



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E
METEOROLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA DE MATERIAIS

**Caracterização estrutural de filmes de óxidos de titânio e zinco
visando aplicações em células fotovoltaicas de última geração**

Aluno: Edmar José Gasparoto Júnior

Orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva

Bauru

2023

EDMAR JOSÉ GASPAROTO JÚNIOR

**Caracterização estrutural de filmes de óxidos de titânio e zinco
visando aplicações em células fotovoltaicas de última geração**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física e Meteorologia, na Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, “Júlio de Mesquita Filho”, como um dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva

Bauru

2023

G249c Gasparoto Junior, Edmar José
Caracterização estrutural de filmes de óxidos de titânio e zinco
visando aplicações em células fotovoltaicas de última geração / Edmar
José Gasparoto Junior. -- Bauru, 2023
29 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências,
Bauru

Orientador: José Humberto Dias da Silva

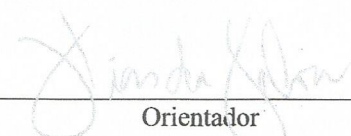
1. Difração de Raio X. 2. Células Fotovoltaicas. 3. Sputtering. I.
Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

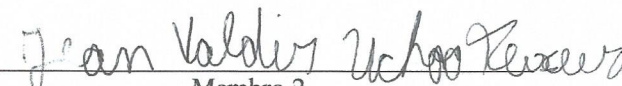
Essa ficha não pode ser modificada.

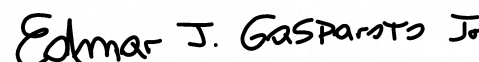
ATA DE DEFESA PÚBLICA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 16 dias do mês de fevereiro de 2023, às 10h00, em sessão pública em formato virtual via Google Meet, na presença da Banca Examinadora presidida pelo(a) José Humberto Dias da Silva, orientador, professor do DFM/UNESP/Bauru, composta pelos examinadores Diego Rafael Nespeque Correa, professor do IFSP/Sorocaba e o doutorando Jean Valdir Uchôa Texeira, POSMAT/UNESP/Bauru, o estudante Edmar José Gasparoto Júnior apresentou o trabalho de conclusão de curso intitulado: "Caracterização estrutural de filmes de óxidos de titânio e zinco para aplicações em células fotovoltaicas de última geração", como requisito curricular indispensável para a integralização do curso de Física – Bacharelado em Física de Materiais. Após reunião em sessão reservada, a Banca Examinadora deliberou e decidiu pela aprovação do referido trabalho, divulgando o resultado formalmente ao aluno e demais presentes e eu, na qualidade de Presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais examinadores e pelo aluno.


Orientador


Membro 1


Membro 2


Aluno (a)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde, vigor e força para continuar durante todo o tempo do curso. Aos meus pais Edmar e Silvana, por sempre me apoiarem e me incentivarem e sacrificar tanto por mim. A minha irmã Dafne, presente em todos os momentos. E ao meu avô João Gasparoto (*in memoriam*), que sempre incentivou meus estudos e sempre fez o possível e impossível para que eu conquistasse esse objetivo. Ao Prof Dr Humberto Dias Da Silva, pela orientação, aprendizado, confiança e paciência. Um exemplo de profissional que me inspira muito. Aos meus colegas de laboratório, Lucas, Stevan e Bruno pelo fornecimento dos filmes, e por toda paciência e acolhimento. Aos meus amigos feitos na universidade, principalmente o Guilherme Capelin, José, Guilherme Pexe, Milena, Marcela, Lucas, Jéssica, Isis, Felipe, Daniela e todos os outros. A minha namorada Gabriella, por todo o suporte. Aos meus amigos Luan, Gustavo, Rafael, Tiago, João por todo companheirismo durante o período do meu curso. A todos os professores da UNESP - Campus Bauru que fizeram parte desse processo de amadurecimento pessoal e profissional.

Resumo

A proposta deste trabalho de conclusão de curso é realizar a caracterização estrutural de filmes finos de óxidos de titânio e zinco, utilizando o método de difração de raio-X (DRX) e analisar os resultados obtidos através dos difratogramas.

Os resultados desejados para este trabalho analisando os difratogramas são, o tamanho médio do cristalito através da equação de scherrer, e a posição 2θ dos picos encontrados, podendo assim serem sobrepostos e comparados com outros difratogramas bem definidos encontrados na literatura.

Os filmes finos de óxidos de metais de transição caracterizados foram crescidos através do método de *sputtering*.

E o intuito deste trabalho é comprovar que os filmes finos depositados poderão ser aplicados em células fotovoltaicas de última geração

Palavras-chave: Difração de Raios-X; Células Fotovoltaicas; Sputtering.

Abstract

The purpose of this course conclusion work is to carry out the structural characterization of thin films of titanium and zinc oxides, using the X-ray diffraction method (XRD) and to analyze the results obtained through diffractograms.

The desired results for this work analyzing the diffractograms are, the average crystallite size through the Scherrer equation, and the 2θ position of the peaks found, thus being able to be superimposed and compared with other well-defined diffractograms found in the literature.

The characterized thin films of transition metal oxides were grown using the sputtering method.

And the purpose of this work is to prove that the deposited thin films can be applied in state-of-the-art photovoltaic cells

Keywords: X-Ray Diffraction; Photo-voltaic cells; Sputtering.

SUMÁRIO

1. Introdução	8
2. Revisão bibliográfica.....	9
2.1 Método do Sputtering.....	9
2.2 Difração de Raios-X.....	9
2.3 Método de Scherrer	11
2.4 Óxidos Metálicos	12
2.5 Óxido de Zinco (ZnO).....	12
2.6 Dióxido de Titânio (TiO₂).....	14
2.7 Células solares fotovoltaicas.....	15
2.8 Princípios físicos da conversão fotovoltaica	16
2.9 Óxidos metálicos com aplicações em células fotovoltaicas	17
3. Objetivos.....	17
4. Materiais e Métodos	18
4.1 Sputtering.....	18
4.2 Difração de Raios X (DRX).....	19
5. Resultados e Discussões	20
6. Conclusões.....	24
7. Referências	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados obtidos pelo difratograma.....	23
Tabela 2. Dados obtidos pelo difratograma.....	24

