figura II.16).

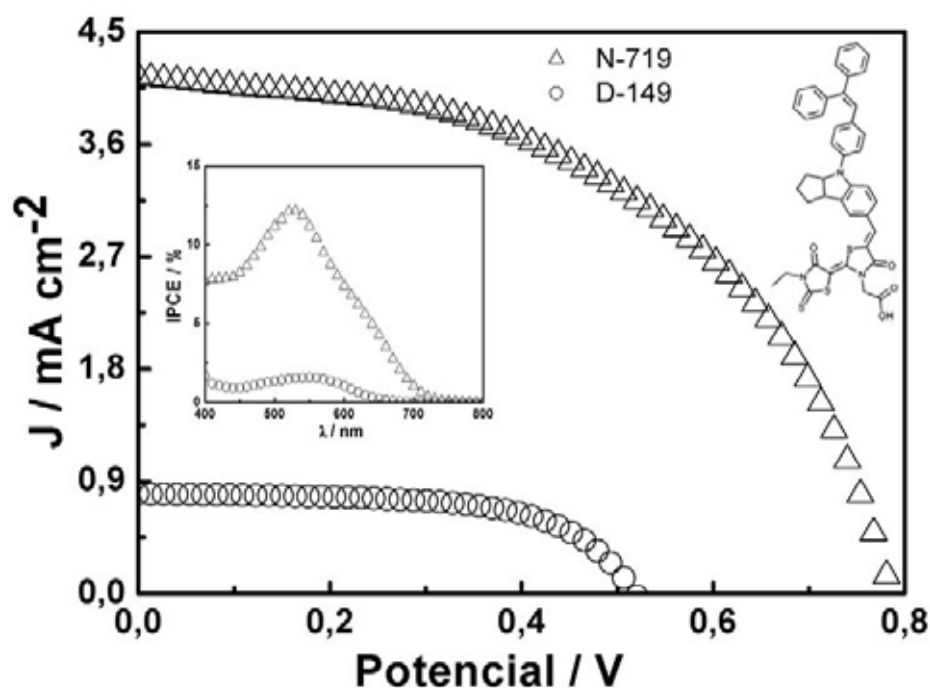


**Figura IV. 6.** Espectros de ação (curvas IPCE) das células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% com espessura de 6  $\mu\text{m}$ .

#### IV.3.2.2. Complexo N-719 e corante D-149

Com o objetivo de avaliar FF e  $\Phi_{inj}$ , células solares seladas de ZnO (Wako, 20 nm) com filme de espessura de 3  $\mu\text{m}$  foram montadas com dois corantes diferentes: N-719 (solução etanólica 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  por 3 h à temperatura ambiente) e o corante orgânico D-149 (0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  por 3 h à temperatura ambiente). Como mostrado na Figura IV.7, a baixa espessura do filme poroso (e portanto menor probabilidade de recombinação) proporcionou apenas um pequeno aumento em FF nas células solares seladas de ZnO sensibilizado pelo

corante N-719 (comparando-se o valor da Tabela IV.3 com o valor mostrado na Tabela IV.2, uma vez que a diferença entre estas células é somente a espessura dos filmes porosos), embora um alto valor de FF tenha sido obtido nas células de ZnO sensibilizado pelo corante orgânico (Tabela IV.3). A supressão da recombinação de carga em células solares baseadas em filme poroso de SnO<sub>2</sub> sensibilizado pelo corante D-149 foi relacionada à cobertura mais efetiva do corante na superfície do óxido, passivando os estados superficiais (ONWONA-AGYEMAN, et al., 2005). O maior valor de FF neste trabalho ao se utilizar o corante D-149 como sensibilizador deve estar ligado à supressão parcial da recombinação (HORIUCHI, et al., 2004). A menor corrente de escuro observada ao se utilizar o corante D-149 tem sido atribuída ao fato de ser um corante volumoso e pouco planar, dificultando as perdas por recombinação na superfície do FTO (BURKE, et al., 2008).



**Figura IV. 7.** Curvas  $J$ - $V$  sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO (Wako, 20 nm) com  $3 \mu\text{m}$  de espessura sensibilizados por 3 h à temperatura ambiente pelos corantes N-719 e D-149. Área ativa:  $0,15 \text{ cm}^2$ . Inset: Espectros de ação (curvas IPCE) das respectivas células solares e estrutura molecular do corante D-149.

Apesar do valor de  $R_S$  ser quase o dobro do valor observado para a célula com o corante N-719 na célula solar de ZnO sensibilizado pelo corante orgânico (Tabela IV.3), o valor de  $R_{Sh}$  (resistência *shunt*) é praticamente 6 vezes maior que o correspondente utilizando o corante N-719, explicando em parte o maior valor de FF. É interessante observar que valores semelhantes aos relatados neste trabalho para as células com filmes com  $3 \mu\text{m}$  de

espessura de ZnO sensibilizado pelo complexo N-719 foram relatados (FF = 0,49 e  $\eta = 1,6\%$  em células baseadas em filmes porosos de ZnO com 4  $\mu\text{m}$  de espessura sensibilizado pelo complexo N-719 20  $\text{mmol L}^{-1}$  em dimetilsulfóxido por 1 minuto, QUINTANA, et al., 2007), embora sob 10  $\text{mW cm}^{-2}$ . Os baixos valores de  $J_{sc}$  e IPCE observados neste trabalho em ambas as células solares seladas baseadas nos corantes N-719 e D-149 estão relacionados à baixa espessura dos filmes porosos de ZnO e, portanto, à baixa quantidade de corante adsorvida.

Os baixos valores de eficiência e IPCE (Figura IV.7, *inset*) em ambas as células refletem a baixa magnitude de  $\Phi_{inj}$  (uma vez que ambos os corantes apresentam grupos carboxílicos como ancoradores), além da baixa área superficial do ZnO (embora o tamanho de partícula seja de 20 nm, tamanho médio de poro igual a 45 nm e porosidade de 68%, a área superficial do filme poroso é de apenas 30  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) que limita a quantidade de corante adsorvida. Estes fatores indicam que altos valores de FF podem ser obtidos não somente por baixos valores de  $R_s$ , mas também por altos valores de  $R_{sh}$ .

**Tabela IV. 3.** Resultados obtidos sob iluminação a 100  $\text{mW cm}^{-2}$  de células solares seladas (área ativa: 0,15  $\text{cm}^2$ ) baseadas em eletrodos de ZnO (Wako, 20 nm) com 3  $\mu\text{m}$  de espessura. O mesmo tempo de sensibilização de 3 h à temperatura ambiente foi utilizado para ambos os corantes: N-719 e D-149. Os valores de IPCE foram considerados no máximo comprimento de onda de absorção dos corantes N-719 (530 nm) e D-149 (570 nm).

Célula solar	$R_s / \Omega$	$R_{sh} / \text{k}\Omega$	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$	IPCE / %
N-719	273	8,7	4,2	0,79	0,50	1,65	12
D-149	495	56,4	0,81	0,52	0,62	0,26	1,6

A utilização de outros corantes além dos tradicionais N3 e N-719 na sensibilização de eletrodos de ZnO é fundamental na tentativa de se aumentar o desempenho de células solares baseadas neste óxido. Como a superfície de eletrodos de ZnO parece possuir maior densidade de armadilhas (defeitos ou estados superficiais) do que eletrodos de  $\text{TiO}_2$  (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008), as taxas de injeção eletrônica e recombinação dependerão da natureza do corante e do modo pelo qual este está ancorado à superfície do semiconductor (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). A passivação dos estados superficiais de forma a suprimir a recombinação eletrônica parece depender do modo pelo qual o corante está ancorado à superfície do óxido (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). Assim, embora o corante N3 proporcione valores de IPCE maiores que 85% em células solares de  $\text{TiO}_2$ , apenas valores baixos têm sido observados para células solares de ZnO (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). Porém, no caso do corante mercurocromo

os maiores valores de IPCE (69%) têm sido observados para células solares de ZnO, enquanto corantes indólicos possibilitam valores de IPCE maiores em células solares de SnO<sub>2</sub> do que de TiO<sub>2</sub> (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). É provável que os átomos de nitrogênio nos corantes indólicos passivem sítios ácidos de Lewis aceitadores de elétrons na superfície do óxido (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008).

#### IV.4. Conclusões parciais

As células solares baseadas em filmes porosos de ZnO:Ga (6 μm de espessura) sensibilizados pelo complexo N-719 apresentaram valores de  $J_{sc}$  cerca de 3 vezes maiores que os observados para células análogas de ZnO, refletindo a maior área superficial, porosidade e quantidade de corante adsorvida dos eletrodos de ZnO:Ga. Os baixos valores de FF apresentados por estas células estão relacionados aos altos valores de resistência em série total do dispositivo. Nos espectros de ação (curvas IPCE) um ombro foi observado em torno de 380 nm (devido à excitação direta de ZnO:Ga), evidenciando que parte da superfície dos eletrodos de ZnO:Ga não foi adequadamente recoberta pelo complexo N-719, possibilitando perdas por recombinação eletrônica entre os íons triiodeto e elétrons injetados na banda de condução do semicondutor via estados superficiais. Os valores de  $V_{oc}$  diminuem com o aumento na quantidade de gálio, conforme discutido no capítulo II (Figura II.11). Maiores valores de FF foram obtidos diminuindo-se a espessura dos filmes porosos de ZnO (Wako) e usando-se um corante orgânico como sensibilizador (D-149), sendo este último responsável por passar efetivamente estados superficiais do filme poroso. Os baixos valores de  $J_{sc}$  e IPCE obtidos nas células solares seladas baseadas nos corantes N-719 e D-149 estão, em parte, relacionados à baixa espessura dos filmes porosos (baixa quantidade de corante adsorvida).

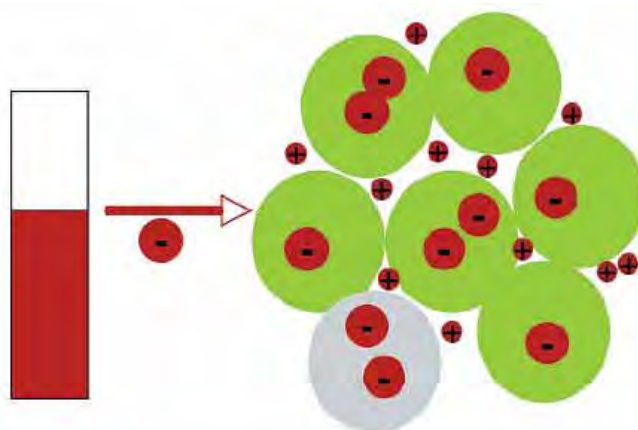
## **Capítulo V**

# **Estudo das propriedades de transporte eletrônico através de medidas de transientes de fotocorrente e potencial induzidos pela variação gradual da intensidade de luz**

## V.1. Introdução

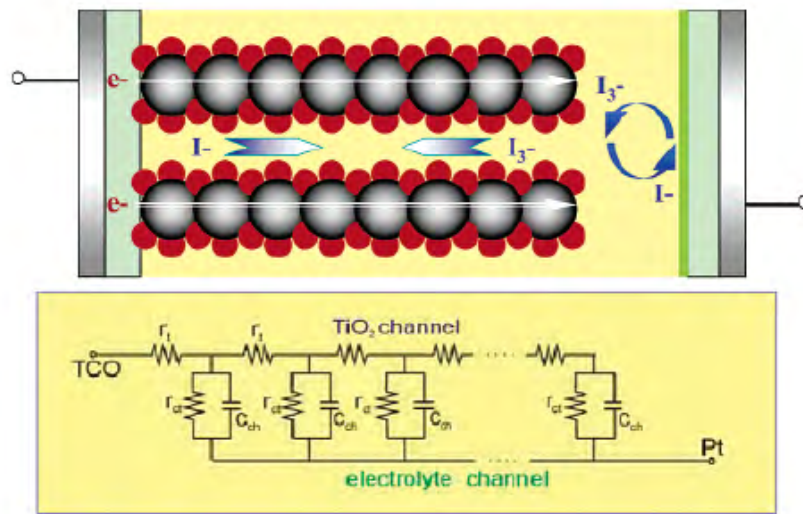
### V.1.1. Transporte eletrônico

O transporte eletrônico em filmes porosos nanoestruturados é limitado por processos de aprisionamento/liberação dos elétrons (DLOCZIK, et al., 1997; VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2000), a menos que o quasi-nível de Fermi (BISQUERT, et al., 2004) esteja tão próximo da banda de condução que todas as armadilhas já foram preenchidas e os elétrons podem então se mover livremente. Como em células solares sensibilizadas por corante o filme poroso está embebido no eletrólito, os cátions presentes em sua composição, principalmente íons  $\text{Li}^+$ , “blindam” a carga proveniente dos elétrons fotoinjetados, eliminando assim o campo elétrico macroscópico interno de tal forma que nenhum termo de migração aparecerá na equação de transporte eletrônico (NELSON, 1999). Este efeito de blindagem está ilustrado na Figura V.1. Assim, o transporte eletrônico pode ser modelado apenas pela equação de difusão (NELSON, 1999; GRÄTZEL, 2005a).



**Figura V. 1.** Blindagem da carga dos elétrons (círculos vermelhos contendo o símbolo - no interior), injetados a partir de um suporte condutor pelos cátions (círculos vermelhos contendo o símbolo + no interior), num filme poroso de um óxido semiconductor nanocristalino (cujas nanopartículas estão representadas por círculos verdes). Fonte: GRÄTZEL, 2005a.

O transporte eletrônico na banda de condução do filme poroso do óxido semiconductor está associado à transferência eletrônica e à difusão de íons no eletrólito. Como o elétron é fotoinjetado num meio com alta concentração de cargas opostas e móveis (cátions no eletrólito), este passa a ser considerado um portador minoritário. Assim os portadores de carga foto gerados irão se difundir naturalmente, arrastando uma nuvem de cargas opostas de tal forma a manter a eletroneutralidade do sistema. Este processo pode ser melhor esquematizado utilizando uma linha de transmissão infinita (GRÄTZEL, 2005a; BISQUERT, 2002) (Figura V.2).



**Figura V. 2.** Descrição através de linhas de transmissão para o transporte eletrônico através de um filme poroso nanoestruturado de um óxido semiconductor imerso num eletrólito. Os círculos vermelhos representam os cátions presentes no eletrólito. Na parte inferior da Figura está ilustrado o circuito elétrico equivalente, onde:  $r_i$  é a resistência associada ao transporte eletrônico em cada nanopartícula,  $r_{ct}$  é a resistência associada à transferência de carga e  $C_{ch}$  é a capacitância associada à interface filme poroso/eletrólito. Fonte: GRÄTZEL, 2005a.

A Figura V.2 ilustra o movimento de elétrons na banda de condução do óxido semiconductor poroso acompanhado da difusão de cátions compensadores de carga na interface eletrólito/superfície da nanopartícula. A linha de transmissão pode ser imaginada como composta por nanopartículas do óxido semiconductor e no circuito equivalente cada uma representa um elemento resistivo acoplado ao eletrólito através da interface filme poroso/eletrólito.

O transporte eletrônico assistido por cátions tem sido interpretado como uma difusão ambipolar (KOPIDAKIS, et al., 2000) de acordo com a equação V.1:

$$D_{amb} = \frac{(n+p)}{(n/D_p)+(p/D_n)} \quad \text{V.1}$$

onde  $n$  e  $p$  são as densidades de elétrons e cátions,  $D_n$  e  $D_p$  são os coeficientes de difusão dos elétrons e cátions, respectivamente. Como pode ser notado, se a densidade de cátions  $p$  for muito maior que a de elétrons  $n$ ,  $D_{amb} = D_n$ , mesmo considerando a mobilidade dos cátions menor que a dos elétrons (KOPIDAKIS, et al., 2000).

O estudo do transporte eletrônico em filmes porosos semicondutores imersos num eletrólito tem sido feito por várias técnicas, tais como espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada – IMPS (DLOCZIK, et al., 1997; VAN DE LAGEMAAT; PARK; FRANK, 2000), espectroscopia de fotopotencial com intensidade modulada – IMVS



(SCHLICHTHORL, et al., 1997) e medidas de transientes de fotocorrente induzidos por um laser pulsado (KOPIDAKIS, et al., 2000; NAKADE, et al., 2001).

#### V.1.1.1. SLIM-PCV

Um método de se determinar o coeficiente de difusão do elétron ( $D$ , BISQUERT, 2004) em células solares de forma rápida envolve a obtenção de transientes de corrente induzidos pela variação gradual da intensidade de um laser (*Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage*, NAKADE, et al., 2005). Numa célula solar sob condições de curto-circuito, a redução instantânea da intensidade parcial de luz induz um transiente de corrente, ou seja, a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) correspondente à intensidade luminosa inicial diminui a um valor constante relativo à intensidade luminosa reduzida. O tempo necessário para se atingir o valor constante depende do coeficiente de difusão do elétron. Na medida de  $D$  pela técnica SLIM-PCV geralmente se utiliza a aproximação (KOPIDAKIS, et al., 2000):

$$D = \frac{(L/2)^2}{t_H} \quad \text{V.2}$$

onde  $t_H$  é o tempo necessário para se extrair metade dos elétrons em excesso e  $L$  é a espessura do filme poroso. O número de elétrons em excesso é a diferença entre a quantidade de elétrons na célula solar sob as intensidades inicial e final. Desta forma, a integral do transiente de corrente fornece o número de elétrons em excesso. Quando for possível ajustar os transientes de corrente com uma função exponencial do tipo  $\exp(-t/\tau_c)$ , a razão entre  $t_H$  e  $\tau_c$  (constante do ajuste) será  $t_H = 0,693\tau_c$ . Assim, ao se usar o valor ajustado de  $\tau_c$ , o valor de  $D$  pode ser obtido por:

$$D = \frac{L^2}{2,77\tau_c} \quad \text{V.3}$$

O tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) em condições de circuito aberto tem sido medido a partir da resposta do fotopotencial em função da perturbação induzida pela intensidade luminosa. Em condições de geração uniforme de elétrons e valores de  $D$  e  $\tau_e$  constantes em relação à posição  $x$  na célula solar, a equação de densidade eletrônica se torna:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G(t) - \frac{n(t)}{\tau_e} \quad \text{V.4}$$

onde  $G(t)$  é a taxa de geração de elétrons. A solução desta equação é:

$$n(t) = A \exp(-t/\tau_e) \quad \text{V.5}$$

onde  $A$  corresponde a  $\Delta n$ , a diferença de densidade eletrônica sob as condições inicial e final. Como num eletrodo de trabalho de uma célula solar sensibilizada por corante o  $V_{oc}$  está relacionado ao quasi-nível de Fermi do semiconductor,  $V_{oc}$  dependerá da razão  $(n/n_0)$ , ou aproximadamente a  $\Delta n$  (no caso de  $\Delta n$  ser pequeno), usando-se a expansão de Taylor. Como a taxa de regeneração do corante é mais rápida do que a recombinação de elétrons com o cátion do corante, tem-se (WANG, et al., 2008):

$$V_{oc} = \frac{RT}{\beta F} \ln(AI\tau_e) \quad \mathbf{V.6}$$

Ou seja,  $V_{oc}$  depende de forma logarítmica do tempo de vida do elétron e da intensidade luminosa ( $I$ ). Como há dois meios possíveis para a recombinação eletrônica em células solares sensibilizadas por corante, a equação V.4 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G - \frac{n}{\tau_I} - \frac{n}{\tau_D} \quad \mathbf{V.7}$$

Na equação **V.7**  $\tau_I$  é o tempo de vida do elétron relacionado à recombinação com íons triiodeto e  $\tau_D$  o tempo de vida do elétron relacionado à recombinação com o cátion do corante (NAKADE, et al., 2005). O tempo de vida do elétron determinado experimentalmente nas medidas de SLIM-PCV é o recíproco de ambos ( $1/\tau_I + 1/\tau_D$ ). O valor de  $\tau_I$  é influenciado pela concentração de íons triiodeto no eletrólito, pela distância entre os íons triiodeto e a superfície do óxido semiconductor utilizado e pela frequência de colisão entre elétrons na banda de condução do óxido e íons triiodeto (NAKADE, et al., 2005). O valor de  $\tau_D$  é influenciado pela concentração do cátion do corante, ou seja, pela frequência de colisão entre o cátion do corante e íons iodeto e pela concentração de íons  $\Gamma$  (NAKADE, et al., 2005).

Nakade et al. (2005) determinaram o tempo de vida do elétron em células solares de  $\text{TiO}_2$  por duas técnicas: IMVS e SLIM-PCV. Resultados semelhantes foram obtidos, embora tenham sido necessários 90 a 120 minutos para a obtenção dos transientes de potencial em condições de circuito aberto por IMVS e somente alguns segundos por SLIM-PCV.

Resultados recentemente obtidos por IMPS e IMVS indicaram uma dependência não-linear da densidade de corrente de recombinação com a densidade eletrônica, de forma consistente com um modelo de recombinação limitado pelo transporte de carga e armadilhas localizadas na superfície das nanopartículas (ZHU, et al., 2006). Assim, a recombinação eletrônica provavelmente ocorre através de estados superficiais e não através da banda de condução do semiconductor (SCHLICHTHORN, et al., 1997), dando suporte aos modelos de transporte eletrônico e tempo de vida do elétron em células solares sensibilizadas por corante que assumem a influência de armadilhas na região proibida do óxido semiconductor

(BISQUERT, 2004; NELSON, et al., 2001; VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2001). Neste modelo, a difusão eletrônica lenta e o longo tempo de vida do elétron são valores aparentes, pois incluem o tempo relacionado a eventos de aprisionamento/liberação (*trapping/detrapping events*, FUKAI, et al., 2007; BISQUERT, 2007). Neste caso, o coeficiente de difusão e o tempo de vida do elétron podem ser descritos por:

$$D_n = \left( \frac{\partial n_c}{\partial n_L} \right) D_0 \quad e \quad \tau_n = \left( \frac{\partial n_L}{\partial n_c} \right) \tau_{n0} \quad \mathbf{V.8}$$

sendo  $D_n$  o coeficiente de difusão aparente,  $D_0$  o coeficiente de difusão do elétron livre,  $n_L$  a densidade de elétrons aprisionados,  $n_c$  a densidade de elétrons livres na banda de condução e  $\tau_{n0}$  o tempo de vida do elétron livre (FUKAI, et al., 2007). Estas duas equações explicam a dependência de  $D_n$  e  $\tau_{n0}$  com a intensidade luminosa, uma vez que  $\partial n_c / \partial n_L$  depende da distribuição de armadilhas e da posição do nível de Fermi em relação ao potencial da borda da banda de condução (FUKAI, et al., 2007). Desta forma, os resultados neste capítulo serão interpretados com base na recombinação eletrônica limitada pelo transporte eletrônico, ou seja, pela influência de armadilhas na região proibida induzidas pela dopagem e pelo aumento da área superficial dos eletrodos.

Como  $D$  e  $\tau$  dependem da densidade eletrônica (equação **V.8**), a resolução da equação de continuidade (equação **V.9**) incluindo tal dependência é complicada.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + G(x,t) - R(x,t) \quad \mathbf{V.9}$$

onde  $x$  é a distância do FTO à outra extremidade do filme poroso (ou seja, da esquerda para a direita na Figura V.2),  $t$  é o tempo,  $G$  é a taxa de injeção eletrônica e  $R$  é a taxa de recombinação (MORI; YANAGIDA, 2006). De forma a solucionar a equação V.9, a perturbação de uma fração bem pequena da intensidade luminosa aplicada se torna efetiva. Nestas condições, pode-se aproximar o sistema do estado estacionário de tal forma que  $D$  e  $\tau$  podem ser considerados constantes. Porém, um problema relacionado a esta técnica se refere a medidas de variações muito pequenas em  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  (menor que 1 mV e 100 nA, para potencial e corrente, respectivamente) sobrepostas a sinais com ruídos. Assim, a utilização de multímetros e amplificadores de alta resolução é necessária.

### V.1.2. Objetivos

Estudar as propriedades de transporte eletrônico em células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5%;

Correlacionar o maior desempenho de células solares de ZnO:Ga frente ao ZnO usando a técnica SLIM-PCV.

## V.2. Experimental

### V.2.1. Medidas de SLIM-PCV

Os transientes de fotocorrente e potencial foram obtidos utilizando-se um laser de diodo (*Coherent, Lablaser*, 635 nm) em células solares seladas (*Himilan Polychemicals*, área  $\sim 0,2 \text{ cm}^2$ , espessura do filme poroso: 6  $\mu\text{m}$ ). O coeficiente de absorção do corante N-719 nesta região é muito pequeno e permite a geração uniforme de elétrons por toda a extensão do filme poroso. Os transientes foram induzidos pela variação gradual da intensidade do laser, controlado por um gerador de funções (*Toho Technical Research*). O laser foi operado em 3,1 V e posteriormente diminuído a 3,05 e 3,00 V, que proporciona uma intensidade de luz de aproximadamente 7,1 a 6,9 mW e 6,6 mW, respectivamente. Os transientes de corrente foram monitorados por um amplificador de corrente (SR570).

Como em condições de curto-circuito a densidade eletrônica próxima ao substrato condutor (FTO) é maior que no restante do filme poroso, qualquer condição de contorno imposta na solução da equação de difusão implicará numa incerteza e complicará ainda mais a interpretação dos transientes. Geralmente se assume que não há barreira nesta interface do ponto de vista de transporte eletrônico e que o substrato condutor se comporta como um poço ideal de tal forma que a densidade eletrônica na interface seja nula (NAKADE, et al., 2004). A fim de evitar esse tipo de problema o tempo de vida do elétron foi obtido a partir de medidas de transientes de potencial em condições de circuito aberto, evitando assim que os elétrons tenham que atravessar a referida interface. Os transientes de fotopotencial foram obtidos por um amplificador diferencial (*NF Electronic Instruments*, 5307) com um ganho de 20 vezes, permitindo a monitoração de poucos milivolts de diminuição do potencial.

Uma vez que em condições de curto-circuito elétrons são removidos na interface substrato condutor/ZnO ou ZnO:Ga, uma concentração eletrônica menor e não-uniforme surgirá próxima à interface. Este gradiente de concentração eletrônica gera um gradiente de quasi-nível de Fermi e conseqüentemente uma força motriz em direção à interface. Este problema pode ser contornado ao se realizar as medidas sob condições de circuito aberto, gerando condições para uma distribuição eletrônica uniforme durante o transporte eletrônico (NAKADE, et al., 2004). Desta forma, nas medidas de densidade eletrônica os transientes de corrente (Apêndice III) foram obtidos sob aplicação de um potencial externo à célula solar exatamente igual ao gerado pela mesma ( $V_{oc}$ ).

Como  $D$  e  $\tau$  dependem da densidade eletrônica (equação V.8), os valores medidos para ambos só podem ser comparados sob a mesma densidade eletrônica. Para uma análise qualitativa,  $J_{sc}$  pode ser usada como uma medida da densidade eletrônica. O tempo de vida do elétron medido em condições de circuito aberto foi plotado como função de  $J_{sc}$ , sendo os valores de  $J_{sc}$  medidos sob a mesma intensidade luminosa usada nas medidas de tempo de vida (MORI; YANAGIDA, 2006). Este procedimento de plotar valores de  $D$ ,  $\tau$  e  $V_{oc}$  como função de  $J_{sc}$  ao invés da intensidade luminosa permite uma comparação mais fácil das propriedades de transporte eletrônico. Por exemplo, o tempo de vida do elétron determinado por técnicas envolvendo pequenas perturbações em condições de circuito aberto pode ser dado por:  $\tau = (G/I)^{-1/2}$ , onde  $G$  é a taxa de injeção eletrônica ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) e  $I$  é a intensidade luminosa (PETER; WIJAYANTHA, 2000). Assim,  $\tau$  é inversamente proporcional à raiz quadrada da intensidade luminosa, ou seja, uma dependência pouco informativa. Desta forma, considera-se  $J_{sc}$  como uma medida da densidade eletrônica numa primeira aproximação (OEKERMANN, et al., 2004), uma vez que a ocupação de armadilhas, que influencia  $D$  e  $\tau$ , depende da concentração de elétrons em excesso no filme poroso (OEKERMANN, et al., 2004). Neste capítulo, nos gráficos cujas variáveis foram plotadas em função de  $J_{sc}$  tem-se na maioria das vezes um comportamento linear, facilitando a comparação. Além disso, evita-se o erro associado à medida de pequenas intensidades luminosas incidindo sobre áreas pequenas (em torno de  $0,2 \text{ cm}^2$  neste trabalho).

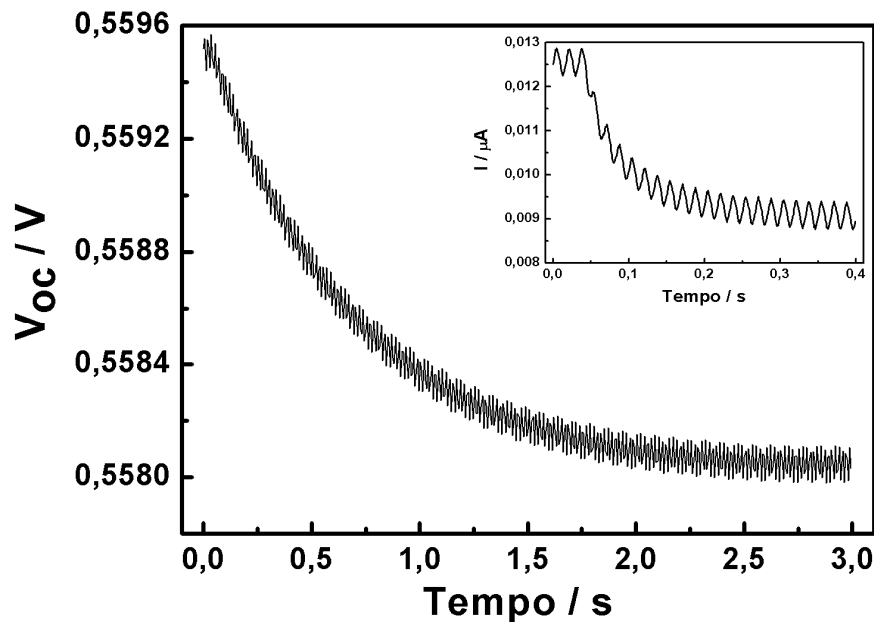
As medidas de SLIM-PCV foram realizadas em um trabalho de cooperação com o professor Dr. Shozo Yanagida, do *Center for Advanced Science and Innovation*, Universidade de Osaka, Osaka, Japão. As medidas foram acompanhadas pelo prof. Dr. Shogo Mori, do *Department of Fine Materials Engineering*, Universidade de Shinshu, Ueda, Japão. Os resultados representam o comportamento médio de pelo menos 3 células de cada amostra.

### V.3. Resultados e Discussão

Com a diminuição gradual da intensidade do laser espera-se a diminuição de  $J_{sc}$  e o correspondente decaimento de  $V_{oc}$ , conforme a equação V.6:

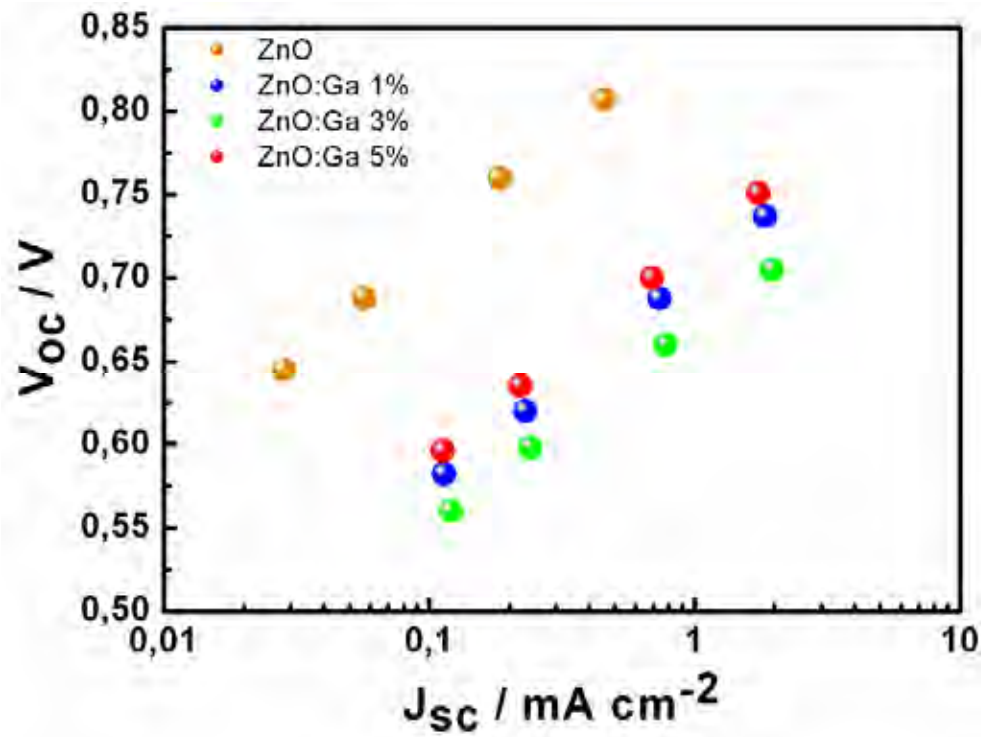
$$V_{oc} = \frac{mk_B T}{e} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \quad \text{V.6}$$

onde  $m$  é o fator de idealidade do diodo,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $e$  é a carga do elétron e  $J_0$  é a densidade de corrente de escuro. Transientes de fotocorrente e potencial típicos obtidos através da técnica SLIM-PCV para a célula solar de ZnO:Ga 3% estão na Figura V.3. Os valores de  $D$  e  $\tau$  foram calculados a partir dos transientes de fotocorrente e potencial, respectivamente, de acordo com as equações discutidas na introdução deste capítulo.



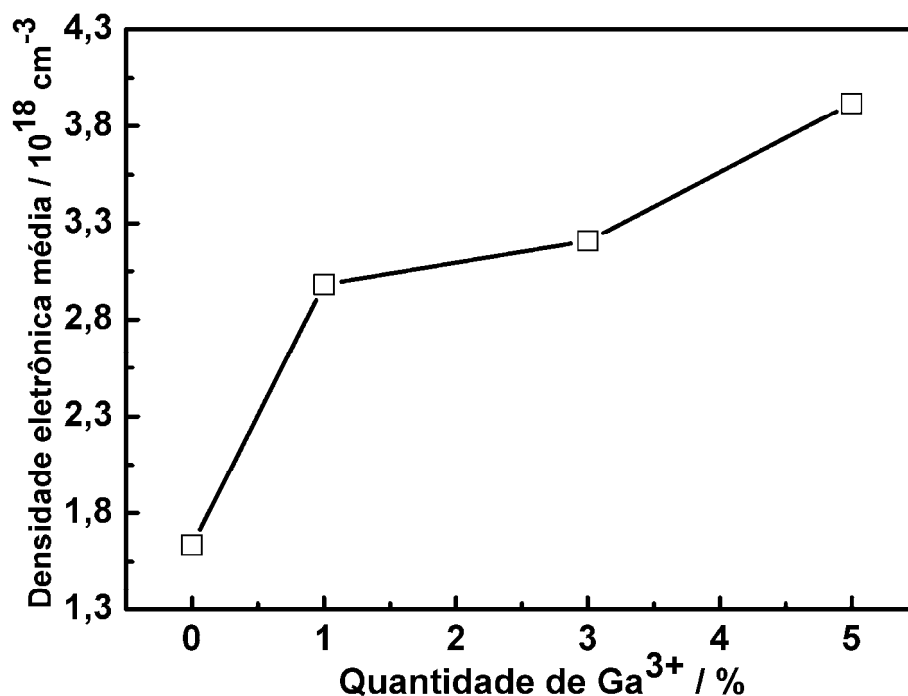
**Figura V. 3.** Transiente de potencial induzido pela variação gradual da intensidade do laser. *Inset:* transiente de fotocorrente obtido por SLIM-PCV da célula solar de ZnO:Ga 3%.

Como mostrado na Figura V.4,  $V_{oc}$  foi proporcional a  $\log J_{sc}$ , ou seja,  $V_{oc}$  também aumenta com o aumento da intensidade de luz, de acordo com a expressão simplificada de Butler-Volmer (SCHLICHTHORL, et al., 1997).



**Figura V. 4.** Proporcionalidade entre  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  com o aumento da intensidade de luz observada nas células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% a partir das medidas de SLIM-PCV. Os valores de  $J_{sc}$  foram medidos sob a mesma intensidade luminosa usada nas medidas de  $V_{oc}$ .

No mecanismo de difusão ambipolar, a concentração de íons  $\text{Li}^+$  (proveniente da composição do eletrólito) exerce uma grande influência nos valores de  $D$ , assim como a densidade eletrônica (NAKADE, et al., 2001). Embora neste trabalho a concentração de íons  $\text{Li}^+$  seja a mesma para todas as células seladas (uma vez que se utilizou a mesma espessura dos fotoeletrodos, mesmo espaçamento proporcionado pelo termoplástico – 40  $\mu\text{m}$ , áreas semelhantes, ou seja, praticamente o mesmo volume de eletrólito de mesma composição pode ser considerado na injeção durante a selagem), a densidade eletrônica (Apêndice III) variou de acordo com a quantidade de gálio, conforme mostrado na Figura V.5.

