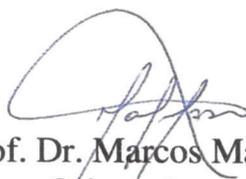


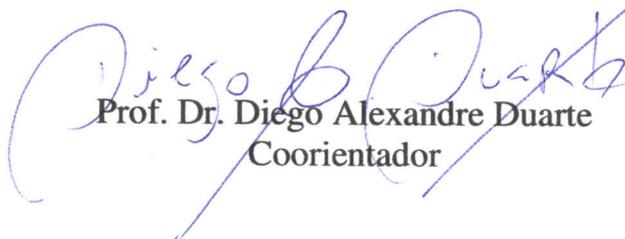
Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

Cristiane Stegemann

**DEPOSIÇÃO DE FILMES DE N-TiO₂ POR HiPIMS PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS
POR CORANTE**



Prof. Dr. Marcos Massi
Orientador



Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**Divisão de Informação e Documentação**

Stegemann, Cristiane

Deposição de filmes de N-TiO₂ por HiPIMS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante/ Cristiane Stegemann.

São José dos Campos, 2017.

112f.

Tese de doutorado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Marcos Massi

1. Filmes finos 2. Dióxido de titânio 3. Células solares. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Deposição de filmes de N-TiO₂ por HiPIMS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

STEGEMANN, Cristiane. **Deposição de filmes de N-TiO₂ por HiPIMS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante.** 2017. 112f. Tese de doutorado em Física – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Cristiane Stegemann

TÍTULO DO TRABALHO: Deposição de filmes de N-TiO₂ por HiPIMS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Cristiane Stegemann

Rua Albatroz, 241 fundos

CEP: 89220-600, Joinville - SC

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE N-TiO₂ POR HiPIMS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

Cristiane Stegemann

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Marcos Massi	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte	Coorientador	- UFSC
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Membro interno	- ITA
Prof. Dr. Agnaldo de Souza Gonçalves	Membro externo	- UNICAMP
Prof. Dr. Luis César Fontana	Membro externo	- UDESC

ITA

Aos meus pais, irmã e toda minha família.

Agradecimentos

Agradeço à Deus por me conduzir, além de me proporcionar a possibilidade e a segurança de poder estudar.

Agradeço aos meus pais, pelo amor, carinho, apoio, e confiança depositados em mim durante toda a minha trajetória acadêmica, assim como a todos os meus familiares que sempre desejaram o sucesso para a minha vida.

Ao meu orientador, professor Marcos Massi, pelas orientações e apoio no desenvolvimento deste trabalho, assim como de outras habilidades durante o período.

Ao meu co-orientador Diego Alexandre Duarte pela amizade, confiança, suporte técnico e incentivo desde a escrita do projeto de pesquisa no início do curso, até o fim da escrita da tese.

Ao Henrique de Souza Medeiros pelo imenso carinho, compreensão e companheirismo durante todo o período de doutorado.

Ao Rodrigo Soares Moraes por toda a ajuda em todas as etapas de aquisição de resultados.

Ao Alan Celestino, pelo carinho e incentivo durante o período de escolha e de construção do trabalho.

Aos irmãos da Igreja Luterana de São José dos Campos que me acolheram tão bem.

As minhas irmãs postizas Ana Adalgiza Garcia Maia, Sara Fernanda Fissmer, Marina Borgert e Marina Cavalli, por todo o carinho durante todo meu período morando na cidade.

À Cultura Inglesa, que além do aprendizado da língua me proporcionou encontrar os meus grandes amigos Naira Cunha e Samuel Wolf.

Aos meus queridos professores Paulo Cesar Rech, Holokx Abreu Albuquerque, Cintia Aguiar, José Fernando Fragalli e Luis César Fontana que sempre foram minhas referências de ótimos profissionais, e me incentivaram a mudar de área após o período de mestrado.

Aos professores do ITA, em especial a Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Douglas Marcel Gonçalves Leite, Walter Miyakawa e Manuel Máximo Bastos Malheiro, por todo o apoio técnico e psicológico para a realização do trabalho, além é claro, do aprimoramento de outras competências relacionadas à profissão.

A todos os meus amigos e colegas de doutorado, mestrado e iniciação científica pela ajuda, parceria, e claro, bom humor, tanto no departamento de física quando nos outros.

Ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

As agências financiadoras do programa de pós-graduação do ITA: FAPESP, CAPES e CNPq.

Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.

Cora Coralina

Resumo

Atualmente existe uma grande preocupação em desenvolver novas tecnologias que possibilitem a utilização de fontes renováveis para obtenção de energia, entre as quais se destaca a energia solar, que se torna muito atraente devido à sua disponibilidade na natureza. Contudo, um dos grandes problemas que permeiam sua popularização é o fato de ser economicamente pouco viável. Muito tem-se estudado ao longo dos últimos anos em prol do desenvolvimento de diversos tipos de células solares, visando principalmente aumentar sua eficiência, diminuir seus custos de fabricação, instalação e manutenção, além de amenizar os impactos ambientais provenientes de sua produção. Diante deste cenário, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC), feitas com o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2), destacam-se por apresentar baixo custo de fabricação, bem como baixa toxicidade. Neste trabalho foram depositados filmes de TiO_2 , com e sem dopagem de nitrogênio, pelas técnicas de deposição física na fase de vapor por plasma pulsado em altas potências (HiPIMS) e pulverização catódica de corrente contínua (DCMS). Ambas as deposições foram realizadas no modo de operação óxido das descargas, tal que a descarga HiPIMS por conta da variação da densidade de plasma entre os modos ligado/desligado, apresentou comportamento mais estável, com diminuição da histerese. O processo de recozimento térmico, pelo qual parte dos filmes foi submetido, indicou aumento em sua oxidação, assim como a dopagem em filmes depositados por HiPIMS implicou no surgimento de filmes com nitrogênio substitucional. A inserção de estados ativos Ti^{3+} , obtidos pela criação de vacâncias de oxigênio, assim como a de estados $\text{N}2p$, obtidos pela incorporação de nitrogênio substitucional, diminuiu a energia de *gap* dos filmes, por conta da respectiva introdução de estados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência do semicondutor. Os filmes otimizados, com 10 nm e 50 nm de espessura, foram empregados na montagem de células solares como camadas bloqueadoras, posicionadas entre o vidro condutor e as nanopartículas de TiO_2 . Os estados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência favoreceram o transporte de elétrons na direção padrão de funcionamento da DSSC, mas criaram uma barreira de potencial entre o filme e as nanopartículas de semicondutor nanoporoso. Os dispositivos apresentaram de 20 a 55% de aumento em sua eficiência em comparação com as células sem a camada, comprovando a eficácia dos filmes na diminuição das rotas de recombinação, fato evidenciado pelo aumento da densidade de corrente dos dispositivos.