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (BIRKHOLZ, 2006): Visualização da equação de Bragg. O máximo de intensidade espalhada é somente observada quando os deslocamentos de fase se somam a um múltiplo do comprimento de onda incidente λ	11
Figura 2. Representação das diferentes estruturas cristalinas do ZnO. (a) Sal de rocha cúbico, b) Blenda de zinco cúbico e c) Wurzita hexagonal. Esferas cinzas e pretas representam átomos de Zn e O respectivamente. (adaptado de IZYUMSKAYA, 2007).	13
Figura 3. Estruturas da rutila e anatase (CAMARATTA, 2013)	15
Figura 4 Esquema de uma junção p-n e perfil do potencial químico $\mu(x)$ ao longo do dispositivo (LIMA,2019).	17
Figura 5. Sputtering (Imagem do autor).	18
Figura 6. Filme de TiO_2 (Imagem do autor).	19
Figura 7. Filme de ZnO (Imagem do autor)	19
Figura 8. Difratorômetro de raio-X (Imagem do autor)	19
Figura 9. Difratoograma do TiO_2 medido.	20
Figura 10. Difratoograma do TiO_2 obtido através da literatura.	21
Figura 11. Difratoogramas sobrepostos do TiO_2 obtido através da literatura e medido.	21
Figura 12. Difratoograma do ZnO obtido através da literatura.	22
Figura 13. Difratoograma do ZnO medido.	22
Figura 14. Difratoogramas sobrepostos do ZnO obtido através da literatura e medido.	23

1. Introdução

A cada dia que passa temos menos recursos energéticos renováveis, associado a um consumismo desenfreado, a queima excessiva destes recursos energéticos implica em diversos problemas ambientais, como poluição e provável aumento da temperatura global.

Com isso surge a escassez de recursos energéticos naturais como por exemplo o petróleo e o gás natural, cada vez mais necessitamos da energia elétrica como principal fonte de energia para nossas casas, indústrias e automóveis. Na busca de um método de geração de energia mais sustentável, nos deparamos com as células fotovoltaicas, que utilizam a energia da luz solar, para gerar energia elétrica.

O Brasil ultrapassou 21 GW de potência instalada da fonte solar fotovoltaica, mostram dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel,2022). O número leva em conta a capacidade de usinas de grande porte (geração centralizada) e de pequenos sistemas de geração própria (Aneel,2022).

Com o crescimento registrado ao longo de 2022, a fonte passou a ocupar a terceira posição na matriz elétrica brasileira, ficando atrás apenas da eólica e da hídrica.

A utilização deste recurso possibilita a obtenção de energia elétrica livre de poluentes, de maneira autônoma, não necessitando de conexão a concessionária de energia elétrica, ou de suprimentos fósseis (favorecendo sua utilização em regiões não contempladas com o serviço de distribuição de energia elétrica). Além disso, o sistema é disposto em módulos, que possuem grande durabilidade, e podem ser projetados de acordo com a necessidade energética do usuário, e permitindo expansões posteriores.

A busca por materiais que possam ser utilizados em dispositivos fotovoltaicos e que apresentem uma boa relação custo eficiência possibilitou o desenvolvimento de diversas tecnologias de produção. Dentre os materiais semicondutores utilizados para esta finalidade se destaca o ZnO e o TiO₂, devido suas propriedades ópticas e elétricas, sua estabilidade química e mecânica, abundância na natureza e custos baixos.

Além da possibilidade de síntese deste material em grandes áreas sobre uma significativa variedade de substratos, por meio de diversas técnicas de deposição (AL ASMAR *et al.*, 2005).

A utilização de filme fino de ZnO e de TiO₂ em dispositivos fotovoltaicos é bastante referenciada na Literatura. Neste contexto o presente trabalho visa a caracterização estrutural de filmes finos de ZnO e TiO₂ utilizando o método de difração de raios-X (DRX) para estudar

a melhor efetividade dos óxidos metálicos depositados a partir do método de sputtering, visando a aplicação em células fotovoltaicas.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Método do *Sputtering*

O método de *sputtering* consiste na retirada de átomos da superfície de um alvo, através do bombardeamento de íons. Esse processo ocorre dentro de uma câmara em vácuo onde um gás inerte é injetado (geralmente argônio). A câmara conta com a presença de dois eletrodos aos quais uma tensão é aplicada. Essa tensão aplicada gera uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta substratos) e consequentemente um campo elétrico, capaz de acelerar os íons presentes no processo.

Devido a colisões aleatórias dos átomos com a superfície do alvo polarizado, elétrons são emitidos deste e acelerados devido ao campo elétrico.

Esses elétrons quando acelerados com energia suficiente, por meio de colisões inelásticas com os átomos do gás podem ionizá-los, gerando íons positivos (BOGAERTS, 2009; OHRING, 2002; SMITH, 1995). O alvo compõe o eletrodo negativo e a região dos substratos e paredes da câmara correspondem ao eletrodo positivo. Dessa forma os íons positivos, que possuem alta energia cinética, são acelerados em direção ao alvo e, ao colidirem com sua superfície, transmitem momento linear para seus átomos, podendo produzir sua ejeção. Juntamente com isso, as colisões de íons com o alvo produzem também ejeções de elétrons arrancados do alvo. Estes são chamados de elétrons secundários e auxiliam na sustentação do plasma (SMITH, 1995).

2.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma poderosa ferramenta para coletar informações sobre a estrutura cristalina dos materiais que estão depositados nos filmes finos, e com essa importante ferramenta para a ciências dos materiais. Podemos realizar o estudo sobre os arranjos atômicos e moleculares. A difração de raios X também se mostra importante pois não é uma técnica destrutiva e é relativamente simples de se empregar para o estudo da estrutura atômica dos materiais. Essa técnica é comumente utilizada para se estudar a estrutura cristalina dos materiais. (CULLITY B.D.; STOCK S.R., 2001; KLUG H.P.; ALEXANDER L.E., 1974).

E com essa técnica de difração de raios X (DRX) podemos caracterizar os filmes finos gerados através do método de *sputtering*. Sempre visando a aplicação desses filmes, por exemplo em células solares orgânicas que são baseadas em materiais semicondutores, como ZnO e TiO₂ que são amplamente explorados na literatura, mas ainda precisa-se aumentar sua eficiência.

A difração de raios X utiliza a interferência construtiva que ocorre quando os raios-X atingem planos cristalográficos em ângulos específicos. Os raios X são ondas eletromagnéticas em que o comprimento de onda varia entre 0,5 e 2,5 Å (CULLITY e STOCK, 2001; LIFSHIN, 1999), e por possuir dimensão na ordem atômica, ao interagir com materiais, pode sofrer difração sobre algumas situações específicas.