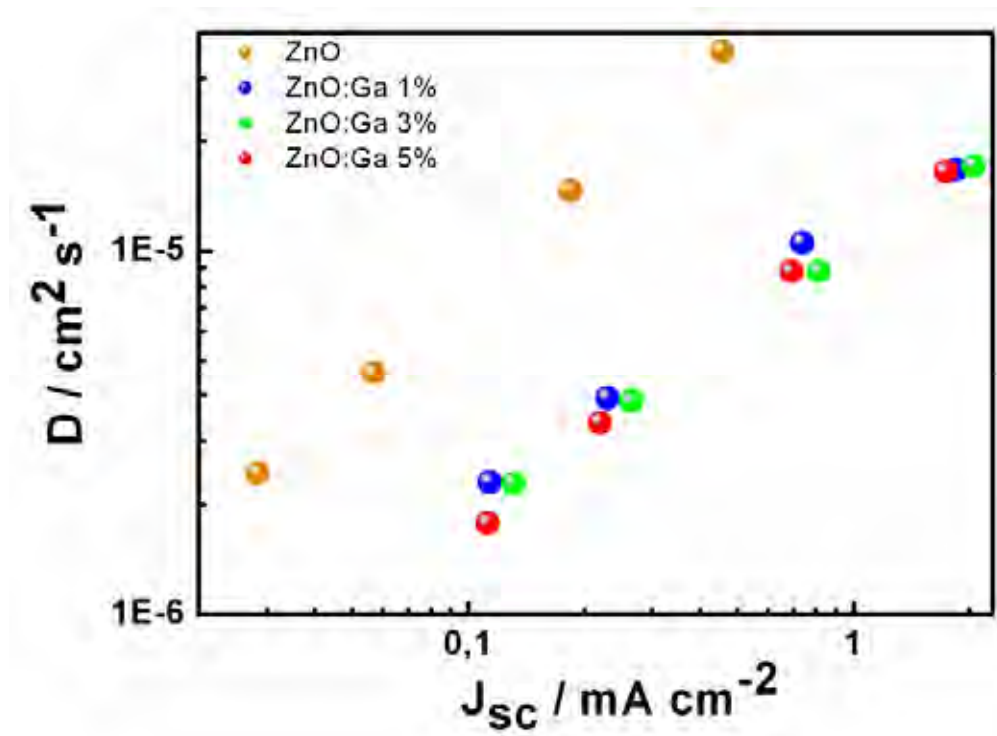


**Figura V. 5.** Comportamento da densidade eletrônica média obtido para células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% pela técnica SLIM-PCV. A densidade eletrônica foi calculada a partir da integral dos transientes de corrente, com correções para a porosidade de cada eletrodo. A densidade eletrônica no escuro ( $n_0$ ) foi determinada e descontada de todas as medidas em diferentes intensidades do laser (Apêndice III).

A densidade eletrônica aumentou quase linearmente com o aumento da quantidade de dopante (Figura V.5), exatamente como seria esperado na dopagem de ZnO com Ga<sup>3+</sup> (SNURE; TIWARI, 2007), pois este último dará origem a armadilhas rasas (principalmente vacâncias de oxigênio) em ZnO. Porém, o aumento da densidade eletrônica nos filmes porosos de ZnO:Ga reflete principalmente a maior quantidade de corante adsorvida no filme poroso (maior área superficial destes filmes comparado ao ZnO – Tabela IV.1 do capítulo IV) observada ao se aumentar a quantidade de dopante. Essa maior densidade eletrônica nos filmes porosos de ZnO:Ga corrobora os resultados de TAS (uma possível injeção eletrônica mais eficiente do estado excitado do corante na banda de condução de ZnO:Ga ou uma sensibilização mais efetiva de eletrodos de ZnO:Ga, Figura III.3 do capítulo III). Como a densidade eletrônica ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) é semelhante à concentração de íons Li<sup>+</sup> ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ),  $D$  será considerado o coeficiente de difusão ambipolar. Caso contrário, quando há uma grande diferença na quantidade de elétrons e cátions,  $D$  é normalmente aproximado ao coeficiente de difusão do portador minoritário (KOPIDAKIS, et al., 2000; NAKADE, et al., 2001).

O comportamento de  $D$  ambipolar em função da densidade de corrente de curto-circuito observado nas células solares seladas está na Figura V.6.





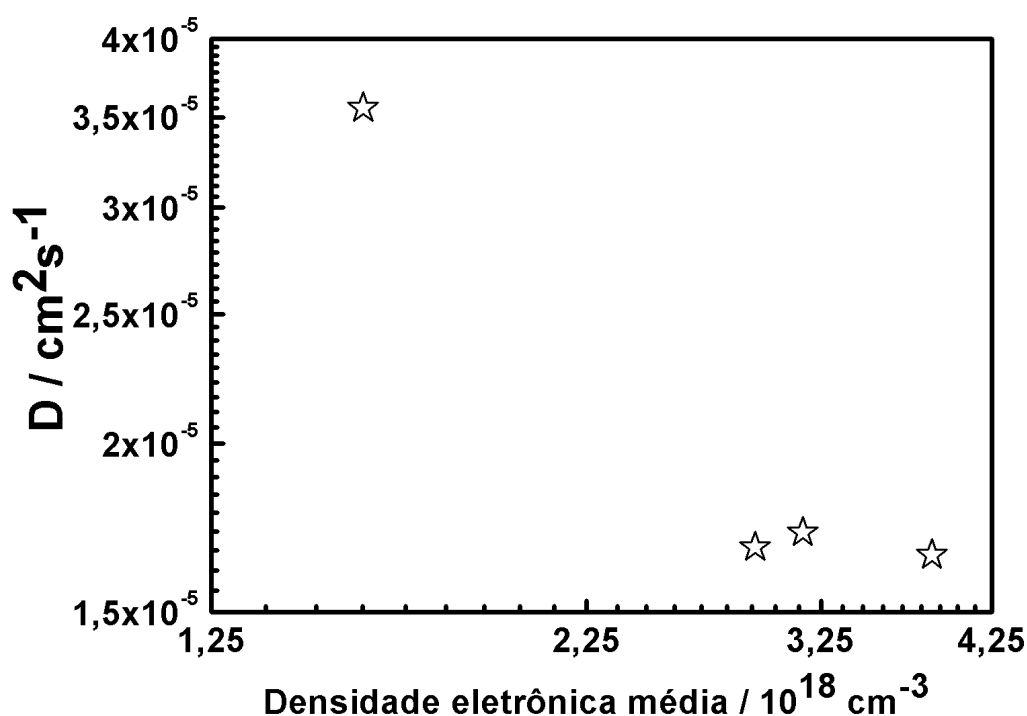
**Figura V. 6.** Comportamento de  $D$  ambipolar em função de  $J_{sc}$  observado em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga pela técnica SLIM-PCV.

Na Figura V.6 a dependência de  $D$  com a densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) e, portanto, com a intensidade luminosa (DLOCZIK, et al., 1997), tem sido geralmente interpretada com base na existência de armadilhas dentro do *band gap* (banda proibida) do óxido semiconductor poroso cujos níveis de energia apresentam uma distribuição exponencial (NELSON, 1999; VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2001) ou Gaussiana (ANTA; NELSON; QUIRKE, 2002). Neste modelo, os elétrons se difundem através de milhares de eventos aprisionamento/liberação, originando um transporte por difusão muito mais lento do que o observado em TiO<sub>2</sub> cristalino *bulk* (VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2001). Sendo assim, o valor de  $D$  representará o comportamento médio de elétrons que tiveram diferentes meios de transporte (NAKADE, et al., 2003a). Esta é uma das razões pelas quais se utilizou uma baixa intensidade do laser de forma a proporcionar uma distribuição uniforme de elétrons nos filmes porosos a fim de que pelo menos a maioria dos elétrons experimentasse uma condição semelhante durante o transporte, reduzindo assim o desvio no coeficiente de difusão. O transporte de carga em filmes porosos envolve aprisionamento (*trapping*), a menos que o nível de Fermi do elétron esteja tão próximo à banda de condução que todas as armadilhas estejam preenchidas e os elétrons possam então se mover livremente (GRÄTZEL, 2005). Como a dopagem com íons Ga<sup>3+</sup> aumenta a densidade eletrônica próxima à banda de

condução do ZnO, grande parte das armadilhas rasas (*shallow traps*) estaria populada, permitindo que os elétrons injetados a partir do estado excitado do complexo possam se mover mais livremente até serem coletados no FTO. Desta forma, a profundidade das armadilhas que participam na movimentação eletrônica afeta o valor do coeficiente de difusão, o que explica o aumento do mesmo com o aumento da intensidade luminosa (FRANK; KOPIAKIS; VAN DE LAGEMAAT, 2004) na Figura V.6. A ocupação de armadilhas é determinada pela intensidade luminosa e pode ser descrita através do quasi-nível de Fermi do elétron. Com o aumento da intensidade luminosa há um aumento de energia do quasi-nível de Fermi do elétron (se move no sentido negativo na escala eletroquímica) e consequentemente o tempo de residência dos elétrons em armadilhas diminui (PETER; WIJAYANTHA, 2000). Assim, o coeficiente de difusão do elétron é função da intensidade luminosa, ou seja, refletirá a mudança na razão entre as densidades de elétrons livres e aprisionados com a movimentação do quasi-nível de Fermi em direção à banda de condução (PETER; WIJAYANTHA, 2000).

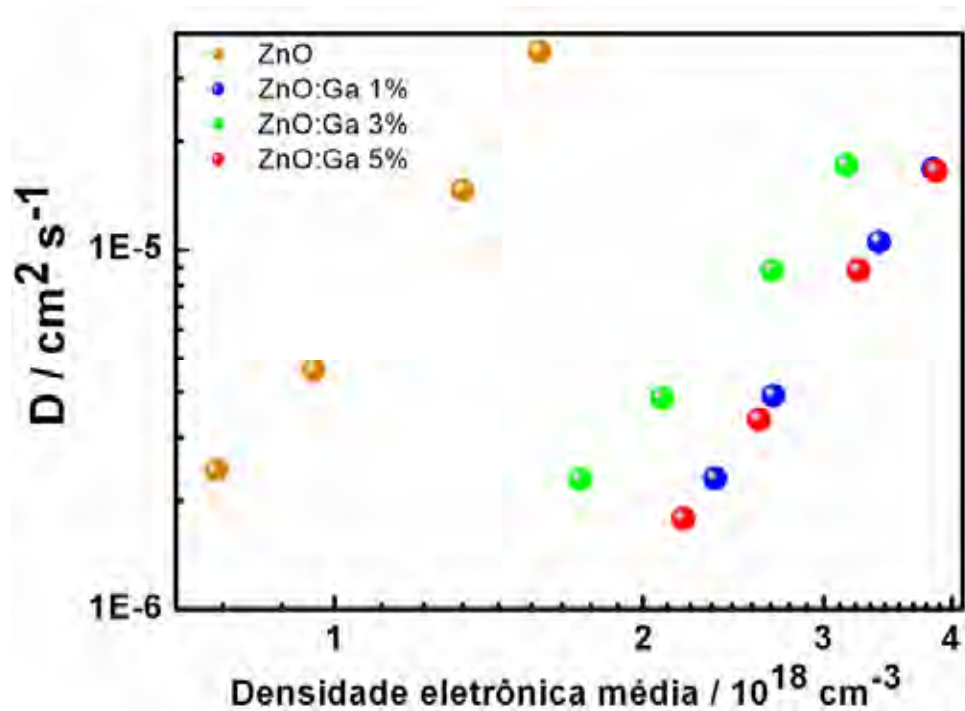
É importante notar que mesmo com o aumento da densidade eletrônica (Figura V.5), não se observa valores de  $D$  muito mais elevados do que aqueles geralmente relatados para células de TiO<sub>2</sub> e ZnO (por exemplo:  $1-3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  em células solares de TiO<sub>2</sub>, NAKADE, et al., 2003b, e  $0,3 \text{ a } 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  em células solares de ZnO sensibilizado pelo corante eosina Y, OEKERMANN, et al., 2004). Com o aumento da densidade eletrônica a ocupação dos níveis relacionados às armadilhas também aumenta, sugerindo que o quasi-nível de Fermi se deslocaria na direção da borda da banda de condução do ZnO ( $E_F \approx E_c$ ). Assim, um valor constante  $D_0$  implícito na teoria de aprisionamento múltiplo referente à região de transporte de elétrons livres seria observado ao invés de  $D$  correspondente à região de aprisionamento/liberação no transporte por múltiplas armadilhas. Porém, este tipo de comportamento não tem sido determinado por nenhuma das técnicas de medida (pequenas perturbações ou de estado estacionário, WANG, et al., 2006). Isso ocorre porque quando a densidade eletrônica nas nanopartículas aumenta há também uma maior quantidade de cargas positivas correspondentes na superfície, principalmente relacionadas aos íons Li<sup>+</sup>, deslocando os níveis de energia do semicondutor em direção ao potencial redox do eletrólito (WANG, et al., 2006). Assim, o aumento da energia de  $E_F$  também ocasiona o deslocamento de  $E_c$ , fato conhecido como *band unpinning*. Devido a este efeito, é difícil  $E_F$  se aproximar de  $E_c$ , uma vez que  $E_c$  se move quando  $E_F$  se aproxima (SCHLICHTHORL, et al., 1997; WANG, et al., 2006).

Observa-se uma diminuição praticamente pela metade nos valores de  $D$  quando se compara células de ZnO e ZnO:Ga (o transporte eletrônico se torna mais lento neste último), conforme mostrado na Figura V.7. Esta diferença está relacionada a uma maior densidade de armadilhas nos fotoeletrodos de ZnO:Ga proveniente da maior área superficial dos mesmos comparada àquela observada para ZnO. Uma vez que os elétrons “gastam” um tempo maior em eventos aprisionamento/liberação a magnitude de  $D$  se torna menor (OEKERMANN, et al., 2004). Porém, a diferença na quantidade de corante adsorvida nos fotoeletrodos também exerce certa influência, uma vez que a adsorção do corante pode induzir à mudança nas condições das armadilhas superficiais (NAKADE, et al., 2003a).



**Figura V. 7.** Diminuição de  $D$  ambipolar com o aumento da densidade eletrônica média observado em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% pela técnica SLIM-PCV.

A Figura V.8 ilustra a dependência de  $D$  com a densidade eletrônica média ( $n$ ) de acordo com a diminuição gradual da intensidade do laser por SLIM-PCV. Nota-se que os elétrons se movem mais rapidamente nos filmes de ZnO, resultado do maior tamanho de partícula (ZHU, et al., 2006), ou seja, menor área superficial. O aumento em  $D$  e a diminuição em  $\tau_e$  observados com o aumento do tamanho de partícula de  $\text{TiO}_2$  tem sido interpretado pela diminuição da área superficial, onde armadilhas provavelmente existem (NAKADE, et al., 2003b).



**Figura V. 8.** Dependência do coeficiente de difusão  $D$  com a densidade eletrônica média expressa pelo gráfico de logaritmo duplo.

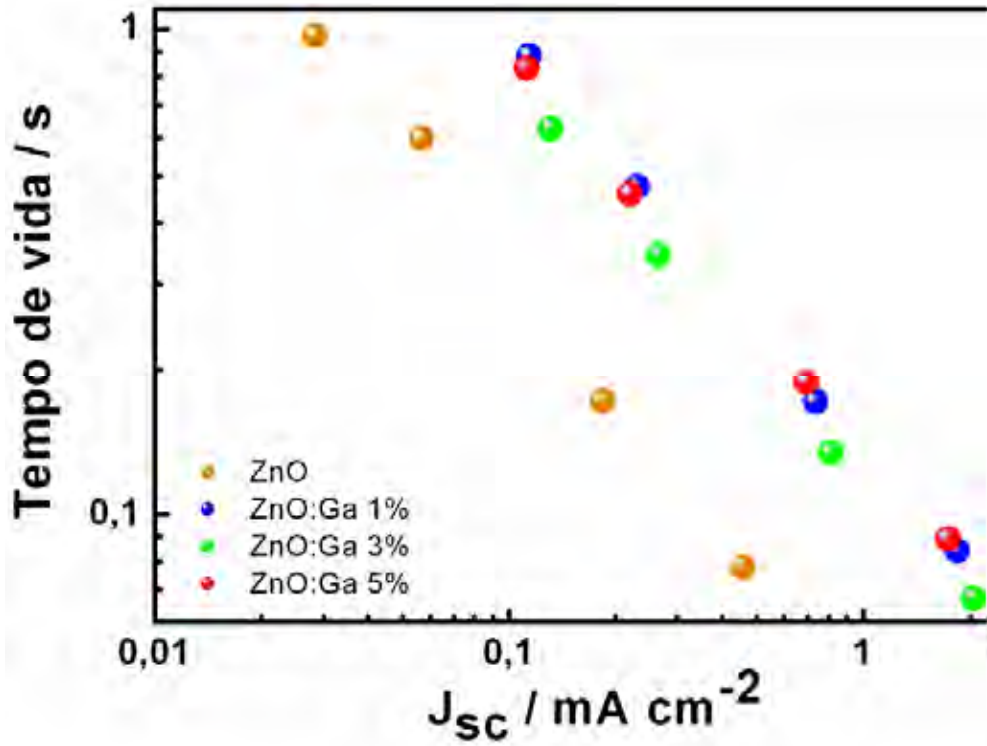
A partir da dependência não-linear entre  $D$  e  $n$  sob condições de curto-circuito modelada pelo caminho aleatório em tempo contínuo (CRTW, NELSON, 1999) através de uma distribuição de tempos de espera (liberação) de armadilhas na forma de  $t^{-1-\alpha}$ , pode-se relacionar  $D$  com  $n$  e a densidade total de armadilhas ( $N_T$ ) pela expressão:  $D = C_1(N_T)^{-(1/\alpha) + 1/3}(n)^{(1/\alpha) - 1}$ , onde  $C_1$  é uma constante independente do tamanho de partícula (ZHU, et al., 2006), ou relacionar alternativamente  $n$  e  $J_{sc}$ :  $n = C_2 N_T (J_{sc})^\alpha$ , sendo  $C_2$  uma constante independente do tamanho de partícula (ZHU, et al., 2006). Os ajustes dos dados da Figura V.8 usando-se esta equação resulta em valores de  $\alpha$  iguais a 0,25, 0,21, 0,24 e 0,20 para ZnO, ZnO:Ga 1%, ZnO:Ga 3% e ZnO:Ga 5%, respectivamente. Estes valores de  $\alpha$  são ligeiramente menores que os relatados para células solares de  $\text{TiO}_2$  (0,37, ZHU, et al., 2006), gerando uma relação de  $D \approx (n)^{3,54}$  (neste trabalho) contra  $D \approx (n)^{1,77}$  (para  $\text{TiO}_2$ , ZHU, et al., 2006). Além da diferença na estrutura eletrônica (e defeitos) entre os óxidos estudados neste trabalho com o  $\text{TiO}_2$ , no tamanho de partícula (em Zhu et al. (2006) o tamanho de partícula de  $\text{TiO}_2$  variou entre 20 e 40 nm) e na densidade eletrônica (somente  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ZHU, et al., 2006), tem-se também técnicas de medida diferentes. Apesar destes fatores, nota-se que o menor valor de  $\alpha$  em filmes de ZnO e ZnO:Ga neste trabalho implica numa cauda mais longa na distribuição de estados na região proibida (*intragap*) e, portanto, num meio mais desordenado

(NELSON, 1999). Esta desordem pode ser expressa tanto em termos energéticos (energia de ativação – desordem energética) quanto na localização dos portadores (desordem configuracional, NELSON, 1999). Observa-se que em geral  $\alpha$  apresenta uma tendência de diminuição de ZnO para ZnO:Ga, sugerindo uma cauda mais longa na distribuição de estados na região proibida em ZnO:Ga, como esperado. Uma característica importante é notada nos valores semelhantes de  $\alpha$  entre ZnO e ZnO:Ga 3%, indicando uma menor densidade de armadilhas em ZnO:Ga 3% comparando-se com ZnO:Ga 1 e 5%. Este fato pode estar relacionado a uma adsorção do corante na superfície do filme poroso de ZnO:Ga 3% diferente daquela nos filmes de ZnO:Ga 1 e 5% ou a uma distribuição de armadilhas diferente destes últimos. A relação entre  $D$  e a intensidade luminosa pode ser expressa por:  $D \propto I^{1-\alpha}$ , sendo  $I$  a intensidade luminosa (KOPIDAKIS, et al., 2000; VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2001; NAKADE, et al., 2002). Esta dependência entre  $D$  e a intensidade luminosa está em excelente acordo com a Figura V.6, uma vez que  $D$  diminui com o aumento na intensidade luminosa (ou seja, com o aumento em  $J_{sc}$ ), comparando-se células solares de ZnO e ZnO:Ga. Esta diminuição está relacionada ao maior valor de  $\alpha$  em filmes porosos de ZnO:Ga proveniente da maior área superficial em relação aos filmes análogos de ZnO e de novos estados criados pela dopagem.

Duffy et al. (2005) observaram um comportamento não-exponencial único em transientes de fotopotencial induzidos por uma excitação laser pulsada em 532 nm. Neste comprimento de onda o corante N-719 absorve luz de forma intensa e desta forma uma concentração maior de elétrons foi gerada na interface substrato condutor/TiO<sub>2</sub>. Neste caso, o decaimento de  $V_{oc}$  é causado pela recombinação de carga e difusão no sentido contrário à interface substrato condutor/TiO<sub>2</sub> (NAKADE, et al., 2005). O decaimento exponencial único observado nos transientes de  $V_{oc}$  sob excitação laser em 635 nm neste trabalho (Figura V.3) sugere uma distribuição uniforme de elétrons em toda a extensão do filme poroso de tal forma que a influência da difusão eletrônica para fora da interface pode ser desprezada (NAKADE, et al., 2005).

O tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ , Figura V.9) seguiu uma tendência oposta à observada em  $D$  com o aumento da quantidade de gálio, evidenciando as melhores condições de contato elétrico devido ao menor tamanho de partícula em ZnO:Ga. Além disso, a maior quantidade de corante adsorvida nos fotoeletrodos de ZnO:Ga comparados a ZnO desempenha um papel importante, uma vez que uma camada mais densa de corante adsorvida na superfície das nanopartículas dificulta a recombinação de elétrons injetados e/ou elétrons aprisionados com

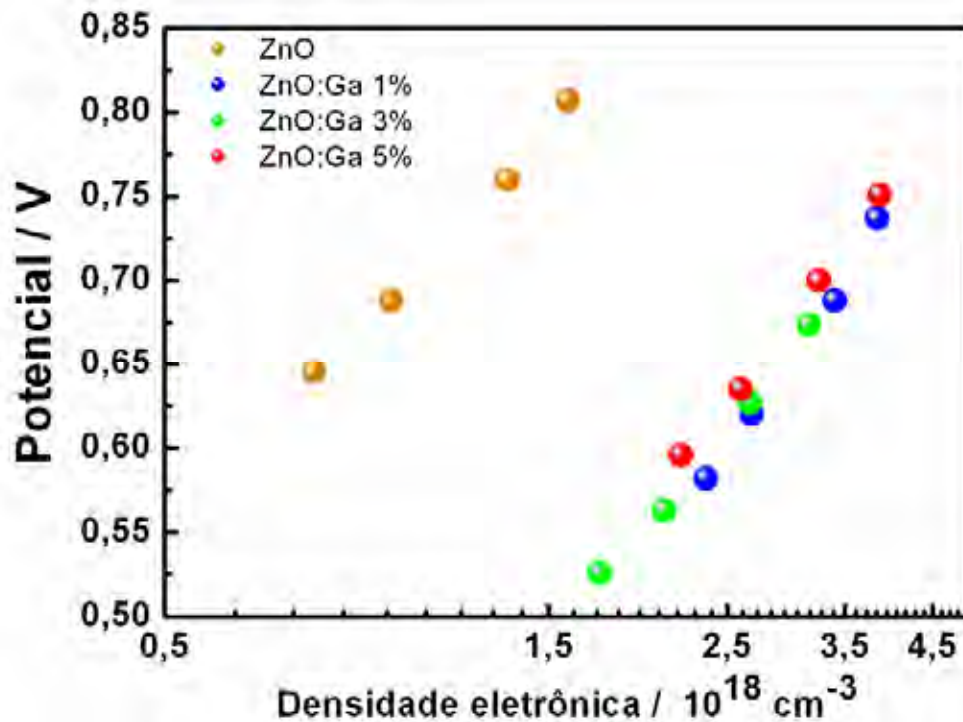
íons triiodeto. Um comportamento semelhante foi observado em células solares baseadas em  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{Al}^{3+}$  (KO; LEE; JUNG, 2005).



**Figura V. 9.** Comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_c$ ) observado em diferentes intensidades luminosas em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga em condições de circuito aberto. Todos os transientes de  $V_{oc}$  foram medidos em condições de circuito aberto e sob as correspondentes intensidades luminosas utilizadas nas medidas de  $J_{sc}$ .

A relação entre o tempo de vida do elétron e a intensidade luminosa pode ser expressa por:  $\tau \propto I^{-\alpha}$  (NAKADE, et al., 2002). Este é exatamente o comportamento observado pela tendência de diminuição nos valores de  $\alpha$  com o aumento na quantidade de gálio, ou seja, quanto menor o valor de  $\alpha$  maior será o tempo de vida do elétron (NAKADE, et al., 2002). Alternativamente, pode-se expressar a dependência entre  $\tau$  e a intensidade luminosa da seguinte forma:  $\tau = I^{1/2}$  (NAKADE, et al., 2002). Este é o comportamento observado na Figura V.9, ou seja,  $\tau$  diminui com o aumento na intensidade luminosa (ou com o aumento em  $J_{sc}$ ).

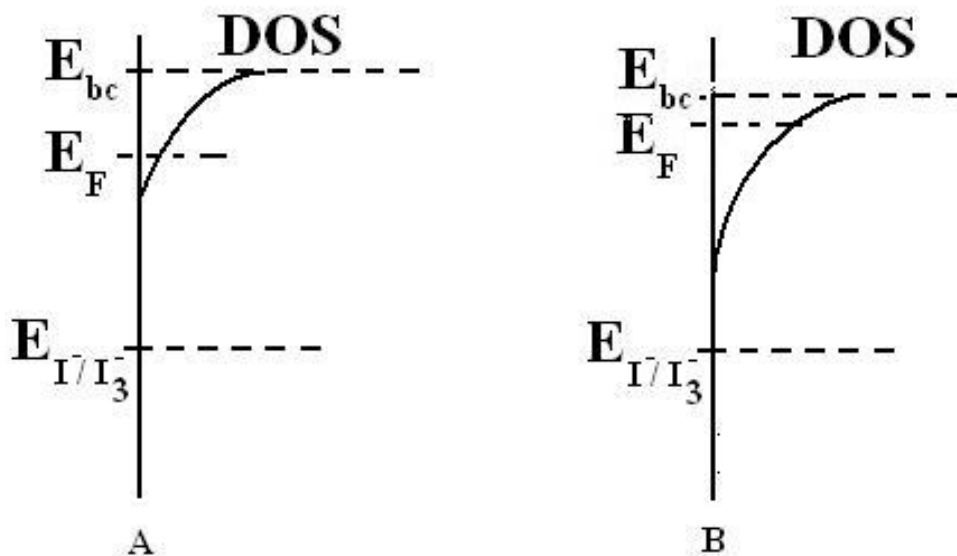
Na Figura V.10 é mostrada a densidade eletrônica fotogerada sob cada pulso de laser e o fotopotencial associado.



**Figura V. 10.** Densidade eletrônica fotogerada em eletrodos porosos de ZnO e ZnO:Ga com espessura de  $6 \mu\text{m}$  e o correspondente fotopotencial. Como os elétrons são capturados por armadilhas durante o tempo de transporte até o substrato condutor, a densidade eletrônica reflete a densidade de armadilhas em cada potencial. A densidade de armadilhas por nível energético pode ser obtida pela primeira derivada da densidade eletrônica com respeito ao fotopotencial (NAKADE, et al., 2004).

Ao se assumir que os elétrons são capturados por armadilhas durante o tempo de transporte até o substrato condutor (NAKADE, et al., 2004; PETER, et al., 2002), pode-se relacionar a densidade eletrônica à densidade de armadilhas em cada fotopotencial. A menor densidade de armadilhas nos eletrodos de ZnO comparados aos de ZnO:Ga está em excelente acordo com a menor área superficial do primeiro (Tabela IV.1 do capítulo IV). Os valores de  $V_{oc}$  sob densidade eletrônica equivalente foram menores para células solares seladas de ZnO:Ga em comparação às de ZnO, sugerindo uma maior densidade eletrônica em ZnO:Ga (uma vez que as células solares de ZnO:Ga apresentam maior tempo de vida do elétron, Figura V.8), maior densidade de armadilhas e/ou o deslocamento positivo (em direção ao potencial redox do eletrólito, ou seja, no sentido negativo em relação ao vácuo) da borda da banda de condução (KOPIDAKIS; NEALE; FRANK, 2006) do ZnO com a introdução de íons  $\text{Ga}^{3+}$ . Considerando-se os valores de porosidade dos eletrodos (Tabela IV.1) para explicar o decréscimo de  $V_{oc}$  sob densidade eletrônica equivalente, a densidade de armadilhas deveria aumentar por um fator de 6 a 8 vezes. Porém, os valores de rugosidade (Tabela IV.2) somente foram dobrados ao se comparar eletrodos de ZnO e ZnO:Ga (Tabela IV.2). Como  $D$

diminui praticamente pela metade (Figura V.7), o aumento da densidade de armadilhas em eletrodos de ZnO:Ga não é o único responsável pela diminuição de  $V_{oc}$ . Os dados obtidos por TAS (capítulo III, Figura III.3) sugerem um maior rendimento do cátion do corante em eletrodos de ZnO:Ga comparado a ZnO, ou seja, uma injeção eletrônica mais eficiente em ZnO:Ga. Assim, os menores valores de  $V_{oc}$  em densidade eletrônica equivalente podem ser atribuídos a ambos: o deslocamento positivo da borda da banda de condução do ZnO com a presença de íons  $Ga^{3+}$  e ao aumento da densidade de armadilhas (Figura V.11).



**Figura V. 11.** Diagramas esquemáticos ilustrando o alargamento da densidade de estados (DOS) próximo à borda da banda de condução ( $E_{bc}$ ) e deslocamento da  $E_{bc}$  do ZnO com a dopagem com íons  $Ga^{3+}$ . A) ZnO; B) ZnO:Ga. A distribuição diferente de armadilhas nos eletrodos de ZnO:Ga comparada a ZnO justifica o maior tempo de vida do elétron nos primeiros devido à maior densidade de armadilhas (devido não só ao maior valor de rugosidade em eletrodos de ZnO:Ga mas também à formação de novos estados na região proibida com a dopagem).

Os maiores valores de  $J_{sc}$  (Figura V.6) observados em células solares seladas de ZnO:Ga em comparação às células de ZnO também evidenciam o referido deslocamento (uma vez que somente o aumento da rugosidade – Tabela IV.2 – não explica totalmente este aumento de  $J_{sc}$ ). Este fato evidencia a influência dominante das armadilhas sobre o tempo de vida do elétron, indicando que a modificação da densidade e distribuição de armadilhas no filme poroso permite o controle da cinética de recombinação de carga em células solares sensibilizadas por corante (FUKAI, et al., 2007). Tentativas de se reduzir a recombinação de carga entre elétrons (fotoinjectados e/ou presentes em armadilhas) e cátions do corante em filmes de  $SnO_2$  sensibilizados pelo complexo N-719 têm sido feitas recobrando-se as nanopartículas de  $SnO_2$  com uma fina camada isolante ( $MgO$ , *core-shell*, GREEN, et al.,



2005). Porém, métodos de se controlar a densidade e distribuição de armadilhas ainda não foram estabelecidos, apesar de evidências de que  $D$  e  $\tau_e$  em filmes porosos de  $\text{TiO}_2$  sejam altamente dependentes do método de síntese das nanopartículas e da temperatura de tratamento térmico do filme poroso (NAKADE, et al., 2002; YANAGIDA, 2006).

O valor de  $V_{oc}$  depende do quasi-nível de Fermi do eletrodo e este último em relação ao potencial redox do eletrólito é determinado pelo potencial da borda da banda de condução e a densidade eletrônica no eletrodo (FUKAI, et al., 2007). A densidade eletrônica está diretamente relacionada ao tempo de vida do elétron (FUKAI, et al., 2007). O nível de Fermi também é influenciado pela densidade de armadilhas, ou seja, terá uma energia menor em uma maior densidade de armadilhas em condições de densidade eletrônica equivalente (FUKAI, et al., 2007). Se não existissem armadilhas na região proibida (*intra-band charge traps*), isto é, todos os fotoelétrons estariam na banda de condução o nível de Fermi seria dado pela expressão:  $k_B T \ln(n/n_0)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $n_0$  é a densidade eletrônica no escuro e  $n$  é a densidade eletrônica sob iluminação (FUKAI, et al., 2007). Os valores de coeficiente angular obtidos a partir da Figura V.10 proporcionam maiores informações sobre a densidade de armadilhas no filme poroso. Os coeficientes angulares observados foram: ZnO - 509 mV/década; ZnO:Ga 1% - 714 mV/década; ZnO:Ga 3% - 573 mV/década e ZnO:Ga 5% - 634 mV/década. Esses valores de coeficiente angular são muito maiores do que 59 mV/década (FUKAI, et al., 2007), sugerindo uma alta densidade de armadilhas nos filmes porosos. Os valores de coeficiente angular observados para eletrodos de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  (espessura do filme poroso de 6  $\mu\text{m}$  sensibilizados pelo complexo N-719 e usando eletrólito líquido) foram 460 e 690 mV/década (FUKAI, et al., 2007). Nota-se que todos os valores de coeficiente angular neste trabalho são maiores que os observados para eletrodos de  $\text{SnO}_2$  e comparáveis aos obtidos para  $\text{TiO}_2$ . Estes maiores valores de coeficiente angular para eletrodos de ZnO:Ga sugerem uma distribuição de armadilhas diferente (VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2001), além de uma densidade de armadilhas muito maior nestes que em eletrodos de ZnO. Esse é exatamente o esperado, uma vez que a área superficial dos eletrodos de ZnO:Ga é maior que em eletrodos de ZnO (Tabela IV.1 do capítulo IV). É interessante notar que os valores de área superficial para filmes porosos de  $\text{SnO}_2$  (porosidade igual a 54%, FUKAI, et al., 2007) e ZnO:Ga 5% (porosidade igual a 58%) neste trabalho com mesma espessura (6  $\mu\text{m}$ ) e sensibilizados pelo mesmo complexo (N-719) foram de 34 (Tabela IV.1 do capítulo IV) e 37  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (FUKAI, et al., 2007), respectivamente. Apesar de valores semelhantes de área superficial e porosidade, o valor de coeficiente angular para eletrodos de ZnO:Ga 5% (634 mV/década) foi muito maior que o observado para  $\text{SnO}_2$  (460 mV/década,

FUKAI, et al., 2007). Apesar da possível existência de agregados de partículas em ambos os eletrodos, esta é uma evidência da formação de armadilhas provenientes da dopagem com íons  $\text{Ga}^{3+}$ . O valor de coeficiente angular para eletrodos de  $\text{TiO}_2$  (690 mV/década, FUKAI, et al., 2007) é muito semelhante ao obtido para eletrodos de ZnO:Ga 5%, embora a área superficial dos primeiros seja de  $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (FUKAI, et al., 2007).

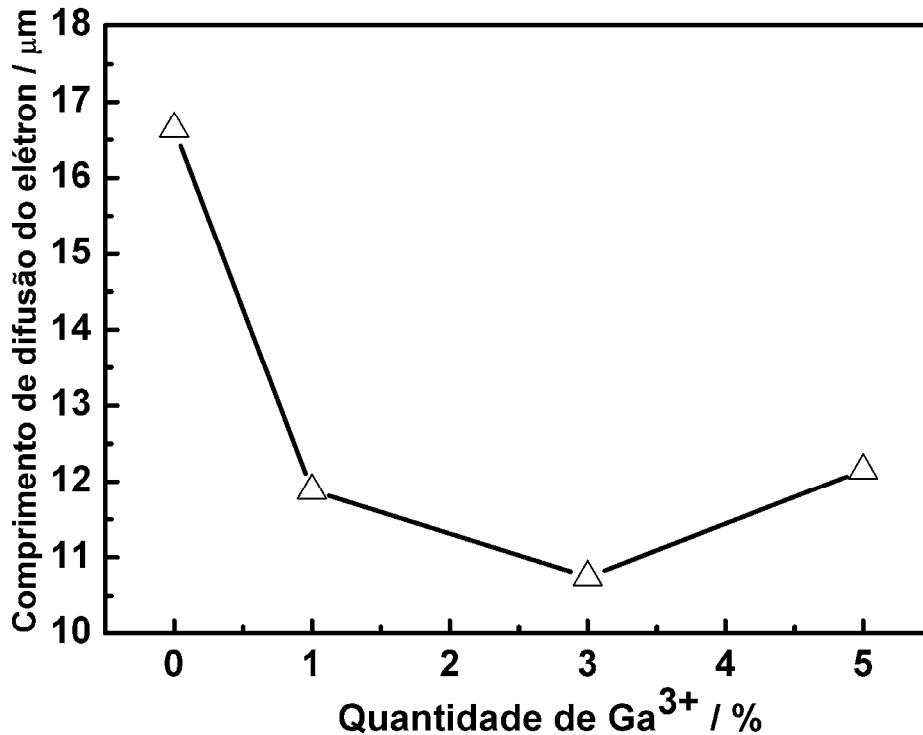
Informações adicionais sobre a densidade de armadilhas podem ser obtidas estimando-se o valor de  $\alpha_{oc}$  na equação **V.9** (NAKADE, et al., 2004) a partir do coeficiente angular resultante do comportamento linear observado na Figura V.10:

$$V_{oc}(t) = k_B T \alpha \log[n(0,t)/n_0] \quad \text{V.9}$$

onde  $n_0$  é a densidade eletrônica no estado estacionário e  $\alpha_{oc}$  é uma constante relacionada à distribuição de armadilhas em condições de circuito aberto. Se não há armadilhas na região proibida, então  $\alpha_{oc} = 1$  (NAKADE, et al., 2004). Os valores de  $\alpha_{oc}$  foram:  $\alpha_{\text{ZnO}} = 3,63$ ;  $\alpha_{\text{ZnO:Ga 1\%}} = 4,07$ ;  $\alpha_{\text{ZnO:Ga 3\%}} = 3,36$  e  $\alpha_{\text{ZnO:Ga 5\%}} = 3,98$ . Como pode ser observado, há uma maior distribuição de armadilhas em ZnO:Ga que em ZnO, conforme seria esperado a partir das diferenças nos valores de área superficial. Além disso, a presença de gálio também é responsável pela criação de novos estados na região proibida, também explicando o referido aumento. É importante notar que os valores de  $\alpha$  obtidos a partir da Figura V.8 foram calculados em condição de curto-circuito, na qual há injeção eletrônica na banda de condução do semiconductor e remoção de elétrons na interface substrato condutor/filme poroso (ou seja, há o estabelecimento de um gradiente de quasi-nível de Fermi ao longo do filme poroso). Já os valores de  $\alpha_{oc}$  foram calculados sob condição de circuito aberto. Embora não possam ser comparados diretamente devido às diferentes condições em que foram estimados, a tendência no comportamento de ambos indica uma distribuição mais larga de armadilhas em filmes de ZnO:Ga. Esta tendência nos valores de  $\alpha_{oc}$  corrobora o comportamento de  $D$  observado na Figura V.7. O valor de  $D$  levemente maior na célula solar de ZnO:Ga 3% comparado às células de ZnO:Ga 1 e 5% (Figura V.7) pode ser explicado pelo valor de  $\alpha_{oc}$  levemente menor em ZnO:Ga 3%, uma vez que há uma menor distribuição de armadilhas nos filmes porosos preparados a partir desta amostra (ou uma diferente adsorção do corante), conforme notado nos valores de  $\alpha$  (Figura V.8). Além disso, como há um menor número de armadilhas, o tempo de vida do elétron na célula solar baseada no filme poroso de ZnO:Ga 3% é ligeiramente menor (Figura V.9) que nas células de ZnO:Ga 1 e 5%. Este comportamento deve estar relacionado a dois fatores: uma distribuição de defeitos (estados superficiais) diferente resultante da dopagem/modificação superficial ou a uma adsorção do corante diferente na superfície das nanopartículas de ZnO:Ga 3%, ou ambos.