Abstract

Nowadays there is a great concern to develop new technologies that allow the use of renewable sources to obtain energy, among which stands out solar energy, which becomes very attractive due to its availability in nature. However, one of the major problems that permeate its popularization is the fact that it is economically unfeasible. Much has been studied over the last few years in favor of the development of several types of solar cells, mainly aiming efficiency increase, manufacturing, installation and support costs decrease, as well as mitigating the environmental impacts from its production. On this scenario, the dye-sensitized solar cells (DSSC), produced with the semiconductor titanium dioxide (TiO_2), are characterized by low manufacturing cost as well as low toxicity. In this work TiO_2 films were grown, with and without nitrogen doping, by the techniques of plasma chemical vapor deposition by high power impulsed magnetron sputtering (HiPIMS) and direct current magnetron sputtering (DCMS). Both depositions were performed in oxide mode of discharges operation, such the HiPIMS discharge, due to the variation of the plasma density between the on/off mode, showed more stable behavior with a decrease in hysteresis. The thermal annealing process, by which part of the samples were submitted, indicated a higher films oxidation, and the doping process only in samples grown by HiPIMS resulted in films with substitutional nitrogen. The insertion of active Ti^{3+} states arising from the creation of oxygen vacancies, such as of $\text{N}2p$ states, obtained by substitutional nitrogen incorporation, decreased the gap energy of the films due to the introduction of states below the conduction band and above the semiconductor valence band, respectively. The optimized films, with 10 nm and 50 nm thick, were employed in the assembly of solar cells as blocking layers (BL), positioned between the conducting glass and TiO_2 nanoparticles. The states below the conduction band and above the valence band favored electrons transport in the standard operation direction of DSSC, but created a potential barrier between the film and nanoporous semiconductor nanoparticles. The devices showed 20 up to 55% efficiency increase compared to the cells without the layer, proving the efficiency of the films in the reduction of the recombination routes, evidenced by the increase in the current density of the devices.

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	Microscopia de força atômica
ALD	<i>Atomic layer deposition</i> - deposição de camadas atômicas
AM	<i>Air mass</i> - massa de ar
BCM	Banda de condução mínima
BL	<i>Blocking layer</i> - camada bloqueadora
BVM	Banda de valência máxima
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DCMS	<i>Direct current magnetron sputtering</i> - pulverização catódica de corrente contínua
DRX	Difração de raios-X
DSSC	<i>Dye sensitized solar cell</i> - Célula solar sensibilizada por corante
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FTO	SnO ₂ dopado com flúor
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> - largura a meia altura
HiPIMS	<i>High power impulsed magnetron sputtering</i> – pulverização catódica por plasma pulsado em altas potências
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> - mais alto orbital molecular ocupado
IEAV	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
ITO	In ₂ O ₃ dopado com estanho
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LPP-ITA	Laboratório de Plasmas e Processos do ITA
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> - mais baixo orbital molecular desocupado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOCVD	<i>Metal organic chemical vapour deposition</i> - deposição química a vapor a partir de metal-orgânico
NHE	<i>Normal hydrogen electrode</i> - eletrodo normal de hidrogênio

PECVD	<i>Plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> - deposição química a vapor assistida por plasma
RFMS	<i>Radio frequency magnetron sputtering</i> - pulverização catódica por plasma em rádio frequência
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
UV	Radiação com ultravioleta
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Lista de Símbolos

Φ	Função trabalho
η_{global}	Eficiência global da célula
$a:Si$	Silício amorfo
$c:Si$	Silício cristalino
E_B	Energia de ligação dos elétrons em relação ao nível de vácuo
E_g	Energia de <i>gap</i>
E_K	Energia cinética
FF	<i>Fill factor</i> - fator de preenchimento
h	Constante de Planck
I_S	Potência da radiação solar correspondente ao padrão de iluminação AM 1,5
J_{SC}	Densidade de fotocorrente medida em curto circuito
k	Constante de Boltzmann
P_{INC}	Irradiância espectral incidente
P_{MAX}	Potência máxima gerada pela célula
T_e	Temperatura de elétrons
$US\$/Wp$	Dólar americano por watt pico
V_{OC}	Tensão em circuito aberto
λ	Comprimento de onda
σ_L	Tensão superficial do líquido
σ_s	Tensão superficial do sólido
σ_{SL}	Tensão intersticial sólido líquido
ν	Frequência

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Considerações iniciais e motivação	14
1.2	Energia fotovoltaica.....	17
1.3	Justificativa	18
1.4	Objetivos.....	19
1.5	Estrutura do trabalho	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Células solares fotovoltaicas	21
2.2	Células solares sensibilizadas por corante – DSSC	23
2.2.1	Filme transparente condutor	24
2.2.2	Semicondutor transparente – dióxido de titânio.....	25
2.2.3	Corante	28
2.2.4	Eletrólito	29
2.2.5	Contra-eletrodo.....	30
2.3	Processo de fotoexcitação e transferência de cargas	30
2.4	Métodos de crescimento de filmes de TiO₂ para DSSC por pasta	33
2.5	Métodos de crescimento de filmes de TiO₂ para DSSC por plasma	35
2.5.1	Pulverização catódica – <i>sputtering</i>	37
2.5.2	Pulverização catódica por corrente contínua – DCMS.....	39
2.5.3	Pulverização catódica de plasma pulsado em altas potências – HiPIMS	40
2.6	Camada bloqueadora - <i>blocking layer</i>	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Deposição e tratamento dos filmes finos.....	45
3.1.1	Substratos	45
3.1.2	Aparato experimental utilizado para deposição dos filmes por <i>sputtering</i>	46
3.1.3	Condições de deposição.....	48
3.1.4	Aparato experimental e condições para a realização de recozimento térmico	49
3.2	Caracterização dos filmes	50
3.2.1	Morfologia	50
3.2.2	Estrutura cristalina.....	54