Quando um feixe de raios X penetra em uma substância cristalina, os raios X são espalhados em todas as direções pelos átomos do cristal. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, o que leva a mínimos de intensidade, em outras direções a interferência é construtiva e produz máximos de intensidade. Este processo de espalhamento e interferência é uma forma de difração. E assim, pode-se ter informações sobre a estrutura do material, simplesmente observando os picos fornecidos pelo equipamento. (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

Para realizar a difração e assim analisar a estrutura do filme é incidido sobre a amostra um feixe de raios X, que possui alta energia e comprimento de onda curto, na ordem do espaçamento atômico dos sólidos (aproximadamente 1Å) (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

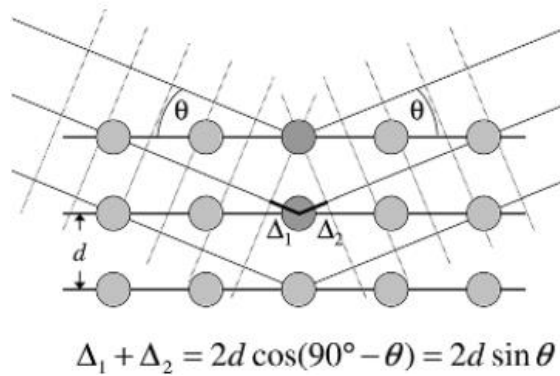
Quando esse feixe de raios X com um comprimento de onda bem definido interage com um material, uma parte desse feixe é espalhado em direções aleatórias. Os feixes quando espalhados por diferentes átomos, tem grande parte de sua radiação cancelada. Porém alguns desses feixes atingem planos cristalográficos em ângulos bem definidos e em vez de se anularem interferem-se de maneira construtiva produzindo os picos de difração (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

Esses planos são representados pelos índices de Miller (h, k e l) que definem as famílias de planos cristalográficos de uma estrutura cristalina. Quando um feixe de raios X incide em uma família de planos paralelos, separados por uma distância interplanar d_{hkl} , para que se tenha a interferência construtiva a diferença de caminho entre os raios X refletidos deve ser um número inteiro de comprimento de onda, e satisfazer a equação 1, chamada lei de Bragg (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda incidente, d_{hkl} é a distância planar e θ é o ângulo de incidência. Tais condições de reflexão são representadas na figura 1.

Figura 1. (BIRKHOLZ, 2006): Visualização da equação de Bragg. O máximo de intensidade espalhada é somente observada quando os deslocamentos de fase se somam a um múltiplo do comprimento de onda incidente λ .



2.3 Método de Scherrer

O tamanho médio do cristalito pode ser calculado através de medidas de Difração de Raios-X (Koidara,2003). A informação sobre o tamanho médio do cristalito $D(hkl)$ numa dada direção cristalográfica hkl , pode ser obtido da largura a meia altura do pico de difração.

A deconvolução entre o alargamento causado pelo tamanho do grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana, portanto temos:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (2)$$

Onde B é a largura da reflexão medida da amostra, b é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e β é o alargamento causado pelo efeito do tamanho do grão.

O tamanho de cristalito numa dada direção (hkl) pode ser determinada pela equação de Scherrer (Henley et al.,2004).

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos(\theta) \quad (3)$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, K é a constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β é a largura na metade da altura do pico de difração(Henley et al.,2004).

2.4 Óxidos Metálicos

O óxido de zinco, semelhante ao óxido de titânio, também é classificado como um semicondutor do tipo n. Possui um bandgap próximo de 3,3 eV e sua estrutura cristalina é hexagonal. Na medida em que os estudos avançam, estes materiais ganham ainda mais interesse científico e tecnológico. São óxidos de baixo custo, grande estabilidade química e não indicam toxicidade (IRIMPAN et al., 2008).

Os óxidos de zinco e de titânio são materiais muito interessantes para a construção de dispositivos eletrônicos em escala nanoscópica, devido à alta mobilidade eletrônica em sua banda de condução. Outro fato relevante a respeito desse material, é que suas características podem ser alteradas pela dopagem, podendo atuar tanto como semicondutor do tipo n, como do tipo p (IRIMPAN et al., 2008). Contudo, como ressaltam (Dakhlaoui et al., 2009), para se obter óxidos com propriedades que tragam inovação ou melhoria de desempenho para novos dispositivos, deve-se controlar as características do material obtido, ou seja, sua estrutura e microestrutura.

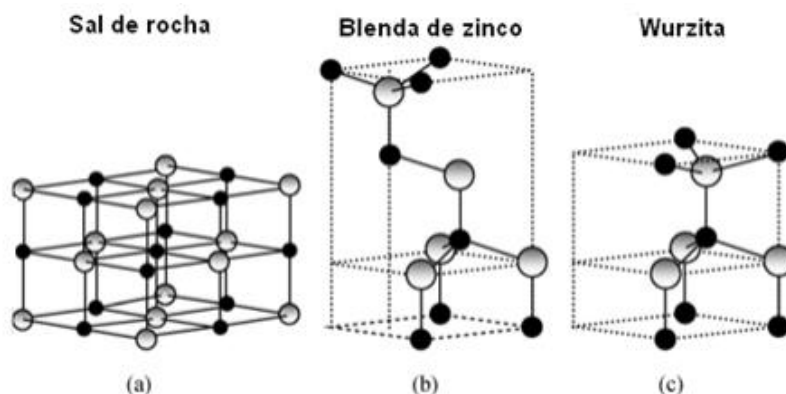
2.5 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um material semicondutor da família II-VI. A diferença de eletronegatividades entre o zinco e oxigênio produz um alto grau de ionicidade na sua ligação, o convertendo em uns dos compostos mais iônicos desta família. Bastante conhecido como um semicondutor tipo n, o ZnO possui um *band gap* direto bastante grande (3,37 eV) e grande energia de excitação em temperatura ambiente (60 meV) (ARYA et al., 2012). As estruturas cristalinas do ZnO são a wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha (Figura 2) (IZYUMSKAYA et al., 2007). No entanto a temperatura e pressão ambiente ZnO cristaliza normalmente na estrutura da wurtzita com uma rede hexagonal que possui duas sub-redes interconectadas de Zn^{2+} e O^{2-} , com o íon de zinco cercado por íons de oxigênio em forma tetraédrica e vice-versa. Esta coordenação tetraedral dá origem a uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, o que é responsável por muitas das propriedades físicas e químicas do ZnO, incluindo piezoeletricidade e polarização espontânea (ARYA et al., 2012).

A estrutura do ZnO é fator chave no crescimento do cristal e na geração de defeitos. A variação nas propriedades elétricas como a condutividade é ditada pela presença de vacâncias de oxigênio, zinco intersticial, impurezas de hidrogênio e outros defeitos pontuais tipo doadores. Além disso, a região perto da superfície do ZnO pode ser altamente condutora devido a doadores e à grande densidade de elétrons (ARYA et al., 2012).