Na recombinação eletrônica mediada por armadilhas (*transport limited recombination*), a armadilha  $\Gamma$  captura um elétron da banda de condução e o transfere a uma espécie aceitadora  $\Sigma$ . Assim, processos que transportam elétrons da banda de condução a estados relacionados a armadilhas determinam decisivamente a taxa de recombinação (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). A função de onda de um elétron aprisionado numa armadilha rasa de profundidade  $E$  abaixo da banda de condução pode ser expressa por (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008):  $|T\rangle = Ae^{-r/a}$ , onde  $a = h / (2m^*E)^{1/2}$  sendo  $m^*$  a massa efetiva do elétron e a coordenada radial  $r$  medida a partir da armadilha. Os estados relacionados a armadilhas estão de certa forma misturados a estados na banda de condução, e estes últimos podem ser descritos pela seguinte função de onda:  $|C\rangle = Be^{k^*r}$ . A quantidade  $P = |\langle C|T\rangle|^2$  é uma medida da probabilidade de aprisionamento de elétrons da banda de condução (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008).  $P$  depende do fator  $e^{-2R/a}$ , sendo  $R$  o raio da partícula, ou seja, a probabilidade de transição depende da massa efetiva do elétron: quanto maior a massa efetiva do elétron menor será a probabilidade de transição de elétrons na banda de condução para estados relacionados a armadilhas (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). Elétrons no  $\text{TiO}_2$  possuem massa efetiva relativamente alta ( $\sim 10m_e$  ou mais) comparado ao  $\text{ZnO}$  ( $\sim 0,2 m_e$ ) ou  $\text{SnO}_2$  ( $\sim 0,1m_e$ , JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). Assim, elétrons na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  são menos susceptíveis a serem aprisionados e, portanto, a recombinação é mais difícil em células solares deste óxido (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). Os baixos valores de massa efetiva do elétron favorecem o aprisionamento de elétrons em armadilhas e desta forma a transferência dos mesmos a estados aceptadores na superfície da partícula, sendo uma das razões do menor desempenho de células solares de  $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$  em relação às células de  $\text{TiO}_2$  (JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008).

Como  $D$  e  $\tau_e$  foram medidos em condições diferentes (curto-circuito e circuito aberto, respectivamente), pode-se somente estimar os valores de comprimento de difusão do elétron através da equação  $(D^* \tau_e)^{1/2}$ , como mostrado na Figura V.12. Em todas as células solares seladas os valores estimados de comprimento de difusão do elétron foram maiores que a espessura do filme poroso (6  $\mu\text{m}$ ), indicando que todos os elétrons fotogerados poderiam ser coletados (FUKAI, et al., 2007; JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008). A diminuição do comprimento de difusão do elétron comparando-se células solares de  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO:Ga}$  reflete principalmente a diminuição do coeficiente de difusão do elétron nestas últimas (Figura V.7).



**Figura V. 12.** Estimativa de comprimentos de difusão do elétron ( $L_n$ ) a partir dos dados obtidos por SLIM-PCV para células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5%. Utilizou-se a equação  $(D \cdot \tau_e)^{1/2}$ . Os valores de  $L_n$  refletem a competição entre a coleta e a recombinação dos elétrons, sendo também conhecido como comprimento de difusão efetivo. Como  $D$  e  $\tau_e$  foram medidos em condições diferentes, os valores de  $L_n$  são somente valores estimados. A linha contínua somente auxilia na visualização do comportamento de diminuição do comprimento de difusão do elétron com o aumento na quantidade de gálio.

#### V.4. Conclusões parciais

O coeficiente de difusão do elétron diminuiu praticamente pela metade nos eletrodos de ZnO:Ga em comparação ao eletrodo de ZnO, uma vez que eletrodos de ZnO:Ga apresentam maior área superficial e, portanto, maior densidade de armadilhas. Assim, os resultados de  $D$  foram interpretados pela recombinação eletrônica limitada pelo transporte eletrônico, uma vez que os íons  $\text{Ga}^{3+}$  introduzem armadilhas de carga na região proibida (*intraband charge traps*). O tempo de vida do elétron seguiu uma tendência oposta, como esperado. A densidade eletrônica aumentou quase linearmente com o aumento da quantidade de  $\text{Ga}^{3+}$ , o que reflete principalmente a maior quantidade de corante adsorvida nos filmes porosos de ZnO:Ga (menor tamanho de partícula – maior área superficial). Em todas as células solares seladas baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga os valores estimados do comprimento de difusão do elétron foram sempre maiores que a espessura do filme poroso, indicando que os elétrons fotoinjetados poderiam ser coletados no substrato condutor. Os valores de  $V_{oc}$  sob densidade eletrônica equivalente foram menores para células solares

seladas de ZnO:Ga em comparação às de ZnO, sugerindo uma maior densidade eletrônica em ZnO:Ga (referente ao maior tempo de vida do elétron observado nas células solares montadas a partir destes eletrodos), maior densidade de armadilhas e/ou o deslocamento positivo (em direção ao potencial redox do eletrólito ou no sentido negativo em relação ao vácuo) da borda da banda de condução do ZnO com a introdução de íons  $\text{Ga}^{3+}$ . Como os dados obtidos por TAS sugerem um maior rendimento do cátion do corante em eletrodos de ZnO:Ga comparado a ZnO, ou seja, uma injeção eletrônica mais eficiente em ZnO:Ga, os menores valores de  $V_{oc}$  em densidade eletrônica equivalente podem ser atribuídos ao deslocamento positivo da borda da banda de condução do ZnO com a presença de íons  $\text{Ga}^{3+}$ . Os valores de  $J_{sc}$  mais elevados observados nas células solares de ZnO:Ga frente ao ZnO também evidenciam o deslocamento positivo da banda de condução do ZnO com a introdução de íons gálio, uma vez que somente o aumento nos valores de rugosidade com o aumento na quantidade de gálio não explicaria totalmente o aumento observado de  $J_{sc}$ .

A partir dos cálculos baseados na dependência não-linear entre  $D$  e  $n$  sob condições de curto-circuito e também na dependência linear entre  $V_{oc}$  e densidade eletrônica em condições de circuito aberto, observou-se uma distribuição de armadilhas maior nos eletrodos de ZnO:Ga comparados aos de ZnO. Estes resultados refletem a maior área superficial do primeiro, embora novos estados energéticos devam surgir na região proibida com a presença de íons  $\text{Ga}^{3+}$  no ZnO. Essa distribuição mais larga de armadilhas nos eletrodos de ZnO:Ga evidencia também o deslocamento positivo da banda de condução do ZnO com a dopagem. O comportamento das células solares baseadas em filme poroso de ZnO:Ga 3% levemente diferente daquele observado para células solares de ZnO:Ga 1 e 5% deve estar relacionado a uma distribuição de armadilhas diferente ou a uma adsorção do corante diferente destes últimos.

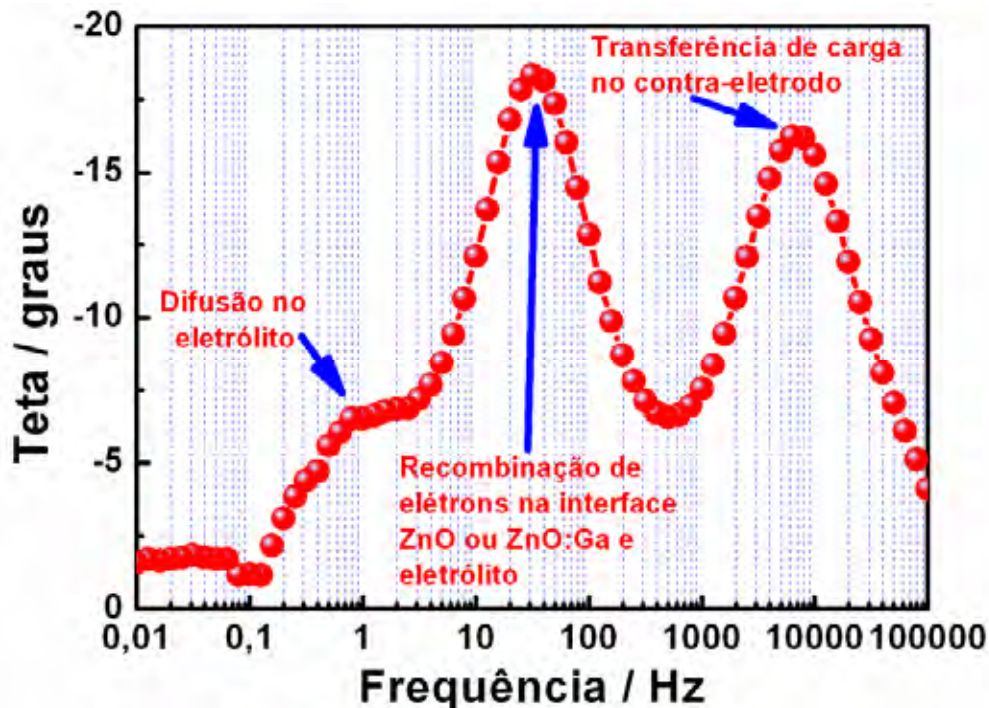
## **Capítulo VI**

# **Caracterização de células de Grätzel seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga por espectroscopia de impedância eletroquímica**

## VI.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

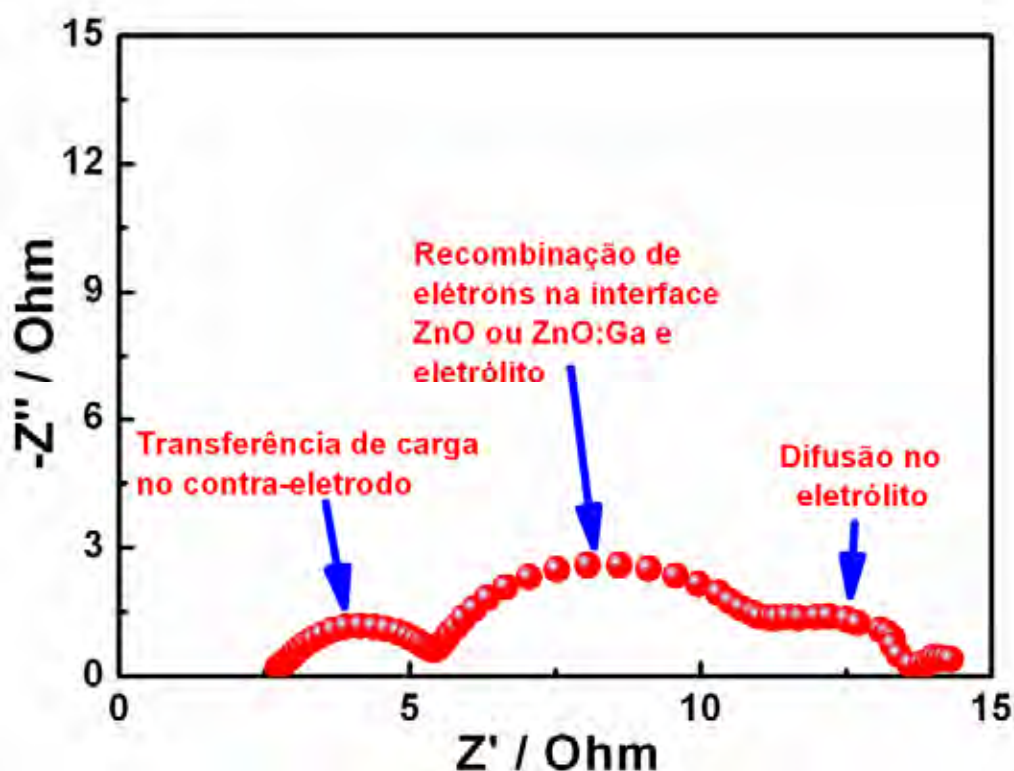
### VI.1.1. Introdução

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é um método de estado estacionário que envolve a medida da resposta de corrente à aplicação de um potencial *ac* como uma função da frequência (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005). Uma das vantagens da EIS sobre outras técnicas é a possibilidade de uso de pequenas amplitudes de potencial *ac*, exercendo assim perturbações muito pequenas no sistema. EIS tem sido muito utilizada no estudo da cinética de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos, incluindo a elucidação de processos eletrônicos e iônicos que ocorrem em células solares sensibilizadas por corante (VAN DE LAGEMAAT; PARK; FRANK, 2000; KERN, et al., 2002; BISQUERT, 2002; FABREGAT-SANTIAGO, 2005). EIS pode ser aplicada no estudo de células solares sensibilizadas por corante completas com o objetivo de analisar o processo de difusão no eletrólito, a recombinação eletrônica na interface óxido semiconductor/eletrólito e a transferência de carga no contra-eletrodo. Estes três diferentes processos transientes podem ser associados a três picos de frequência no espectro de fase (Figura VI.1).



**Figura VI. 1.** Espectro de fase obtido no escuro sob  $V_{oc}$  aplicado (- 0,75 V) ilustrando os três picos característicos geralmente observados para uma célula solar sensibilizada por corante. Neste exemplo tem-se uma célula solar selada baseada em eletrodo poroso (6  $\mu\text{m}$  de espessura) de ZnO:Ga 5% sensibilizado pelo complexo N-719, usando eletrólito líquido e contra-eletrodo de Pt.

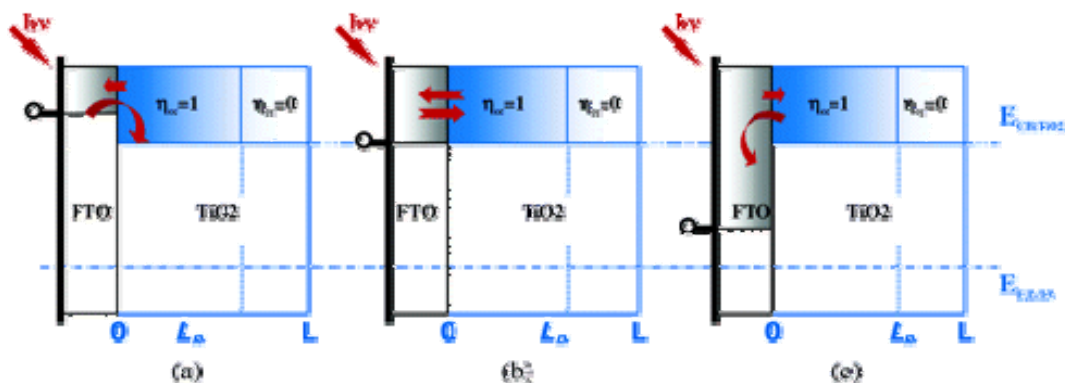
O diagrama de Nyquist de uma célula solar sensibilizada por corante geralmente exibe 3 semicírculos que na ordem de frequência crescente são atribuídos à: difusão de Nernst no eletrólito (região de frequência baixa, ou seja, na faixa de mHz), transferência eletrônica na interface óxido/eletrólito (frequências intermediárias: 10 a 100 Hz) e a reação redox no contra-eletrodo de Pt (região de alta frequência, na faixa de kHz) (KERN, et al., 2002; WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005; KROON, et al., 2007), (Figura VI.2).



**Figura VI. 2.** Espectro de impedância obtido no escuro sob  $V_{oc}$  aplicado (- 0,75 V) ilustrando os três semicírculos característicos para uma célula solar sensibilizada por corante. Neste exemplo tem-se uma célula solar selada baseada em eletrodo poroso (6  $\mu\text{m}$  de espessura) de ZnO:Ga 5% sensibilizado pelo complexo N-719, usando eletrólito líquido e contra-eletrodo de Pt.

Diferentes processos ocorrem na célula solar quando a mesma está sob iluminação ou no escuro. Quando se aplica um potencial igual ao  $V_{oc}$  (Figura VI.3) da célula na ausência de iluminação, elétrons são transportados através do filme de ZnO ou ZnO:Ga e se recombina com íons  $\text{I}_3^-$ .





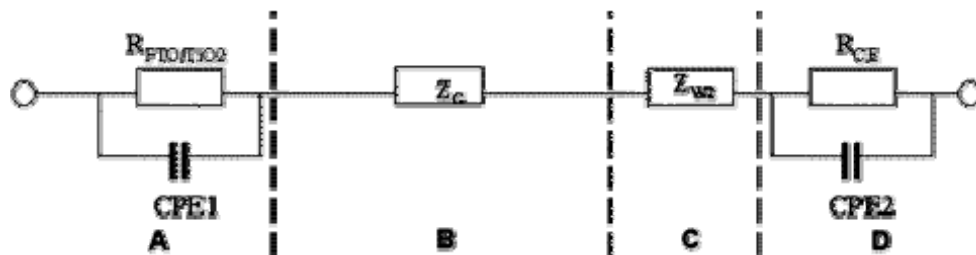
**Figura VI. 3.** Modelo esquemático ilustrando a aplicação de diferentes potenciais ao filme poroso. a)  $E > V_{oc}$ ; b)  $E = V_{oc}$ ; c)  $E < V_{oc}$ .  $L$  é a espessura do filme,  $L_n$  é o comprimento de difusão do elétron e  $\eta_{cc}$  é a eficiência na coleta de carga dos elétrons injetados. Fonte: WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005.

Ao mesmo tempo, os íons  $\Gamma^-$  são oxidados a  $I_3^-$  no contra-eletrodo. A densidade de corrente líquida dependerá do potencial aplicado. A aplicação de potencial exatamente igual ao  $V_{oc}$  da célula solar torna o fluxo total de carga nulo de tal forma que a perturbação imposta pela iluminação possa ser tratada fenomenologicamente como se fosse um potencial aplicado no escuro (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005). Essa aproximação é válida em particular para a situação na qual o comprimento de difusão do elétron é igual ou maior que a espessura do filme poroso (neste trabalho o comprimento de difusão do elétron estimado a partir de medidas de SLIM-PCV – capítulo V, Figura V.10 – é praticamente o dobro da espessura dos filmes). No caso de uma célula solar sob iluminação e aplicação de potencial igual ao  $V_{oc}$  da mesma, nenhuma corrente líquida flui pela célula. Todos os elétrons injetados são recapturados pelos íons triiodeto antes de atingirem o circuito externo. Ao mesmo tempo, o corante oxidado é reduzido pelos íons iodeto. Como resultado, a energia luminosa é convertida em calor através dos dois ciclos redox acoplados envolvendo a injeção eletrônica, regeneração do corante e recombinação eletrônica com íons triiodeto. O contra-eletrodo é mantido em equilíbrio, uma vez que não há corrente elétrica fluindo através do mesmo (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

### VI.1.2. Circuitos equivalentes

Em eletrodos porosos, a linha de transmissão infinita é geralmente usada como o circuito equivalente para a modelagem. Somente os elementos representativos serão mostrados na Figura VI.4 por razões de simplicidade na modelagem de uma célula solar sensibilizada por corante em diferentes estágios. Na Figura VI.4, da esquerda para a direita, tem-se o transporte eletrônico na interface FTO/filme poroso, transporte eletrônico e captura

de elétrons pelos íons triiodeto na interface filme poroso/eletrólito, difusão dos íons triiodeto no eletrólito e transferência de carga na interface Pt/FTO, respectivamente (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005). Em células solares onde apenas uma fração dos portadores de carga fotogerados é coletada (exatamente o caso deste trabalho), a condição  $R_d$  (impedância de difusão)  $\gg R_r$  (impedância relacionada a reações no escuro) se aplica e um único elemento de impedância de Gerischer  $Z_G$  descreve a difusão do elétron no filme poroso e a recaptura de elétrons por íons triiodeto no eletrólito (Figura VI.4).



**Figura VI. 4.** Circuito equivalente de uma célula solar sensibilizada por corante apresentando coleta incompleta de elétrons. A linha inferior mostra a interpretação dos elementos elétricos do circuito equivalente. A) transferência eletrônica na interface FTO/filme poroso; b) transporte eletrônico e reação de recombinação na interface filme poroso/eletrólito; c) difusão de íons triiodeto no eletrólito; d) transferência de carga na interface eletrólito/contra-eletrólito de Pt. Fonte: WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005.

$R_{\text{FTO}/\text{TiO}_2}$  representa a resistência do contato FTO/filme poroso e CPE1 é a capacitância desta interface.  $Z_{W2}$  é a impedância de Warburg descrevendo a difusão de íons triiodeto no eletrólito, RCE é a impedância de transferência de carga no contra-eletrólito e CPE2 é a capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrólito/contra-eletrólito de Pt (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

### VI.1.3. Objetivos

Elucidar o maior desempenho de células solares sensibilizadas por corante seladas baseadas em eletrodos porosos de ZnO:Ga em relação aos eletrodos de ZnO.

## VI.2. Experimental

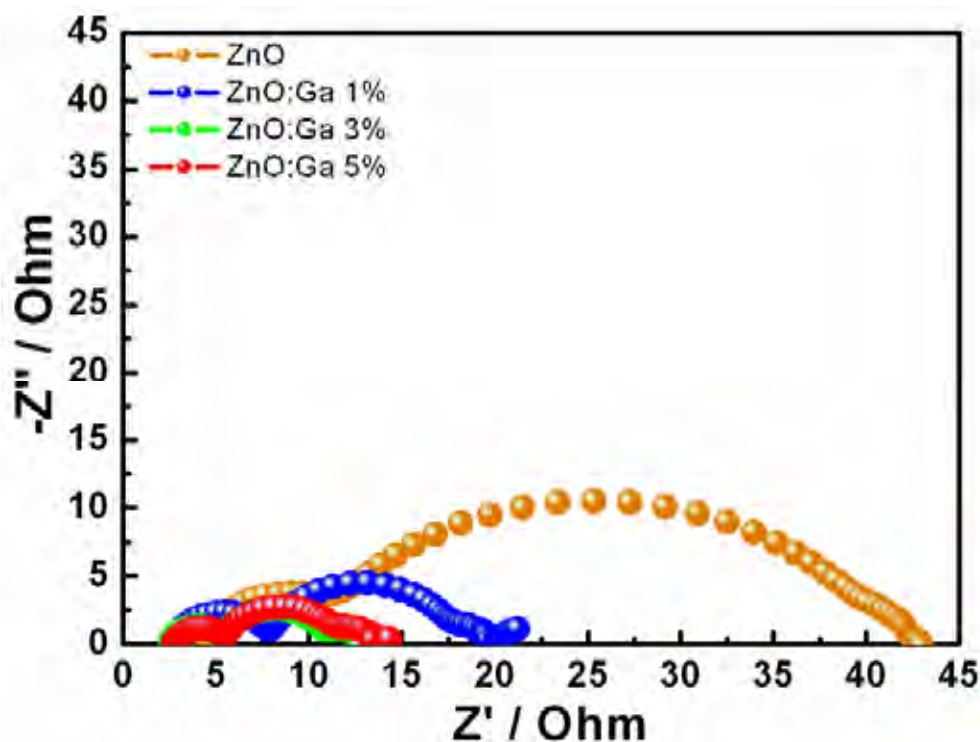
A caracterização das células solares seladas por EIS foi realizada no laboratório do professor Dr. Shozo Yanagida, do *Center for Advanced Science and Innovation*, Universidade de Osaka, Osaka, Japão.

### VI.2.1. Medidas por EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica)

As medidas por EIS foram realizadas no potenciostato Solartron modelo SI1287 acoplado a analisador da resposta de frequência (módulo FRA) nas células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% (as mesmas células solares discutidas nos capítulos IV e V). As medidas foram realizadas na ausência de luz (escuro) com amplitude *ac* de 10 mV, no escuro com aplicação de potencial igual ao  $V_{oc}$  de cada célula e sob 1 sol (100 mW cm<sup>-2</sup> AM 1.5) usando-se o simulador solar Yamashita Denso, YSS-80. Nas medidas dos espectros de EIS no escuro sob aplicação de potencial, os seguintes valores de  $V_{oc}$  aplicados foram: - 0,794 V nas células solares baseadas em ZnO; - 0,775 V para ZnO:Ga 1%; - 0,718 V para ZnO:Ga 3% e - 0,75 V para ZnO:Ga 5%. Observação: a pequena diferença entre os valores de  $V_{oc}$  contidos na Tabela IV.2 do capítulo IV e estes valores de  $V_{oc}$  aplicados nas medidas por EIS para as mesmas células solares seladas se deve ao envelhecimento das mesmas, uma vez que as curvas *J-V* foram medidas algumas semanas antes da caracterização por EIS. Esta diminuição nos valores de  $V_{oc}$  deve estar relacionada à variação da concentração de íons Li<sup>+</sup> com o tempo nos filmes porosos, uma vez que estes cátions são determinantes do potencial pelo processo de adsorção na superfície dos eletrodos (FUKAI, et al., 2007).

### VI.3. Resultados e Discussão

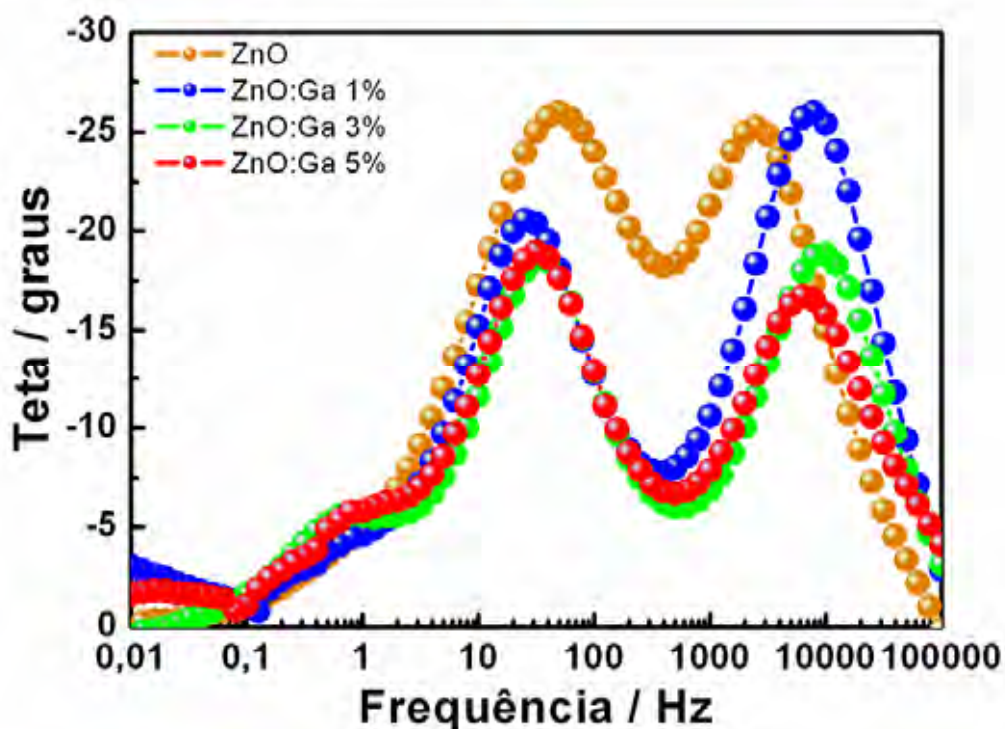
Com a aplicação de um potencial igual ao  $V_{oc}$  da célula solar na ausência de iluminação, elétrons são transportados através do filme de ZnO ou ZnO:Ga e se recombinam com íons  $I_3^-$ . Ao mesmo tempo, os íons  $I^-$  são oxidados a  $I_3^-$  no contra-eletródo. A aplicação de potencial exatamente igual ao  $V_{oc}$  da célula solar torna o fluxo total de carga nulo. Nos espectros de impedância de células solares seladas (Figura VI.5) obtidos na ausência de iluminação sob  $V_{oc}$  aplicado, os três semicírculos são observados no diagrama de Nyquist.



**Figura VI. 5.** Diagramas de Nyquist das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos na ausência de iluminação (escuro) sob  $V_{oc}$  aplicado.

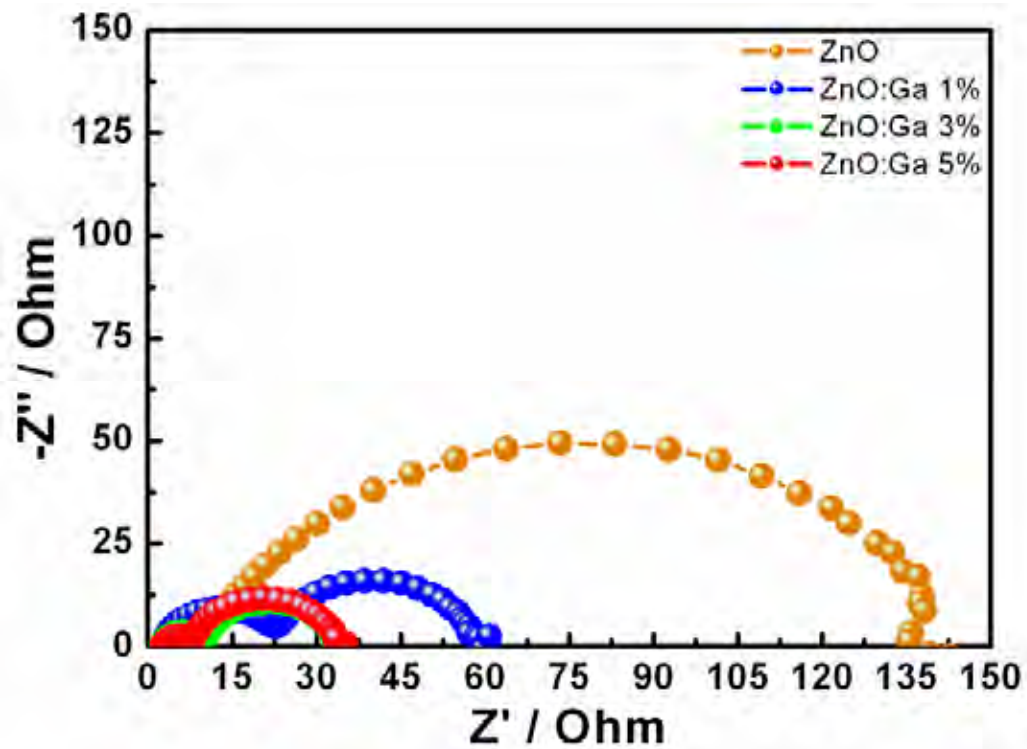
O primeiro semicírculo na Figura VI.5 (região de frequências altas) diminui em tamanho com o aumento na quantidade de gálio, refletindo uma menor resistência associada à difusão de Nernst no eletrólito. Este fato indica que os maiores valores de porosidade dos filmes de ZnO:Ga (Tabela IV.1 do capítulo IV) facilitam o processo de difusão dos íons no eletrólito. O semicírculo observado em regime de frequência intermediária (associado principalmente à recombinação eletrônica no filme poroso e íons triiodeto) diminui em tamanho com o aumento na quantidade de gálio, atingindo tamanhos semelhantes nas células solares baseadas em eletrodos de ZnO:Ga 3 e 5%. A diminuição no tamanho deste semicírculo intermediário sugere uma menor resistência associada à transferência eletrônica

( $R_k$ ) entre a banda de condução do óxido semiconductor e íons  $I_3^-$  no eletrólito. Esta menor  $R_k$  está associada à área superficial dos eletrodos (Tabela IV.1 do capítulo IV), que aumenta com o aumento na quantidade de gálio (maior densidade de armadilhas). O terceiro semicírculo está relacionado à oxidação dos íons  $I^-$  a  $I_3^-$  no contra-eletrodo de Pt (frequência na faixa de kHz, Figura VI.6).



**Figura VI. 6.** Diagramas de Bode das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos na ausência de iluminação (escuro) sob  $V_{oc}$  aplicado.

Nos espectros de impedância de células solares seladas (Figura VI.7) obtidos sob iluminação e  $V_{oc}$  aplicado, somente dois dos três semicírculos são observados no diagrama de Nyquist. É válido notar que o primeiro semicírculo é muito maior nas células seladas de ZnO:Ga 1% que nas células de ZnO:Ga 3 e 5%, indicando uma maior resistência associada à difusão de Nernst no eletrólito nas primeiras. Como observado anteriormente, o segundo semicírculo diminui de forma significativa com o aumento na quantidade de gálio, sugerindo uma menor resistência associada à transferência eletrônica entre a banda de condução do óxido semiconductor e íons  $I_3^-$  no eletrólito.

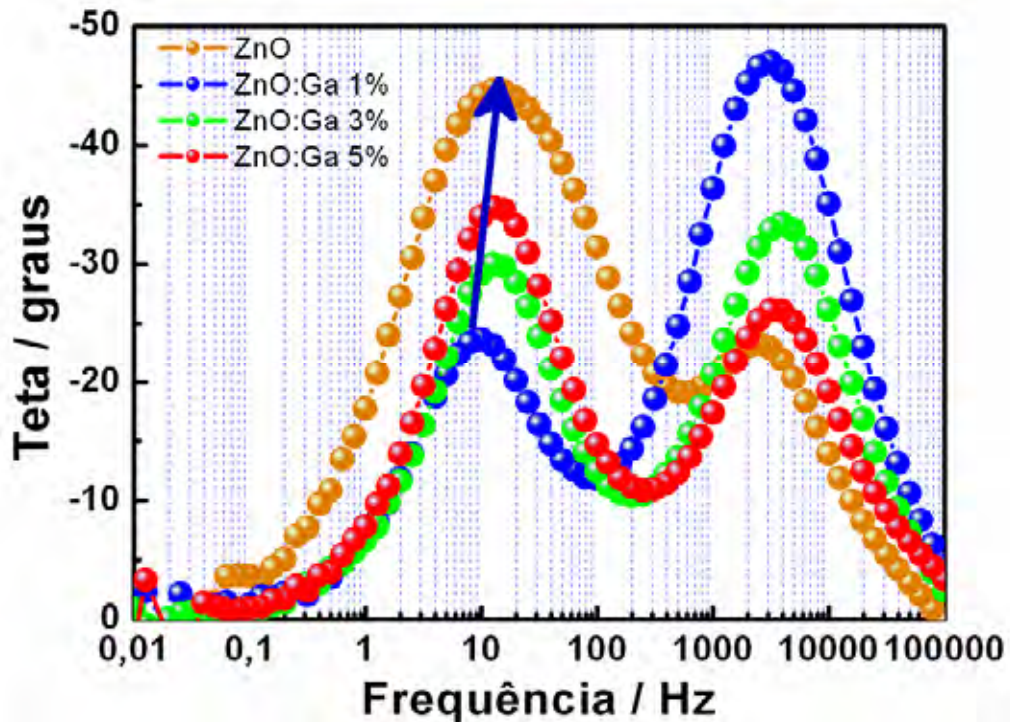


**Figura VI. 7.** Diagramas de Nyquist das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5) e  $V_{oc}$  aplicado.

Como o pico na região de frequência intermediária é determinado pelo tempo de vida do elétron no eletrodo poroso nanoestruturado (KROON, et al., 2007):

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\min}} \quad (\text{VI.1})$$

De forma correspondente, a frequência característica nos diagramas de Bode (Figura VI.8) é praticamente dobrada, sugerindo que o tempo de vida do elétron nos eletrodos de ZnO:Ga é praticamente o dobro daquele observado para ZnO. Estes resultados estão em excelente acordo com os resultados obtidos para as mesmas células solares seladas por SLIM-PCV (capítulo V, Figura V.9), refletindo a maior área superficial dos eletrodos de ZnO:Ga em relação aos eletrodos de ZnO, ou seja, uma maior densidade de armadilhas em ZnO:Ga.



**Figura VI. 8.** Diagramas de Bode das células solares seladas baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% medidos sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5) e  $V_{oc}$  aplicado.

Este fato está associado à maior área superficial dos eletrodos de ZnO:Ga comparado ao de ZnO, uma vez que a menor resistência observada na transferência eletrônica associada à interface óxido semiconductor/eletrólito depende de forma acentuada da presença de estados superficiais (armadilhas) no óxido semiconductor. O maior número de estados superficiais diminui a resistência associada à referida transferência eletrônica ( $R_k$ ) e aumenta o tempo de vida do elétron, uma vez que os elétrons “gastam” um tempo maior populando/despopulando armadilhas rasas no óxido semiconductor.