3.2.3	Características ópticas	56
3.2.4	Composição e ligações químicas	58
3.3	Construção dos dispositivos	60
3.4	Caracterização das células	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	Influência dos métodos de deposição e do recozimento térmico na incorporação de nitrogênio nos filmes.....	66
4.1.1	Características da deposição	67
4.1.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.....	71
4.1.3	Espectrofotometria óptica.....	77
4.1.4	Difração de raios-X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e goniometria.....	79
4.2	Deposição da camada bloqueadora.....	82
4.2.1	Caracterização dos filmes com camada bloqueadora	84
4.2.2	Caracterização das células solares	90
4.2.3	Transporte de elétrons	92
5	CONCLUSÕES.....	98
6	TRABALHOS FUTUROS.....	100
	REFERÊNCIAS	101

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais e motivação

Hoje em dia estima-se que, anualmente, são necessários cerca de 24000 TWh (terawatts hora) para abastecer eletricamente a população mundial, sendo que destes, apenas 23,6% são provenientes de recursos renováveis (Ministério de Minas e Energia e Empresa de Pesquisa Energética, 2015), conforme podemos observar na Figura 1.1. No Brasil, em contrapartida, 74,6% da matriz energética é oriunda de recursos renováveis, o que coloca nosso país numa posição muito boa em termos ambientais e econômicos por dispor de potencial instalado de abastecimento baseado em energia chamada de limpa.

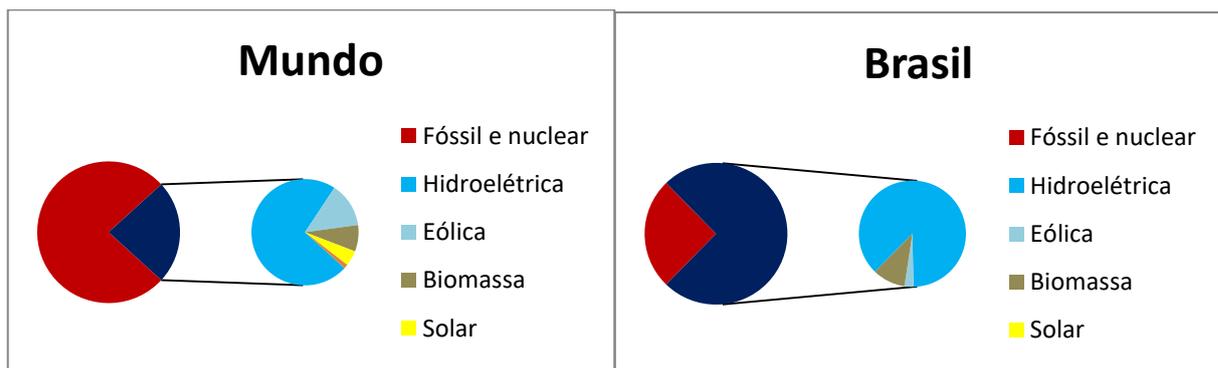


Figura 1.1. Representação de porcentagens das diferentes formas de obtenção de energia elétrica no mundo e no Brasil em 2014, adaptada de (Ministério de Minas e Energia, 2015).

O desenvolvimento tecnológico de qualquer país está diretamente relacionado com aumento do consumo de energia elétrica. Diante desse fato existe uma preocupação mundial em termos de aumento de oferta de fornecimento de energia, assim como que essas fontes sejam menos agressivas ao meio ambiente.

Uma questão que chama bastante atenção é de onde estão vindo esses investimentos. Historicamente, a maior parte deles vem de países considerados desenvolvidos. Contudo, os países em desenvolvimento, e em especial o grupo formado por China, Índia e Brasil, vêm aumentando consideravelmente seu volume de investimentos no setor, conforme mostrado na Figura 1.2. Dentro da categoria economia em desenvolvimento, China, Índia e Brasil registraram um aumento de investimentos notável ao longo dos anos, e atualmente em termos

de quantidade, os países em desenvolvimento superam o volume de recursos investidos no setor em comparação com os países desenvolvidos (United Nations Environment Programme, 2016).

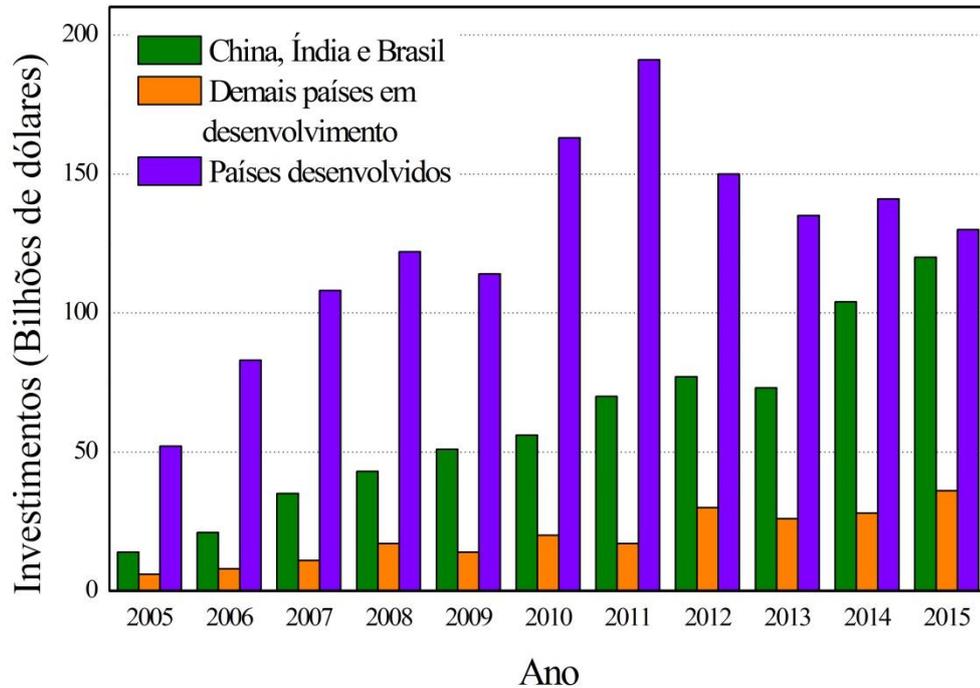


Figura 1.2. Investimentos em pesquisas de fontes de energia renovável das principais economias do mundo desde 2005 até 2015, em bilhões de dólares, adaptada de (United Nations Environment Programme, 2016).