Figura 2. Representação das diferentes estruturas cristalinas do ZnO. (a) Sal de rocha cúbico, b) Blenda de zinco cúbico e c) Wurzita hexagonal. Esferas cinzas e pretas representam átomos de Zn e O respectivamente.

(adaptado de IZYUMSKAYA, 2007).



A estrutura de wurzita (mais comum) pertence ao grupo espacial $P6_3mc(C46v)$ e pode ser descrita como uma combinação alternada de planos de átomos de oxigênio e de planos de átomos de zinco montados ao longo do eixo c, com um deslocamento entre eles de $0,38c$, sendo c seu parâmetro de rede na direção vertical. Os valores dos parâmetros de rede para dito material, em condições normais de pressão e temperatura, variam entre $3,2475 \text{ \AA}$ e $3,2501 \text{ \AA}$ para a e $5,2042 \text{ \AA}$ e $5,2075 \text{ \AA}$ para c (IZYUMSKAYA et al., 2007). Do ponto de vista tecnológico, o ZnO é um importante material multifuncional com aplicações como material eletrônico transparente, janelas inteligentes, aparelhos piezelétricos, lasers UV, fotodetectores UV, sensores de gás, sensores químicos, biosensores e células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). Adicionalmente, as propriedades ferromagnéticas no ZnO dopado com metais terras raras mostram potencial para mecanismos spintrônicos. Além disso, devido à sua biocompatibilidade além das suas propriedades antibacterianas, ZnO tem sido utilizado em uma variedade de aplicações, tais como *drug delivery*, tratamento de câncer, produtos médicos, bloqueadores solares, loções para a pele (ARYA et al., 2012).

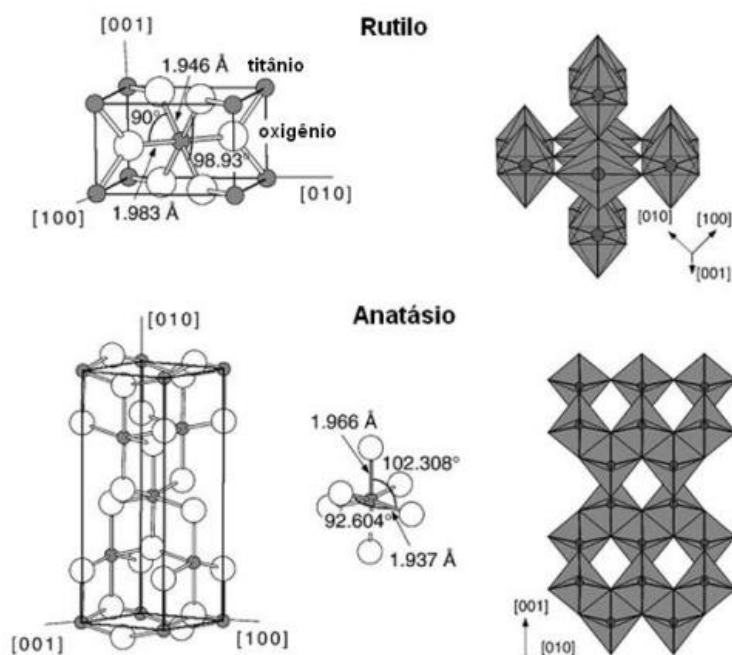
Sua excelente habilidade de comunicação eletrônica, e estabilidade química com alto ponto isoelétrico (aproximadamente 9) faz do ZnO uma matriz atrativa para aplicações em biosensores. Além disso, as características do ZnO podem ser modificadas através da funcionalização química de sua superfície (ARYA et al., 2012).

2.6 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um óxido com muitas aplicações. Alguns exemplos de uso do dióxido de titânio são: em catálise heterogênea, como fotovoltaico, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor de gás, como pigmento branco (em tintas e produtos cosméticos), como revestimento protetor de corrosão, como revestimento ótico, em cerâmicas, em aparatos elétricos (DIEBOLD, 2003). O dióxido de titânio cristaliza em três estruturas principais; rutilo (tetragonal 14 D4h - P42/mnm, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$) anatase (tetragonal, 19 D4h - I41/amd, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e broquita, (romboédrica, 15 D2h - Pbca $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$). No entanto, rutilo e anatase dominam as aplicações de TiO₂. As suas células unitárias são mostradas na Figura 3. Em ambas as estruturas, o bloco construtor básico consiste em um íon de Ti cercado por 6 íons de oxigênio em uma configuração octaédrica um pouco distorcida (DIEBOLD, 2003). A fotoatividade do TiO₂ é uma de suas propriedades tecnologicamente mais atraentes. A criação de um par elétron-buraco pela irradiação de luz, tanto no TiO₂ mesmo, ou nas moléculas adsorvidas, e as seguintes reações químicas ou de transferência de elétrons são o coração dos aparelhos baseados em TiO₂.

O *band gap* do TiO₂ é relativamente amplo e suas propriedades e absorção não são bem combinadas com o espectro de frequências da luz solar natural. A funcionalização da superfície do TiO₂ com moléculas dopantes faz das células solares baseadas em TiO₂ muito mais eficientes para a conversão de energia solar em energia elétrica (DIEBOLD, 2003).

Figura 3. Estruturas da rutila e anatase (CAMARATTA, 2013)



2.7 Células solares fotovoltaicas

As células solares fotovoltaicas têm o seu funcionamento baseado no efeito fotovoltaico, o qual pode ser explicado como a absorção de fótons por um material semicondutor seguido da criação de pares elétron-buraco e de uma junção entre dois materiais diferentes. Um semicondutor caracteriza-se pela presença de elétrons com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) e, entre essas duas bandas, forma-se a banda proibida de energia ou band gap (LIMA, 2019).

Quando um determinado comprimento de onda do espectro eletromagnético incide sobre a superfície do material que exibe o efeito fotovoltaico, algumas ligações se rompem devido à agitação térmica dos átomos, os quais vibram em torno de suas posições ideais variando as distâncias entre os átomos vizinhos e os ângulos entre as ligações covalentes. Quanto maior a energia dos fótons incidentes, maior a amplitude das oscilações e parte dessas é transferida para os elétrons de valência dos átomos da rede. Assim, alguns dos elétrons recebem energia suficiente para abandonar a ligação covalente de que participam. Como consequência natural da ruptura de uma ligação covalente, ocorre a criação de um elétron livre e um buraco causado pela ausência desse elétron (LIMA, 2019).