Maiores informações podem ser obtidas a partir da análise de alguns parâmetros extraídos dos espectros de EIS da Figura VI.7. De acordo com procedimento descrito por Adachi et al. (2006), parâmetros relacionados ao transporte eletrônico podem ser estimados a partir do diagrama de Nyquist pelas seguintes equações:

$$\omega_{\max} = k_{\text{eff}} \quad (\text{VI.2})$$

$$D_{\text{eff}} = \left( \frac{R_k}{R_w} \right) L^2 k_{\text{eff}} \quad (\text{VI.3})$$

$$C_p = \frac{1}{r_p \omega_{\max}} \quad (\text{VI.4})$$

$$R_{dc} = \frac{1}{3} R_w + R_k \quad (\text{VI.5})$$

$$R_w = \frac{k_B T L}{e^2 A n_s D_{eff}} \quad (\text{VI.6})$$

A partir da frequência característica ( $\omega_{\max}$ ) do semicírculo central estima-se  $k_{eff}$  (constante de velocidade efetiva de recombinação) pela equação VI.2. O valor de  $R_k$  (resistência de transferência de carga relacionada à recombinação eletrônica) é estimado a partir do diâmetro do arco central. A razão  $R_k/R_w$  é estimada a partir da forma do semicírculo central. Quando o arco é um círculo verdadeiro,  $R_k$  é muito maior que  $R_w$ . Como este é o caso deste trabalho (Figura VI.7), a razão  $R_k/R_w$  será estimada como sendo igual a 10 (ADACHI, et al., 2006).  $R_{dc}$  é a resistência de corrente contínua (calculada pela equação VI.5) e  $R_w$  é a resistência ao transporte eletrônico no filme poroso do semicondutor (calculada pela equação VI.6). O valor de  $r_p$  (resistência na superfície da Pt) é estimado a partir do diâmetro do arco de alta frequência (na faixa de kHz) e  $C_p$  (capacitância na superfície da Pt) é calculada pela equação VI.4 usando a frequência característica do arco de alta frequência, sendo dois parâmetros relacionados ao contra-eletrodo de Pt. O coeficiente de difusão efetivo do elétron ( $D_{eff}$ ) pode ser estimado pela equação VI.3, onde  $L$  é a espessura do filme poroso (ou seja, 6  $\mu\text{m}$  neste trabalho). O valor de  $n_s$  (densidade eletrônica na banda de condução no estado estacionário) pode ser estimado pela equação VI.6. Nas equações acima  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $e$  é a carga elementar e  $A$  é a área geométrica da célula solar selada. Os parâmetros resultantes estão na Tabela VI.1.

**Tabela VI. 1.** Parâmetros obtidos a partir dos espectros de EIS das células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% de acordo com procedimento descrito por Adachi et al. (2006).

Célula solar	$D_{eff} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$k_{eff} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{eff} / \text{s}$	$C_p / \mu\text{F}$	$R_w / \Omega$	$R_k / \Omega$	$n_s / \text{cm}^{-3}$
ZnO	$9 \times 10^{-6}$	2,5	0,40	54	21	133	$2,5 \times 10^{18}$
ZnO:Ga 1%	$1,8 \times 10^{-5}$	5,01	0,20	48	66	36	$6,2 \times 10^{17}$
ZnO:Ga 3%	$2,3 \times 10^{-5}$	6,3	0,16	63	30	24	$1,1 \times 10^{18}$
ZnO:Ga 5%	$2,3 \times 10^{-5}$	6,3	0,16	89	30	25	$1,3 \times 10^{18}$

É interessante notar que os valores de  $D_{eff}$  estimados a partir do diagrama de Nyquist (Figura VI.7) são muito semelhantes aos obtidos por SLIM-PCV (Figura V.6), assim como os valores de  $n_s$  (comparados à Figura V.4). O valor de  $n_s$  nos eletrodos de ZnO é aparentemente maior que nos eletrodos de ZnO:Ga 1, 3 e 5%, em desacordo com o aumento da densidade



eletrônica observado a partir dos resultados para as mesmas células solares seladas por SLIM-PCV (Figura V.4, capítulo V). Porém, os valores de  $n_s$  estimados pelo procedimento descrito por Adachi et al. (2006) são referentes à densidade eletrônica na banda de condução no estado estacionário, ou seja, não leva em consideração a densidade eletrônica presente em armadilhas. Assim, como a área superficial dos eletrodos de ZnO:Ga é maior que aquela dos eletrodos de ZnO (Tabela IV.1), há uma densidade eletrônica considerável ocupando armadilhas nos eletrodos de ZnO:Ga (além das armadilhas originadas no processo de dopagem), corroborando os resultados de SLIM-PCV (Figura V.4). Observa-se também um aumento em  $n_s$  com o aumento na quantidade de gálio, em excelente acordo com o processo de dopagem. Além disso, observa-se que os valores de  $k_{eff}$  aumentam com o aumento na quantidade de gálio, ou seja, a recombinação eletrônica se torna mais rápida, corroborando os resultados obtidos por TAS (Figura III.3). Os valores de  $C_p$  neste trabalho foram menores que o obtido (160  $\mu$ F) para células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado pelo complexo N-719 usando eletrólito líquido (ADACHI, et al., 2006), sugerindo uma maior resistência na superfície dos contra-eletrodos de Pt neste trabalho. A variação de  $C_p$  neste trabalho deve estar relacionada a pequenas variações no volume de eletrólito líquido injetado a baixa pressão durante o processo de selagem das células solares, modificando as propriedades de contato na interface eletrólito/contra-eletrodo. Os valores de  $R_w$  diminuem com o aumento na quantidade de gálio, sugerindo que há uma menor resistência ao transporte eletrônico. Os valores de  $R_k$  evidenciam uma menor resistência à transferência eletrônica relacionada à recombinação eletrônica na interface filme poroso/eletrólito (uma vez que as medidas foram realizadas sob condição de circuito aberto) com o aumento na quantidade de gálio, em excelente acordo com os resultados discutidos no capítulo V (aumento da densidade de armadilhas). Todos os parâmetros estimados para as células solares seladas de ZnO:Ga 3 e 5% estão em excelente acordo (e muito semelhantes) com os relatados para células solares de TiO<sub>2</sub> (P25, espessura do filme poroso de 11  $\mu$ m) sensibilizado pelo complexo N-719 usando eletrólito líquido (ADACHI, et al., 2006). De acordo com a Tabela VI.1, o transporte eletrônico se torna mais rápido nas células solares baseadas em ZnO:Ga do que nos eletrodos de ZnO ( $D_{eff}$  é menor neste último), ao contrário do comportamento observado por SLIM-PCV (capítulo V, Figura V.6). Esta diferença está relacionada ao procedimento proposto por Adachi et al. (2006) e empregado neste trabalho para estimar os parâmetros da Tabela VI.1, que está baseado na junção de dois modelos distintos: o proposto por Bisquert et al. (2002) e o de Kern et al. (2002). No modelo de Bisquert et al. (2002) a impedância de difusão e a recombinação estão baseados nas três seguintes hipóteses: 1) elétrons se difundem na banda de condução; 2) não

há armadilhas e 3) uma reação irreversível de primeira ordem é assumida na recombinação. No modelo adotado por Kern et al. (2002), três hipóteses também foram assumidas: 1) elétrons são injetados na banda de condução a partir do estado excitado do corante numa taxa de injeção  $G$  sob iluminação; 2) somente um único estado relacionado a armadilhas foi considerado e 3) elétrons aprisionados em armadilhas são perdidos pela recombinação com íons triiodeto. Assim, o comportamento de  $D_{eff}$  e de  $\tau_{eff}$  (diminui com o aumento na quantidade de gálio, ao contrário do observado por SLIM-PCV) na Tabela VI.1 não representa a influência de armadilhas em ambos os modelos, explicando a referida inversão no comportamento observado para ambos por SLIM-PCV (capítulo V, Figura V.7 e V.9, respectivamente).

#### VI.4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos por EIS em células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% indicaram uma menor resistência à difusão de Nernst no eletrólito nestas últimas, exatamente de acordo com o aumento da porosidade dos eletrodos com o aumento na quantidade de gálio. Na região de frequências intermediárias foi observado que a resistência à transferência de carga diminui de forma significativa com o aumento na quantidade de gálio, em excelente acordo com o aumento da área superficial dos mesmos. Os espectros de EIS obtidos sob iluminação das células solares seladas indicou o aumento do tempo de vida do elétron com a introdução do dopante, corroborando os resultados obtidos por SLIM-PCV (capítulo V). O procedimento simples e prático relatado por Adachi et al. (2006) permitiu a obtenção de vários parâmetros importantes a partir do diagrama de Nyquist das células solares seladas sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $V_{oc}$  aplicado. Os valores de  $D_{eff}$  foram muito semelhantes aos observados por SLIM-PCV para as mesmas células solares, embora o comportamento de  $D_{eff}$  e  $\tau_{eff}$  foi o inverso do esperado (capítulo V). Essa inversão, ou seja, um maior  $D_{eff}$  e um menor  $\tau_{eff}$  nas células solares de ZnO:Ga em relação ao ZnO, está relacionada a limitações no procedimento adotado na estimativa dos mesmos por não considerar a influência de armadilhas nos eletrodos. A partir dos parâmetros obtidos segundo o referido procedimento, o maior desempenho de células solares de ZnO:Ga em relação ao ZnO está relacionado à menor resistência ao transporte eletrônico ( $R_w$ , provavelmente devido à maior condutividade dos filmes de ZnO:Ga) e menor resistência à transferência eletrônica ( $R_k$ , devido provavelmente ao menor tamanho de partícula em ZnO:Ga – maior área superficial).

## **Capítulo VII**

# **Células de Grätzel flexíveis de ZnO e ZnO:Ga**

## VII.1. Introdução

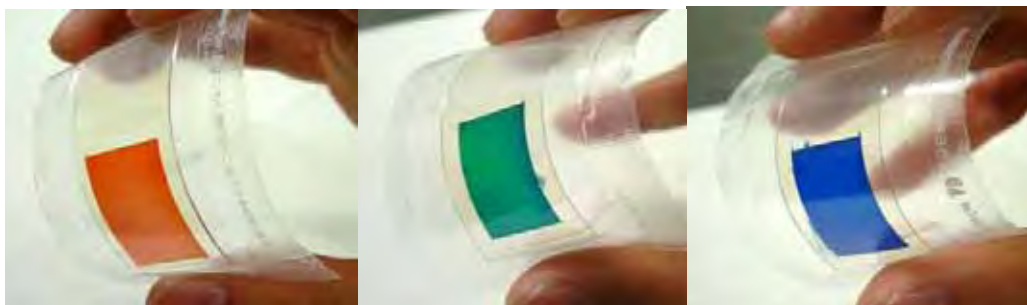
### VII.1.1. Células de Grätzel flexíveis

O mercado fotovoltaico global cresceu mais de 40% em 2007, de acordo com o relatório da *European Photovoltaic Industry Association* (EPIA), impulsionado pelo aumento nos preços da energia elétrica devido principalmente à elevação do preço de combustíveis fósseis. Apesar deste cenário promissor, o custo elevado do silício policristalino não será solucionado em 2008, mas continuará por pelo menos mais 5 anos, de acordo com especialistas da indústria fotovoltaica. As células solares de silício, que dominam o mercado fotovoltaico, já são muito caras para aplicações terrestres (GRÄTZEL, 2005a) e possivelmente experimentarão um aumento considerável no preço caso subsídios governamentais não sejam fornecidos nos próximos anos. Nesse aspecto se torna imprescindível o aumento da eficiência de células solares com materiais e configurações alternativos, principalmente após os aumentos recordes do preço do barril de petróleo no final de 2007 e início de 2008 e da possibilidade de um novo racionamento energético no Brasil. Atualmente existem algumas alternativas interessantes, tais como as células solares sensibilizadas por corante (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; GRÄTZEL, 2003, 2005b; YANAGIDA, 2006; PETER, 2007a,b; SNAITH; SCHMIDT-MENDE, 2007; JAYAWEERA; PERERA; TENNAKONE, 2008).

Embora a tecnologia envolvida nestas células seja relativamente nova (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991), esta possibilita a geração de eletricidade sob condições de baixa iluminação. Essas células, diferentemente das células de silício, baseiam-se em componentes e processos de produção de baixo custo (contrariamente aos módulos de silício monocristalino, que exigem altíssimas temperaturas, processos litográficos e vácuo), fácil preparação, disponibilidade de serem fabricadas em substratos flexíveis (MIYASAKA, et al., 2002; MURAKAMI, et al., 2003a; MIYASAKA; KIJITORI, 2004; TOIVOLA; AHLKOG; LUND, 2006; KANG, et al., 2006; MIYASAKA; IKEGAMI; KIJITORI, 2007; MIYASAKA; KIJITORI; IKEGAMI, 2007) e em diversos formatos (Apêndice IV). Painéis para fins comerciais já estão sendo desenvolvidos (DAI, et al., 2008), juntamente com uma compreensão mais abrangente dos problemas relacionados à estabilidade a longo prazo destes dispositivos (HINSCH, et al., 2001; PETTERSSON; GRUSZECKI, 2001; PETTERSSON, et al., 2007). Dessa forma, essas células solares têm atraído não só a atenção de pesquisadores (YANAGIDA, 2006) interessados em compreender os numerosos processos envolvidos (GREGG, 2004; KUMARA, et al., 2006; KARTHIKEYAN; THIELAKKAT, 2008) e aumentar sua eficiência (WEN, et al., 2000; YOSHIDA, et al., 2008b), mas também a atenção

de arquitetos interessados em aplicar essas células como parte integrante e de estética (OTAKA, et al., 2004) de uma construção (Apêndice IV). Também atrai investimentos de empresas privadas que vêem nessa tecnologia o candidato mais adequado para contribuir numa diminuição no custo energético de aproveitamento da energia solar. Atualmente essas células atingem aproximadamente 11 % de eficiência (KROON, et al., 2007), sendo alguns avanços merecedores de destaque (LENZMANN; KROON, 2007), tais como a montagem destes dispositivos sem o substrato condutor transparente (KASHIWA; YOSHIDA; HAYASE, 2008), com área maiores (21 cm<sup>2</sup> com 7,2% de eficiência, KUMARA, et al., 2006), a utilização de eletrólito sem o par redox iodeto/triiodeto (ZHANG, et al., 2008; LAI, et al., 2008) (inclusive envolvendo novos complexos de cobalto como mediadores redox, NUSBAUMER, et al., 2003), estruturas *core-shell* para diminuição da recombinação eletrônica na interface eletrodo/eletrólito (DIAMANT, et al., 2004; LAW, et al., 2005), a utilização de eletrólito com composição aquosa (MURAKAMI, et al., 2003b; LAI, et al., 2008), eletrodos baseados em nanofios de ZnO (LAW, et al., 2005; BAXTER; AYDIL, 2005; GAO, et al., 2007; TORNOW; SCHWARZBURG, 2007; HSU, et al., 2008; CHENG, et al., 2008), novos contra-eletrodos diferentes da PT (HUANG, et al., 2007; IKEGAMI, et al., 2007; MURAKAMI; GRÄTZEL, 2008), configuração envolvendo dois corantes com absorções complementares na mesma célula (ou seja, o eletrodo de trabalho consiste em TiO<sub>2</sub> sensibilizado com um corante que absorve na região de maior energia e um outro filme poroso de TiO<sub>2</sub> depositado sobre o contra-eletrodo de Pt é sensibilizado por outro corante que absorve em comprimento de onda maior, KOO, et al., 2008), sem eletrólito (LENZMANN, et al., 2005), configuração envolvendo eletrodo de trabalho e contra-eletrodo no formato de fibras entrelaçadas entre si (*fiber-like*, FAN, et al., 2008a; FAN, et al., 2008b), dispositivos flexíveis (IKEDA; MIYASAKA, 2007; DENTANI, et al., 2008) com alto desempenho (KIJITORI; IKEGAMI; MIYASAKA, 2007; ITO, et al., 2006a), inclusive usando o corante orgânico D-149 (MIYOSHI, et al., 2008), entre outros.

As células de Grätzel possibilitam a montagem de painéis solares com diversas opções de transparência e cores (MINOURA; YOSHIDA, 2008) (Figura VII.1) e, desta forma, podem ser integrados às construções civis, ao vestuário ou utilizados para fins militares (Ministério da Defesa) devido à possibilidade de camuflagem.



**Figura VII. 1.** Exemplos ilustrando as diversas opções de cores para montagem de painéis solares flexíveis. Fonte: [http://apchem.gifu-u.ac.jp/~pcl/special/products\\_j.htm#show](http://apchem.gifu-u.ac.jp/~pcl/special/products_j.htm#show).

A utilização de painéis flexíveis e leves permite a integração desta tecnologia aos equipamentos portáteis (telefones celulares, *palmtops*, *mp3 players*, *laptops*, cartões inteligentes, etc) e a superfícies curvas, adequadas a aplicações “vestíveis” (tais como células solares integradas a peças do vestuário – Figura VII.2).



**Figura VII. 2.** Exemplo de células solares sensibilizadas por diferentes tipos de corante “vestíveis” (integradas a peças de vestuário) exibido durante a Renewable Energy Conference, Chiba, Japão, 2006.

Os altos valores de eficiência global na conversão de energia solar em eletricidade obtidos em células solares sensibilizadas por corante dependem, em grande extensão, de um contato elétrico adequado entre as nanopartículas do óxido semiconductor que compõem o filme poroso nanoestruturado. Geralmente uma sinterização adequada é obtida após tratamento térmico deste filme a temperatura em torno de 450 °C, limitando o substrato condutor transparente somente a materiais resistentes a tratamentos térmicos nestas condições. Além disso, um valor adequado de espessura deste filme (em torno de 10  $\mu\text{m}$ ) é requerido de

tal forma a se proporcionar condições para uma alta quantidade de corante adsorvida no mesmo. Como em células solares flexíveis o tratamento térmico do filme poroso não pode geralmente ultrapassar 150 °C, processos de preparação do mesmo a baixas temperaturas foram desenvolvidos, entre eles: compressão mecânica (BOSCHLOO, et al., 2002), tratamento térmico a baixa temperatura (somente 100 °C, PICHOT; PITTS; GREGG, 2000), métodos hidrotérmicos (ZHANG; YOSHIDA; MINOURA, 2003), deposição eletroforética (MIYASAKA; KIJITORI, 2004), eletrodeposição catódica (YOSHIDA, et al., 2000; CHEN, et al., 2006), irradiação de microondas (UCHIDA, et al., 2004), transferência de filme poroso de um substrato a outro (DURR, et al., 2005), entre outras. Porém, a sinterização ineficiente entre as nanopartículas no filme poroso nanoestruturado oriunda do processo de preparação do mesmo a baixa temperatura resulta em filmes frágeis (baixa estabilidade mecânica quando o substrato é tensionado/dobrado) e baixas eficiências na conversão de energia solar em eletricidade (JIANG, et al., 2008). Uma tentativa de se aumentar a estabilidade mecânica de filmes porosos de ZnO sobre substrato flexível frente à deformação foi realizada pelo crescimento de nanofios de ZnO sobre ITO-PET (substrato de polietilenotereftalato recoberto com filme fino condutor transparente de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) pelo método hidrotérmico a baixa temperatura (JIANG, et al., 2008). Apesar da vantagem de apresentar uma maior resistência à deformação proporcionada pelos espaços disponíveis entre um nanofio e outro, geralmente o desempenho de células solares baseadas em nanofios é limitado devido à baixa área superficial do mesmo (e portanto baixa quantidade de corante adsorvida, LAW, et al., 2005; BAXTER; AYDIL, 2005; GUO, et al., 2005; JIANG, et al., 2007). Jiang et al. (2008) obtiveram valores de  $\eta$  de 0,42% para células solares flexíveis baseadas em nanofios de ZnO e eletrólito líquido. Este valor de  $\eta$  aumentou para 0,9% quando o filme poroso de nanofios de ZnO foi preenchido com nanopartículas de ZnO (aproveitando a alta área superficial das nanopartículas).

### VII.1.2. Avanços nas células solares flexíveis baseadas em ZnO

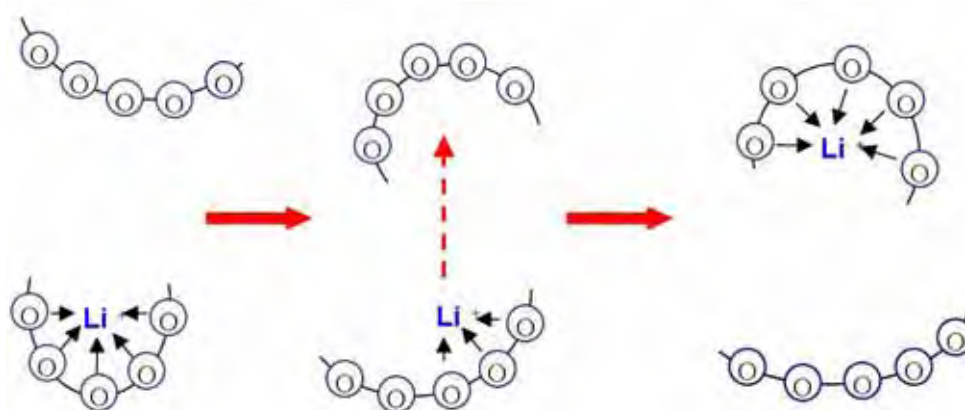
Melhores propriedades eletrônicas e maior adsorção do corante ao filme poroso dependem, principalmente, da interconexão entre nanopartículas no filme poroso e de ativação superficial, respectivamente (LIU, et al., 2007), além da nanoestrutura (JIANG, et al., 2007; SULIMAN; TANG; XU, 2007). O primeiro fator foi melhorado por Liu et al. (2007) pela utilização de ácido acético na preparação da “pasta” de ZnO através do efeito *binder* dos íons acetato e o segundo, também introduzido por Liu et al. (2007), foi contornado pela ativação superficial do filme poroso de ZnO por solução de hidróxido de amônio. A

adsorção de moléculas de  $\text{NH}_3$  à superfície do filme poroso de ZnO apresentou efeitos semelhantes à adsorção de aminas em  $\text{TiO}_2$  (DURR; YASUDA; NELLES, 2006). É interessante notar que a utilização de ácido acético na preparação da “pasta” de ZnO e a ativação superficial do filme poroso com solução de hidróxido de amônio possibilitam a fabricação de fotoeletrodos de ZnO à temperatura ambiente para células solares flexíveis com desempenho semelhante às células flexíveis de  $\text{TiO}_2$  (LIU, et al., 2007). Células solares flexíveis baseadas em fotoeletrodos de ZnO obtidos à temperatura ambiente com e sem ativação por amônia foram preparadas (LIU, et al., 2007). A ativação do fotoeletrodo com amônia resultou em células solares com maior valor de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), de densidade de corrente ( $J_{sc}$ , 5 vezes maior) e de fator de preenchimento (FF), com eficiência de 4,5 % (sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , LIU, et al., 2007). Células solares flexíveis baseadas em filmes porosos de ZnO obtidos por eletrodeposição e sensibilizados pelo corante orgânico D-149 proporcionaram um valor de IPCE de 90% e  $\eta$  igual a 5,6% sob iluminação AM1.5 de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , indicando que ZnO é um candidato promissor para uso em células solares flexíveis com diversas cores (MINOURA; YOSHIDA, 2008).

### VII.1.3. Células solares flexíveis e eletrólito polimérico

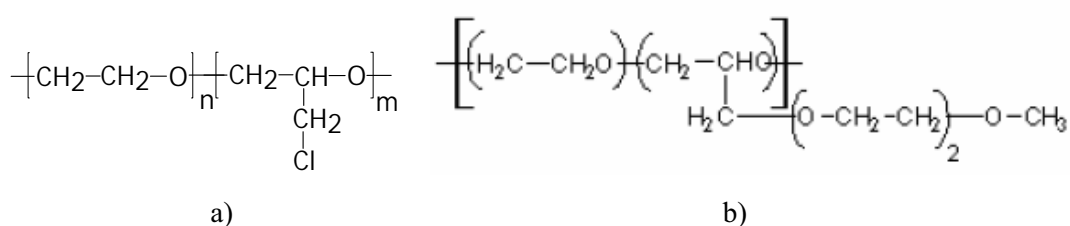
Os problemas relacionados a uma selagem eficiente de forma a evitar ou pelo menos dificultar o vazamento do eletrólito líquido (uma vez que geralmente utilizam solventes voláteis) em células solares sensibilizadas por corante podem ser contornados ao se utilizar eletrólitos poliméricos (WU, et al., 2007; LAN, et al., 2008; BENEDETTI; DE PAOLI; NOGUEIRA, 2008; BANG, et al., 2008). Geralmente os eletrólitos poliméricos são obtidos a partir de polímeros contendo heteroátomos em sua constituição, tais como O, S ou N. A matriz polimérica atua como solvente, sendo capaz de dissociar sais (através de interações do tipo ácido-base de Lewis envolvendo os pares de elétrons livres dos heteroátomos e os cátions do sal, NOGUEIRA; LONGO; DE PAOLI, 2004). Os heteroátomos presentes na matriz polimérica interagem com o cátion do sal, gerando um complexo cristalino ou soluções de polímero/sal (MELCHORS; KEUL; HÖCKER, 1996). Os cátions se difundem então assistidos pelo movimento segmental das cadeias poliméricas, predominantemente nas regiões amorfas da cadeia polimérica, propiciando uma mobilidade iônica resultante de processos de solvatação/dessolvatação (NOGUEIRA; LONGO; DE PAOLI, 2004). Este modelo de condutividade iônica em eletrólitos poliméricos está ilustrado na Figura VII.3, exemplificando-se a dissolução de um sal de lítio em uma cadeia polimérica contendo O como heteroátomos, como no caso do poli(óxido de etileno) (PEO).





**Figura VII. 3.** Representação esquemática do transporte iônico em uma matriz polimérica (eletrólito gel).

Como a condutividade iônica acontece na região amorfa da matriz polimérica, PEO puro não é normalmente usado à temperatura ambiente como eletrólito polimérico por apresentar alto grau de cristalinidade (cerca de 80%) e temperatura de fusão de 65 °C. A utilização de copolímeros derivados do óxido de etileno permite a alteração do grau de cristalinidade à temperatura ambiente, aumentando a fração amorfa na cadeia polimérica e, portanto, melhorando as propriedades de transporte iônico. Alguns exemplos de copolímeros para utilização em eletrólito sólido são o poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), ou P(EO-EPI, NOGUEIRA, 2005) e o poli(óxido de etileno-co-2-(2-metóxi) etil glicidil éter), ou P(EO-EM2, MATOBA, et al., 2004). As estruturas químicas destes dois copolímeros estão mostradas na Figura VII.4.



**Figura VII. 4.** a) Estrutura química das unidades repetitivas do eletrólito polimérico poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) – P(EO-EPI); b) e do poli(óxido de etileno-co-2-(2-metóxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM2).

Os eletrólitos poliméricos do tipo gel são caracterizados pela alta condutividade iônica à temperatura ambiente e são geralmente obtidos pela incorporação de sais e de uma grande quantidade de plastificantes e/ou solventes na matriz. O plastificante e/ou solvente diminuem a temperatura de transição vítrea da matriz polimérica e aumentam a mobilidade segmental das cadeias. A introdução de um plastificante (como por exemplo a  $\gamma$ -butirolactona) proporciona uma maior desordem da fase cristalina da cadeia polimérica, diminuindo as

interações polímero-polímero e proporcionando condutividades da ordem de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  (CAILLON-CARAVANIER, et al., 2002).

#### VII.1.4. Objetivos específicos

Estabelecer um método de preparação de filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% à temperatura ambiente para aplicação em células solares flexíveis;

Montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corante totalmente flexíveis baseadas em ZnO, ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% com eletrólito líquido;

Montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corante totalmente flexíveis baseadas em ZnO, ZnO:Ga 1, 3 e 5% com eletrólito polimérico tipo gel.

### VII.2. Experimental

#### VII.2.1. Método de preparação da pasta a baixa temperatura

A preparação da “pasta” de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% foi feita de acordo com Liu et al. (2007). Brevemente, ZnO ou ZnO:Ga em pó foi triturado em almofariz na presença de solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético (razão molar ZnO: ácido acético de 2:1, respectivamente) por cerca de 1 hora. Após a deposição pela técnica do bastão de vidro sobre o substrato (polietilenotereftalato - PET de  $125 \mu\text{m}$  de espessura) flexível de ITO-PET – *Innovative Sputtering Technology* T-MOx-300,  $\sim 60 \Omega/\square$  e transmitância  $\sim 85\%$ , os filmes foram secos em temperatura em torno de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente imersos, à temperatura ambiente, numa solução  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  por 15 minutos para a ativação da superfície. Os filmes com superfície ativada foram então lavados com etanol e secos em estufa. A espessura dos filmes foi de  $16 \mu\text{m}$  (perfilômetro Form Talysurf Intra). Alternativamente, depositou-se filmes porosos sobre substrato de vidro condutor composto por  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , Hartford de forma a avaliar a influência do tratamento térmico (a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos) nas propriedades dos mesmos. A sensibilização foi feita à temperatura ambiente em solução etanólica  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  do complexo N-719 por 3 h. A área média das células foi de  $0,15 \text{ cm}^2$ . Filme transparente de PVC foi utilizado como espaçador e como contra-eletródo utilizou-se substratos flexíveis de ITO-PET contendo filme de Pt depositado por *magnetron sputtering*. O eletrólito líquido utilizado possui mesma composição daquela descrita no item II.2.1.1 do capítulo II. As curvas  $J$ - $V$  foram medidas num banco óptico sob condições AM 1.5 (1 sol,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ). As medidas de decaimento de  $V_{oc}$  foram feitas sob condições de circuito aberto interrompendo-se a iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  e monitorando-se por um determinado período de tempo no escuro a diminuição de  $V_{oc}$ .

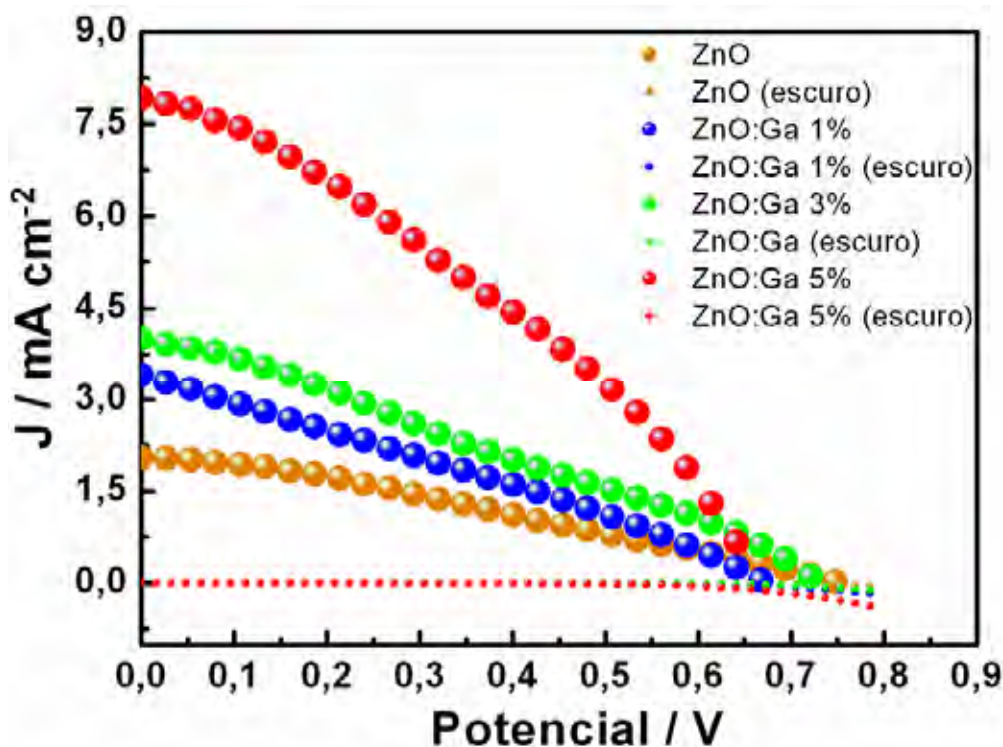
### VII.2.2. Montagem de células solares flexíveis com eletrólito polimérico

O mesmo procedimento do item anterior (VII.2.1) foi utilizado na preparação dos filmes porosos sobre substrato flexível de ITO-PET, assim como o processo de sensibilização. O eletrólito polimérico P(EO-EM2) foi aplicado sobre o filme sensibilizado e mantido sob pressão reduzida por cerca de 5 minutos. Posteriormente o filme poroso sensibilizado contendo o eletrólito polimérico permaneceu sob aquecimento em temperatura de cerca de 50 °C para evaporação do solvente do eletrólito (acetona). Filme transparente de PVC foi utilizado como espaçador e contra-eletrólito flexível de ITO-PET contendo filme de Pt depositado por *magnetron sputtering*. A espessura dos filmes foi de 6 µm (perfilômetro Form Talysurf Intra) e área média das células foi de 0,15 cm<sup>2</sup>. Os mesmos procedimentos de caracterização das células solares montadas no item anterior foram usados. O eletrólito polimérico foi preparado a partir da dissolução de 30% do polímero P(EO-EM2) - Daiso, Osaka, Japão (em relação à massa total, ou seja, massa do polímero somada à massa de plastificante), LiI (25% em relação à massa total),  $\gamma$ -butirolactona (70% em relação à massa total) em 25 mL de acetona. Esta composição apresenta as propriedades otimizadas do eletrólito polimérico tipo gel e faz parte do projeto de doutorado do aluno João E. Benedetti, do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar do Instituto de Química da Unicamp, sob orientação da Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira.

### VII.3. Resultados e Discussão

#### VII.3.1. Desenvolvimento de fotoeletrodos de ZnO e ZnO:Ga para células flexíveis

Com o objetivo de avaliar se o método de preparação da “pasta” de ZnO ou ZnO:Ga à temperatura ambiente seria adequado para a posterior montagem de células solares flexíveis, inicialmente células solares rígidas (empregando substrato de vidro) foram montadas. Na Figura VII.5 estão as curvas  $J-V$  das células solares contendo fotoeletrodos (16  $\mu\text{m}$  de espessura – sobre substrato de vidro) preparados segundo Liu et al. (2007), porém com tratamento térmico.



**Figura VII. 5.** Curvas  $J-V$  das células solares baseadas em filmes porosos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% (16  $\mu\text{m}$  de espessura, sobre substrato de vidro) obtidos pelo método descrito por Liu et al. (2007), porém com tratamento térmico.

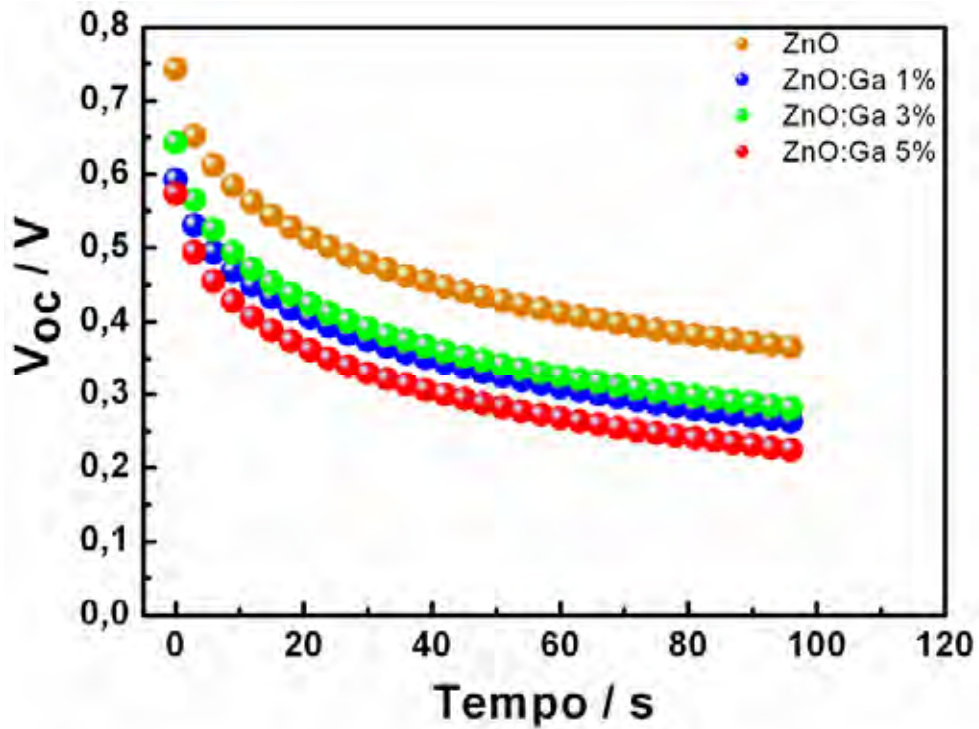
Como pode ser observado na Figura VII.5, a preparação da “pasta” sem os vários aditivos geralmente adicionados (PEG, triton X-100, entre outros) proporciona filmes porosos com propriedades tão adequadas quanto às observadas no capítulo II, Figura II.10, apesar dos baixos valores de FF (Tabela VII.1). Os baixos valores de FF estão relacionados, em parte, à espessura relativamente alta (16  $\mu\text{m}$ ) dos filmes porosos (Apêndice I). A mesma tendência observada em  $J_{sc}$  (aumento) e  $V_{oc}$  (diminuição) com o aumento na quantidade de gálio nas células solares discutidas nos capítulos II, IV e V (Figuras II.10, IV.4 e V.3) é também

verificada aqui, evidenciando o deslocamento positivo da banda de condução do óxido com a dopagem. O aumento em  $J_{sc}$  com o aumento na quantidade de gálio também está provavelmente relacionado à maior quantidade de corante adsorvida nos eletrodos de ZnO:Ga.