Existe um aumento de investimentos para pesquisa e desenvolvimento de fontes de energias renováveis, como podemos observar na Tabela 1.1 (United Nations Environment Programme, 2016), num comparativo entre recursos financeiros empregados para esse fim nos anos de 2014 e 2015. A maior parte dos investimentos é destinada para energia solar, seguida por energia eólica. Outras fontes, como biomassa e a energia geotérmica tiveram diminuição no volume total de investimentos no comparativo entre os dois anos de análise. Estes dados evidenciam a pesquisa em energia solar como sendo bastante atual, assim como uma fonte de energia em ascensão no mundo inteiro. Vale a pena ressaltar que para o abastecimento nacional apenas 0,003% da energia elétrica é produzida mediante a utilização de energia solar, cerca de 15 MW (Ministério de Minas e Energia, 2015), o que em conjunto com as favoráveis condições climáticas brasileiras delineia um imenso mercado potencial a ser explorado.

Tabela 1.1 – Recursos empregados em tecnologia para utilização de fontes de energia renovável, em bilhões de dólares (United Nations Environment Programme, 2016).

	2014	2015	Diferença percentual
Novos investimentos	273,0	285,9	+5%
Energia solar	143,8	161,0	+12%
Energia eólica	105,7	109,6	+4%
Outras fontes renováveis	23,5	15,3	-3%

A célula solar sensibilizada por corante (DSSC) (O'Regan e Grätzel, 1991) tornou-se uma das mais promissoras tecnologias para geração de eletricidade por energia solar no mundo devido ao seu baixo custo de fabricação, fácil montagem, estabilidade termodinâmica em longo prazo e eficiências de conversão acima de 12% (Yella *et al.*, 2011). Devido a estes fatos, pesquisas nesse tema vêm sendo conduzidas por diversos grupos e o número de publicações por ano é crescente, conforme pode ser observado na Figura 1.3.

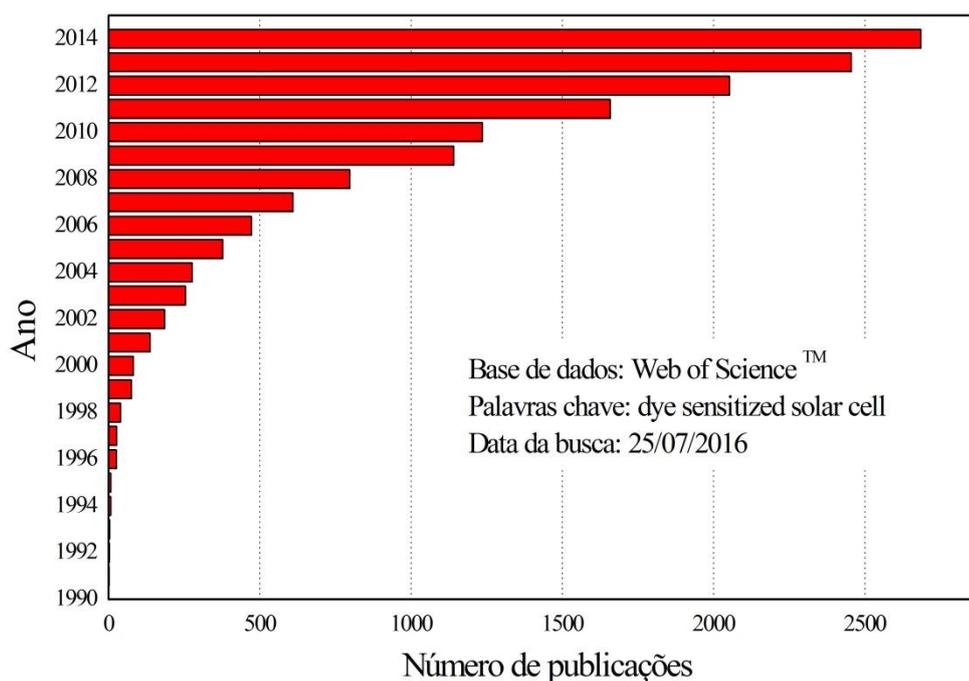


Figura 1.3. Número de publicações científicas relacionadas com o tópico 'dye sensitized solar cell' desde 1991 até 2014.

1.2 Energia fotovoltaica

A cada segundo, o Sol transforma mais de quatro milhões de toneladas de sua própria massa - principalmente hidrogênio e hélio - em energia, produzindo neutrinos e radiação solar, irradiada em todas as direções. A irradiância solar é quantificada como sendo na média 1368 W/m^2 , quando medida num plano perpendicular à direção da propagação dos raios solares no topo da atmosfera terrestre, chamada também de constante solar (International Energy Agency, 2015). Deste valor, devido às dimensões e distância do planeta Terra, somente 342 W/m^2 chegam até nossa atmosfera. A atmosfera reflete 77 W/m^2 e absorve 67 W/m^2 , ou seja, apenas 58% da radiação que chega ao planeta é transmitida e atinge de fato a superfície da Terra.