2.8 Princípios físicos da conversão fotovoltaica

A descrição dos fenômenos fotovoltaicos requer a adequada compreensão da interação da luz com a matéria, cuja natureza é inerentemente quântica, aliada a um modelo físico dos meios materiais considerados. Na descrição Semi clássica de um dispositivo fotovoltaico são ainda necessárias as equações de Maxwell do eletromagnetismo.

Os materiais utilizados na conversão fotovoltaica são tipicamente semicondutores, cuja estrutura de bandas de energia é obtida mediante a aplicação das leis da mecânica quântica. Nesta seção iremos discutir em detalhes os principais ingredientes da teoria da conversão fotovoltaica.

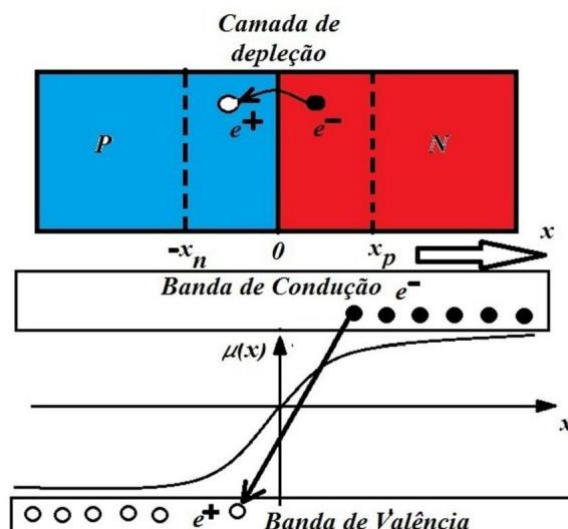
Uma célula solar eficaz deve contar com as seguintes propriedades essenciais:

- i. Materiais fotoativos, capazes de absorver a radiação eletromagnética incidente produzindo portadores de carga (elétron-buraco)
- ii. Um campo elétrico interno forte o suficiente capaz de dissociar os portadores gerados pela luz, antes que esses se recombinam.

Existem inúmeras outras características, porém iremos concentrar a atenção nas células solares típicas, que utilizam junções do tipo p-n, que na ausência de luz comportam-se como um diodo normal (P. WÜRFEL, 2005).

A junção p-n, ilustrada na Figura 4, apresenta os ingredientes supracitados, pois pode ser construída com semicondutores cuja condutividade seja sensível a presença de luz (tipicamente, todo semicondutor satisfaz essa condição em maior ou menor grau), e pelo fato de haver duas regiões dopadas distintamente, surge uma região internamente no material, denominada de camada de depleção, nas proximidades da interface entre os materiais do tipo p e do tipo n, onde passa a existir um campo.

Figura 4 Esquema de uma junção p-n e perfil do potencial químico $\mu(x)$ ao longo do dispositivo (LIMA,2019).



Próximo da região de contato entre o lado p e o lado n, os elétrons do lado n migram para o lado p, deixando o lado n positivamente carregado e o lado p negativamente carregado, o que produz um campo elétrico interno na região da camada de depleção de portadores (LIMA, 2019).

2.9 Óxidos metálicos com aplicações em células fotovoltaicas

A construção das células fotovoltaicas envolve várias camadas. Entre estas destacam-se as camadas transportadoras de elétrons e as transportadoras de buracos. Atualmente tem-se obtido excelentes camadas transportadoras constituídas por óxidos de metais de transição (FERNANDES et al., 2016; ALMORA et al., 2021) Entre os óxidos semicondutores mais estudados e aplicados às células solares está o dióxido de titânio (TiO_2) devido às suas propriedades de transporte de elétrons, estabilidade química na presença do eletrólito, ausência de toxicidade, disponibilidade e band gap elevado (>3 eV). Paralelamente, também têm sido estudados filmes de outros óxidos semicondutores, nomeadamente, o óxido de zinco (ZnO).

3. Objetivos

Um dos pontos centrais nesse projeto é analisar como as características estruturais influenciam nas propriedades dos filmes de óxidos em diversas circunstâncias. Para essa análise acompanhei a deposição das amostras e analisei através do método de difração de raio-x (DRX), para estabelecer essa inter-relação entre estrutura e características funcionais dos materiais, em especial no crescimento das camadas transportadoras de elétrons e buracos e na análise do caráter estrutural dos filmes.

Foi dividido nas seguintes etapas do trabalho:

- Básico sobre células fotovoltaicas,

- Aprender sobre a técnica de *sputtering*,
- Acompanhar as deposições dos filmes,
- Aprender os conceitos básicos e a técnica de difração de raios X,
- Aprender a operar o equipamento de raios X e os resultados que podem ser obtidos,
- Aprender os conceitos da técnica de difração de raios X,
- Analisar os resultados e comparar com a literatura.

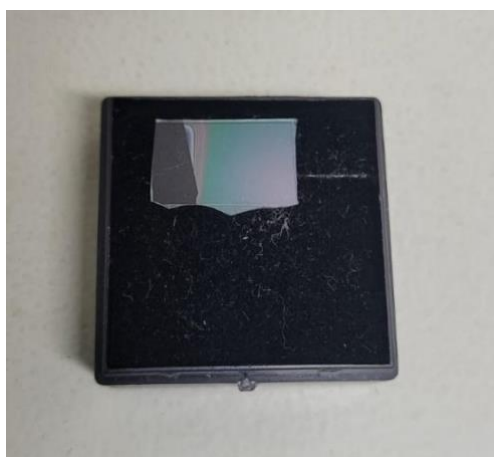
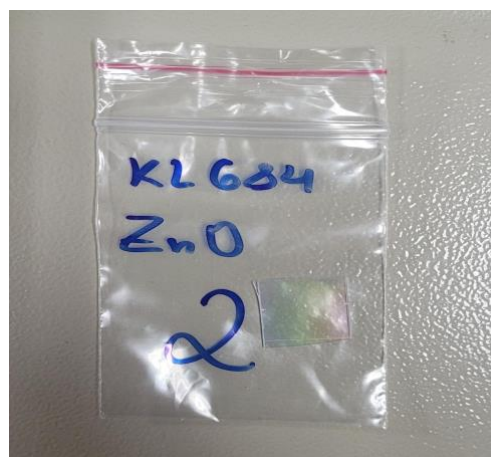
4. Materiais e Métodos

4.1 Sputtering

Para a obtenção dos filmes de óxidos metálicos de TiO_2 e ZnO depositados sobre um substrato de sílica, foi utilizado o método de *sputtering* da marca (Kurt J. Lesker Company) na deposição desses óxidos.

Figura 5. Sputtering (Imagem do autor).