**Tabela VII. 1.** Resultados obtidos sob iluminação a  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de células solares baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga preparados segundo Liu et al. (2007), porém com tratamento térmico dos filmes porosos.

Célula solar	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
ZnO	2,05	0,75	0,29	0,45
ZnO:Ga 1%	3,41	0,67	0,28	0,65
ZnO:Ga 3%	4,00	0,72	0,28	0,81
ZnO:Ga 5%	7,93	0,66	0,34	1,80

A Figura VII.6 ilustra o decaimento do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) após a suspensão da iluminação nas células solares baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5%. Nestas condições, o decaimento de  $V_{oc}$  dependerá principalmente da recombinação eletrônica entre íons triodeto (mediador redox oxidado) e elétrons injetados a partir do estado excitado do corante na banda de condução do semicondutor (neste caso a recombinação é feita através de estados superficiais) e/ou com a superfície não recoberta com filme poroso do substrato condutor transparente. Assim, quanto maior a porosidade do filme, maior a superfície exposta do substrato condutor transparente e, portanto, maior a recombinação eletrônica. A superfície do filme semicondutor poroso também exerce uma forte influência no processo de recombinação, principalmente se a camada sensibilizadora não a recobre adequadamente, permitindo o acesso de íons triodeto. Diferentemente de Quintana et al. (2007), que relataram decaimentos praticamente lineares de  $V_{oc}$  para células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO, neste trabalho o decaimento apresenta um comportamento exponencial, sugerindo um mecanismo de recombinação diferente. Esta diferença surge principalmente dos diferentes tamanhos de partícula (e portanto áreas superficiais), espessura de filme ( $4 \mu\text{m}$  em Quintana et al. (2007) contra  $16 \mu\text{m}$  neste trabalho) e densidade eletrônica, embora o tempo de sensibilização tenha uma diferença de somente 30 minutos.

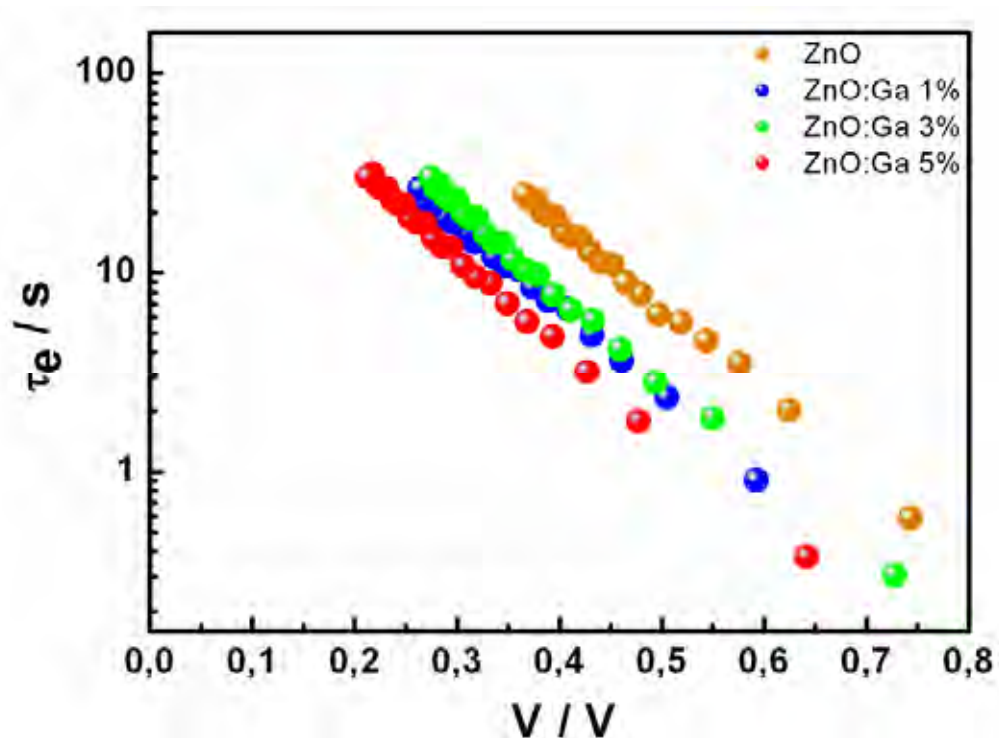


**Figura VII. 6.** Transientes de decaimento de  $V_{oc}$  medidos em células solares de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% em condições de circuito aberto.

O tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto pode ser estimado a partir dos transientes de potencial de acordo com a equação **VII.1** (ZABAN; GREENSHTEIN; BISQUERT, 2003):

$$\tau_e = -\frac{kT}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad \text{VII.1}$$

O comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) sob condições de circuito aberto calculado a partir da equação **VII.1** está ilustrado na Figura VII.7.



**Figura VII. 7.** Comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) sob condições de circuito aberto em função do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Os valores de  $\tau_e$  foram calculados a partir da equação VII.1.

O tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto aumenta significativamente com a diminuição do potencial de forma semelhante e praticamente linear em células de ZnO e ZnO:Ga, sugerindo que o mecanismo de recombinação não deve diferir muito apesar das diferentes densidades eletrônicas (Figura V.4) e áreas superficiais. Em células solares de TiO<sub>2</sub> um comportamento muito diferente foi observado (QUINTANA, et al., 2007), no qual o tempo de vida do elétron aumentou de forma praticamente exponencial com a diminuição do potencial, sugerindo uma mudança no mecanismo de recombinação. Este comportamento, embora não observado em células solares de ZnO (QUINTANA, et al., 2007) e nem neste trabalho, tem sido atribuído à recombinação via substrato condutor transparente que passa a ser dominante em relação à recombinação via TiO<sub>2</sub> nanoestruturado na região de potencial elétrico baixo (CAMERON; PETER, 2005). Para um mesmo valor de potencial, observa-se valores menores de  $\tau_e$  para células baseadas em ZnO:Ga, conforme esperado pela tendência apresentada pelos resultados de espectroscopia de absorção transiente (capítulo III, Figura III.3). Este é exatamente o comportamento esperado quando a recombinação, sob condições de circuito aberto (valores relativamente longos de tempo de vida do elétron comparados aos obtidos por SLIM-PCV, capítulo V Figura V.8), é dominada pela superfície do óxido nanoestruturado. Desta forma, quanto maior a área superficial maior

será a recombinação de carga (KOPIDAKIS, et al., 2000), explicando a ordem observada na diminuição do tempo de vida do elétron com o aumento na quantidade de gálio. Como a porosidade do filme aumenta com o aumento da quantidade de gálio, a área exposta do substrato condutor transparente também será maior (uma vez que não foi utilizada uma *blocking* ou *buffer layer*, MIYOSHI, et al., 2008) e portanto exercerá uma importante influência no menor valor de  $\tau_e$  para células solares baseadas em ZnO:Ga. Além disso, outro fator importante é a densidade eletrônica (KOPIDAKIS, et al., 2000; NAKADE, et al., 2001). No processo de múltiplo aprisionamento/liberação de elétrons em armadilhas rasas e profundas, uma grande quantidade de elétrons é assumida estar aprisionada em estados localizados abaixo da banda de condução. Elétrons aprisionados podem ser excitados termicamente à banda de condução e se moverem livremente pela mesma até serem aprisionados novamente, ou seja, elétrons são submetidos a milhares de eventos do tipo aprisionamento/liberação até atingirem o substrato condutor transparente (QUINTANA, et al., 2007), dando suporte à dependência com a intensidade luminosa do transporte eletrônico através de uma distribuição energética de armadilhas. A presença de estados eletrônicos localizados no *band gap* do ZnO (OZGUR, et al., 2005) se deve, em parte, a defeitos intrínsecos tais como vacâncias de oxigênio e zinco intersticial, originando seu caráter intrínseco tipo *n*. Portanto, a dopagem de ZnO com íons  $\text{Ga}^{3+}$  deve interferir de forma acentuada na formação desses defeitos devido à eletroneutralidade de carga. Assim, a densidade eletrônica aumentaria devido à formação de vacâncias de oxigênio monocarregadas ( $\text{V}_\text{O}^*$  ou alternativamente levando à redução de  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^+$ ), conforme evidenciado por resultados de medidas de densidade eletrônica por SLIM-PCV (capítulo V, Figura V.4). O aumento da densidade eletrônica ocasionaria um aumento na ocupação eletrônica de estados na banda de condução/armadilhas do ZnO. Como a maioria das armadilhas profundas e rasas já estaria ocupada, os elétrons injetados a partir do estado excitado do complexo N-719 poderiam se mover livremente pela banda de condução, resultando num transporte eletrônico mais rápido, porém numa cinética de recombinação de carga também mais rápida (conforme os baixos valores de  $t_{50\%}$  e  $\tau_e$  discutidos no capítulo III).

Num modelo de barreiras, o transporte eletrônico é determinado pelos saltos eletrônicos de uma nanopartícula de ZnO para outra. O tempo  $\tau_j$  necessário para o salto de um único elétron através da barreira entre uma nanopartícula de ZnO e a adjacente pode ser calculado pela equação de Einstein-Smoluchowski:  $D = d^2 / 2\tau_j$ , sendo  $D$  o coeficiente de difusão do elétron e  $d$  a distância do salto (considerado o próprio diâmetro da partícula). Os valores de  $\tau_j$  estão na Tabela VII.2 juntamente com o número médio de saltos antes de atingir



o substrato condutor, estimados usando-se os valores de  $D$  e  $\tau_e$  obtidos por medidas de SLIM-PCV (Figuras V.6 e V.8, respectivamente, sendo a espessura do filme poroso igual a 6  $\mu\text{m}$ ). Nos cálculos foram considerados filmes contendo partículas com tamanho médio de: ZnO – aglomerados de 500 nm; ZnO:Ga 1% - 140 nm; ZnO:Ga 3% - 110 nm e ZnO:Ga 5% - 60 nm, determinados a partir das fotomicrografias de FE-SEM (Figura IV.2). A partir do modelo de emissão termiônica pode-se descrever a transferência eletrônica em semicondutores através de uma barreira energética (QUINTANA, et al., 2007) de acordo com a equação VII.2:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \text{VII.2}$$

Na equação VII.2  $J$  é a densidade de corrente,  $\Delta E$  a altura da barreira e  $A$  é a constante de Richardson para a emissão termiônica ( $A = 120(m^*/m_e) A \text{ cm}^{-2}$ ). Usando a massa efetiva ( $m^*$ ) do elétron no ZnO como 0,3  $m_e$ , pode-se estimar  $\Delta E$  a partir dos valores de  $J$  obtidos por SLIM-PCV (Figura IV.4), conforme Tabela VII.2.

**Tabela VII. 2.** Valores estimados de  $\tau_j$  (tempo necessário para um único salto eletrônico) a partir da equação de Einstein-Smoluchowski e número médio de saltos antes do elétron atingir o substrato condutor. Os valores de altura da barreira energética foram calculados a partir da equação VII.2.

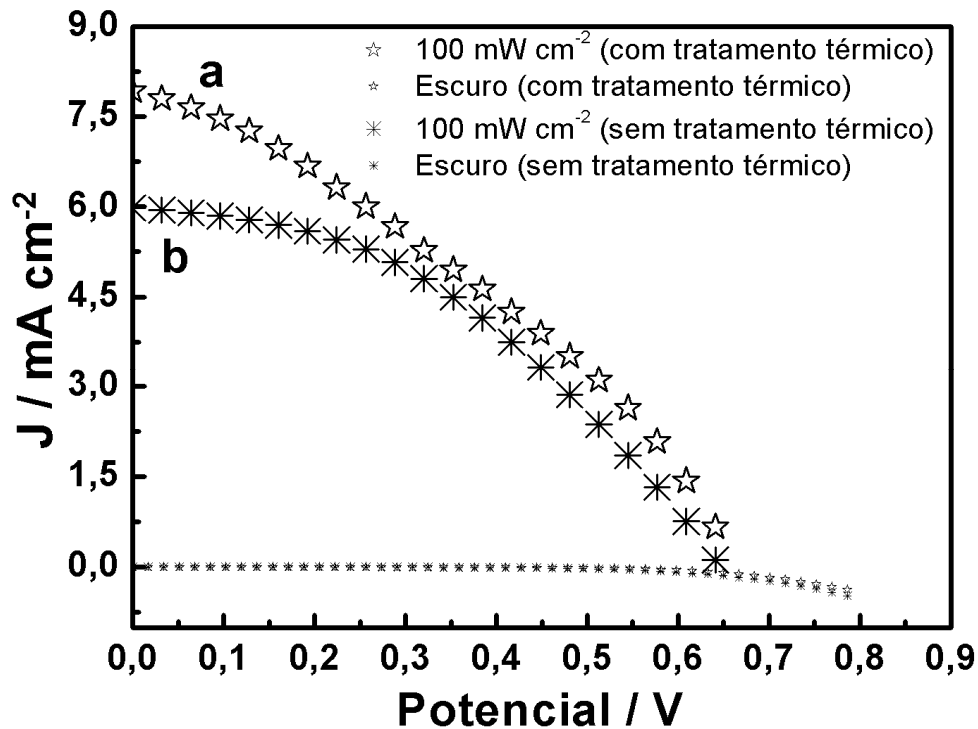
Célula solar	$\tau_j / \mu\text{s}$	Número médio de saltos	Altura da barreira / eV
ZnO	35	2.227	0,58
ZnO:Ga 1%	5,8	14.037	0,55
ZnO:Ga 3%	3,5	19.180	0,54
ZnO:Ga 5%	0,8	111.538	0,54

Tanto a diminuição do tempo necessário para um único salto eletrônico quanto o aumento do número médio de saltos que o elétron realiza antes de atingir o substrato condutor com o aumento da quantidade de gálio estão relacionados à diminuição do tamanho de partícula observada na dopagem que ocasiona uma modificação superficial. A maior ocupação das armadilhas originária da maior densidade eletrônica nos filmes porosos contendo maiores quantidades de gálio ocasiona um transporte eletrônico mais rápido (evidenciado pela diminuição de  $\tau_j$  com o aumento na quantidade de gálio), e portanto favorecendo um maior desempenho. O aumento significativo do número médio de saltos de ZnO para ZnO:Ga 5% reflete o aumento na quantidade de armadilhas proveniente principalmente da maior área superficial de ZnO:Ga e da criação de novos estados na região proibida do ZnO pela presença de  $\text{Ga}^{3+}$ , uma vez que a espessura dos filmes é a mesma. Embora exista erros nesta estimativa relacionados ao tamanho médio de partícula (neste

trabalho as partículas/agregados apresentam tamanhos relativamente diferentes) e à utilização do mesmo valor de  $m^*$  para ZnO e ZnO:Ga (a quantidade de gálio influencia na densidade eletrônica e portanto proporcionaria menores valores de  $m^*$ , REN; CHIOU; HSUE, 2004), o número médio de saltos do elétron é comparável ao relatado ( $5,3 \times 10^4$  saltos) por Quintana et al. (2007) para células solares sensibilizadas por corante baseadas em filmes de ZnO de 3 a 4  $\mu\text{m}$  de espessura e tamanho médio de partículas igual a 15 nm. Apesar do maior tamanho médio de partícula de ZnO:Ga 5%, observa-se que os elétrons realizam um número muito maior de saltos (praticamente o dobro) antes de atingir o substrato condutor comparado ao relatado por Quintana et al. (2007). Este fator indica que o filme poroso nanoestruturado de ZnO:Ga 5% apresenta propriedades de transporte eletrônico adequadas, conforme os altos valores de comprimento de difusão do elétron (praticamente o dobro da espessura do filme poroso, capítulo V) estimados a partir de medidas de SLIM-PCV (Figura V.11) para células solares montadas a partir desta amostra. Porém, a diminuição do tempo necessário para um único salto eletrônico aumenta a probabilidade dos elétrons se recombinarem com aceitadores, tais como íons triiodeto no eletrólito e cátions do corante (NAKADE, et al., 2002), resultando numa cinética de recombinação eletrônica mais rápida (corroborando resultados discutidos no capítulo III).

### VII.3.2. Influência do tratamento térmico na preparação do filme poroso

Como pode ser observado na Figura VII.8, os filmes porosos de ZnO:Ga 5% preparados pelo mesmo método (item VII.2.1.), porém com tratamento térmico (450 °C por 30 minutos, substrato vítreo) ou sem tratamento térmico (sobre substrato flexível de ITO-PET), proporcionaram células solares com desempenho muito semelhante, indicando que filmes porosos podem ser obtidos à temperatura ambiente com contato elétrico efetivo entre partículas.



**Figura VII. 8.** Curvas  $J$ - $V$  de células solares baseadas em: a) filme poroso nanoestruturado de ZnO:Ga 5% sobre substrato de vidro (FTO) submetido a tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos; b) filme poroso nanoestruturado de ZnO:Ga 5% preparado sem tratamento térmico sobre substrato flexível de ITO-PET. Espessura dos filmes: 16  $\mu\text{m}$ . Ambas as células solares utilizam eletrólito líquido de mesma composição. O mesmo procedimento de sensibilização foi utilizado para ambas as células solares.

Desta forma, torna-se possível a preparação de células flexíveis baseadas em ZnO e ZnO:Ga com desempenho apreciável, conforme mostrado na Tabela VII.3.

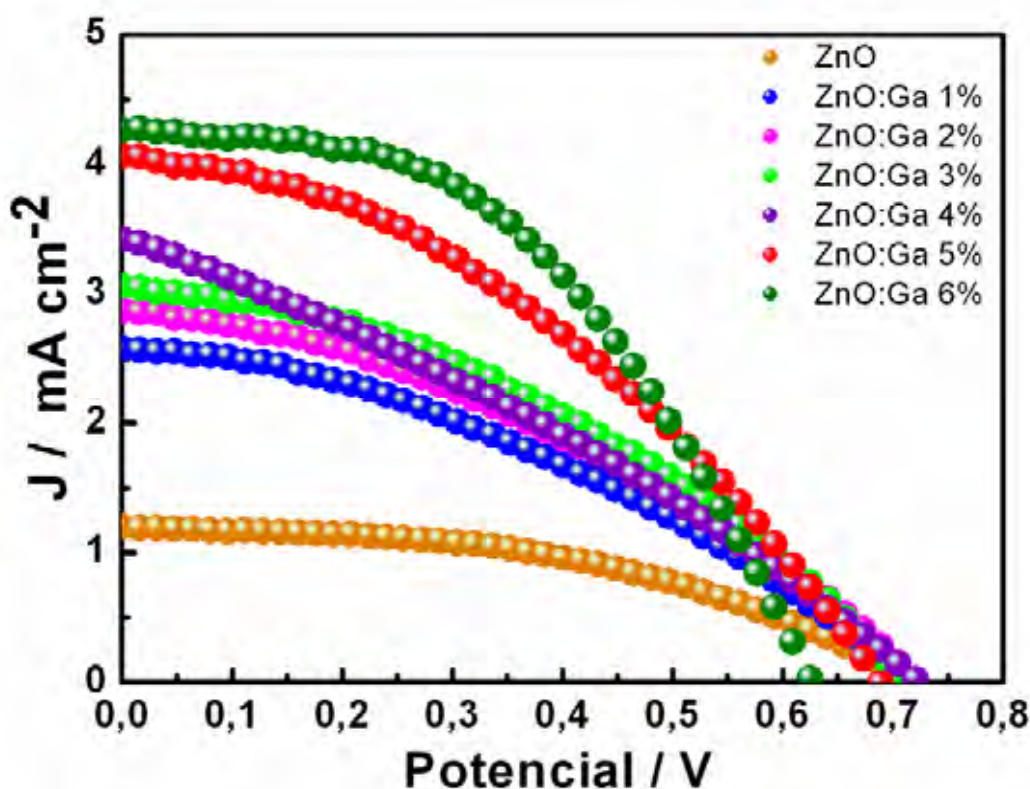
**Tabela VII. 3.** Resultados obtidos sob iluminação a 100  $\text{mW cm}^{-2}$  de células solares baseadas em eletrodos de ZnO:Ga 5% preparados com e sem tratamento térmico.

Célula solar	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
Com tratamento térmico	7,93	0,66	0,34	1,80
Sem tratamento térmico	5,98	0,64	0,42	1,60

### VII.3.3. Células solares flexíveis com eletrólito líquido

Como pode ser observado na Figura VII.9, a mesma tendência exibida nas curvas  $J$ - $V$  dos capítulos II e IV (Figuras II.10 e IV.4) é também notada em células solares flexíveis. Há um aumento em  $J_{sc}$  com o aumento na quantidade de gálio (em excelente acordo com o deslocamento positivo da banda de condução do ZnO com a dopagem – Figura V.10 e provavelmente com a maior quantidade de corante adsorvida nos eletrodos de ZnO:Ga), acompanhado por uma diminuição em  $V_{oc}$ . Os parâmetros obtidos a partir das curvas  $J$ - $V$  da

Figura VII.9 estão na Tabela VII.4. É importante observar que estas células são completamente flexíveis (o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo são compostos por ITO-PET) e não há tratamento térmico do filme poroso devido ao fato de o substrato (ITO-PET) ser sensível à temperatura.



**Figura VII. 9.** Curvas  $J$ - $V$  das células solares totalmente flexíveis (utilizando eletrólito líquido) de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Área ativa:  $\sim 0,15 \text{ cm}^2$  e espessura dos filmes igual a  $16 \mu\text{m}$ .

Como pode ser observado (Tabela VII.4), os valores de FF são baixos (em parte devido à alta espessura dos filmes porosos,  $16 \mu\text{m}$  – Apêndice I) e comparáveis aos obtidos para células solares não-flexíveis discutidas nos capítulos II e IV (Tabelas II.3 e IV.2), apesar da maior resistência laminar do ITO-PET (em torno de  $60 \Omega/\square$ ). Os maiores valores de  $\eta$  obtidos pelas células solares flexíveis baseadas em ZnO:Ga 5 e 6% (1,1 e 1,3%, respectivamente) são comparáveis aos relatados para células solares flexíveis de ZnO sensibilizado por corante orgânico e eletrólito líquido:  $J_{sc} = 5,68 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $V_{oc} = 0,49 \text{ V}$ ;  $FF = 0,42$  e  $\eta = 1,18\%$  sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (DENTANI, et al., 2008). O desempenho destas células foi melhorado após a otimização das condições de eletrodeposição do filme de ZnO (DENTANI, et al., 2008). Quando a eletrodeposição foi realizada a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , o filme de ZnO sobre substrato flexível se tornou mais transparente e proporcionou uma célula flexível

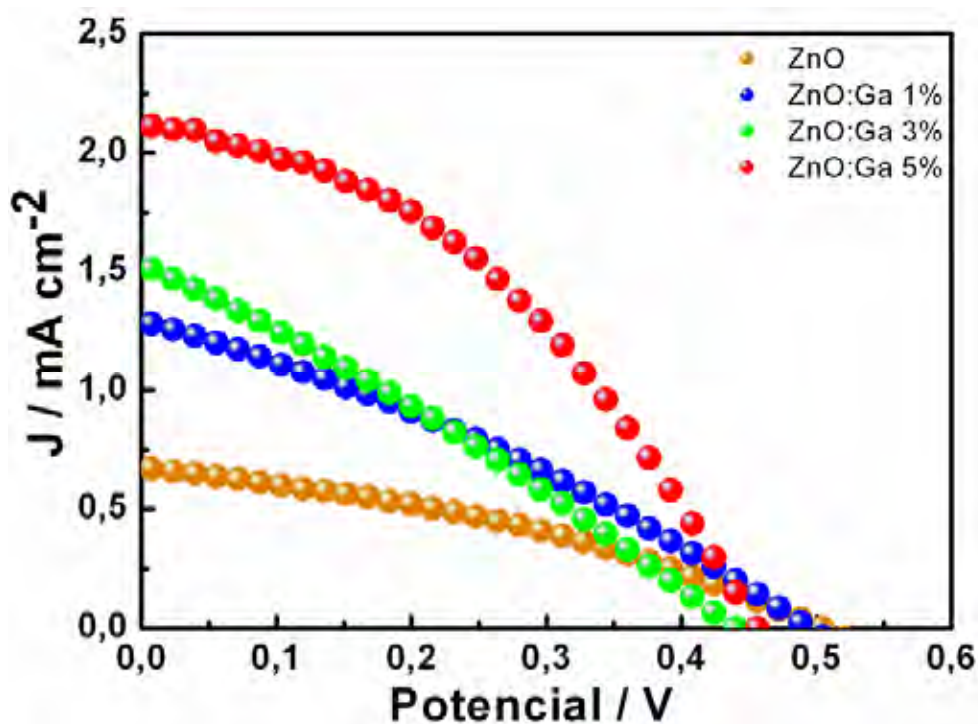
com os seguintes parâmetros:  $J_{sc} = 6,22 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $V_{oc} = 0,53 \text{ V}$ ;  $FF = 0,59$  e  $\eta = 1,94\%$  sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (DENTANI, et al., 2008). Os valores de  $\eta$  obtidos neste trabalho pelas células solares flexíveis baseadas em ZnO:Ga 5 e 6% também são maiores que os obtidos em células solares flexíveis de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado pelo complexo N-719 e utilizando eletrólito líquido:  $J_{sc} = 0,35 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $V_{oc} = 0,67 \text{ V}$ ;  $FF = 0,61$  e  $\eta = 0,71\%$  sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (DENTANI, et al., 2008). Ao adicionar uma camada de ZnO sobre as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (estrutura *core-shell*), estes autores obtiveram  $J_{sc} = 0,49 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $V_{oc} = 0,72 \text{ V}$ ;  $FF = 0,69$  e  $\eta = 1,21\%$  sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (KIM; YUM; SUNG, 2005). Nestas células solares flexíveis, os filmes porosos foram depositados diretamente a partir de uma suspensão das nanopartículas em etanol e espalhada pela técnica do bastão de vidro sobre substrato de ITO-PET (KIM; YUM; SUNG, 2005).

**Tabela VII. 4.** Resultados obtidos sob iluminação a  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de células solares totalmente flexíveis baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 2, 3, 4, 5 e 6% com  $16 \mu\text{m}$  de espessura e eletrólito líquido.

Célula flexível	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
ZnO	1,20	0,72	0,46	0,40
ZnO:Ga 1%	2,58	0,72	0,41	0,77
ZnO:Ga 2%	2,87	0,72	0,37	0,76
ZnO:Ga 3%	3,06	0,71	0,38	0,83
ZnO:Ga 4%	3,42	0,72	0,31	0,77
ZnO:Ga 5%	4,06	0,69	0,39	1,08
ZnO:Ga 6%	4,27	0,62	0,48	1,27

#### VII.3.4. Células solares flexíveis com eletrólito polimérico

O mesmo comportamento observado nas curvas  $J-V$  das células solares flexíveis baseadas em ZnO e ZnO:Ga usando eletrólito líquido (Figura VII.9) é observado nas células solares flexíveis utilizando eletrólito polimérico (Figura VII.10).



**Figura VII. 10.** Curvas  $J$ - $V$  das células solares totalmente flexíveis (utilizando eletrólito polimérico) de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Área ativa:  $\sim 0,15 \text{ cm}^2$  e espessura dos filmes igual a  $6 \mu\text{m}$ .

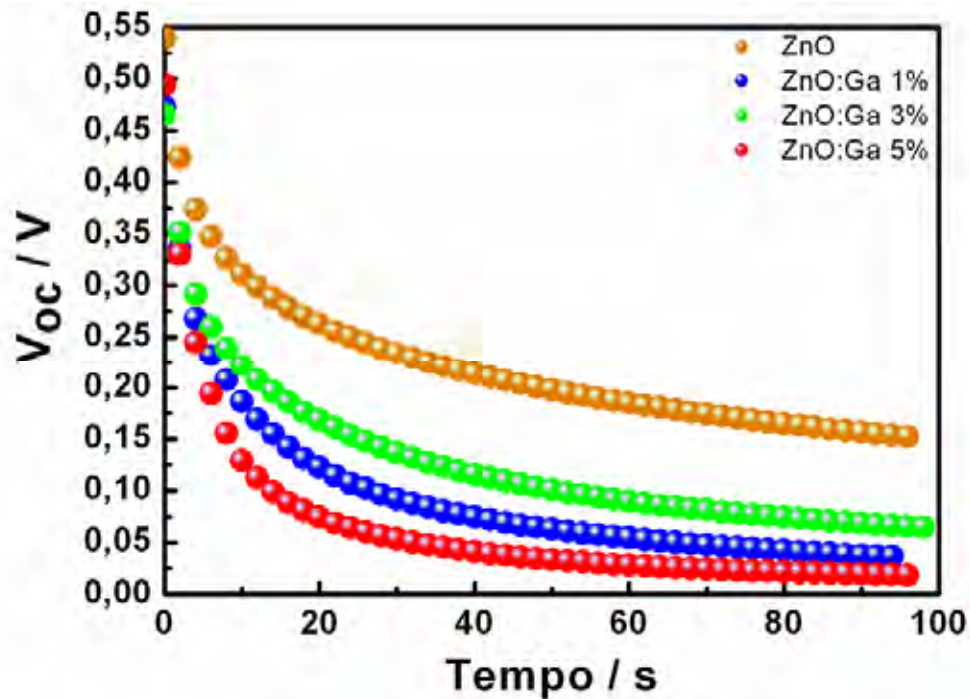
Os valores de  $J_{sc}$  (Tabela VII.5) aumentam com o aumento na quantidade de gálio (ou seja, na ordem em que aumenta a porosidade e, portanto, a quantidade de corante adsorvida), embora sejam relativamente menores que os obtidos utilizando eletrólito líquido (Tabela VII.4) devido principalmente à menor condutividade iônica do eletrólito polimérico (o que diminui o valor de FF, Apêndice I) e a menor capacidade de se infiltrar em toda a estrutura do filme poroso. Como o eletrólito polimérico não preenche toda a estrutura porosa do filme (principalmente próximo ao contato do filme poroso e o substrato condutor) há maiores perdas por recombinação (principalmente aquela relacionada à redução do cátion do corante pelos elétrons injetados na banda de condução do semiconductor, uma vez que íons iodeto não estão disponíveis para reduzir o corante oxidado em toda a extensão do filme poroso), baixos valores de FF são observados, como mostrado na Tabela VII.5.

**Tabela VII. 5.** Resultados obtidos sob iluminação a  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de células solares totalmente flexíveis baseadas em eletrodos de ZnO e ZnO:Ga 1, 3, e 5% com  $6 \mu\text{m}$  de espessura e eletrólito polimérico.

Célula flexível	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
ZnO	0,68	0,51	0,35	0,12
ZnO:Ga 1%	1,30	0,49	0,31	0,20
ZnO:Ga 3%	1,53	0,45	0,28	0,19
ZnO:Ga 5%	2,12	0,45	0,41	0,39

Comparando-se os valores de  $J_{sc}$  obtidos nas células flexíveis baseadas em filme poroso de ZnO:Ga 5% com eletrólito líquido (Tabela VII.4) e aqueles utilizando eletrólito polimérico (Tabela VII.5), observa-se que  $J_{sc}$  diminui praticamente pela metade nestas últimas. Este menor valor de  $J_{sc}$  está relacionado principalmente à menor espessura do filme poroso nas células utilizando eletrólito polimérico ( $6 \mu\text{m}$ ) em relação a  $16 \mu\text{m}$  de espessura dos filmes porosos nas células flexíveis utilizando eletrólito líquido. Como o eletrólito polimérico possui uma menor capacidade de infiltração na estrutura porosa do filme semiconductor comparada àquela observada para eletrólito líquido, uma menor espessura dos filmes porosos foi utilizada de forma a proporcionar valores de FF ligeiramente maiores.

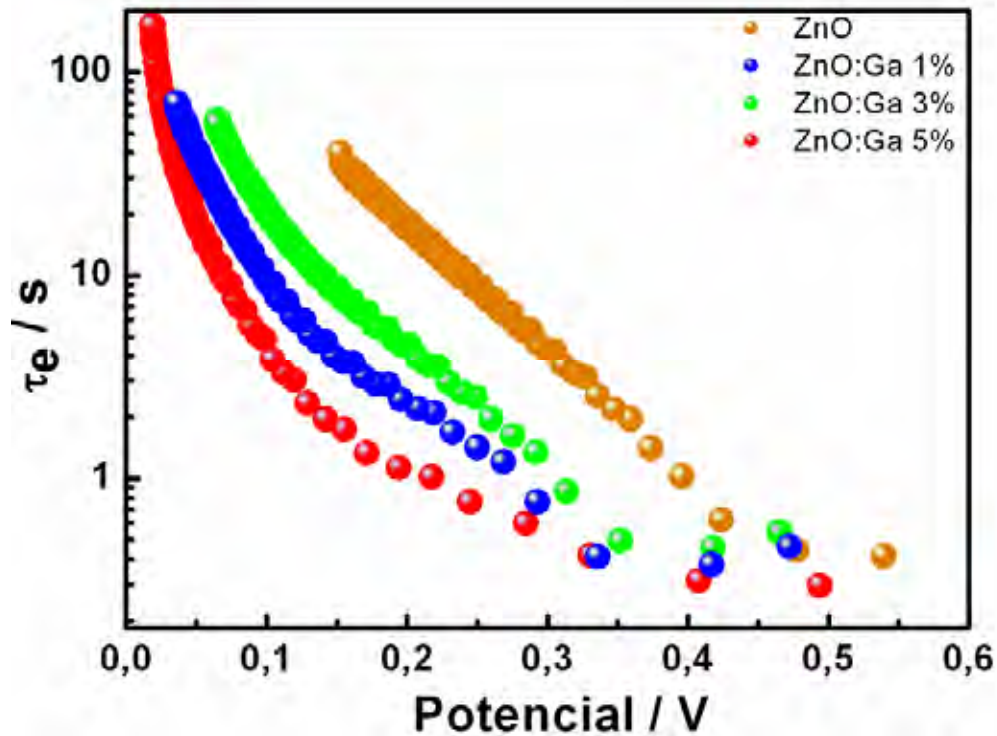
A Figura VII.11 ilustra o decaimento do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) após a suspensão da iluminação nas células solares flexíveis baseadas em ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% utilizando eletrólito polimérico. Como observado anteriormente (Figura VII.6), há uma recombinação de carga mais rápida nas células solares flexíveis baseadas em eletrodos de ZnO:Ga e, portanto, ocorre um decaimento mais acentuado de  $V_{oc}$ .



**Figura VII. 11.** Transientes de decaimento de  $V_{oc}$  medidos em condições de circuito aberto em células solares flexíveis de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% utilizando eletrólito polimérico.

O tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto aumenta significativamente com a diminuição do potencial de forma semelhante e praticamente linear em células de ZnO e ZnO:Ga (Figura VII.12), sugerindo que o mecanismo de recombinação não deve diferir muito apesar do eletrólito ser polimérico. Além disso, a mesma tendência no tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto exibido em células solares utilizando eletrólito líquido (Figura VII.7) é observada aqui (Figura VII.12). Num mesmo valor de potencial, a ordem decrescente de tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto é: célula solar baseada em filme poroso de ZnO, ZnO:Ga 3%, ZnO:Ga 1% e ZnO:Ga 5%. A inversão na ordem esperada no tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto entre ZnO:Ga 1 e 3% está relacionada à menor densidade de armadilhas nos filmes porosos de ZnO:Ga 3% em relação aos filmes de ZnO:Ga 1%, conforme evidenciada por SLIM-PCV (capítulo V).





**Figura VII. 12.** Comportamento do tempo de vida do elétron ( $\tau_e$ ) sob condições de circuito aberto em função do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Os valores de  $\tau_e$  foram calculados a partir da equação VII.1.

#### VII.4. Conclusões parciais

O método de preparação de filmes porosos à temperatura ambiente proporcionou a montagem de células solares flexíveis com desempenho semelhante às células montadas a partir de filme poroso com tratamento térmico (partindo-se da mesma composição da “pasta”). Assim, observou-se que o desempenho das células solares flexíveis aumentou com o aumento na quantidade de gálio, sendo os maiores valores de  $\eta$  obtidos para as células flexíveis baseadas em ZnO:Ga 5 e 6% (1,1 e 1,3%, respectivamente). Este mesmo comportamento também foi observado nas células solares flexíveis utilizando eletrólito polimérico. A mesma tendência no comportamento de  $\tau_e$  em condições de circuito aberto foi observado nas células solares flexíveis utilizando eletrólito líquido e polimérico, refletindo principalmente a maior recombinação eletrônica na superfície do TCO (devido à maior área exposta relacionada à maior porosidade dos filmes de ZnO:Ga) e na superfície do óxido (devido à maior área superficial dos filmes de ZnO:Ga, ou seja, maior densidade de armadilhas mediando a recombinação). A tendência de aumento em  $J_{sc}$  e a diminuição de  $V_{oc}$  com o aumento na quantidade de gálio em células solares flexíveis (utilizando eletrólito

líquido ou polimérico) evidenciam o deslocamento positivo da banda de condução do óxido com a dopagem.

### Conclusões finais

O método da precipitação na presença de TEA possibilitou a obtenção de partículas cristalinas a baixa temperatura (o que dificulta a formação de outras fases contaminantes, tais como  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) que exibem certa porosidade. A ausência de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  está provavelmente relacionada à baixa temperatura utilizada na secagem das partículas (120 °C). Também não se observou a formação de outras fases mesmo após o tratamento térmico a 450 °C por 30 min do filme poroso de ZnO:Ga 5%. O aumento na quantidade de gálio proporcionou a diminuição do tamanho de partícula provavelmente devido a uma velocidade de hidrólise mais rápida. Desta forma, com o aumento correspondente na área superficial e porosidade foi observado um aumento na quantidade de corante adsorvida nos respectivos filmes porosos. Porém, somente esta maior quantidade de corante adsorvida não foi capaz de justificar o maior rendimento do cátion do corante através de medidas por TAS. Duas possíveis explicações foram apontadas: uma maior eficiência na injeção eletrônica ou uma sensibilização mais efetiva dos filmes porosos de ZnO:Ga. Em praticamente todos os conjuntos de células solares sensibilizadas por corante montados neste trabalho duas tendências foram observadas: o aumento de  $J_{sc}$  e a diminuição de  $V_{oc}$  com o aumento na quantidade de gálio. A partir destas tendências e da evidência de uma possível injeção eletrônica mais eficiente em filmes porosos de ZnO:Ga comparada a filmes de ZnO, foi sugerido o deslocamento da borda da banda de condução do óxido com a dopagem. Resultados obtidos por SLIM-PCV e medidas de decaimento de potencial em condições de circuito aberto evidenciaram uma maior densidade de armadilhas ou uma distribuição diferente das mesmas com o aumento na quantidade de gálio. A origem destas armadilhas está relacionada ao aumento da área superficial com o aumento na quantidade de gálio (estados superficiais) e ao maior número de defeitos oriundos da dopagem.