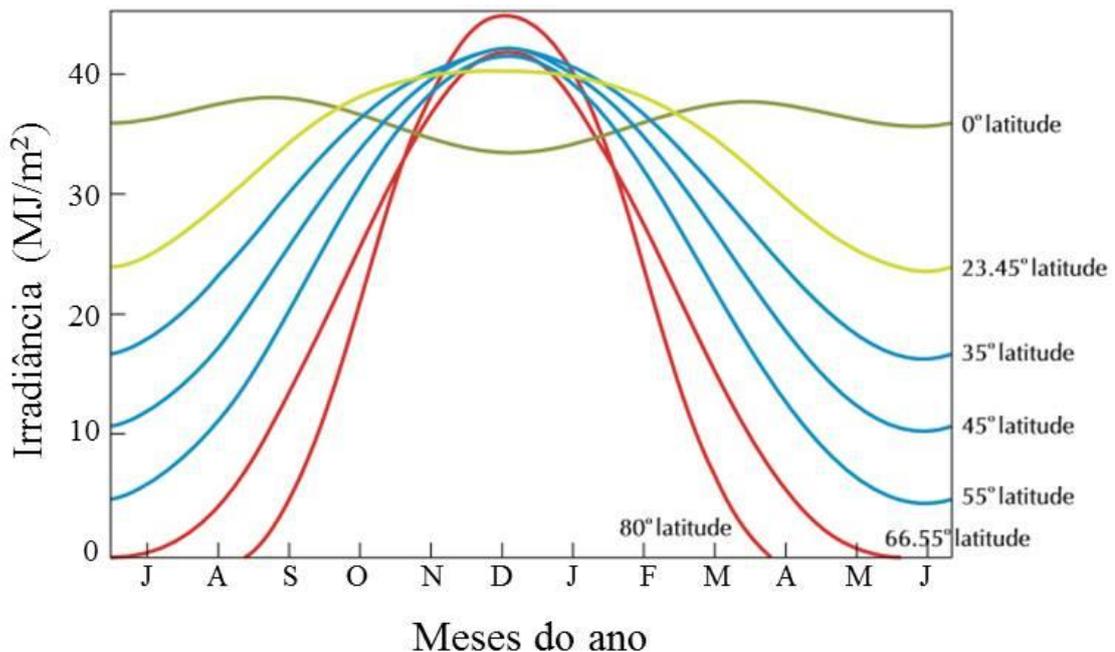


Figura 1.4. Modelo de irradiação espectral por área no plano horizontal à superfície da Terra e acima da atmosfera, variando de acordo com os meses iniciando em julho para o hemisfério sul (latitudes em módulo), adaptada de (International Energy Agency, 2011).

Para que seja implantando um sistema efetivo de captação desta energia solar transmitida é de suma importância que as condições de insolação do local sejam as melhores possíveis, além é claro de que o centro consumidor de energia não esteja muito afastado por conta de perdas decorrentes da transmissão. Na Figura 1.4 podemos observar a variação na irradiação solar ao longo do ano para diferentes valores de latitude no hemisfério sul. Mesmo

o Brasil sendo um país de porções continentais, a cidade mais afastada da linha do Equador é o Chuí, cuja coordenada de latitude é 33°. Disto temos que o país dispõe de uma das melhores condições climáticas para obtenção de energia solar do mundo, justificando pesquisas na área e captação de recursos para implantação de usinas fotovoltaicas.

Tendo em vista o incentivo à geração de energia de maneira sustentável, atualmente o governo brasileiro aprovou a utilização de sistemas interligados via inversor do tipo *Grid-Tie*, onde uma fonte de energia renovável, como um painel fotovoltaico, é ligado à rede da concessionária de abastecimento elétrico. Assim que a energia elétrica é produzida (por fontes renováveis), ela é distribuída para a residência ou empresa que o sistema alimenta diretamente, sendo que o excedente da produção é transmitido para a rede de abastecimento da concessionária gerando um desconto na conta de energia do proprietário do equipamento (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2012). Atualmente a legislação à respeito deste tema vem melhorando e é mais clara quanto ao porte de geração de energia (mini e microgeração), geração compartilhada (seja por pessoa física, jurídica, cooperativas ou condomínios), sistema de compensação de energia, reforços e melhorias a serem feitos pela concessionária e definição de procedimentos a serem adotados para solicitação de implantação e manutenção (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2015). A implantação deste sistema é bastante atraente pelo fato de diminuir os custos de instalação de sistemas alternativos de obtenção de energia, por exemplo, eliminando os custos das baterias e dos controladores de carga, otimizando a geração com a venda da energia excedente.

1.3 Justificativa

Apesar de todas as vantagens ambientais, os custos de fabricação e instalação de painéis fotovoltaicos ainda são altos quando comparados às outras formas de obtenção de energia. Por exemplo, no Segundo Leilão de Energia de Reserva 2015, houve a contratação de um total de 20 projetos de geração de energia eólica e 33 de geração fotovoltaica a serem instalados até 2018 com operação prevista para 20 anos, representando investimentos totais de cerca de R\$ 6,8 bilhões no país nos próximos três anos. Os custos por MWh dependem do valor do dólar americano na data do fechamento do contrato, que para este caso, ficou estipulado como sendo R\$ 297,75 MWh para os painéis fotovoltaicos e R\$ 203,46 MWh para geradores eólicos. Os projetos terão capacidade instalada de 548,2 MW, no caso da energia eólica, e 1.115,0 MW-pico no caso da energia solar fotovoltaica (Empresa de Pesquisa Energética, 2015). Especialmente neste caso, o grande número de empresas e projetos que

concorreram ao leilão para fornecimento de energia solar viabilizaram a contratação de uma quantidade elevada de energia fotovoltaica em comparação com a eólica. Embora ainda não tenha valor expressivo no montante de energia solicitada pelo país, fatos como esse motivam e justificam o trabalho científico no intuito de aumentar a eficiência energética e diminuir os custos de produção de dispositivos fotovoltaicos para os torná-los mais acessíveis.

A DSSC apresenta inúmeras vantagens em termos ambientais em comparação com outros tipos de células solares, como baixa toxicidade e baixo consumo de energia na sua produção. No entanto, sua eficiência em nível laboratorial e comercial é um problema que a comunidade científica vem, ao longo dos anos, tentando minimizar. Além disto, sua estabilidade quando submetida a altas temperaturas e metodologias para produção em escala ainda são um desafio (Grätzel, 2001b). Em termos de eficiência, uma das melhorias propostas é a dopagem dos filmes de dióxido de titânio com nitrogênio, no intuito de aumentar o espectro de absorção de energia do semicondutor. Outro ponto é a diminuição da recombinação eletrônica entre o eletrólito e a camada de filme fino condutor transparente, responsável pelo contato elétrico do eletrodo de trabalho.

Com o propósito de contribuir principalmente com os estudos destas duas frentes, neste trabalho, filmes finos de TiO_2 foram depositados por pulverização catódica em diferentes regimes de operação. A incorporação de nitrogênio foi investigada assim como a utilização dos filmes como camadas bloqueadoras.

Entre as principais contribuições científicas e tecnológicas apresentadas nesta tese, destacam-se a descrição da relação entre a incorporação de nitrogênio nos filmes, a tecnologia utilizada na obtenção dos filmes e a aplicação de processos térmicos após a deposição, assim como os efeitos da camada bloqueadora nas características elétricas dos dispositivos.