Figura 6. Filme de TiO_2 (Imagem do autor).Figura 7. Filme de ZnO (Imagem do autor)

4.2 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes dos filmes foi caracterizados através da difratometria de raios X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X Rigaku, utilizando-se fonte de radiação monocromática $\text{Cu-K}\alpha$ de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 kV e uma corrente de 20 mA.

Figura 8. Difratômetro de raio-X (Imagem do autor)



As medidas varreram a faixa entre 20° e 100° (2θ) com fenda de 10mm e com passo de $0,02$ (2θ).

Para identificação das fases utilizou-se o programa Search-Match Crystallographica e acessou o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), obtendo os difratogramas da literatura a partir do software Mercury, e para obtenção dos gráficos foi utilizado o software Origin. O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir dos dados obtidos do Software X'pert HighScore fazendo o uso da equação de Scherrer:

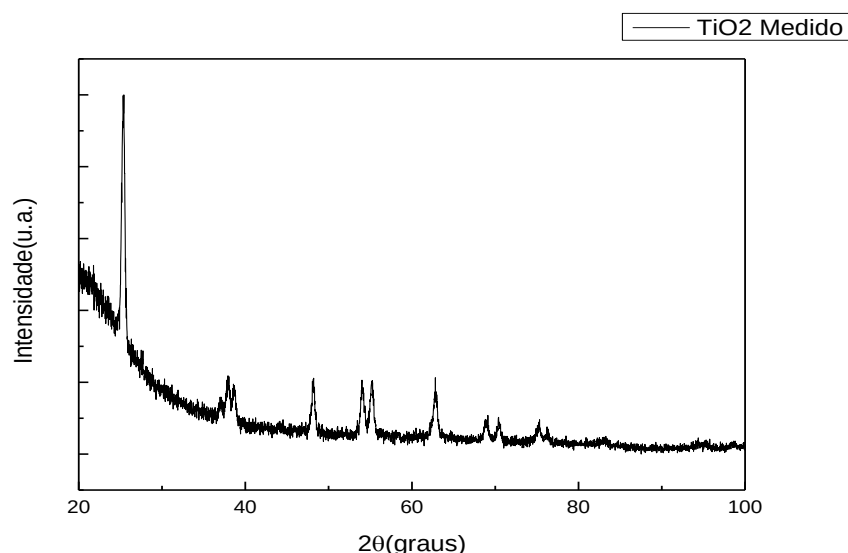
$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos(\theta) \quad (4)$$

Sendo K o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54Å), β a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração (Henley et al.,2004).

5. Resultados e Discussões

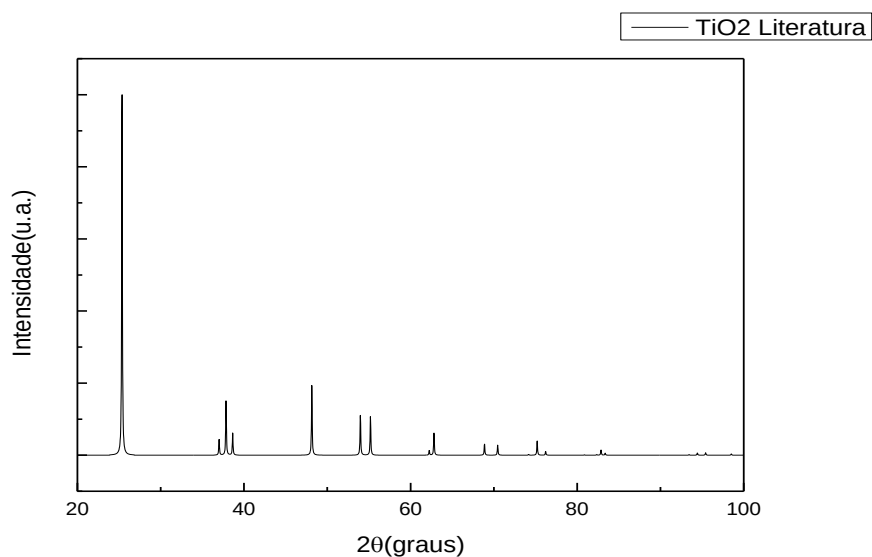
Primeiramente foi realizado a análise de picos de redes cristalinas do filme de dióxido de titânio (TiO₂) através do método da difração de raios-X(DRX) e em seguida foi graficado difratograma, como podemos observar na Figura 9.

Figura 9. Difratograma do TiO₂ medido.



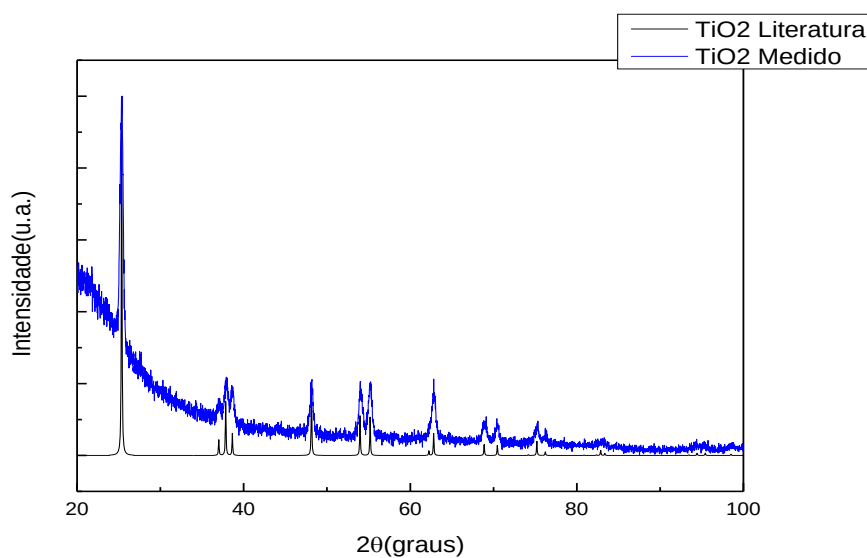
Através de software podemos localizar na literatura um gráfico de dióxido de titânio (TiO₂) que equivale ao medido do nosso filme, após encontrado foi graficado os dados para obtenção dos picos cristalográficos do TiO₂ obtido através da literatura na Figura 10.

Figura 10. Difratoograma do TiO_2 obtido através da literatura.



Após termos graficado os dois difratogramas que foram sobrepostos para melhor observação e melhores parâmetros.

Figura 11. Difratoogramas sobrepostos do TiO_2 obtido através da literatura e medido.



Em seguida, através de software podemos localizar na literatura um gráfico de óxido de zinco (ZnO) que equivale ao medido do nosso filme, após encontrado foi graficado os dados para obtenção dos picos cristalográficos do ZnO medido na Figura 13 e em seguida foram sobrepostos na figura 14 para melhor percepção das suas posições e intensidades.