As células solares sensibilizadas por corante flexíveis empregando eletrólito líquido apresentaram desempenho semelhante aos relatados na literatura. Uma diminuição de  $J_{sc}$  praticamente pela metade em relação aos valores observados em células solares flexíveis análogas empregando eletrólito líquido foi observada nas células flexíveis empregando eletrólito polimérico, provavelmente devido à menor condutividade iônica do eletrólito polimérico e à menor capacidade de infiltração deste na estrutura porosa do filme.

### Perspectivas

Filmes porosos de ZnO:Ga proporcionaram resultados satisfatórios como eletrodo de trabalho em células solares sensibilizadas por corante. Porém, a diminuição do tamanho de partícula das amostras em pó proporcionaria a obtenção de filmes porosos com maior transparência na região do visível, aumentando os valores de fotocorrente gerados. Além disso, o menor tamanho de partícula possibilitaria maior porosidade e área superficial, melhorando possivelmente os valores de FF observados neste trabalho devido ao melhor contato entre partículas e ocasionando um aumento adicional na fotocorrente. Também poderia ser usado um filme fino (em torno de 4  $\mu\text{m}$  de espessura) de partículas de ZnO com tamanho em torno de 400 nm (de forma a espalhar luz em torno de 800 nm) sobre o filme poroso de ZnO:Ga. Um aumento adicional na fotocorrente poderia ser obtido devido ao maior espalhamento de luz. O uso de uma *blocking* ou *buffer layer*, ou seja, um filme fino de ZnO sobre o FTO dificultaria a recombinação de elétrons coletados no FTO com íons triiodeto, diminuindo perdas por recombinação e possibilitando um maior desempenho dos dispositivos. A utilização de estruturas do tipo *core-shell* (ZnO:Ga 5% como *core* e ZnO ou MgO como *shell*) possibilitaria aumentar os valores de  $V_{oc}$  em células solares sensibilizadas por corante baseadas em eletrodos de ZnO:Ga, evitando a diminuição de  $V_{oc}$  causada pelo deslocamento positivo da borda da banda de condução observado com o aumento na quantidade de dopante.

A aplicação de nanobastonetes de ZnO:Ga como eletrodos nanoestruturados em células solares sensibilizadas por corante poderia proporcionar propriedades de transporte eletrônico ainda melhores que nanobastonetes de ZnO, talvez até compensando o menor desempenho destes dispositivos devido à menor área superficial destes eletrodos em detrimento das melhores propriedades de transporte eletrônico. A sensibilização de eletrodos de ZnO e ZnO:Ga com corantes orgânicos possibilita a obtenção de uma camada de corante densa sobre o filme poroso, dificultando a recombinação eletrônica (principalmente com íons triiodeto) e desta forma ocasionando maiores valores de FF. O emprego de corantes orgânicos na sensibilização de eletrodos de ZnO merece maior atenção, já que a mistura destes corantes permite a construção de dispositivos em diversas cores.

ZnO e ZnO:Ga apresentam propriedades adequadas para aplicação em células solares sensibilizadas por corante flexíveis, uma vez que eletrodos destes materiais podem ser preparados facilmente à temperatura ambiente.

A utilização de filmes finos condutores transparentes de ZnO:Ga como FTO apresenta vantagens interessantes. Além de fazer o papel de FTO, exerceria também o papel de “semente” para o crescimento de bastonetes de ZnO ou ZnO:Ga. Estes filmes porosos

poderiam então ser aplicados como eletrodos de trabalho em células solares sensibilizadas por corante livres do problema relacionado ao *lattice mismatch* (diferença nos parâmetros de rede entre o FTO e o filme poroso). Nanopartículas de ZnO:Ga também devem apresentar potencial para serem aplicadas em células solares híbridas de heterojunção, misturadas a um polímero condutor de buracos na proporção adequada.

### Referências

ADACHI, M.; SAKAMOTO, M.; JIU, J.; OGATA, Y.; ISODA, S. Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 28, p. 13872-13880, 2006.

AHN, B. D.; KIM, J. H.; KANG, H. S.; LEE, C. H.; OH, S. H.; KIM, K. W.; JANG, G-E.; LEE, S. Y. Thermally stable, highly conductive, and transparent Ga-doped ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 7, p. 1382-1385, 2008.

AHN, K-S.; YAN, Y.; SHET, S.; DEUTSCH, T.; TURNER, J.; AL-JASSIM, M. Enhanced photoelectrochemical responses of ZnO films through Ga and N codoping. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 23, p. 231909-231903, 2007.

ANDERSON, N. A.; AI, X.; LIAN, T. Electron injection dynamics from Ru polypyridyl complexes to ZnO nanocrystalline thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 51, p. 14414-14421, 2003.

ANTA, J. A.; NELSON, J.; QUIRKE, N. Charge transport model for disordered materials: application to sensitized TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 65, n. 12, p. 125324, 2002.

ASBURY, J. B.; HAO, E.; WANG, Y.; GHOSH, H. N.; LIAN, T. Ultrafast electron transfer dynamics from molecular adsorbates to semiconductor nanocrystalline thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 20, p. 4545-4557, 2001.

AYADI, Z. B.; MIR, L. E.; DJESSAS, K.; ALAYA, S. Electrical and optical properties of aluminum-doped zinc oxide sputtered from an aerogel nanopowder target. **Nanotechnology**, v. 18, n. 44, p. 445702, 2007.

BANG, S. Y.; LEE, K. J.; KOH, J. H.; KANG, M. S.; KANG, Y. S.; KIM, J. H. PEO electrolytes containing dioctyl phthalate (DOP) for dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. **Ionics**, v. 14, n. 2, p. 143-148, 2008.

BAUER, C.; BOSCHLOO, G.; MUKHTAR, E.; HAGFELDT, A. Electron injection and recombination in Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> sensitized nanostructured ZnO. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 24, p. 5585-5588, 2001.

BAXTER, J. B.; AYDIL, E. S. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 5, p. 0531141-0531143, 2005.

BEEK, W. J. E.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. **Advanced Materials**, v. 16, n. 12, p. 1009-1013, 2004.

BEEK, W. J. E.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Hybrid polymer solar cells based on zinc oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 29, p. 2985-2988, 2005.

BEEK, W. J. E.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 8, p. 1112-1116, 2006.

BENEDETTI, J. E.; DE PAOLI, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized solar cells using  $\text{Li}^+$  trapping species in the gel electrolyte. **Chemical Communications**, n. 9, p. 1121-1123, 2008.

BERRY, J. J.; GINLEY, D. S.; BURROWS, P. E. Organic light emitting diodes using a Ga:ZnO anode. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 19, p. 1933041-1933043, 2008.

BHOSLE, V.; TIWARI, A.; NARAYAN, J. Electrical properties of transparent and conducting Ga doped ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 3, p. 033713-033716, 2006.

BISQUERT, J. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 325-333, 2002.

BISQUERT, J. Chemical diffusion coefficient of electrons in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 7, p. 2323-2332, 2004.

BISQUERT, J. Hopping transport of electrons in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 46, p. 17163-17168, 2007.

BISQUERT, J.; CAHEN, D.; HODES, G.; RUHLE, S.; ZABAN, A. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8106-8118, 2004.

BOSCHLOO, G.; LINDSTRÖM, H.; MAGNUSSON, E.; HOLMBERG, A.; HAGFELDT, A. Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 11-15, 2002.

BURKE, A.; ITO, S.; SNAITH, H.; BACH, U.; KWIATKOWSKI, J.; GRAETZEL, M. The function of a TiO<sub>2</sub> compact layer in dye-sensitized solar cells incorporating planar organic dyes. **Nano Letters**, v. 8, n. 4, p. 977-981, 2008.

CAILLON-CARAVANIER, M.; CLAUDE-MONTIGNY, B.; LEMORDANT, D.; BOSSER, G. Absorption ability and kinetics of a liquid electrolyte in PVDF-HFP copolymer containing or not SiO<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources**, v. 107, n. 1, p. 125-132, 2002.

CAMERON, P. J.; PETER, L. M. How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7392-7398, 2005.

CHEN, H.; PASQUIER, A. D.; SARAF, G.; ZHONG, J.; LU, Y. Dye-sensitized solar cells using ZnO nanotips and Ga-doped ZnO films. **Semiconductor Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 045004, 2008.

CHEN, M.; WANG, X.; YU, Y. H.; PEI, Z. L.; BAI, X. D.; SUN, C.; HUANG, R. F.; WEN, L. S. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 158, n. 1-2, p. 134-140, 2000.

CHEN, Z.; TANG, Y.; ZHANG, L.; LUO, L. Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5870-5875, 2006.

CHENG, A. J.; TZENG, Y. H.; ZHOU, Y.; PARK, M.; WU, T. H.; SHANNON, C.; WANG, D.; LEE, W. W. Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, p. 0921131-0921133, 2008.

CHOU, T. P.; ZHANG, Q.; FRYXELL, G. E.; CAO, G. Z. Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. **Advanced Materials**, v. 19, n. 18, p. 2588-2592, 2007.

CHOU, T. P.; ZHANG, Q. F.; CAO, G. Z. Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub> dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 18, p. 18804-18811, 2007.

DAI, S. Y.; WANG, K. J. Optimum nanoporous TiO<sub>2</sub> film and its application to dye-sensitized solar cells. **Chinese Physics Letters**, v. 20, n. 6, p. 953-955, 2003.



DAI, S. Y.; WENG, J.; SUI, Y. F.; CHEN, S. H.; XIAO, S. F.; HUANG, Y.; KONG, F. T.; PAN, X.; HU, L. H.; ZHANG, C. N.; WANG, K. J. The design and outdoor application of dye-sensitized solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 786-791, 2008.

DAS, R. N.; PATHAK, A.; PRAMANIK, P. Low-temperature preparation of nanocrystalline lead zirconate titanate and lead lanthanum zirconate titanate powders using triethanolamine. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3357-3360, 1998.

DE LA ROSA, E.; SEPULVEDA-GUZMAN, S.; REEJA-JAYAN, B.; TORRES, A.; SALAS, P.; ELIZONDO, N.; YACAMAN, M. J. Controlling the growth and luminescence properties of well-faceted ZnO nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 24, p. 8489-8495, 2007.

DENTANI, T.; NAGASAKA, K-I.; FUNABIKI, K.; JIN, J-Y.; YOSHIDA, T.; MINOURA, H.; MATSUI, M. Flexible zinc oxide solar cells sensitized by styryl dyes. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 59-69, 2008.

DESTRÉE, C.; NAGY, J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 123-126, p. 353-367, 2006.

DIAMANT, Y.; CHAPPEL, S.; CHEN, S. G.; MELAMED, O.; ZABAN, A. Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1271-1276, 2004.

DLOCZIK, L.; ILEPERUMA, O.; LAUERMANN, I.; PETER, L. M.; PONOMAREV, E. A.; REDMOND, G.; SHAW, N. J.; UHLENDORF, I. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 49, p. 10281-10289, 1997.

DUFFY, N. W.; PETER, L. M.; WIJAYANTHA, K. G. U. Characterisation of electron transport and back reaction in dye-sensitised nanocrystalline solar cells by small amplitude laser pulse excitation. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 4, p. 262-266, 2000.

DURR, M.; SCHMID, A.; OBERMAIER, M.; ROSSELLI, S.; YASUDA, A.; NELLES, G. Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers. **Nature Materials**, v. 4, n. 8, p. 607-611, 2005.

DURR, M.; YASUDA, A.; NELLES, G. On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 6, p. 061110-061113, 2006.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1-4, p. 117-131, 2005.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; PALOMARES, E.; OTERO, L.; KUANG, D. B.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 17, p. 6550-6560, 2007.

FAN, X.; CHU, Z.; CHEN, L.; ZHANG, C.; WANG, F.; TANG, Y.; SUN, J.; ZOU, D. Fibrous flexible solid-type dye-sensitized solar cells without transparent conducting oxide. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 11, p. 113510-113513, 2008a.

FAN, X.; CHU, Z. Z.; WANG, F. Z.; ZHANG, C.; CHEN, L.; TANG, Y. W.; ZOU, D. C. Wire-shaped flexible dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 20, n. 3, p. 592-595, 2008b.

FAN, Z.; LU, J. G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, p. 1561-1573, 2005.

FERRARO, J. R. **Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds**. New York: Plenum Press, 1971. p. 309.

FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations**. Oxford: Pergamon Press, 1964. p. 144.

FONOBEROV, V. A.; BALANDIN, A. A. Radiative lifetime of excitons in ZnO nanocrystals: The dead-layer effect. **Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)**, v. 70, n. 19, p. 195410-195415, 2004.

FORSYTHE, E. W.; GAO, Y.; PROVOST, L. G.; TOMPA, G. S. Photoemission spectroscopy analysis of ZnO:Ga films for display applications. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 1761-1764, 1999.

FRANK, A. J.; KOPIDAKIS, N.; VAN DE LAGEMAAT, J. Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1165-1179, 2004.

FUKAI, Y.; KONDO, Y.; MORI, S.; SUZUKI, E. Highly efficient dye-sensitized SnO<sub>2</sub> solar cells having sufficient electron diffusion length. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1439-1443, 2007.

FURUBE, A.; KATOH, R.; HARA, K.; MURATA, S.; ARAKAWA, H.; TACHIYA, M. Ultrafast stepwise electron injection from photoexcited Ru-complex into nanocrystalline ZnO film via intermediates at the surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 17, p. 4162-4166, 2003.

GALOPPINI, E.; ROCHFORD, J.; CHEN, H.; SARAF, G.; LU, Y.; HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G. Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown dye-sensitized ZnO nanorod solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16159-16161, 2006.

GAO, Y.; NAGAI, M.; CHANG, T.; SHYUE, J. Solution-derived ZnO nanowire array film as photoelectrode in dye-sensitized solar cells. **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 12, p. 2467-2471, 2007.

GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, S. E.; NYHOLM, R. S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. **Journal of the Chemical Society**, p. 3137-3142, 1958.

GONÇALVES, A. D.; DAVOLOS, M. R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S.; MORANDEIRA, A.; DURRANT, J. R.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO : Ga films and their application in dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, n. 11, p. 1487-1491, 2008.

GONÇALVES, A. D.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R.; ANTONIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. D. O. The effects of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation on structural and optical properties of ZnO : Ga powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 5, p. 1330-1334, 2006.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.

GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1-3, p. 3-14, 2004.

GRATZEL, M. Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight. **Chemistry Letters**, v. 34, n. 1, p. 8-13, 2005a.

GRATZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005b.

GREGG, B. A. Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1215-1224, 2004.

GREEN, A. N. M.; PALOMARES, E.; HAQUE, S. A.; KROON, J. M.; DURRANT, J. R. Charge transport versus recombination in dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 25, p. 12525-12533, 2005.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics**, v. 9, n. 2, p. 123-135, 2001.

GUO, M.; DIAO, P.; WANG, X.; CAI, S. The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 10, p. 3210-3215, 2005.

HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 49-68, 1995.

HAMANN, T. W.; MARTINSON, A. B. F.; ELAM, J. W.; PELLIN, M. J.; HUPP, J. T. Aerogel templated ZnO dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 20, n. 8, p. 1560-1564, 2008.

HAO, Y. Z.; YANG, M. Z.; LI, W. H.; QIAO, X. B.; ZHANG, L.; CAI, S. M. A photoelectrochemical solar cell based on ZnO/dye/polypyrrole film electrode as photoanode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, n. 4, p. 349-359, 2000.

HAQUE, S. A.; TACHIBANA, Y.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films under externally applied bias. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 10, p. 1745-1749, 1998.

HAQUE, S. A.; TACHIBANA, Y.; WILLIS, R. L.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 538-547, 2000.

HINSCH, A.; KROON, J. M.; KERN, R.; UHLENDORF, I.; HOLZBOCK, J.; MEYER, A.; FERBER, J. Long-term stability of dye-sensitised solar cells. **Progress in Photovoltaics**, v. 9, n. 6, p. 425-438, 2001.

HORE, S.; VETTER, C.; KERN, R.; SMIT, H.; HINSCH, A. Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 9, p. 1176-1188, 2006.

HORIUCHI, T.; MIURA, H.; SUMIOKA, K.; UCHIDA, S. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 39, p. 12218-12219, 2004.

HOWE, R. F.; GRATZEL, M. EPR observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 21, p. 4495-4499, 1985.

HOYER, P.; WELLER, H. Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 38, p. 14096-14100, 1995.

HSU, Y. F.; XI, Y. Y.; DJURISIC, A. B.; CHAN, W. K. ZnO nanorods for solar cells: hydrothermal growth versus vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 13, p. 1335071-1335073, 2008.

HUANG, M. H.; WU, Y.; FEICK, H.; TRAN, N.; WEBER, E.; YANG, P. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Advanced Materials**, v. 13, n. 2, p. 113-116, 2001a.

HUANG, M. H.; MAO, S.; FEICK, H.; YAN, H.; WU, Y.; KIND, H.; WEBER, E.; RUSSO, R.; YANG, P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. **Science**, v. 292, n. 5523, p. 1897-1899, 2001b.

HUANG, Z.; LIU, X.; LI, K.; LI, D.; LUO, Y.; LI, H.; SONG, W.; CHEN, L.; MENG, Q. Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 4, p. 596-598, 2007.

IKEDA, N.; MIYASAKA, T. Plastic and solid-state dye-sensitized solar cells incorporating single-wall carbon nanotubes. **Chemistry Letters**, v. 36, n. 3, p. 466-467, 2007.

IKEGAMI, M.; MIYOSHI, K.; MIYASAKA, T.; TESHIMA, K.; WEI, T. C.; WAN, C. C.; WANG, Y. Y. Platinum/titanium bilayer deposited on polymer film as efficient counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 15, p. 1531221-1531223, 2007.

ISLAM, M. N.; GHOSH, T. B.; CHOPRA, K. L.; ACHARYA, H. N. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films. **Thin Solid Films**, v. 280, n. 1-2, p. 20-25, 1996.

ITO, S.; HA, N-L. C.; ROTHENBERGER, G.; LISKA, P.; COMTE, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; PECHY, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRATZEL, M. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> photoanode. **Chemical Communications**, n. 38, p. 4004-4006, 2006a.

ITO, S.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; LISKA, P.; CHARVET, R.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; PÉCHY, P.; TAKATA, M.; MIURA, H.; UCHIDA, S.; GRATZEL, M. High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> electrode thickness. **Advanced Materials**, v. 18, n. 9, p. 1202-1205, 2006b.

JAYAWEERA, P. V. V.; PERERA, A. G. U.; TENNAKONE, K. Why Gratzel's cell works so well. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 707-711, 2008.

JEON, H.; VERMA, V. P.; HWANG, S.; LEE, S.; PARK, C.; KIM, D.; CHOI, W.; JEON, M. Characteristics of gallium-doped zinc oxide thin-film transistors fabricated at room temperature using radio frequency magnetron sputtering method. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 87-90, 2008.

JIANG, C. Y.; SUN, X. W.; LO, G. Q.; KWONG, D. L.; WANG, J. X. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 26, p. 2635011-2635013, 2007.

JIANG, C. Y.; SUN, X. W.; TAN, K. W.; LO, G. Q.; KYAW, A. K. K.; KWONG, D. L. High-bendability flexible dye-sensitized solar cell with a nanoparticle-modified ZnO-nanowire electrode. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 14, p. 143101-143103, 2008.

JOHNSTONE, J. A.; HARRISON, W. T. A. Triethanolamine zinc phosphite,  $(C_6H_{13}NO_3)_2Zn_2(HPO_3)_2$ : a templated network or a network of clusters? **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 15, p. 4567-4569, 2004.

JONGH, P. E.; VANMAEKELBERGH, D. Trap-limited electronic transport in assemblies of nanometer-size  $TiO_2$  particles. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 16, p. 3427-3430, 1996.

KAKIUCHI, K.; HOSONO, E.; FUJIHARA, S. Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 179, n. 1-2, p. 81-86, 2006.

KAKIUCHI, K.; SAITO, M.; FUJIHARA, S. Fabrication of ZnO films consisting of densely accumulated mesoporous nanosheets and their dye-sensitized solar cell performance. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 8, p. 2026-2030, 2008.

KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, p. 347-414, 1998.

KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Efficient photovoltaic solar cells based on dye sensitization of nanocrystalline oxide films. In: ROUNDHILL, D. M.; FACKLER, J. P. **Optoelectronic properties of inorganic compounds**. New York: Plenum Press, 1999. p. 169-194.

KANG, M. G.; PARK, N-G.; RYU, K. S.; CHANG, S. H.; KIM, K-J. A 4.2% efficient flexible dye-sensitized  $TiO_2$  solar cells using stainless steel substrate. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 5, p. 574-581, 2006.

KARTHIKEYAN, C. S.; THELAKKAT, M. Key aspects of individual layers in solid-state dye-sensitized solar cells and novel concepts to improve their performance. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 635-655, 2008.

KASHIWA, Y.; YOSHIDA, Y.; HAYASE, S. All-metal-electrode-type dye sensitized solar cells (transparent conductive oxide-less dye sensitized solar cell) consisting of thick and porous Ti electrode with straight pores. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 3, p. 0333081-0333083, 2008.

KATOH, R.; FURUBE, A.; HARA, K.; MURATA, S.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H.; TACHIYA, M. Efficiencies of electron injection from excited sensitizer dyes to nanocrystalline ZnO films as studied by near-IR optical absorption of injected electrons. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 50, p. 12957-12964, 2002.

KAY, A.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRAETZEL, M. Artificial photosynthesis. 2. Investigations on the mechanism of photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells by chlorophyll derivatives. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 3, p. 952-959, 1994.

KEIS, K.; LINDGREN, J.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4688-4694, 2000.

KEIS, K.; VAYSSIERES, L.; RENSMO, H.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. Photoelectrochemical properties of nano- to microstructured ZnO electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 2, p. A149-A155, 2001.

KEIS, K.; MAGNUSSON, E.; LINDSTRÖM, H.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 73, n. 1, p. 51-58, 2002a.

KEIS, K.; BAUER, C.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A.; WESTERMARK, K.; RENSMO, H.; SIEGBAHN, H. Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 57-64, 2002b.

KERN, R.; SASTRAWAN, R.; FERBER, J.; STANGL, R.; LUTHER, J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 26, p. 4213-4225, 2002.

KIJITORI, Y.; IKEGAMI, M.; MIYASAKA, T. Highly efficient plastic dye-sensitized photoelectrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania pastes. **Chemistry Letters**, v. 36, n. 1, p. 190-191, 2007.

KIM, D-H.; JEON, H.; KIM, G.; HWANGBOE, S.; VERMA, V. P.; CHOI, W.; JEON, M. Comparison of the optical properties of undoped and Ga-doped ZnO thin films deposited using RF magnetron sputtering at room temperature. **Optics Communications**, v. 281, n. 8, p. 2120-2125, 2008.

KIM, I-D.; HONG, J-M.; LEE, B. H.; KIM, D. Y.; JEON, E-K.; CHOI, D-K.; YANG, D-J. Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 16, p. 1631091-1631093, 2007.



KIM, J. S.; PARK, H. L.; CHON, C. M.; MOON, H. S.; KIM, T. W. The origin of emission color of reduced and oxidized ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors. **Solid State Communications**, v. 129, n. 3, p. 163-167, 2004.

KIM, J. S.; KANG, H. I.; KIM, W. N.; KIM, J. I.; CHOI, J. C.; PARK, H. L.; KIM, G. C.; KIM, T. W.; HWANG, Y. H.; MHO, S. I.; JUNG, M. C.; HAN, M. Color variation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor by reduction-oxidation processes. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 13, p. 2029-2031, 2003.

KIM, S.; YUM, J.; SUNG, Y. Flexible dye-sensitized solar cells using ZnO coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, n. 3, p. 269-273, 2005.

KO, K. H.; LEE, Y. C.; JUNG, Y. J. Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells (DSSC) by doping of metal ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 482-487, 2005.

KOO, H.-J.; KIM, K.; PARK, N.-G.; HWANG, S.; PARK, C.; KIM, C. Fabrication of heterosensitizer-junction dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 14, p. 1421031-1421033, 2008.

KOPIDAKIS, N.; NEALE, N. R.; FRANK, A. J. Effect of an adsorbent on recombination and band-edge movement in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells: evidence for surface passivation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 25, p. 12485-12489, 2006.

KOPIDAKIS, N.; SCHIFF, E. A.; PARK, N. G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Ambipolar diffusion of photocarriers in electrolyte-filled, nanoporous TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 16, p. 3930-3936, 2000.

KOSTER, L. J. A.; VAN STRIEN, W. J.; BEEK, W. J. E.; BLOM, P. W. M. Device operation of conjugated polymer/zinc oxide bulk heterojunction solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 8, p. 1297-1302, 2007.

KROON, J. M.; BAKKER, N. J.; SMIT, H. J. P.; LISKA, P.; THAMPI, K. R.; WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; HINSCH, A.; HORE, S.; WÜRFEL, U.; SASTRAWAN, R.; DURRANT, J. R.; PALOMARES, E.; PETTERSSON, H.; GRUSZECKI, T.; WALTER, J.; SKUPIEN, K.; TULLOCH, G. E. Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, n. 1, p. 1-18, 2007.

KUMARA, G. R. A.; KANEKO, S.; KONNO, A.; OKUYA, M.; MURAKAMI, K. Large area dye-sensitized solar cells: material aspects of fabrication. **Progress in Photovoltaics**, v. 14, n. 7, p. 643-651, 2006.

KUO, S-Y.; CHEN, W-C.; LAI, F-I.; CHENG, C-P.; KUO, H-C.; WANG, S-C.; HSIEH, W-F. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, n. 1, p. 78-84, 2006.

LAI, W. H.; SU, Y. H.; TEOH, L. G.; HON, M. H. Commercial and natural dyes and photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 195, p. 307-313, 2008.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.

LAN, Z.; WU, J. H.; LIN, H. M.; HUANG, M. L.; LI, P. J.; LI, Q. H. Influence of ionic additives NaI/I<sub>2</sub> on the properties of polymer gel electrolyte and performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2296-2301, 2008.

LAO, J. Y.; WEN, J. G.; REN, Z. F. Hierarchical ZnO nanostructures. **Nano Letters**, v. 2, n. 11, p. 1287-1291, 2002.

LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature Materials**, v. 4, n. 6, p. 455-459, 2005.

LEE, B.; KIM, T.; JEONG, S. Growth and characterization of single crystalline Ga-doped ZnO films using rf magnetron sputtering. **Journal of Physics D**, n. 39, p. 957-961, 2006.

LEE, Y-J.; RUBY, D. S.; PETERS, D. W.; MCKENZIE, B. B.; HSU, J. W. P. ZnO nanostructures as efficient antireflection layers in solar cells. **Nano Letters**, v. 8, n. 5, p. 1501-1505, 2008.

LENZMANN, F. O.; KROON, J. M. Recent advances in dye-sensitized solar cells. **Advances in Optoelectronics**, v. 2007, n. 65073, p. 1-10, 2007.

LENZMANN, F. O.; KRUEGER, J.; BURNSIDE, S.; BROOKS, K.; GRATZEL, M.; GAL, D.; RUHLE, S.; CAHEN, D. Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and SrTiO<sub>3</sub> nanocrystalline photoanodes: indication for electron injection from higher excited dye states. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 27,

p. 6347-6352, 2001.

LENZMANN, F. O.; O'REGAN, B. C.; SMITS, J. J. T.; KUIPERS, H. P. C. E.; SOMMELING, P. M.; SLOOFF, L. H.; VAN ROOSMALEN, J. A. M. Dye solar cells without electrolyte or hole-transport layers: a feasibility study of a concept based on direct regeneration of the dye by metallic conductors. **Progress in Photovoltaics**, v. 13, n. 4, p. 333-340, 2005.

LINDSTROM, H.; MAGNUSSON, E.; HOLMBERG, A.; SODERGREN, S.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on glass substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 73, n. 1, p. 91-101, 2002.

LIU, X.; LUO, Y.; LI, H.; FAN, Y.; YU, Z.; LIN, Y.; CHEN, L.; MENG, Q. Room temperature fabrication of porous ZnO photoelectrodes for flexible dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, n. 27, p. 2847-2849, 2007.

LONGYUE, Z.; SONGYUAN, D.; WEIWEI, X.; KONGJIA, W. Dye-sensitized solar cells based on ZnO films. **Plasma Science & Technology**, v. 8, n. 2, p. 172-175, 2006.

LUTZ, H. D. Bonding and structure of water-molecules in solid hydrates - correlation of spectroscopic and structural data. **Structure and Bonding**, v. 69, p. 97-125, 1988.

MA, T. L.; AKIYAMA, M.; ABE, E.; IMAI, I. High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode. **Nano Letters**, v. 5, n. 12, p. 2543-2547, 2005.

MAKAROVA, M. V.; MACOUNOVA, K.; KRTIL, P. The effect of cationic disorder on the optical and electrochemical behavior of nanocrystalline ZnO prepared from peroxide precursors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, n. 5, p. 320-328, 2006.

MATOBA, Y.; MATSUI, S.; TABUCHI, M.; SAKAI, T. Electrochemical properties of composite polymer electrolyte applied to rechargeable lithium polymer battery. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 2, p. 284-287, 2004.

McFARLAND, E. W.; TANG, J. A photovoltaic device structure based on internal electron emission. **Nature**, v. 421, n. 6923, p. 616-618, 2003.

MELCHORS, M.; KEUL, H.; HÖCKER, H. Preparation and properties of solid electrolytes on the basis of alkali metal salts and poly(2,2-dimethyltrimethylene carbonate)-block-

poly(ethylene oxide)-block-poly(2,2-dimethyltrimethylene carbonate). **Polymer**, v. 37, n. 9, p. 1519-1527, 1996.

MEULENKAMP, E. A. Electron transport in nanoparticulate ZnO films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7831-7838, 1999.

MINOURA, H.; YOSHIDA, T. Electrodeposition of ZnO/dye hybrid thin films for dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry**, v. 76, n. 2, p. 109-117, 2008.

MIYASAKA, T.; KIJITORI, Y. Low-temperature fabrication of dye-sensitized plastic electrodes by electrophoretic preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> layers. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 11, p. A1767-A1773, 2004.

MIYASAKA, T.; IKEGAMI, M.; KIJITORI, Y. Photovoltaic performance of plastic dye-sensitized electrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. A455-A461, 2007.

MIYASAKA, T.; KIJITORI, Y.; IKEGAMI, M. Plastic dye-sensitized photovoltaic cells and modules based on low-temperature preparation of mesoscopic titania electrodes. **Electrochemistry**, v. 75, n. 1, p. 2-12, 2007.

MIYASAKA, T.; KIJITORI, Y.; MURAKAMI, T. N.; KIMURA, M.; UEGUSA, S. Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO<sub>2</sub> layers. **Chemistry Letters**, n. 12, p. 1250-1251, 2002.

MIYOSHI, K.; NUMAO, M.; IKEGAMI, M.; MIYASAKA, T. Effect of thin TiO<sub>2</sub> buffer layer on the performance of plastic-based dye-sensitized solar cells using indoline dye. **Electrochemistry**, v. 76, n. 2, p. 158-160, 2008.

MORI, S.; YANAGIDA, S. TiO<sub>2</sub>-based dye-sensitized solar cell. In: SOGA, T. **Nanostructured materials for solar energy conversion**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 193-225.

MURAKAMI, T. N.; GRATZEL, M. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 572-580, 2008.

MURAKAMI, T. N.; KIJITORI, Y.; KAWASHIMA, N.; MIYASAKA, T. UV light-assisted chemical vapor deposition of TiO<sub>2</sub> for efficiency development at dye-sensitized mesoporous layers on plastic film electrodes. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 11, p. 1076-1077, 2003a.

MURAKAMI, T. N.; SAITO, H.; UEGUSA, S.; KAWASHIMA, N.; MIYASAKA, T. Water-based dye-sensitized solar cells: interfacial activation of TiO<sub>2</sub> mesopores in contact with aqueous electrolyte for efficiency development. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 12, p. 1154-1155, 2003b.

NAKADE, S.; KANZAKI, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage in dye-sensitized solar cells: application for highly viscous electrolyte systems. **Langmuir**, v. 21, n. 23, p. 10803-10807, 2005.

NAKADE, S.; KAMBE, S.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Effects of lithium ion density on electron transport in nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 38, p. 9150-9152, 2001.

NAKADE, S.; KUBO, W.; SAITO, Y.; KANZAKI, T.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Influence of measurement conditions on electron diffusion in nanoporous TiO<sub>2</sub> films: effects of bias light and dye adsorption. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 51, p. 14244-14248, 2003a.

NAKADE, S.; SAITO, Y.; KUBO, W.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 33, p. 8607-8611, 2003b.

NAKADE, S.; SAITO, Y.; KUBO, W.; KANZAKI, T.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Laser-induced photovoltage transient studies on nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 5, p. 1628-1633, 2004.

NAKADE, S.; MATSUDA, M.; KAMBE, S.; SAITO, Y.; KITAMURA, T.; SAKATA, T.; WADA, Y.; MORI, H.; YANAGIDA, S. Dependence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle preparation methods and annealing temperature on the efficiency of dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 39, p. 10004-10010, 2002.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MUELLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRAETZEL, M. Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993.

NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, P.; RENOARD, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; LISKA, P.; CEVEY, L.; COSTA, E.; SHKLOVER, V.; SPICCIA, L.; DEACON, G. B.; BIGNOZZI, C. A.; GRAETZEL, M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 8, p. 1613-1624, 2001.

NELSON, J. Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. **Physical Review B**, v. 59, n. 23, p. 15374-15380, 1999.

NELSON, J.; HAQUE, S. A.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes. **Physical Review B**, v. 63, n. 20, p. 205321, 2001.

NOGUEIRA, A. F. **Células solares de "Grätzel" com eletrólito polimérico**. 2001. 171 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

NOGUEIRA, A. F.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1455-1468, 2004.

NOGUEIRA, V. C. **Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli (epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I<sub>2</sub> para células solares de TiO<sub>2</sub>/corante**. 2005. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

NUSBAUMER, H.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J. E.; GRÄTZEL, M. An alternative efficient redox couple for the dye-sensitized solar cell system. **Chemistry - A European Journal**, v. 9, n. 16, p. 3756-3763, 2003.

OEKERMANN, T.; YOSHIDA, T.; BOECKLER, C.; CARO, J.; MINOURA, H. Capacitance and field-driven electron transport in electrochemically self-assembled nanoporous ZnO/dye hybrid films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 25, p. 12560-12566, 2005.

OEKERMANN, T.; YOSHIDA, T.; MINOURA, H.; WIJAYANTHA, K. G. U.; PETER, L. M. Electron transport and back reaction in electrochemically self-assembled nanoporous ZnO/dye hybrid films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8364-8370, 2004.

OMATA, T.; UEDA, N.; UEDA, K.; KAWAZOE, H. New ultraviolet-transport electroconductive oxide, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 9, p. 1077-1078, 1994.

ONISHI, H. Analytical methods. In: DOWNS, A. J. **Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium**. Oxford: Chapman & Hall, 1993. p. 491-510.

ONWONA-AGYEMAN, B.; KANEKO, S.; KUMARA, A.; OKUYA, M.; MURAKAMI, K.; KONNO, A.; TENNAKONE, K. Sensitization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films with indoline dyes. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters**, v. 44, n. 20-23, p. L731-L733, 2005.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

OTAKA, H.; KIRA, M.; YANO, K.; ITO, S.; MITEKURA, H.; KAWATA, T.; MATSUI, F. Multi-colored dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1-3, p. 67-73, 2004.

OTSUKA, A.; FUNABIKI, K.; SUGIYAMA, N.; YOSHIDA, T.; MINOURA, H.; MATSUI, M. Dye sensitization of ZnO by unsymmetrical squaraine dyes suppressing aggregation. **Chemistry Letters**, v. 35, n. 6, p. 666-667, 2006.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 0413011-0413013, 2005.

PATI, R. K.; RAY, J. C.; PRAMANIK, P. Synthesis of nanocrystalline alfa-alumina powder using triethanolamine. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 12, p. 2849-2852, 2001.

PETER, L. M. Characterization and modeling of dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 18, p. 6601-6612, 2007a.

PETER, L. M. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2630-2642, 2007b.

PETER, L. M.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 28, p. 4543-4551, 2000.

PETER, L. M.; DUFFY, N. W.; WANG, R. L.; WIJAYANTHA, K. G. U. Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524, p. 127-136, 2002.

PETTERSSON, H.; GRUSZECKI, T. Long-term stability of low-power dye-sensitised solar cells prepared by industrial methods. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 70, n. 2, p. 203-212, 2001.

PETTERSSON, H.; GRUSZECKI, T.; BERNHARD, R.; HÄGGMAN, L.; GORLOV, M.; BOSCHLOO, G.; EDVINSSON, T.; KLOO, L.; HAGFELDT, A. The monolithic multicell: a tool for testing material components in dye-sensitized solar cells. **Progress in Photovoltaics**, v. 15, n. 2, p. 113-121, 2007.

PICHOT, F.; PITTS, J. R.; GREGG, B. A. Low-temperature sintering of TiO<sub>2</sub> colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5626-5630, 2000.