1.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho é a deposição e estudo de filmes finos de dióxido de titânio, depositados por plasma por pulverização catódica reativa (*sputtering* reativo) com as fontes de pulverização catódica por corrente contínua (DCMS) e pulverização catódica de plasma pulsado em altas potências (HiPIMS) objetivando sua aplicação como componentes de células solares sensibilizadas por corante. Os objetivos específicos a serem alcançados durante a realização deste trabalho são:

- Depositar os filmes de TiO_2 e N-TiO_2 via DCMS e HiPIMS, em diferentes condições experimentais.
- Realizar tratamento de recozimento térmico dos filmes depositados.
- Caracterizar os filmes morfologicamente mediante a utilização de perfilometria, goniometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Posteriormente identificar a estrutura cristalina por difração de raios-X (DRX), as características ópticas por espectrofotometria óptica e elipsometria e, por fim, composição e ligações químicas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).
- Construir protótipos de células solares com os filmes que possuam qualidades que melhor se adequem para aplicação como camada bloqueadora em DSSC.
- Caracterizar os dispositivos produzidos por meio da curva corrente-tensão no simulador solar, correlacionando os dados dos filmes com as células.

1.5 Estrutura do trabalho

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica relacionada com os assuntos mais pertinentes a este trabalho, englobando um breve histórico e princípio de funcionamento de células solares seguido por uma abordagem mais detalhada das células solares sensibilizadas por corante. Por fim, serão apresentados aspectos relacionados ao dióxido de titânio, assim como técnicas de deposição à plasma e aplicação do filme como camada bloqueadora. O capítulo 3 engloba uma descrição detalhada dos métodos utilizados para deposição dos filmes e montagem dos dispositivos, e uma descrição dos métodos de caracterização empregados na análise dos filmes e das células. Os resultados obtidos, bem como as discussões a respeito das investigações realizadas, serão abordadas no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os temas abordados no trabalho evidenciando seus aspectos relevantes, seguido pelo capítulo 6, no qual baseado na presente pesquisa, são sugeridos trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Células solares fotovoltaicas

O efeito fotovoltaico consiste na geração de tensão ou corrente elétrica a partir de um material exposto à radiação solar. Desde que o francês Edmond Becquerel observou o efeito fotovoltaico em 1839, pesquisadores do mundo inteiro ficaram fascinados com a idéia de converter luz em energia elétrica, principalmente depois de aliar esse princípio com o desenvolvimento de semicondutores (Grätzel, 2001b). Em 1949 os pesquisadores Shockley, Bardeen e Brattain, a partir da explicação do princípio de funcionamento da junção P-N, estimaram valores teóricos de eficiência de dispositivos fotovoltaicos em termos da largura da banda proibida (energia de *gap*), tal que estipularam que este tipo de dispositivo pode apresentar no máximo eficiência de 30% (Shockley e Queisser, 1961).

A primeira célula solar foi produzida em 1954 por Chapin, Fuller e Pearson, baseados no princípio de junção P-N com a utilização de silício cristalino (c:Si) e apresentou uma eficiência de 6%, o que foi um feito muito importante no desenvolvimento desta classe de dispositivos (Chapin, Fuller e Pearson, 1954). Atualmente esse tipo de célula fotovoltaica é o mais conhecido no meio científico e no mercado mundial, sendo conhecida como célula solar de primeira geração, e já apresenta valores de eficiência em nível laboratorial de 25% (Sengupta *et al.*, 2015).

A partir de um processo conhecido como dopagem aplicado a um semicondutor é possível obter um material com elétrons livres (carga negativa), tipo N, ou um material com características inversas, ou seja, falta de elétrons (chamados também de “buracos” ou “lacunas” - carga positiva), tipo P. Tanto os elétrons quanto as lacunas são chamados de portadores de carga, e quando materiais tipo-P e tipo-N são unidos, forma-se uma junção P-N, e na região de junção é originada a zona de depleção, que consiste numa região na qual acontece uma separação de cargas elétricas. Fazendo-se incidir luz na superfície dos semicondutores em uma junção P-N, os elétrons podem passar da banda de valência para a banda de condução, gerando pares de elétrons-lacunas. Caso a geração ocorra na zona de depleção, os portadores que passaram para a banda de condução são propelidos pelo campo elétrico, podendo formar corrente elétrica (Grätzel, 2001b). Mais detalhes sobre o

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

funcionamento deste tipo de dispositivo fotovoltaico podem ser encontrados em (Goetzberger e Hoffmann, 2005).

A segunda geração de células solares é principalmente baseada na utilização do silício amorfo (a:Si) (Wook Lim *et al.*, 2014) e de filmes finos inorgânicos tais como telureto de cádmio (CdTe) (Ojo e Dharmadasa, 2016), disseleneto de cobre e índio (CIS) (Lee, Cho e Kwon, 2016), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) (Hagiwara, Nakada e Kunioka, 2001; Karg, 2012; Touafek e Mahamdi, 2014). A terceira geração é um pouco mais abrangente em termos de princípio de funcionamento que incluem a utilização de tecnologias orgânicas (materiais semicondutores à base de carbono) (Rizzo *et al.*, 2016), pontos quânticos (Adhikari *et al.*, 2016), células tandem (conhecidas como multijunção) (Jeong *et al.*, 2011; Kang *et al.*, 2013; Moon *et al.*, 2015), células de portadores quentes (*hot carriers*) (Takeda e Motohiro, 2011) e células solares sensibilizadas por corantes, conhecidas também como células solares de Grätzel, também classificadas como células solares fotoeletroquímicas, que funcionam através de uma reação química não permanente de oxi-redução (Grätzel, 2001b, 2009; O'Regan e Grätzel, 1991).

Existe grande dificuldade para obtenção do silício cristalino, pois este é encontrado naturalmente na forma de minério e precisa ser submetido a um processo de enriquecimento para se tornar cristalino, ou no “grau solar”, o que é caro, consome muita energia e poucos países dispõem de tecnologia para este fim. As células solares de segunda geração apresentam bons resultados na conversão de energia luminosa em energia elétrica, contudo apresentam altos níveis de toxicidade nos componentes ou processos de fabricação cuja produção em grande escala ainda é um problema (CIGS e CdTe). Estima-se que o custo do módulo comercial de c:Si com eficiência de 15% seja de 2,34 US\$/Wp, enquanto o custo do módulo de DSSC com eficiência de 5% varia entre de 0,75-0,94 US\$/Wp (Kalowekamo e Baker, 2009), fato que estimula o desenvolvimento dos estudos acerca de células solares sensibilizadas por corante.