Figura 12. Difratoograma do ZnO obtido através da literatura.

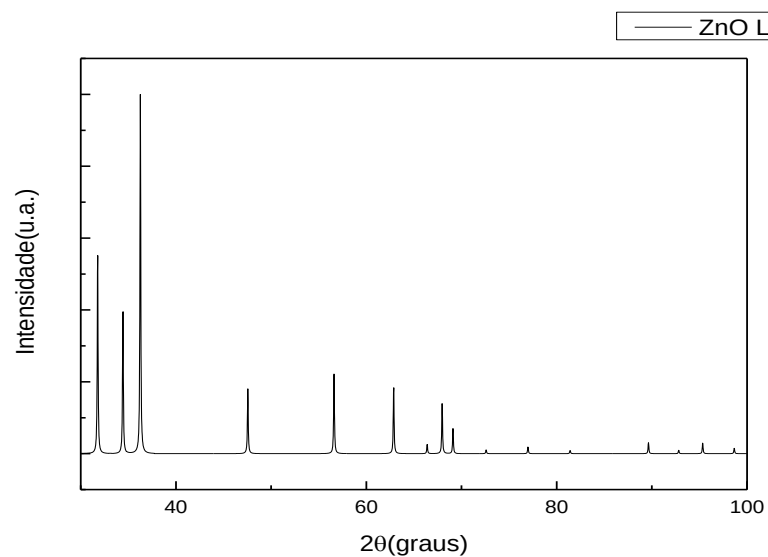


Figura 13. Difratoograma do ZnO medido.

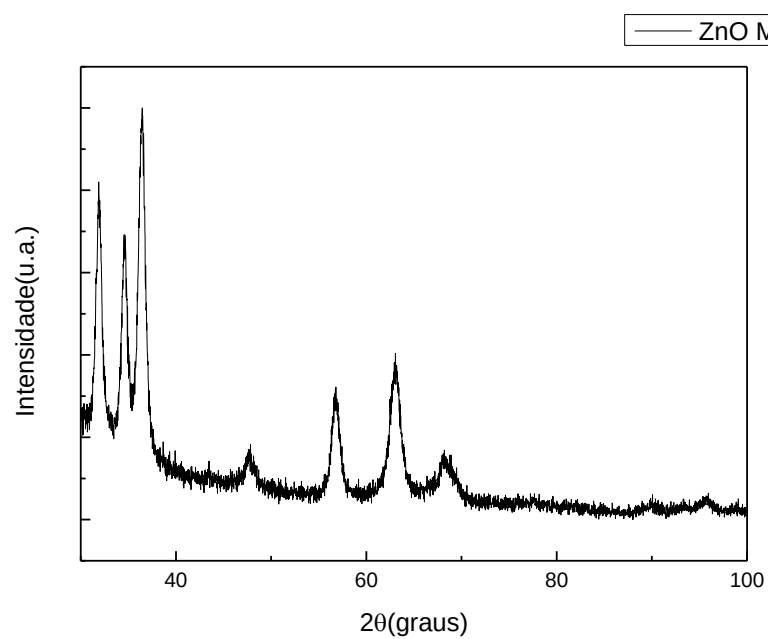
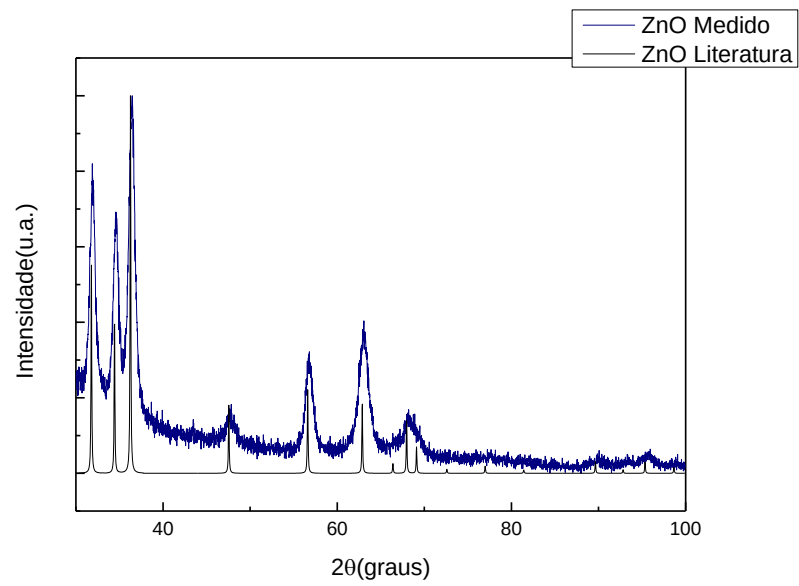


Figura 14. Difratomogramas sobrepostos do ZnO obtido através da literatura e medido.



$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

$$D_{hkl} = \frac{0,91 * 1,54\text{\AA}}{\beta * \cos(\theta)}$$

Tabela 1. Dados obtidos pelo difratograma.

Intensidade (%)	Posição 2θ (graus)	β (9graus)	D _{hkl} (m)
100	25,42	0,43	1,91 * 10 ⁻⁸
22,96	55,17	0,35	2,57 * 10 ⁻⁸
21,12	48,12	0,27	3,21 * 10 ⁻⁸

$$D_{hkl \text{ médio } TiO_2} = 2,56 * 10^{-8} m$$

Para o ZnO:

$$D_{hkl} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos(\theta)}$$

$$D_{hkl} = \frac{0,91 * 1,54\text{\AA}}{\beta * \cos(\theta)}$$

Tabela 2. Dados obtidos pelo difratograma.

Intensidade (%)	Posição 2θ (graus)	β (graus)	D _{hkl} (m)
100	36,45	0,47	$1,79 * 10^{-8}$
67,25	31,84	0,19	$4,39 * 10^{-8}$
59,02	34,65	0,31	$2,72 * 10^{-8}$

$$D_{hkl \text{ médio } ZnO} = 2,96 * 10^{-8} m$$

Primeiramente foram realizadas as medidas para obter os para assim obter o difratograma do nosso filme fino depositado em substrato de sílica de TiO₂ e da nossa amostra de ZnO depositadas através do método de *sputtering*.

Após identificar os picos, foi possível encontrar na literatura através do banco de dados ICSD um difratograma com os picos próximos as das amostras, assim foram graficados os difratogramas. Com isso foram feitas as sobreposições das cristalografias obtidas das nossas amostras de ZnO e TiO₂ com as da literatura. A partir das análises foi possível identificar com bom grau de certeza as estruturas cristalinas tanto de TiO₂ quanto de ZnO, nos filmes de óxidos metálicos caracterizados.