PORTER, G. Flash photolysis and spectroscopy a new method for the study of free radical reactions. **Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences**, v. 200, n. 1061, p. 284, 1950.

PREZHDO, O. V.; DUNCANT, W. R.; PREZHDO, V. V. Dynamics of the photoexcited electron at the chromophore-semiconductor interface. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 2, p. 339-348, 2008.

QUINTANA, M.; EDVINSSON, T.; HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G. Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO<sub>2</sub> solar cells: studies of charge transport and carrier lifetime. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 2, p. 1035-1041, 2007.

RAMGIR, N. S.; LATE, D. J.; BHISE, A. B.; MORE, M. A.; MULLA, I. S.; JOAG, D. S.; VIJAYAMOHANAN, K. ZnO multipods, submicron wires, and spherical structures and their unique field emission behavior. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18236-18242, 2006.

RAN, S.; GAO, L. Synthesis of LaAlO<sub>3</sub> powder using triethanolamine. **Ceramics International**, v. 34, n. 2, p. 443-446, 2008.

REDMOND, G.; FITZMAURICE, D.; GRAETZEL, M. Effect of surface chelation on the energy of an intraband surface state of a nanocrystalline titania film. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 27, p. 6951-6954, 1993.

REDMOND, G.; FITZMAURICE, D.; GRAETZEL, M. Visible-light sensitization by cis-bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) of a transparent nanocrystalline ZnO film prepared by sol-gel techniques. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 5, p. 686-691, 1994.



REN, C-Y.; CHIOU, S-H.; HSUE, C-S. Ga-doping effects on electronic and structural properties of wurtzite ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 349, n. 1-4, p. 136-142, 2004.

RENSMO, H.; KEIS, K.; LINDSTROM, H.; SODERGREN, S.; SOLBRAND, A.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S. E.; WANG, L. N.; MUHAMMED, M. High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 14, p. 2598-2601, 1997.

ROBBINS, J. J.; FRY, C.; WOLDEN, C. A. An interrogation of the zinc oxide-gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 263, n. 1-4, p. 283-290, 2004.

ROBERTS, N.; WANG, R. P.; SLEIGHT, A. W.; WARREN, W. W.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{69}\text{Ga}$  impurity nuclear magnetic resonance in ZnO:Al and ZnO:Ga. **Physical Review B**, v. 57, n. 10, p. 5734, 1998.

RODRIGUEZ-TORRES, I.; VALENTIN, G.; LAPICQUE, F. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonia-containing baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 9, p. 1035-1044, 1999.

ROTH, A. P.; WEBB, J. B.; WILLIAMS, D. F. Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO. **Physical Review B**, v. 25, n. 12, p. 7836, 1982.

ROTHENBERGER, G.; MOSER, J.; GRAETZEL, M.; SERPONE, N.; SHARMA, D. K. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 26, p. 8054-8059, 1985.

SANS, J. A.; SEGURA, A.; SÁNCHEZ-ROYO, J. F.; BARBER, V.; HERNÁNDEZ-FENOLLOSA, M. A.; MARÍ, B. Correlation between optical and transport properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. **Superlattices and Microstructures**, v. 39, n. 1-4, p. 282-290, 2006.

SCHLICHTHORL, G.; HUANG, S. Y.; SPRAGUE, J.; FRANK, A. J. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells: a study by intensity modulated photovoltage spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 41, p. 8141-8155, 1997.

SCHMIDT-MENDE, L.; MacMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, v. 10, n. 5, p. 40-48, 2007.

SCHWARZBURG, K.; WILLIG, F. Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 22, p. 2520-2522, 1991.

SENEVIRATHNE, M. K. I.; PITIGALA, P. K. D. D. P.; SIVAKUMAR, V.; JAYAWEERA, P. V. V.; PERERA, A. G. U.; TENNAKONE, K. Sensitization of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanocrystalline films with acriflavine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 195, n. 2-3, p. 364-367, 2008.

SMESTAD, G. P.; KREBS, F. C.; LAMPERT, C. M.; GRANQVIST, C. G.; CHOPRA, K. L.; MATHEW, X.; TAKAKURA, H. Reporting solar cell efficiencies in solar energy materials and solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 4, p. 371-373, 2008.

SNAITH, H. J.; SCHMIDT-MENDE, L. Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p. 3187-3200, 2007.

SNURE, M.; TIWARI, A. Structural, electrical, and optical characterizations of epitaxial Zn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O films grown on sapphire (0001) substrate. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, p. 1249121-1249126, 2007.

SOLBRAND, A.; KEIS, K.; SODERGREN, S.; LINDSTROM, H.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. Charge transport properties in the nanostructured ZnO thin film electrode - electrolyte system studied with time resolved photocurrents. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, n. 2, p. 181-193, 2000.

SONG, P. K.; WATANABE, M.; KON, M.; MITSUI, A.; SHIGESATO, Y. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 411, n. 1, p. 82-86, 2002.

SULIMAN, A. E.; TANG, Y.; XU, L. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, n. 18, p. 1658-1662, 2007.

SUN, Y.; RILEY, D. J.; ASHFOLD, M. N. R. Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated Si substrates. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 31, p. 15186-15192, 2006.

TACHIBANA, Y.; HARA, K.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Quantitative analysis of light-harvesting efficiency and electron-transfer yield in ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 6, p. 2527-2535, 2002.

TAK, Y.; YONG, K. J. Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19263-19269, 2005.

TOIVOLA, M.; AHLKOG, F.; LUND, P. Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 17, p. 2881-2893, 2006.

TORNOW, J.; SCHWARZBURG, K. Transient electrical response of dye-sensitized ZnO nanorod solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 24, p. 8692-8698, 2007.

UCHIDA, S.; TOMIHA, M.; TAKIZAWA, H.; KAWARAYA, M. Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1-3, p. 93-96, 2004.

VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Effect of the surface-state distribution on electron transport in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells: nonlinear electron-transport kinetics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 18, p. 4292-4294, 2000.

VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: transient photocurrent and random-walk modeling studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 45, p. 11194-11205, 2001.

VAN DE LAGEMAAT, J.; PARK, N. G.; FRANK, A. J. Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 9, p. 2044-2052, 2000.

VAN DIJKEN, A.; MEULENKAMP, E. A.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. Influence of adsorbed oxygen on the emission properties of nanocrystalline ZnO particles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 18, p. 4355-4360, 2000.

VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A.; GNADE, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7983-7990, 1996.

WAN, Q.; LIN, C. L.; YU, X. B.; WANG, T. H. Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 1, p. 124-126, 2004.

WANG, H.; BAEK, S.; SONG, J.; LEE, J.; LIM, S. Microstructural and optical characteristics of solution-grown Ga-doped ZnO nanorod arrays. **Nanotechnology**, v. 19, n. 7, p. 075607, 2008.

WANG, H. T.; KANG, B. S.; REN, F.; TIEN, L. C.; SADIK, P. W.; NORTON, D. P.; PEARTON, S. J.; LIN, J. Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 24, p. 2435031-2435033, 2005.

WANG, Q.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 31, p. 14945-14953, 2005.

WANG, Q.; ZHANG, Z.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 17, p. 7084-7092, 2008.

WANG, Q.; ITO, S.; GRATZEL, M.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; BISQUERT, J.; BESSHO, T.; IMAI, H. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25210-25221, 2006.

WANG, X. D.; NEFF, C.; GRAUGNARD, E.; DING, Y.; KING, J. S.; PRANGER, L. A.; TANNENBAUM, R.; WANG, Z. L.; SUMMERS, C. J. Photonic crystals fabricated using patterned nanorod arrays. **Advanced Materials**, v. 17, n. 17, p. 2103-2106, 2005.

WANG, Z. S.; KAWAUCHI, H.; KASHIMA, T.; ARAKAWA, H. Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1381-1389, 2004.

WEISSENBERGER, D.; DURRSCHNABEL, M.; GERTHSEN, D.; PEREZ-WILLARD, F.; REISER, A.; PRINZ, G. M.; FENEBERG, M.; THONKE, K.; SAUER, R. Conductivity of single ZnO nanorods after Ga implantation in a focused-ion-beam system. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 13, p. 132110-132113, 2007.

WEN, C.; ISHIKAWA, K.; KISHIMA, M.; YAMADA, K. Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 61, n. 4, p. 339-351, 2000.

WESTERMARK, K.; RENSMO, H.; LEES, A. C.; VOS, J. G.; SIEGBAHN, H. Electron spectroscopic studies of bis-(2,2'-bipyridine)-(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-ruthenium(II) and bis-(2,2'-bipyridine)-(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-osmium(II) adsorbed on nanostructured TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 39,

p. 10108-10113, 2002a.

WESTERMARK, K.; RENSMO, H.; SIEGBAHN, H.; KEIS, K.; HAGFELDT, A.; OJAMAE, L.; PERSSON, P. PES studies of Ru(dcbpyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> adsorption on nanostructured ZnO for solar cell applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 39, p. 10102-10107, 2002b.

WILLIS, R. L.; OLSON, C.; O'REGAN, B.; LUTZ, T.; NELSON, J.; DURRANT, J. R. Electron dynamics in nanocrystalline ZnO and TiO<sub>2</sub> films probed by potential step chronoamperometry and transient absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 31, p. 7605-7613, 2002.

WU, J. H.; LAN, Z.; LIN, J. M.; HUANG, M. L.; HAO, S. C.; SATO, T.; YIN, S. A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 22, p. 4006-4011, 2007.

XU, P. S.; SUN, Y. M.; SHI, C. S.; XU, F. Q.; PAN, H. B. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 199, p. 286-290, 2003.

YANAGIDA, S. Recent research progress of dye-sensitized solar cells in Japan. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 597-604, 2006.

YAMADA, A.; MIYAZAKI, H.; CHIBA, Y.; KONAGAI, M. High-efficiency Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells with a zinc-based buffer layer. **Thin Solid Films**, v. 480-481, p. 503-508, 2005.

YE, J. D.; GU, S. L.; QIN, F.; ZHU, S. M.; LIU, S. M.; ZHOU, X.; LIU, W.; HU, L. Q.; ZHANG, R.; SHI, Y.; ZHENG, Y. D.; YE, Y. D. MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 81, n. 4, p. 809-812, 2005.

YOSHIDA, T.; TERADA, K.; SCHLETTWEIN, D.; OEKERMANN, T.; SUGIURA, T.; MINOURA, H. Electrochemical self-assembly of nanoporous ZnO/eosin Y thin films and their sensitized photoelectrochemical performance. **Advanced Materials**, v. 12, n. 16, p. 1214-1217, 2000.

YOSHIDA, Y.; TANAKA, S.; HIROMITSU, I.; FUJITA, Y.; YOSHINO, K. Ga-doped ZnO film as a transparent electrode for phthalocyanine/perylene heterojunction solar cell. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 2, p. 867-871, 2008a.

YOSHIDA, Y.; TOKASHIKI, S.; KUBOTA, K.; SHIRATUCHI, R.; YAMAGUCHI, Y.; KONO, M.; HAYASE, S. Increase in photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells - modification of interface between TiO<sub>2</sub> nano-porous layers and F-doped SnO<sub>2</sub> layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 6, p. 646-650, 2008b.

ZABAN, A.; GREENSHTEIN, M.; BISQUERT, J. Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. **Chemical Physics and Chemistry**, v. 4, n. 8, p. 859-864, 2003.

ZHANG, D.; YOSHIDA, T.; MINOURA, H. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface. **Advanced Materials**, v. 15, n. 10, p. 814-817, 2003.

ZHANG, Q.; CHOU, T. P.; RUSSO, B.; JENEKHE, S. A.; CAO, G. Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 13, p. 2402-2406, 2008.

ZHANG, Z.; CHEN, P.; MURAKAMI, T. N.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. The 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical: an efficient, iodine-free redox mediator for dye-sensitized solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 2, p. 341-346, 2008.

ZHU, K.; KOPIDAKIS, N.; NEALE, N. R.; VANDELAGEAAT, J.; FRANK, A. J. Influence of surface area on charge transport and recombination in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25174-25180, 2006.

## Apêndice I – Fonte: DyeSol Limited - Austrália



## What Physical Factors Affect Current-Voltage Characteristics of Dye Solar Cells?

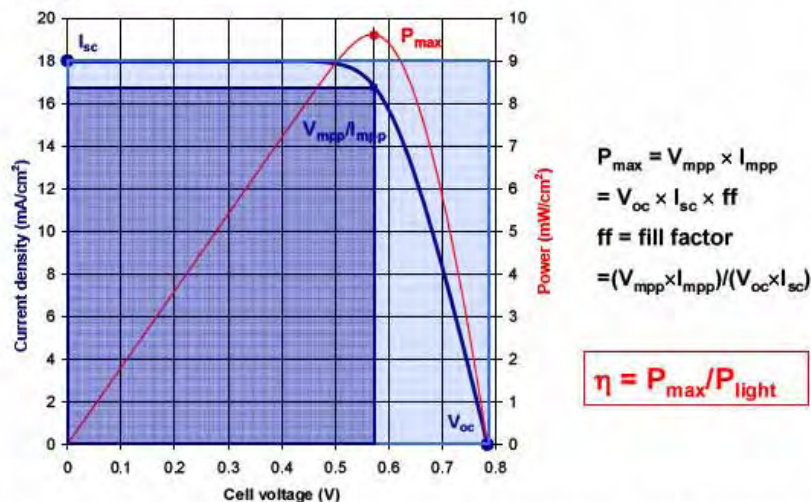
Dr Hans Desilvestro, Dyesol Ltd  
February 2008

### 1. Introduction

The scope of this tutorial is to provide an overview of purely physical parameters affecting current-voltage characteristics of Dye Solar Cells (DSCs), mainly from a device engineering rather than a materials and chemical point of view. Factors such as chemical composition of the dye with its absorption spectrum of the adsorbed species, correct HOMO/LUMO matching with the titania conduction band and the redox couple respectively, effective electronic coupling between dye and titania surface, correct surface pH, titania particle size, morphology and chemistry as well as electrolyte additives have obviously a very direct impact on DSC performance. Such aspects and their complexity will however be treated in separate Dyesol tutorials.

Current-voltage (IV) curves represent the most important and most direct characterisation method for DSCs and for solar cells in general. The open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short circuit current ( $I_{sc}$ ) and the shape of the IV curve determine the efficiency  $\eta$  of DSCs under any given light condition. There are three additional important descriptors for IV curves of solar cells:

- $V_{mpp}$  = voltage at the maximum power point ( $P_{max}$ )
- $I_{mpp}$  = current at the maximum power point ( $P_{max}$ )
- ff = fill factor: describes how well the area under the IV curve “fills in” the maximum possible rectangle defined by  $I_{sc} \times V_{oc}$  (i.e. the rectangle in light blue in Fig. 1). The fill factor can most easily be visualised by the ratio of the areas of the dark blue rectangle to the light blue one.



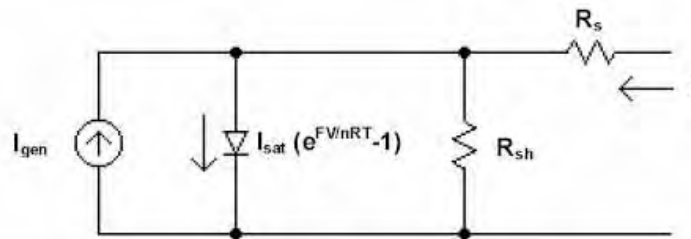
**Figure 1:** IV curve of a solar cell, along with the main descriptors and their relationship with efficiency  $\eta$  = electrical power(out)/light power(in).



In order to optimise DSC performance it is important to fully understand the factors which affect the key features of DSC IV characteristics. The scope of this DSC tutorial is to discuss the main physical design parameters which determine  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  and  $ff$ .

## 2. The ideal photodiode

Any photodiode can be described by the following equivalent circuit:



**Figure 2:** Equivalent circuit of a photodiode,  $I_{gen}$  = photo generated current (corresponding to  $I_{sc}$ ),  $I_{sat}$  = reverse saturation current, Faraday constant =  $96,485 \text{ s mol}^{-1}$ ,  $n$  = diode ideality factor,  $R$  = universal gas constant =  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T$  = absolute temperature,  $R_{sh}$  = shunt resistance,  $R_s$  = series resistance

While shunt resistance  $R_{sh}$  can generally be neglected for properly designed DSCs the series resistance  $R_s$  has a major impact on their IV curves.  $R_s$  stems from a number of limiting materials and electrochemical processes within the solar cell which will be discussed in more detail in the following sections. The total observable photocurrent  $I_{ph}$  for a photodiode with  $R_{sh} \rightarrow \infty$  and  $R_s = 0$  is thus given by:

$$I_{ph} = I_{gen} - I_{sat} \left( e^{\frac{FV}{nRT}} - 1 \right) \quad [1]$$

The open circuit voltage can then easily be calculated for  $I_{ph} = 0$ :

$$V_{oc} = \frac{nRT}{F} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_{sat}} \right) \quad [2]$$

The ideal solid-state photodiode has very low defect levels and thus low recombination, resulting in  $n$  being close to unity.  $n$  varies for different types of photodiodes or solar cells between 1 and  $\sim 2$ <sup>11</sup>, depending on their defect levels.

## 3. Influence of the diode ideality factor on IV characteristics

Equation [2] allows for an easy estimation of the diode ideality factor  $n$ . For a given photodiode and its characteristic  $I_{sat}$  value,  $I_{ph}$  is generally proportional to light intensity  $I$ .  $RT/F \times \ln 10$  equals  $0.059 \text{ mV}$  at  $25^\circ\text{C}$ , therefore:

$$V_{oc}(1) - V_{oc}(2) = 0.059n \log \left( \frac{I(1)}{I(2)} \right) \quad [3]$$

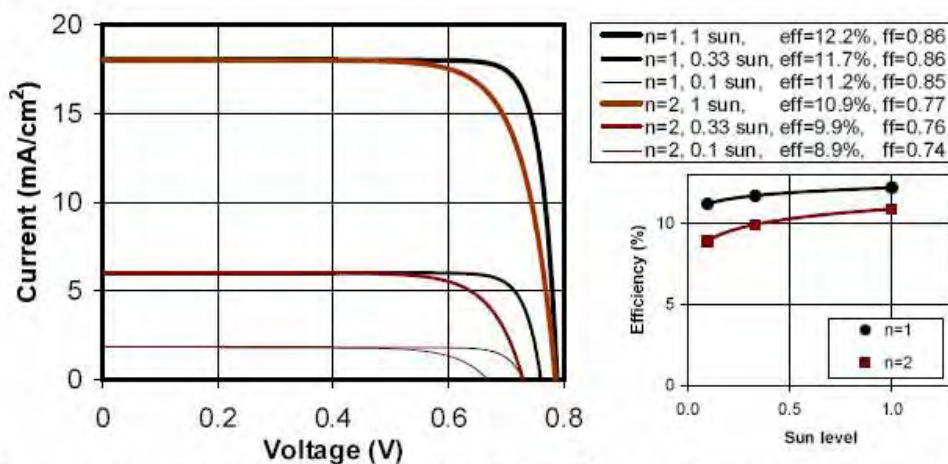
This means that for an ideal photodiode  $V_{oc}$  decreases by  $59 \text{ mV}$  only when the light level is lowered by a factor of 10. For  $n = 2$ ,  $V_{oc}$  decreases by close to  $120 \text{ mV}$  under the same





conditions. While  $n$  is close to 1 for high-quality DSCs over many orders of magnitude of light intensity<sup>2,3)</sup> other solar cells such as commercial c-Si display  $n$  values between 1.26 and 1.5<sup>1)</sup>.  $n$  values of 1.4–1.45 were reported for CdS/CdTe and CdS/CuInSe<sub>2</sub> cells by the same authors<sup>1)</sup>.

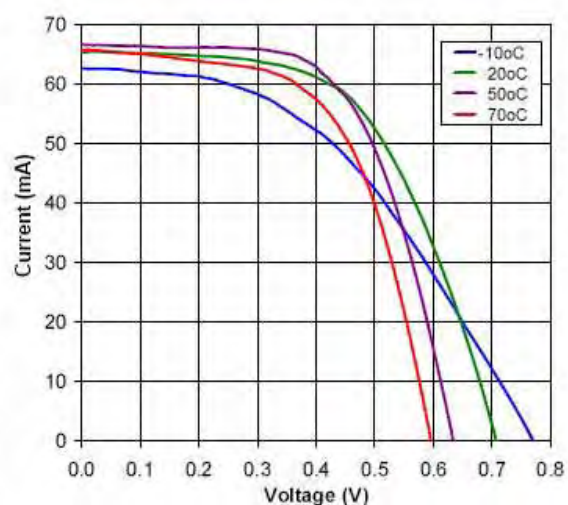
Figure 3 shows that an increase in  $n$  significantly lowers cell fill factors and efficiencies, particularly at the lower light levels because of the markedly lower open circuit voltages and hence makes those cells less effective at low light as  $V_{mpp}$  may fall below a useful level for conversion.



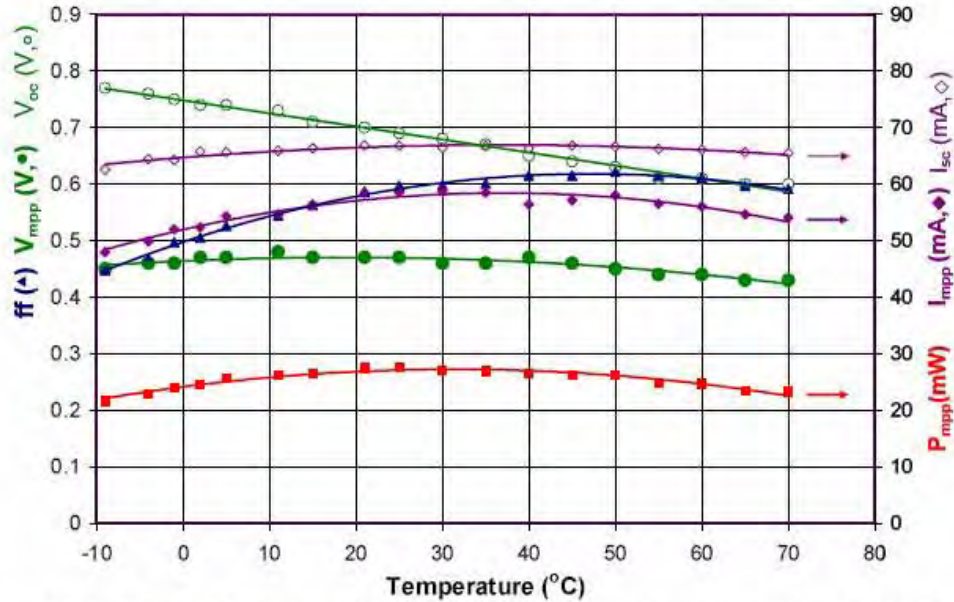
**Figure 3:** Calculated IV curves according to Eq. [1] and efficiency vs light level output, assuming  $I_{gen}$  (@1 sun) = 18 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  (@1 sun) = 0.79 V and  $I_{gen}$  linearity as a function of light intensity.

#### 4. Influence of temperature

Figure 4 shows IV curves for a typical commercial DSC design at temperatures varying from -10°C to 70°C. The effects of temperature on the key characteristics are summarised in Fig. 5. While the open circuit voltage decreases linearly by ~2 mV/decade, which is similar to Si photovoltaic cells, the maximum power point voltage of DSCs remains, in contrast to silicon, remarkably constant and only decreases slightly at temperatures above 45°C. Fill factors of DSCs increase with temperature and only start to level off and then decrease above 50–60°C. The ff maximum as a function of temperature depends on the light level, on the electrolyte composition, specifically the  $I_3^-$  concentration, the electrolyte viscosity and other cell design parameters such as anode-to-cathode distance.

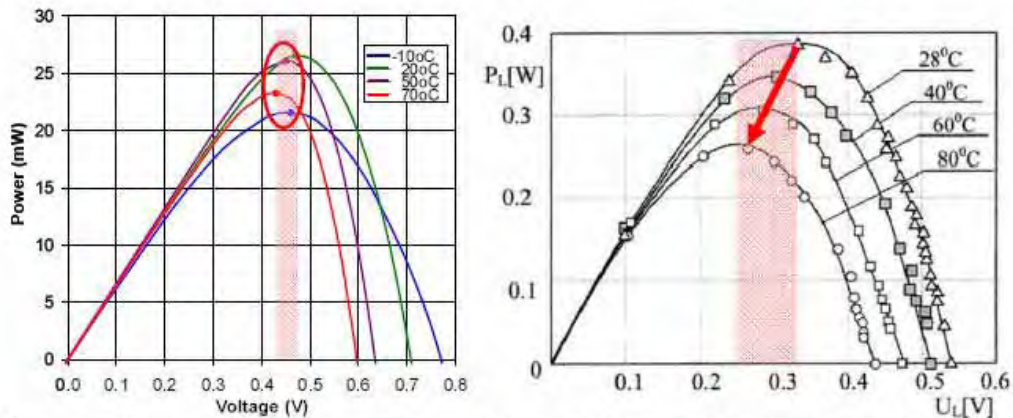


**Figure 4:** IV curves of metal-based flexible Dyesol DSC from -10°C to 70°C at 1 sun illumination.



**Figure 5:** Influence of cell temperature on key IV characteristics of metal-based flexible Dyesol DSC at 1 sun illumination.

$V_{mpp}$  of Dyesol DSCs is remarkably constant and varies by only  $\pm 20$  mV over the temperature range from  $-10^{\circ}\text{C}$  to  $70^{\circ}\text{C}$  (Fig. 6). The exact voltage variation can be adjusted through a number of design parameters. Lowered  $V_{oc}$  at higher temperatures is largely compensated by a corresponding increase in  $ff$ . Since  $I_{sc}$  does not vary significantly with temperature the power  $P_{mpp}$  at the maximum power point is rather constant and varies at worst by only  $\pm 12\%$  over the entire temperature range from  $-10^{\circ}\text{C}$  to  $70^{\circ}\text{C}$ . Such a small influence of temperature on power output from DSCs is in sharp contrast to Si solar cells, which show a much more pronounced decrease in performance<sup>4)</sup> at higher temperatures, i.e. under real life sun light illumination and a much more pronounced drop in maximum power voltage (Fig. 6).



**Figure 6:** Left: power-voltages curves of metal-based flexible Dyesol DSC at 1 sun illumination for various temperatures. Right: power-voltages curves of a single crystalline solar cell for various temperatures.

A power loss coefficient of  $0.65\%/K$ <sup>4)</sup> at  $P_{mpp}$  has been reported for Si-based solar cells. Table 1 shows a comparison between DSC and Si for 2 temperature ranges.



Table 1

Temperature increase	$P_{mpp}$ drop for DSC	$P_{mpp}$ drop for c-Si
From 20° to 50°C	5%	19.5%
From 20° to 70°C	15%	32.5%

## 5. Influence of electrolyte conductivity

The electrolyte resistance  $R_e$  which represents part of the series resistance  $R_s$  depends, according to Equation [4], on the electrolyte layer thickness, i.e. the distance  $d$  between the two electrodes, the electrolyte conductivity  $\sigma$  and the electrode cross section  $A$ .

$$R_e = \frac{d}{\sigma A} \quad [4]$$

As explained in the previous Dyesol tutorial "Ionic Liquids - The Panacea for Dye Solar Cells?"<sup>5)</sup>, in typical DSCs with an electrode-to-electrode distance of 40  $\mu\text{m}$  and a conductivity of around 0.01 S/cm at 20°C for a solvent-based electrolyte system, results in  $R_e \approx 0.4$  Ohm per  $\text{cm}^2$  cell area. This produces a voltage drop of 7 mV only at a photocurrent of 18  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . As will be shown in Section 6 below, this is insignificant compared to the series resistance of the typical transparent conductive oxide (TCO) substrate. For solvent-free electrolyte systems such as ionic liquids the electrolyte conductivity may be lower and  $R_e$  correspondingly higher.

While the electrolyte resistance has normally only a very slight direct impact on the IV characteristics the situation is complicated by concentration polarisation. Often electrolyte systems with relatively low ionic conductivity display relatively low  $I_3^-$  diffusion coefficients as well, which can have a noticeable limiting effect on photocurrents. Diffusion limitation will be discussed in more detail in Sections 8 and 9 below.

## 6. Influence of substrate conductivity, cell width and cell contacts

In contrast to standard photovoltaic cells which are based on solid-state p-n junctions and light absorption by bulk semiconductor materials, thin-layer DSCs require at least one transparent conductive substrate. Since electronically highly conductive substrates generally display low light transmittance the substrate sheet conductivity needs to be compromised for:

- the best performance in a given application,
- cost and
- availability of transparent conductive oxide (TCO) on a substrate such as glass or plastic.

Typical sheet resistances  $\gamma$  of commercially available affordable TCO layers are in the order of 8-15 Ohm per square (Ohm/ $\square$ ). This means that a 1 cm x 1 cm cell contacted on both sides by a bus bar displays a series resistance of 8-15 Ohm. This value is much higher than the resistance of the typical electrolyte layer ( $R_e \approx 0.4$  Ohm per  $\text{cm}^2$  unit area, see Section 5 above).

For cells where the anode and cathode substrate sheet resistances are equal ( $\gamma_a = \gamma_c$ ) and where the cell electrical contacts are provided through two lateral bus bars just outside the seal structure (one on anode and one on cathode side), the current lines are particularly uniform (Fig. 7) and the current density is the same over the entire cell area. In addition such a geometry represents a good model for larger devices such as Z-interconnected DSC panels.

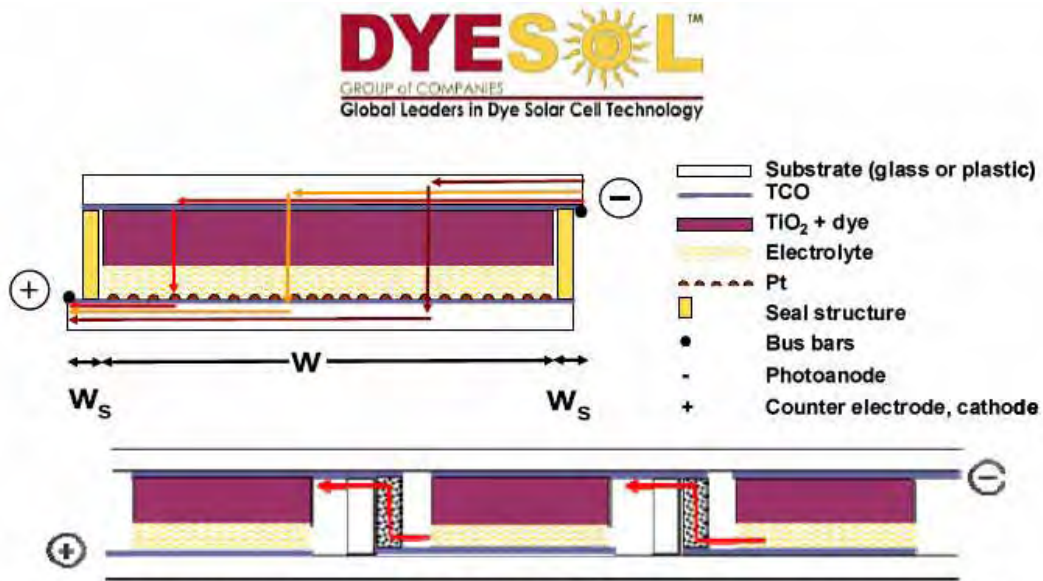


Figure 7: Top: schematic cross section through DSC along with current paths,  $w$  = width of active area ( $\text{TiO}_2$ ),  $w_s$  = width of cell seal structure. Bottom: schematic for Z-interconnected cells.

For a cell of length,  $L$ , the voltage,  $V$ , at any current,  $I$ , can be expressed in relation to  $V_0$ , which is the cell voltage for zero sheet resistance<sup>1)</sup>:

$$V = V_0 - IR_s = V_0 - \frac{I\gamma(w + 2w_s)}{L} \tag{5}$$

substituting  $I = j \times w \times L$  (where  $j$  = current density):

$$V = V_0 - j\gamma(w^2 + 2ww_s) \tag{6}$$

The characteristic voltage drop,  $j\gamma$ , provides the resistive voltage drop over the active surface area for any size DSC which is electrically contacted according to Fig. 7.

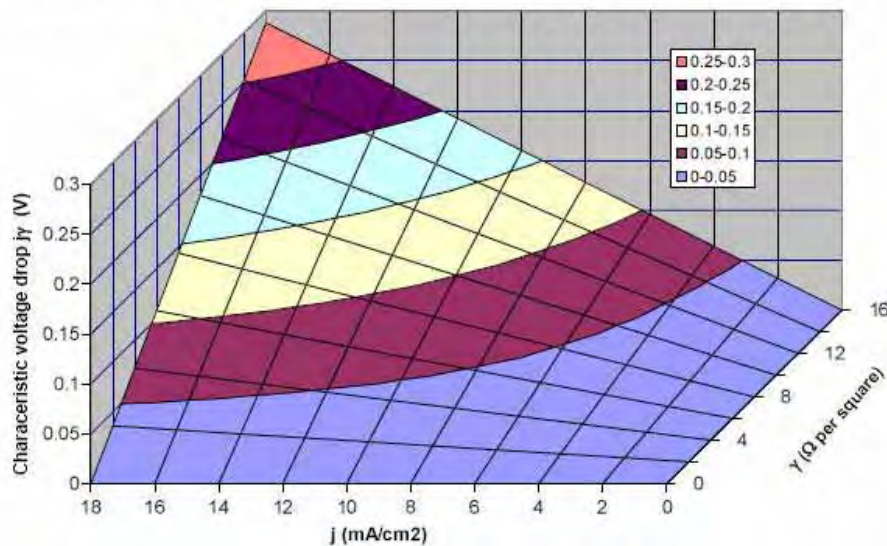


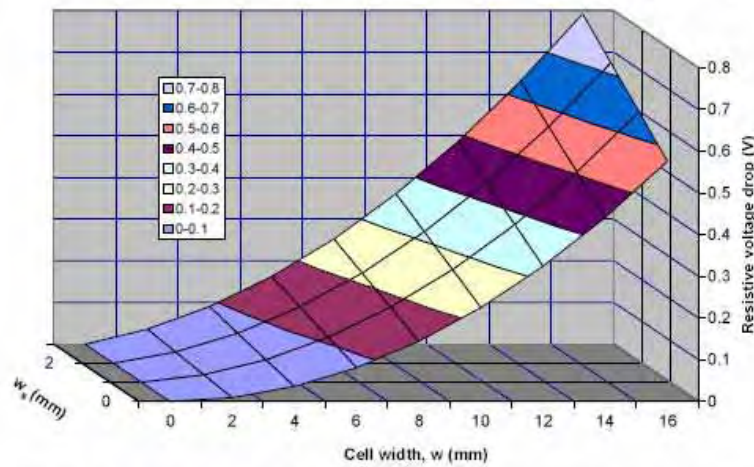
Figure 8: Characteristic voltage drop as a function of current density and sheet resistance

<sup>1)</sup> It is assumed that  $R_s \approx R_{\text{substrate}}$ , i.e.  $R_e \approx 0$



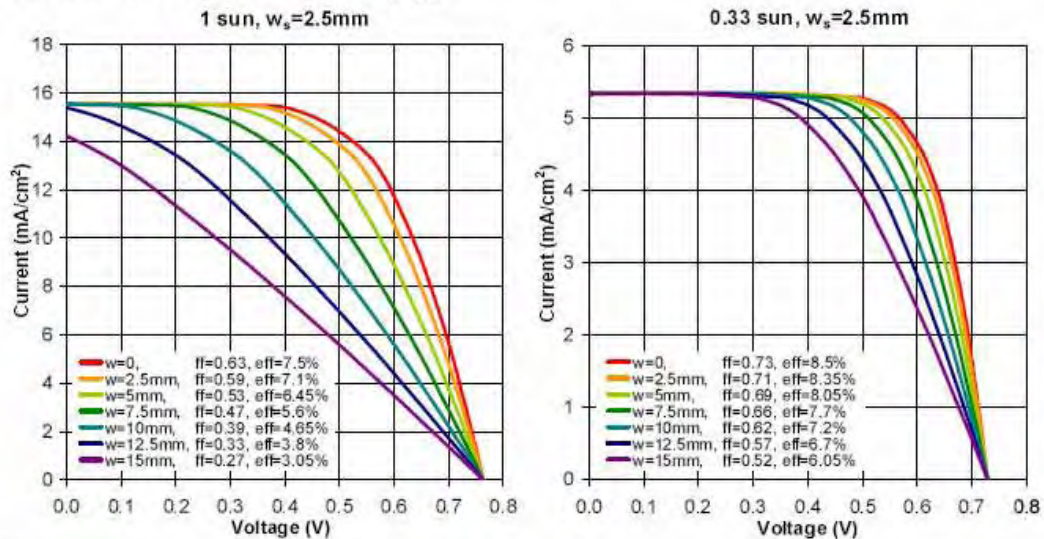
Figure 8 shows that for high performance cells delivering maximum power point photocurrents of 15 mA/cm<sup>2</sup> or more in full sun and for a sheet resistance of 15 Ohm/□ the characteristic voltage drop is >0.2V, which starts to seriously limit cell efficiency. Thus lower width cells are required for maximum performance in full sun.

Figure 9 graphically illustrates the resistive voltage loss according to Eq. [6] with its quadratic dependence on cell width. Thus cell geometry needs to be optimised depending on the light conditions in the application. For cells operating under lower average light, larger cell widths can be adopted than for cells where highest output under direct sun light is required.



**Figure 9:** Resistive voltage drop as a function of cell and seal width for  $j\gamma = 0.225$  V, e.g. for 15 mA/cm<sup>2</sup> and 15 Ohm/□ anode and cathode substrate.