As células de silício cristalino têm sido o carro-chefe das células fotovoltaicas em nível comercial nas duas últimas décadas. No entanto, os progressos na tecnologia de filmes finos tem levado muitos especialistas do setor a acreditar que esses tipos de dispositivos acabarão dominando o mercado um dia por propiciar a resolução dos maiores problemas relacionados a utilização de energia solar: preço baixo e maior eficiência. Deste ponto de vista é importante ressaltar o crescimento em pesquisa para obtenção de filmes finos que permitam modificações que alterem suas propriedades morfológicas, mecânicas, ópticas e elétricas.

2.2 Células solares sensibilizadas por corante – DSSC

A célula solar sensibilizada por corante tornou-se uma das mais promissoras tecnologias para geração de eletricidade devido ao seu baixo custo de fabricação, que torna o dispositivo mais acessível à população. Além disso apresenta fácil montagem, estabilidade termodinâmica em longo prazo e eficiências de conversão acima de 12% (Yella *et al.*, 2011). Os materiais utilizados para sua montagem são abundantes e não tóxicos, sua coloração e geometria podem ser adaptadas às necessidades dos clientes e, apresenta uma eficiência melhor de conversão mediante iluminação difusa (basicamente a iluminação que não gera efeito de sombra) devido à superfície do óxido semiconductor ser rugosa (Hagfeldt *et al.*, 2010).

Este dispositivo é basicamente constituído de duas lâminas de vidro com um filme condutor transparente depositado em cada lâmina, um óxido semiconductor transparente sensibilizado por corante, uma camada de catalisador na superfície do contra-eletródo e um eletrólito entre eletródo e contra-eletródo, conforme representado da Figura 2.1 e melhor descrito nos itens seguintes. Eles diferem das células convencionais com princípio de funcionamento baseado em junção de semicondutores do tipo P-N por se tratar de dispositivos que operam através do processo de oxi-redução entre o corante e o eletrólito. Não existe geração de lacunas na banda de valência, característica dos semicondutores do tipo N como é o TiO_2 . Os elétrons são injetados diretamente do corante para a banda de condução do TiO_2 , preferencialmente, e não há recombinação de elétrons e lacunas no semiconductor, exceto devido à rotas de recombinação. Esse efeito acontece devido ao próprio princípio de funcionamento deste tipo de célula solar, pois o elétrons foto gerados são injetados numa velocidade superior na banda de condução do TiO_2 em comparação com os processos de recombinações que podem ocorrer nesta etapa do processo (Hagfeldt *et al.*, 2010). Após a injeção de elétrons, o corante é rapidamente regenerado por uma doação de elétrons do eletrólito, que sofre o processo de oxi-redução. Por fim o eletrólito é regenerado no contra-eletródo, sendo o circuito completado através da migração de elétrons via carga externa (Grätzel, 2004).

Desde a introdução dessa nova classe de dispositivos fotovoltaicos por Brian O'Regan e Michael Grätzel no início da década de 90, diversos estudos foram conduzidos até o momento com o objetivo de melhorar cada vez mais a eficiência de conversão das DSSC. Entre as alterações sugeridas pela comunidade científica, destacam-se as modificações nas

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

propriedades dos diversos componentes que constituem as células, tais como, os óxidos transparentes e condutores (Granqvist, 2007), o corante (Grätzel, 2003), o eletrólito (Liu *et al.*, 1998), o contra-eletródo (Cha *et al.*, 2012) e a estrutura do TiO_2 (Kim *et al.*, 2008).

Os próximos itens trazem uma breve descrição sobre cada componente da DSSC utilizados os estudos do presente trabalho.

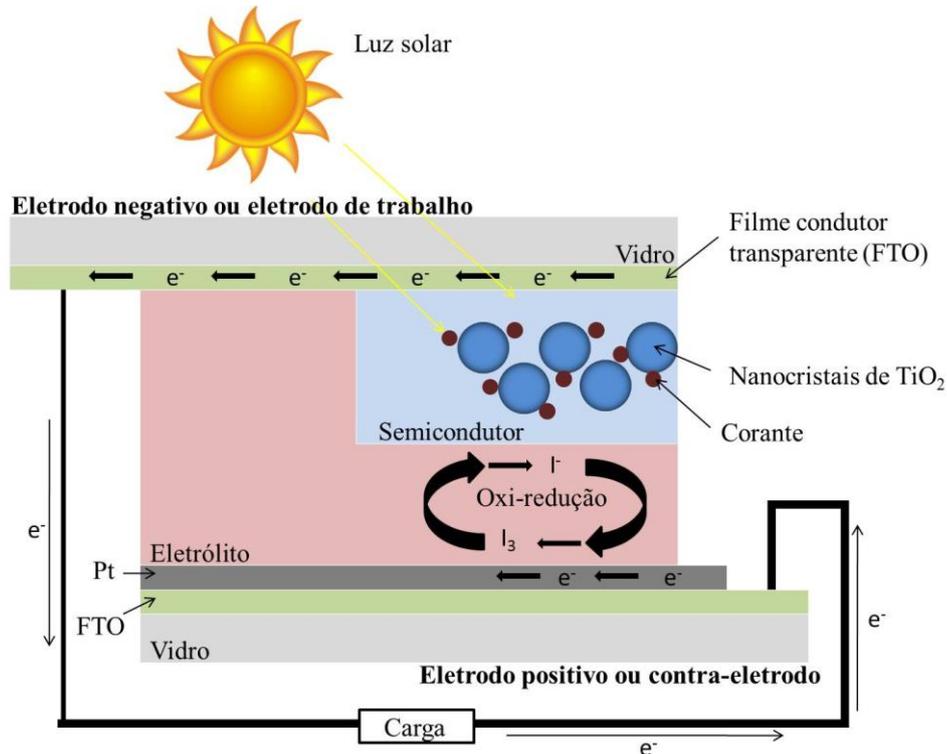


Figura 2.1. Representação esquemática de montagem e funcionamento de uma DSSC, adaptada de (Moraes, 2016).

2.2.1 Filme transparente condutor

O filme condutor transparente é o responsável pelo contato elétrico das DSSC. Geralmente é um óxido condutor transparente que deve ter como características baixa resistência elétrica de folha, e que esta permaneça inalterada mediante variações de temperatura provenientes do processo de sinterização do filme semicondutor (Ito *et al.*, 2008).