Após graficar os dados, compará-los com a literatura e identificar as estruturas cristalinas, foram calculados os tamanhos médios do cristalito de cada filme, Selecionando os 3 picos com maior intensidade, utilizando os dados obtidos através do software X'pert HighScore e aplicando a equação de Scherrer e tirar uma média do valor encontrado de D_{hkl} , encontrando assim o tamanho médio do cristalito.

6. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar os filmes de óxidos metálicos através do método de difração de raios-X, no qual foram utilizados os dióxidos de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO).

Com os resultados obtidos foi possível comparar com os difratogramas equivalentes da literatura e sobrepor os difratogramas, podendo assim, partir das análises identificar com bom grau de certeza as estruturas cristalinas tanto de TiO₂ quanto de ZnO, nos filmes de óxidos metálicos caracterizados.

Conforme diversos relatos da literatura óxidos de metais de transição podem ser aplicados na construção de células fotovoltaicas, trabalhando como semicondutores, transportadores de

elétrons, do tipo n, pois o comportamento dos óxidos de TiO_2 e ZnO depositados através do método de deposição por sputtering são do tipo n.

7. Referências

- [1] (AFFONÇO, Lucas Jorge. **Investigação Das Correlações Entre Parâmetros de Deposição e Propriedades Estruturais e Mecânicas de Filmes de TiN Preparados Por Sputtering Reativo**. 2018).
- [2] AGNALDO, J. S. *et al.* **Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. v. 28, n. n. 1, p. 77-84, 2006.
- [3] Almora, O., Baran, D., Bazan, G. C., Berger, C., Cabrera, C. I., Catchpole, K. R., ... Brabec, C. J. (2021). **Device Performance of Emerging Photovoltaic Materials (Version 1)**. *Advanced Energy Materials*, 2021.
- [4] BOGAERTS, A. **Hybrid Monte Carlo—Fluid model for studying the effects of nitrogen addition to argon glow discharges**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 64, n. 2, p. 126-140, 2009.
- [5] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Crystallite Size**. *Elements of X-ray diffraction*, p. 167-171, 2001.
- [6] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
- [7] Fernandes, S. L., Bregadiolli, B. A., Véron, A. C., Nuësch, F. A., Zaghete, M. A., & Graeff, C. F. D. O. (2016). **Hysteresis dependence on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}$ deposition method in perovskite solar cells**. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 9936.
- [8] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2009 vol 4.
- [9] **Investigação das correlações entre parâmetros de deposição e propriedades estruturais e mecânicas de filmes de TiN preparados por sputtering reativo**. (n.d.). Retrieved July 10, 2022
- [10] LIFSHIN, Eric. **X-ray Characterization of Materials**. New York: wiley-vch, 1999.
- [11] MARTINS, Icoana Laís Leitão Mascarenhas. **Sínteses e caracterizações de estruturas do tipo Perovskita: CaTiO_3 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para aplicações em células solares**. 2020.
- [12] MELO, Priscilla Kadja Pontes de et al. **Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicas de TiO_2** . 2016.
- [13] OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. 2^a ed. Academic Press, 2002.

- [14] SILVA, M. N. **Células Solares de Perovskita: Uma nova Tecnologia emergente. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título Bacharel em Química.** Universidade Federal de São João del-Rei- MG, 201.
- [15] SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice.** Boston: McGraw-Hill, 1995.
- [16] Veiga, E. T., Fernandes, S. L., Graeff, C. F. D. O., & Polo, A. S. (2021). **Compact TiO₂ blocking-layer prepared by LbL for perovskite solar cells.** *Solar Energy*, 214, 510–516.
- [17] WILLIAMSON, G.; HALL, W. **X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram.** *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22–31, jan. 1953.
- [18] MENEZES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [19] GONÇALVES, N. S.; CARVALHO, J. A.; LIMA, Z. M.; SASAKI, J. M. **Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening.** *Materials Letters*, v. 72, p. 36–38, abr. 2012.
- [20] ANDRADE, Adriano Borges. **Síntese, caracterização e estrutural e óptica de compostos fosfato e fluoretos micro e nanoestruturados.** 2016. 118 f. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.
- [21] BIRKHOLZ, Mario. **Thin film analysis by X-ray scattering.** John Wiley & Sons, 2006.
- [22] AL ASMAR, R. et al. **Characterization of electron beam evaporated ZnO thin films and stacking ZnO fabricated by e-beam evaporation and rf magnetron sputtering for the realization of resonators.** *Microelectronic Engineering*, v. 83, n. 3, p. 393-398, 2006.
- [23] JUNIOR, Alcy Monteiro et al. **LEVANTAMENTO DO IMPACTO DE GERAÇÃO DE ELETRICIDADE ATRAVÉS DE UNIDADES FOTOVOLTAICAS NA MATRIZ ELÉTRICA NO ESTADO DO TOCANTINS.** In: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS 2018. 2020.
- [24] WILLIAM D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. **Materials science and engineering: An introduction.** 8ª ed. John Wiley and Sons Inc., 2010.
- [25] P. Würfel, **The Physics of Solar Cells** (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [26] LIMA, Ariane A. et al. **Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 42, 2019.
- [27] IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. **Nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO–TiO₂–SiO₂.** *Optical Materials*, v. 31, p. 361-365, 2008(b).
- [28] DAKHLAOUI, A.; JENDOUBI, M.; SMIRI, L. S.; KANAIEV, A.; JOUINI, N. **Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology.** *Journal of Crystal Growth*, v. 311, p. 3989- 3996, 2009.

[29] CAMARATTA, Rubens. **Síntese do ZnO por biomimetização de membranas de cascas de ovos, e sua comparação com TiO₂, para aplicação como ânodo em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante.** 2013.

[30] ARYA, S. K. et al., **Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications:** Review. *Analytica chimica acta*, v. 737, p. 1–21, 2012.

[31] DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide.** *Surface Science Reports*, v. 48, p. 53–229, 2003.

[32] FUJISHIMA A.; HONDA K., **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,** *Nature*, v. 238 p. 37-38, 1972

[33] IZYUMSKAYA, N. et al., **Preparation and properties of ZnO and devices.** *Physica Status Solidi (B)*, v. 244, n. 5, p. 1439–1450, 2007.

[34] Sawada, H., Wang, R., **Sleight, A.W. J. Solid State Chem.** 122 148 (1996).

[35] C. Legrand, J. Delville, **Comptes Rendus Hebdomadaires Seances de l'Academie des Sciences**, 1953, 236, 944.