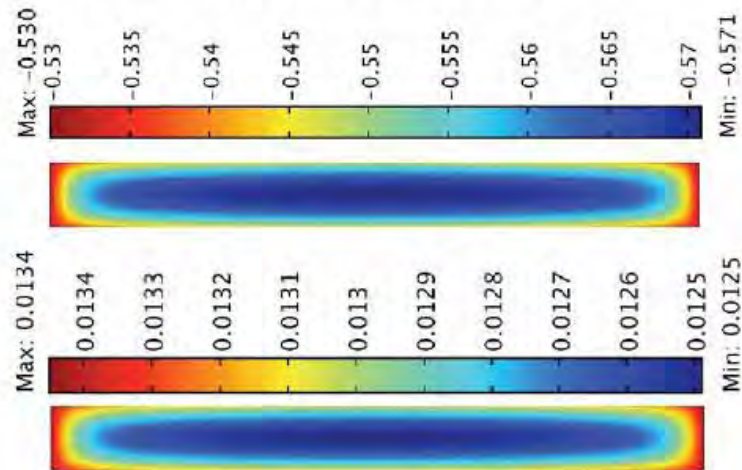
Figure 10 shows calculated IV curves for DSCs of different widths based on resistance-corrected  $V_o$  curves according to Eq. [5].



**Figure 10:** IV curves at full (left) and 0.33 sun (right) as a function of active area width, calculated from  $I$  vs  $V_o$  curves.  $\gamma = 12$  Ohm/□,  $w_s = 2.5$  mm. The  $I$  vs  $V_o$  curves were obtained from a typical Dyesol DSC from  $V_o = V + IR_s$ , where  $R_s$  was determined through electrochemical impedance spectroscopy (EIS).



If anode and cathode substrate sheet resistances are not equal and/or if other bus bar geometries are used the current density is no longer homogeneous over the cell area and calculations become more involved. Figure 11 shows calculated voltage and current distribution maps for a 10 cm × 1 cm cell with one electrode substrate being a metal sheet and the other being contacted by bus bars around its entire perimeter.



**Figure 11:** (Anode-cathode) potential (top, V) and current (bottom, A/cm<sup>2</sup>) distribution maps for a DSC operating at the maximum power point based on a 10 cm x 1 cm active area electrode of 15 Ohm/□ substrate sheet resistance, contacted at both sides and both ends by conductive bus bars. The second (metallic) electrode is assumed to have zero sheet resistance.

## 7. Influence of the counter electrode

In order to understand the influence of the counter electrode on DSC IV characteristics, some fundamental electrochemistry needs to be introduced. Electrochemical reactions are generally described by the Butler-Vollmer equation [7], which relates current and voltage through the “overpotential”  $\eta = E - E_0$ , defined as the potential difference between the applied electrode potential and the electrode equilibrium potential  $E_0$ .  $E_0$  is the  $I_3^-/I^-$  redox potential in the case of DSCs.  $k_0$  is the electron transfer constant at zero overpotential, which characterises the electrocatalytic activity of an electrode,  $\alpha$  is a symmetry factor which is normally close to 0.5,  $n$  the number of exchanged electrons in the rate-determining step and  $c_{red}$  and  $c_{ox}$  represent  $I^-$  and  $I_3^-$  concentrations.

$$j = k_0 \left[ c_{red} e^{\frac{(1-\alpha)n\eta F}{RT}} - c_{ox} e^{\frac{-\alpha n\eta F}{RT}} \right] \quad [7]$$

Counter electrodes (CEs) of DSCs can effectively be evaluated independently in symmetrical CE-CE cells through IV curves and/or EIS. Figure 12 shows IV curves for symmetrical cells of 3 different internal cell thicknesses. In order to extract electrokinetically useful information from such curves they need to be corrected for the cell series resistance according to Eq. [8] (see the thin dark blue curve in Fig. 12).

$$V_{corr} = V - IR_s \quad [8]$$

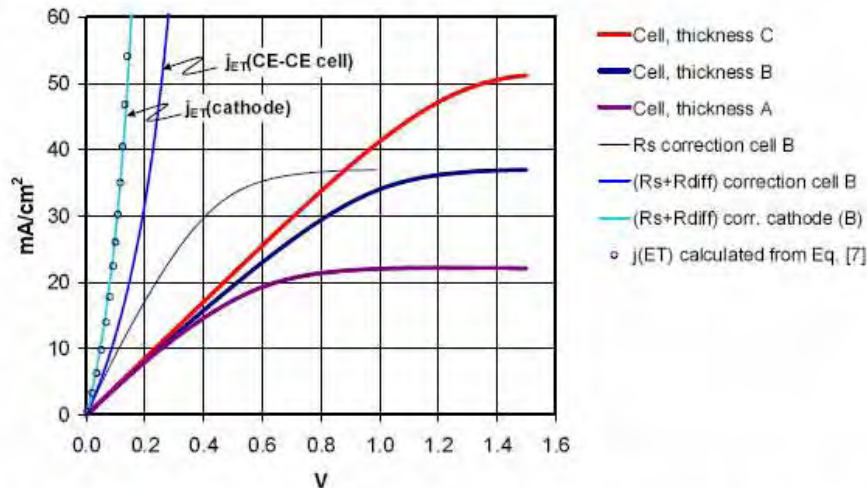
With the internal cell thicknesses employed, diffusion limitation occurs at  $j_{lim} = 22 \text{ mA/cm}^2$  for the thickest cell and at  $>50 \text{ mA/cm}^2$  for the thinnest. Such information is very important in order to understand the limits for various electrolyte systems, also as a function of



temperature in order to establish if DSC performance may become limited by mass transport within the thin layer cell ( $I_3^-$  mainly). Mass transport (diffusion) polarisation ( $R_{diff}$ ) can be corrected through Eq. [9] which then provides the electron transfer current density,  $j_{ET}$ , of the symmetrical cell (see the blue curve in Fig. 12). For cell B, losses due to diffusion polarisation, amount to  $\sim 90 \text{ mV}^{(9)}$  at  $20 \text{ mA/cm}^2$ , which starts to have a serious impact on fill factor and thus cell efficiency. As a rule of thumb,  $j_{lim}$  should be at least twice as high as the targeted photocurrent in a given application. In cases where  $j_{lim}$  is smaller than  $20 \text{ mA/cm}^2$ , the DSC short circuit current may be purely limited by mass transport (see also Section 9).

$$j_{ET} = \frac{j}{\left(1 - \frac{j}{j_{lim}}\right)} \quad [9]$$

For  $\alpha = 0.5$ , anodic and cathodic overpotentials at a given absolute current are equal. For any cathodic  $\alpha$ -value,  $100 \times (1 - \alpha)\%$  of the polarisation occurs at the cathode (see light blue curve in Fig. 12) and  $100 \alpha\%$  at the anode. The experimental data can best be fitted by a cathodic  $\alpha$ -value of 0.45 (open circles in Fig. 12). Since the counter electrode in a DSC operates as a cathode, i.e. it electrochemically reduces  $I_3^-$  to  $3I^-$ , it can be estimated that a DSC "sees", at a given current density, around 50-55% of the  $R_s$  and  $R_{diff}$  corrected polarisation determined from symmetrical cells as shown by the light blue curve in Fig. 12. This curve is very useful to estimate the influence of the counter electrode on the IV characteristics. It can be seen that the electrokinetic voltage loss at  $20 \text{ mA/cm}^2$  amounts to  $\sim 80 \text{ mV}$  which is substantial and will significantly lower ff. Such a  $j_{ET}$  curve is an indication that the counter electrode characteristics should be improved through optimisation of the Pt deposition method and/or through increasing the  $I_3^-$  concentration (see also next Section). Ideally the charge transfer resistance  $R_{ct}$  at 0 V (in CE-CE cells) should be below 4-6  $\text{Ohm cm}^2$ , which corresponds to 2-3  $\text{Ohm cm}^2$  for each electrode.  $R_{ct}$  can be determined by EIS or from the slope at 0 V of the  $j_{ET}$ (cathode) curve.



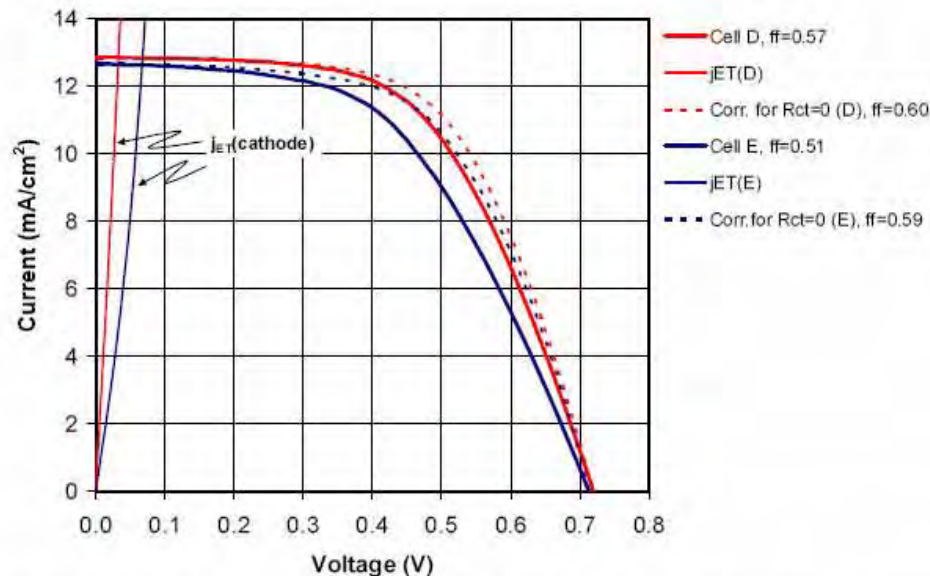
**Figure 12:** IV curves of symmetrical CE-CE cells for 3 different cell internal thicknesses  $A > B > C$ , adjusted by suitably chosen seal gaskets.  $R_s$ -correction of the B-cell through Eq. [8] with  $R_s$  determined from EIS.  $R_{diff}$  correction through Eq. [9]. The cathodic IV curve (light blue) is based on 55% polarisation from the  $(R_s + R_{diff})$  corrected curve (blue). (O): calculated from Eq. [7] with  $n = 1$  and  $\alpha = 0.45$ .

<sup>(9)</sup> See the voltage difference between the curves "Rs correction cell B" and "j<sub>ET</sub>(CE-CE cell)" in Fig. 12



Figure 13 shows IV curves for two cells with two counter electrodes prepared under different conditions. Clearly, fill factors and thus efficiencies are lower for cell E compared to D.  $j_{ET}$  vs V curves were calculated based on  $R_{ct}$  values and Eq. [10] derived from Eq. [7]. Within the DSC community IV curves are generally plotted to show anodic currents in the +I/+V quadrant. Thus cathodic currents on the counter electrodes are in the -I/+V quadrant, i.e. pointing downwards and towards the right with increasing polarisation. For the sake of convenience these cathodic CE currents are mirrored in Fig. 13 along the x-axis thus showing at a glance the voltage losses at the counter electrode as a function of DSC photocurrent. Through correction of the DSC IV curves for the case of an “infinitely” fast counter electrode ( $R_{ct}=0$ ), fill factors were improved from 0.57 to 0.60 (+5% relative) for cell D and from 0.51 to 0.59 (+15% relative) from E. While the two corrected curves <sup>ii)</sup> (dashed curves in Fig. 13) do not entirely coincide this analysis showed that the difference in ff values and thus efficiencies between the two cells is largely due to the counter electrode. This type of analysis represents a valuable development tool in order to weigh up anticipated increases in device efficiency against factors such as raw materials and production costs or allocation of R&D effort.

$$j_{ET} = \frac{RT}{FR_{ct}} \left( e^{\frac{0.55\eta F}{RT}} - e^{-\frac{0.45\eta F}{RT}} \right) \quad [10]$$



**Figure 13:** IV curves of cells D and E at full sun along with  $-j_{ET}$  and corrected IV curves for  $R_{ct} = 0$ . The  $-j_{ET}$  curves were calculated from Eq. [10] with  $R_{ct}$  determined by EIS: 3.1 Ohm  $cm^2$  (D), 8.2 Ohm  $cm^2$  (E).

Apart from its electrocatalytic features influencing DSC IV characteristics, the counter electrode can impact DSC photocurrents through its optical properties as well, particularly for devices where the light enters the cells through the counter electrode (reverse illumination). For such devices catalytic activity and optical transmittance of the electrocatalyst layer (mainly Pt) need to be carefully balanced. The method of Pt deposition can have a significant impact on the optical transmittance, while not necessarily affecting catalytic activity.

<sup>ii)</sup> Possible reasons may be the somewhat simplistic assumptions, uncertainties in the symmetry factor  $\alpha$  and possibly subtle differences at the dye/TiO<sub>2</sub> interface or between other cell parameters.





## 8. Influence of iodine concentration

The influence of the iodine ( $I_3^-$ ) concentration on DSC IV curves is a very complex one, including physical and chemical factors:

- Iodine absorbs violet and blue light and thus may significantly limit photocurrents with increasing concentration, particularly for reverse illuminated cells and for cells with relatively thick electrolyte layers (>40 micron).
- Low  $I_3^-$  concentration can lead to mass transport limitations. In a thin layer cell of internal thickness  $d$ , the mass transport (diffusion) limited current density is given by Eq. [11]:

$$j_{lim} = \frac{2nFD[I_3^-]}{d} \quad [11]$$

$n$  represents the number of transferred electrons ( $n=2$  for the  $I_3^-/I^-$  redox couple<sup>iv)</sup>) and  $D$  the diffusion coefficient of the limiting species ( $I_3^-$ ). For  $[I_3^-] \approx 0.1$  M,  $D$  is in the range  $3-5 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, and for an internal cell thickness of 40 microns diffusion limited currents of 30-50 mA/cm<sup>2</sup> can be achieved. Diffusion coefficients increase with increasing temperature according to the Stokes-Einstein equation [12] where  $\eta_k$  is the kinematic viscosity and  $r$  the hydrodynamic radius, i.e. the radius of the solvated ionic species. Thus  $D$  increases proportionally to the absolute temperature  $T$  and also because viscosity generally decreases with temperature.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_k r} \quad [12]$$

- Increasing  $I_3^-$  concentration leads to lower  $V_{oc}$  because of the enhanced parasitic electron back transfer reaction [13] from  $TiO_2$  conduction band (CB) electrons. It has been reported that  $V_{oc}$  at 82 mW/cm<sup>2</sup> decreases by around 65 mV at 298 K per tenfold increase in iodine concentration<sup>2)</sup>.



- Low  $I_3^-$  concentrations result, according to Eq. [7], in lower currents at the counter electrode and consequently lead to lower DSC fill factors.

Thus the iodine concentration exerts antagonistic effects on cell performance through  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  and  $ff$  and needs to be carefully tuned for a given application and as a function of the chosen cell design.

## 9. Influence of mass transport conditions

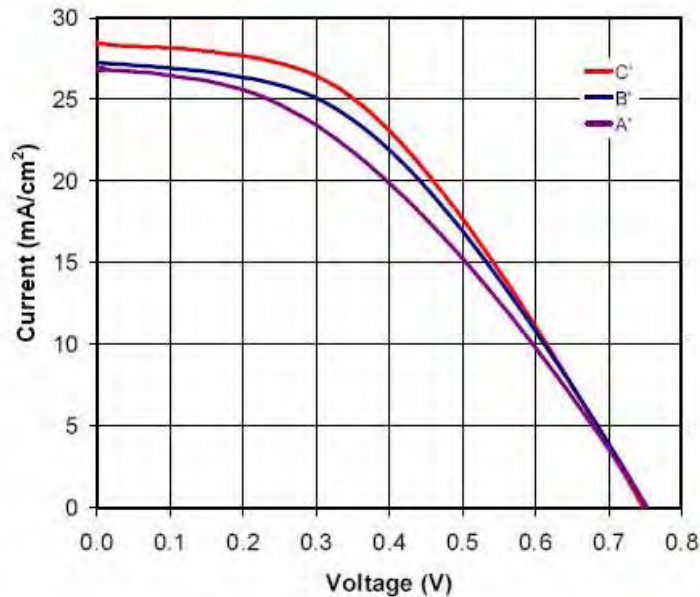
Some of the effects of mass transport have been discussed in Section 7 in relation to symmetrical CE-CE cell characteristics and in Section 8 in regards to iodine concentration. Since the iodide [ $I^-$ ] concentration in a DSC is generally significantly higher than triiodide [ $I_3^-$ ], transport of the latter species from the porous  $TiO_2$  network to the counter electrode is normally the major ion transport limitation. In thin layer cells linear concentration profiles are established across the cell relatively quickly. Under diffusion limitation the triiodide concentration at the counter electrode surface drops to zero and the surface concentration at  $TiO_2$  doubles with respect to the average triiodide concentration of a cell in the dark. The increase in  $I_3^-$  concentration at the titania surface decreases its open circuit voltage (by ~20 mV). On the CE side, the low steady-state  $I_3^-$  concentration slows the electron transfer

<sup>iv)</sup> Note that  $n$  in Eq. [11] designates the number of electrons transferred according to the reaction stoichiometry ( $n=2$ ) while in Eq. [7] it shows the number of electrons transferred in the rate limiting step.



reaction and lowers  $ff$  and  $V_{oc}$  because of the redox potential at the CE surface becoming more negative and thus closer to the  $TiO_2$  Fermi level.

Figure 14 shows IV curves for cells A', B', C' based on the same cell internal thicknesses as the symmetrical cells A, B, C discussed in Section 7 above. With standard Dyesol cells however, diffusion polarisation can only be observed under light levels corresponding to concentrated sun light. Figure 14 shows that  $ff$  values decrease with increasing cell thickness  $A' > B' > C'$  at an illumination level corresponding to 2 suns. Note that  $j_{lim}$  in the illuminated cell A' is higher than in the symmetrical cell A (see Fig. 12) due to the temperature increase under illumination.



**Figure 14:** IV curves at 2 suns of cells A', B', C' with 3 different internal cell thicknesses  $A' > B' > C'$ .

In order to sustain  $15 \text{ mA/cm}^2$  photocurrents with acceptable voltage loss,  $j_{lim}$  should be  $\geq 30 \text{ mA/cm}^2$  under the operating temperature conditions. For  $d = 25 \mu\text{m}$  it follows from Eq. [11]:

$$D(I_3^-) \times [I_3^-] \geq 2 \times 10^{-10} \text{ mol/(cm s)} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol/(m s)} \quad [14]$$

In high-boiling solvents such as methoxypropionitrile,  $I_3^-$  diffusion coefficients of  $3\text{-}5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  can be achieved. Thus iodine concentrations of  $0.04\text{-}0.065 \text{ M}$  would be sufficient. For cells of  $40 \mu\text{m}$  internal thickness  $[I_3^-]$  concentrations would need to be adjusted to  $0.06\text{-}0.1 \text{ M}$ . The situation is aided through the higher temperatures achieved under full sun illumination. Solvents with even higher boiling points or ionic liquids display lower diffusion coefficients, mainly due to their lower viscosity. Thus higher iodine concentrations may be required for such systems, resulting in the disadvantages discussed in Section 8 such as lower  $V_{oc}$  due to faster electron back transfer reaction and higher light absorption by the more concentrated iodine solution.

The interrelationship between diffusion coefficients and viscosity through Eq. [12] has been discussed in more detail in the Dyesol tutorial "Ionic Liquids - The Panacea for Dye Solar Cells?"<sup>5)</sup>



## 10. Titania layer thickness

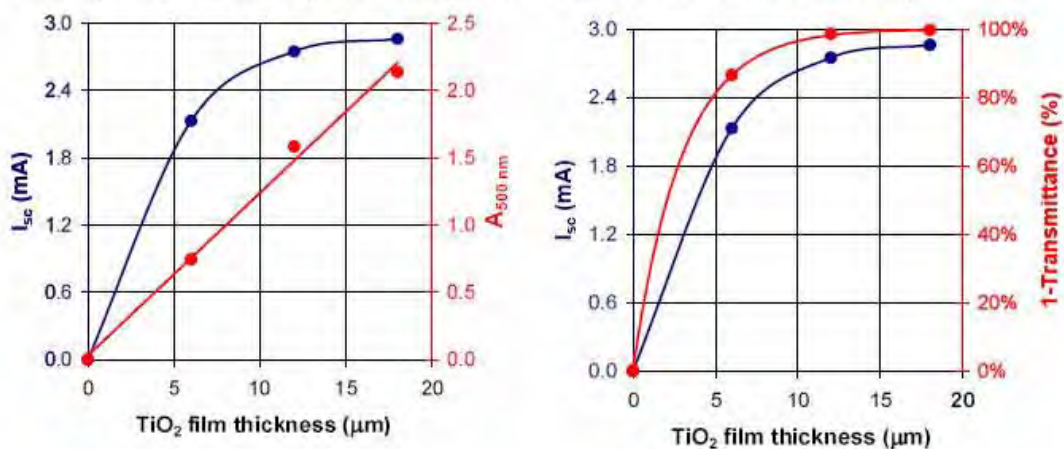
Optimization of titania layer thickness is very important for DSCs since insufficient TiO<sub>2</sub> would not adsorb enough dye and thus the cell would not absorb sufficient light resulting in low photocurrents. On the other hand too thick a TiO<sub>2</sub> layer has to be avoided as well since it will

- increase the length of the electron pathways, particularly for reverse-illuminated cells, and thus decrease  $ff$  and  $V_{oc}$  and, in extreme cases, even  $I_{sc}$ ;
- unnecessarily increase the total TiO<sub>2</sub> surface area and therefore increase the extent of electron back transfer reaction [13] and lower  $V_{oc}$ ;
- increase the diffusion length of  $I/I_3^-$  species through the congested and tortuous mesoporous network, which can increase  $d$  in Eq. [11] and lower  $I_{sc}$ ;
- waste material (TiO<sub>2</sub> and dye) which cannot be utilised to their full 'potential'.

Figure 15 shows that the amount of adsorbed dye, as assessed through dye desorption in aqueous NaOH, increases virtually linearly with TiO<sub>2</sub> film thickness.  $I_{sc}$  increases steeply up to 6  $\mu\text{m}$  TiO<sub>2</sub> film thickness, then improves much slower towards 12  $\mu\text{m}$  before saturating beyond  $\sim 15 \mu\text{m}$ . This result clearly shows that any TiO<sub>2</sub> and dye beyond 12  $\mu\text{m}$  cannot be utilised effectively anymore, at least for the specific dye and cell parameters in the described test. While it is known that the dye absorption spectrum is red-shifted through adsorption on titania, the absorbance of the dissolved dye can provide a first approximation on how much light can be absorbed by the dyed film. This method is particularly useful for TiO<sub>2</sub> films on non-transparent substrates and/or for opaque films and it does not require knowledge of any extinction coefficients. The absorbance  $A$  of the dye solution produced from desorbing dye from a TiO<sub>2</sub> electrode area  $A$  into a volume  $v$  of liquid and measured in a cuvette of optical path length  $l$  results in the absorbance  $Av/Al$  under the (simplistic) assumption that the extinction coefficient for the adsorbed dye is the same as for dye in solution. Thus the percentage of the absorbed light can be estimated through Eq. [15]:

$$1-T \approx 1 - 10^{-(Av/Al)} \quad [15]$$

This simple analysis indicates that 97.5% of the 500 nm light is absorbed by a 12  $\mu\text{m}$  dyed titania film and that further increase in TiO<sub>2</sub> film thickness is barely justified. The validity of this analysis is supported by  $I_{sc}$  following the same trend as the 1-T function in Fig. 15.



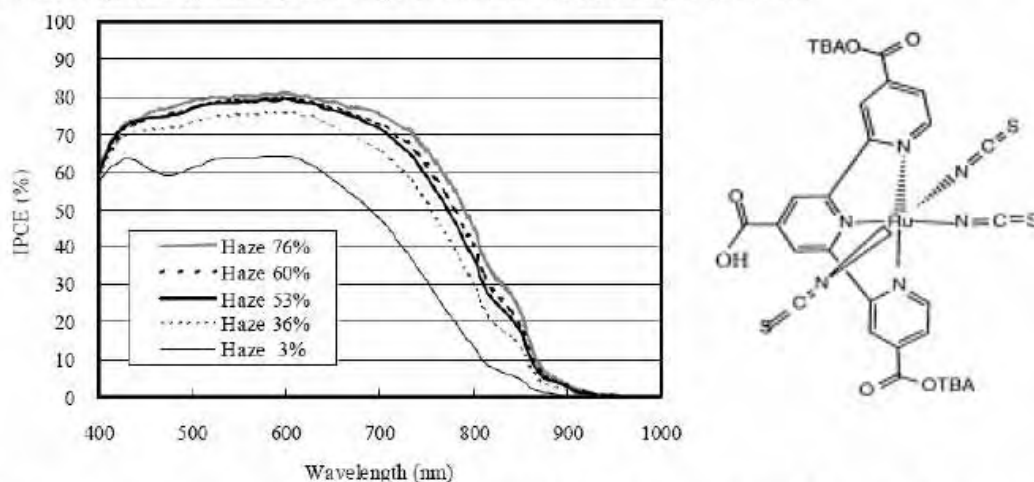
**Figure 15:** Left:  $I_{sc}$  of metal-based flexible Dyesol DSCs under reverse illumination at 0.33 sun as a function of TiO<sub>2</sub> layer thickness along with the absorbance at 500 nm of desorbed dye in aqueous NaOH. Right: same current data along with (1-T) calculated from Eq. [15].



## 11. Optical engineering

None of the known dyes today absorb the entire solar spectrum. The most stable ruthenium-based dyes do not collect and convert light at wavelengths longer than 700 nm efficiently. Light management and optical engineering optimised for a given design can significantly increase light absorption. Particularly for the standard illumination geometry, i.e. the light being directed into the cell from the TiO<sub>2</sub> side, light scattering layers on the electrolyte side or a balanced mixture of smaller and larger TiO<sub>2</sub> particles can significantly improve the light harvesting efficiency. Mirror-like<sup>7)</sup> or white light diffusers as panel background and/or front-side antireflective layers can further improve cell efficiency. Dyesol produces a range of titania pastes ranging from maximizing photon trapping to maximising transparency. Pastes are specifically designed to provide the preferred nano-morphology for each dye.

Figure 16 shows results by Sharp<sup>6)</sup> with the “black dye” and how the haze factor (i.e. light scattering property) can significantly increase the current output of a DSC.



**Figure 16:** Incident photon to current efficiencies for DSCs based on TiO<sub>2</sub> layers of various light scattering properties expressed as haze factor<sup>6)</sup>.

## 12. Additional physical factors influencing IV characteristics

There are quite a number of additional factors which influence DSC output and which need to be considered in order to obtain meaningful and reliable IV data:

- **Nature of the electrical contact:** providing a low electrical resistance contact to the measuring leads is particularly important for larger area/high current devices. Good electrical contacts can be obtained through bus bars applied by screen printing or ultrasonic welding, followed by soldering the test leads to the bus bars.
- **Lighting conditions:** care needs to be taken to avoid any diffuse or stray light hitting the device under test, which may artificially increase device output. IV curves are best measured in black box on a matt black background.
- **Masking:** cell masking can be used to accurately define the illuminated cell area in the case of a well collimated light beam. With a more diffuse light source, on the other hand, masking can be used to artificially boost measured currents due to internal light reflection and indirect illumination of the masked area. Fill factor increases through masking due to lower absolute current resulting in less resistive losses (see also Section 6). Used correctly though, masking can provide more accurate cell performance data<sup>8)</sup>.



### 13. Summary and conclusions

The key physical factors which determine DSC IV characteristics have been discussed in detail. Table 2 summarises the various parameters and how they affect DSC output.

Table 2

Parameter	Target values <i>Comments</i> Underperformance for ...	Influence on			
		ff	V <sub>oc</sub>	I <sub>sc</sub>	Eff
Diode ideality factor	Ideally n = 1 For 2 > n >> 1	↘	↘	-	↘
Temperature	Ideally 20-50°C < 0°C > 50°C	↘ ↘	↗ ↘	↘ ↘	↘ ↘
Electrolyte conductivity	Ideally not much lower than 0.01 S/cm, mainly to maintain high enough D(I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), see sections 7-9				
TCO conductivity	Needs compromising for performance and cost < 10 Ohm/□ > 15 Ohm/□, low light levels > 15 Ohm/□, at higher light levels	↗ ↘	↘ ↗	↘ ↘	↗ ↘
Cell width	Needs optimisation for the application >> 10 mm, at higher light levels	↘	-	↘	↘
Cell contacts	Bus bars with sufficient cross section and conductivity. Soldered leads Otherwise:	↘	-	-	↘
Counter electrode	R <sub>ct</sub> < 3 Ohm cm <sup>2</sup> R <sub>ct</sub> >> 3 Ohm cm <sup>2</sup> , at higher light levels Too much electrocatalyst	↘ ↘	↘ ↘	- ↘	↘ ↘
Iodine concentration	To be optimised depending on the application, design and the solvent used >> 0.1 M << 0.02 M, at higher light levels	↗ ↘	↘ ↗	↘ (↘) <sup>*)</sup>	↘ ↘
Mass transport	D(I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) × [I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / d ≥ 7.5 × 10 <sup>-8</sup> mol/(cm <sup>2</sup> s) = 7.5 × 10 <sup>-4</sup> mol/(m <sup>2</sup> s) [I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] too low D(I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) too low (electrolyte too viscous) d too thick	↘ ↘ ↘	↗ - ↘	(↘) <sup>*)</sup> (↘) <sup>*)</sup> (↘) <sup>*)</sup>	↘ ↘ ↘
TiO <sub>2</sub> layer thickness	To be optimised for each dye Too thin Too thick	↘ ↘	↗ ↘	↘ ↘	↘ ↘
Optical engineering	Light scattering particles, back reflectors or diffusers, antireflection layer If inadequate:	↘	↘	↘	↘

<sup>\*)</sup> Only for j<sub>photo</sub> being close to j<sub>lim</sub> according to Eq. [11]



### Acknowledgment

The author gratefully acknowledges data provided by Ravi Harikisun, Paul Moonie, Dr Damion Milliken, Nancy Jiang, Dr Olivier Bellon and Dr Pierre Infelta.

### References

- 1) M. Bashahu and P. Nkundabakura, *Solar Energy*, **81** (2007) 856.
- 2) Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao and S.E. Lindquist, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **55** (1998) 267.
- 3) L.M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, (2007), 2630.
- 4) E. Radziemska, *Renewable Energy*, **28** (2003) 1.
- 5) [http://www.dyesol.com/index.php?element=Ionic\\_liquids\\_-\\_the\\_panacea\\_for\\_dye\\_solar\\_cells\\_3](http://www.dyesol.com/index.php?element=Ionic_liquids_-_the_panacea_for_dye_solar_cells_3)
- 6) Y. Chiba, A. Islam, K. Kakutani, R. Komiya, N. Koide and L. Han, 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15), Shanghai, China, 2005, Technical Digest, p.665.
- 7) S. Ito, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14** (2006) 589.

**About the author:** Dr Hans Desilvestro is Chief Scientist for the Dyesol Group. Since completing his PhD under Prof Michael Graetzel at EPFL in 1985, he has been involved for more than 20 years in electrochemical R&D and manufacture of electrochemical devices, particularly DSC and advanced rechargeable batteries.

## Apêndice II – Cálculo da rugosidade

Os valores de rugosidade foram calculados a partir da equação 1:

$$R = \frac{A_r}{A_p}, \quad 1$$

sendo  $A_r$  a área real do filme poroso e  $A_p$  a área projetada do filme poroso.

Assumindo uma área de  $1 \text{ cm}^2$  ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) e espessura dos filmes porosos de  $6 \text{ }\mu\text{m}$ , tem-se:  $A_p = 1 \text{ cm}^2$ .

A área real foi calculada da seguinte forma:  $A_{\text{BET}} \times m_{\text{FP}}$ , ou seja, pelo produto da área superficial obtida pelas medidas de adsorção de  $\text{N}_2$  e da massa do filme poroso, respectivamente.

$A_r = A_{\text{BET}} \times (d_{\text{FP}} \times V_{\text{FP}})$ , onde  $d_{\text{FP}}$  é a densidade do filme poroso e  $V_{\text{FP}}$  o volume do filme poroso.

$d_{\text{FP}} = d_{\text{óxido}} \times (1 - P)$ , sendo  $d_{\text{óxido}}$  a densidade do ZnO ( $5,606 \text{ g cm}^{-3}$ ) e  $P$  a porosidade obtida através de medidas de adsorção de  $\text{N}_2$ .

Unindo-se todas as grandezas numa única expressão:

$$R = \frac{A_{\text{BET}} d_{\text{óxido}} (1 - P) V_{\text{FP}}}{A_p}$$

### Apêndice III – Medidas por SLIM-PCV

A determinação da densidade eletrônica nas células solares seladas de ZnO e ZnO:Ga 1, 3 e 5% foi feita da seguinte forma:

- ✓ A célula solar foi irradiada por um pulso laser em condições de circuito aberto. Um potencial exatamente igual ao potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) da célula solar foi aplicado à mesma ao abrigo da luz. Ao final deste pulso o sistema foi simultaneamente ligado em condições de curto-circuito. Desta forma, não há fluxo eletrônico na interface filme poroso/FTO (conforme discutido no item V.2 do capítulo V);
- ✓ A corrente elétrica transiente resultante foi então monitorada através de um amplificador diferencial para cada intensidade luminosa;
- ✓ O número de elétrons total foi obtido através da integração numérica do correspondente transiente de fotocorrente;
- ✓ O mesmo procedimento foi realizado, porém sem pulso laser, de forma que o número de elétrons presente no sistema no escuro fosse descontado;
- ✓ A densidade eletrônica foi então calculada dividindo-se o número estimado de elétrons pelo volume do filme poroso;
- ✓ O volume do filme poroso foi calculado a partir da área geométrica do filme poroso (em torno de  $0,2 \text{ cm}^2$ ) e da espessura do mesmo ( $6 \mu\text{m}$ );
- ✓ Os resultados obtidos foram corrigidos para a porosidade de cada eletrodo.

A densidade total de cátions no eletrólito (íons  $\text{Li}^+$  e tetrabutylamônio) foi determinada considerando-se a concentração das respectivas espécies no eletrólito, conforme detalhado no item **IV.2** do capítulo IV. O volume de eletrólito líquido injetado a baixa pressão em cada célula solar selada foi calculado considerando-se a área geométrica do filme poroso ( $0,2 \text{ cm}^2$ ) e a espessura do filme utilizado na selagem (Himilan,  $40 \mu\text{m}$ ). Este volume



disponível foi corrigido em relação à porosidade do respectivo filme nanoestruturado. Por exemplo, se a porosidade do filme de ZnO ou ZnO:Ga for de 50%, a espessura do mesmo será reduzida de 6  $\mu\text{m}$  para 3  $\mu\text{m}$ .

## Development of Dye-sensitized Solar Modules for Artistic Designs

Kazuo Higuchi, Naohiko Kato

Dye-sensitized solar cells (DSCs) consisting of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ , dyestuff and electrolyte are attracting general attention as less expensive photovoltaic (PV) modules for next-generation PVs. We have developed two types of DSC modules to meet different artistic designs, and we exhibited them during the period of Aichi EXPO 2005, preceded by an outdoor performance test of a large-scale module<sup>1,2)</sup> in collaboration with AISIN SEIKI Co., Ltd.

The first consists of wall-integrated 2.25 m × 2.5 m solar panels based on DSCs<sup>3)</sup> (Fig. 1) that were developed for a 22.5 m<sup>2</sup> facade at the TOYOTA Dream House: "PAPI" (Fig. 2). To produce the ornamental features requested by the architect, reflectors of rugged aluminum plates were employed on the backsides of the transparent DSCs, together with a newly-developed frameless structure. On sunny days, the DSC panels have a magenta granitic or marbled appearance, whereas on cloudy days they take on a dark raspberry color and fade into the background, so that the outer glass shields clearly reflect the scenery of the surrounding garden. The electricity generated by the DSC panels is continuously monitored by AISIN SEIKI Co., Ltd., Kariya, wirelessly via a cellular phone communication system. It was revealed that the DSC panels gave a faster rise in electricity generation than a conventional Si solar cell in the morning, and a slower fall in the afternoon, mainly due to a different dependence of electricity generation on the solar insolation angle.

The second is an art object of a plant with transparent leaves of yellow, red, light-green

and dark-green DSCs<sup>4)</sup> (Fig. 3). This object had been exhibited in the "energy garden" in the approach area of the TOYOTA Group Pavilion in EXPO 2005 (Fig. 4). This particular module was developed to symbolize the fact that DSCs are based on a mechanism inspired by photosynthesis in plants. The dependence of the cell properties on the dyes and the treatment of the electrodes has been clarified and optimized. As a demonstration of the generation of electricity, butterflies (which were the principle motif of the main show at the TOYOTA Group Pavilion) flutter and stop using the electricity generated by this plant under intermittent lighting conditions. The freedom of shape and color, and the transparency demonstrated by this object suggest a variety of future applications for this type of DSC.

## Acknowledgements

We appreciate the cooperation of IMRA-EUROPE S.A.S., AISIN COSMOS R&D CO., LTD. and TOYOTA Motor Corp., during this development.

## References

- 1) Toyoda, T., et al. : J. Photochem. and Photobiol. A, **164**(2004), 203
- 2) Higuchi, K., et al. : Papers of EXPO WCWRF 2005, No. 2013(2005), (CD-ROM)
- 3) Doi, S., et al. : Papers of EXPO WCWRF 2005, No. 2014(2005), (CD-ROM)
- 4) Nakajima, J., et al. : Papers of EXPO WCWRF 2005, No. 2015(2005), (CD-ROM)

(Report received on Jan. 17, 2006)



Fig. 1 (a) Transparent dye-sensitized solar cells (240 mm × 240 mm). (b) A unit module composed of 12 DSCs and a reflector of rugged aluminum plates (515 mm × 773 mm).



Fig. 2 The appearance of PAPI with four wall-integrated DSC panels.



Fig. 3 Leaf-shaped transparent DSCs with four colors.



Fig. 4 Art object of a plant with leaves of DSCs colored yellow, red, light-green and dark-green, exhibited at the TOYOTA Group Pavilion in EXPO 2005.