Para obter este filme condutor transparente é utilizado o SnO_2 dopado com flúor (FTO), ou o In_2O_3 dopado com estanho (ITO), onde o primeiro é mais usado por ter um custo menor e maior estabilidade química (Agnaldo *et al.*, 2006)

2.2.2 Semicondutor transparente – dióxido de titânio

O material base para essas células é um filme de óxido semicondutor nanocristalino, composto de partículas nanométricas. Os materiais mais conhecidos e estudados para este fim são o TiO_2 (Grätzel, 2003), o ZnO (Grätzel, 2003) e o Nb_2O_5 (Sayama, Sugihara e Arakawa, 1998), entre outros. Na superfície do óxido semicondutor é adsorvida uma monocamada de corante que aumenta a quantidade de fótons absorvidos da luz solar. Ele está localizado no eletrodo, que é a parte negativa da célula. Neste trabalho será empregado o TiO_2 , que é o material mais utilizado para a montagem de DSSC por ser abundante, não tóxico e quimicamente estável.

O dióxido de titânio é um material bastante versátil, amplamente utilizado para diversos fins, tais como pigmento alimentício (Maile, Pfaff e Reynders, 2005), ativo em protetores solares (Zallen e Moret, 2006), em cosméticos (Winkler, 2003) e na produção de tintas (Braun, Baidins e Marganski, 1992). Além disso, vem sendo usado em indústrias de alto valor agregado, com parte integrante de dispositivos fotovoltaicos (Kim *et al.*, 2013), fotocatalíticos (Chen *et al.*, 2008) e microeletrônicos (Duraisamy *et al.*, 2012). Sua ampla utilização é resultado de sua abundância no meio ambiente, baixa toxicidade e principalmente devido a suas propriedades ópticas.

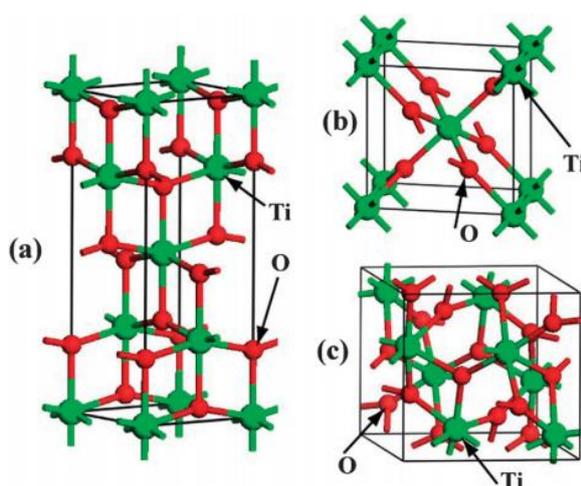


Figura 2.2. Estrutura cristalina do TiO_2 nas fases (a) *anatase*, (b) *rutile* e (c) *brookite*, reproduzida de (Zhang *et al.*, 2014).

Esta substância pode ser encontrada na natureza em diversos arranjos cristalográficos, cujos arranjos mais comuns são: *rutile*, *anatase* e *brookite*, como mostrado na Figura 2.2 (Zhang *et al.*, 2014). As fases mais estáveis são *anatase* e *rutile*, mas as estruturas cristalinas

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

podem ser alteradas com processos de recozimento térmico a partir da substância amorfa ou na fase *anatase*, de maneira irreversível (Xu *et al.*, 2014).

Os valores da energia de *gap*, ou seja, energia necessária para os elétrons passarem da banda de valência para a banda de condução de cada fase, valem 3,2 eV para *anatase*, 3,0 eV para *rutile* e 3,4 eV para *brookite* (Xu *et al.*, 2014). Portanto, é intuitivo pensar que a fase *rutile*, por apresentar menor energia de *gap*, favoreça o processo de transferência de elétrons. No entanto, a fase *anatase* apresenta uma menor densidade (*anatase* 3,830 g/cm³, *rutile* 4,240 g/cm³, e *brookite* 4,170 g/cm³ (Diebold, 2003)), o que implica numa maior velocidade de propagação de ondas no cristal e um menor índice de refração (*anatase* 2,569, *rutile* 2,987 e *brookite* 2,890 (Diebold, 2003)), resultando em valores diferenciados de refletância e absorvância que favorecem sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Além disso, a fase *anatase*, por conta de sua estrutura, apresenta o que é conhecido na literatura como banda de *gap* indireta, que implica num aumento de tempo de vida de elétrons e lacunas gerados a partir do processo de fotoexcitação, diminuindo a recombinação eletrônica (Zhang *et al.*, 2014).

O dióxido de titânio é um semicondutor cuja banda de condução é formada pelo orbital Ti3d e a banda de valência pelo O2p. Em virtude da incidência de energia eletromagnética no processo de fotoexcitação de um semicondutor do tipo N, acontece a separação de cargas na qual um elétron passa da banda de valência para a banda de condução, criando um par elétron-lacuna. O titânio, por ser menos eletronegativo que o oxigênio, tem tendência de perder elétrons, formando os estados Ti⁴⁺ e Ti³⁺. A geração de estados ativos Ti³⁺ permite a existência de uma densidade de estados eletrônicos logo abaixo do fundo da banda de condução do TiO₂, tal que estes estados ativos são os grandes responsáveis pela alta atividade catalítica da superfície do semicondutor, evidenciando sua aplicação para a construção de dispositivos fotovoltaicos (Fang *et al.*, 2016).

O processo de fotoexcitação é dependente da quantidade de defeitos que podem surgir na superfície, sendo alguns deles a presença de titânio intersticial, vacâncias de titânio, oxigênio intersticial e vacâncias de oxigênio (Chen *et al.*, 2011; Sirisuk, Klansorn e Praserthdam, 2008). Destes defeitos o que mais contribui para a geração de estados ativos Ti³⁺ é o surgimento de vacâncias de oxigênio (Liu *et al.*, 2003) que podem ser obtidas por irradiação com ultravioleta (UV), recozimento térmico, processamento a plasma, tratamento com lasers e bombardeamento de partículas com altas energias (Duarte, 2013). As vacâncias de oxigênio são um dos principais agentes responsáveis pelas reações catalíticas do

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

semicondutor, pois permitem transições para comprimentos de onda superiores à região do ultravioleta (Duarte, 2013).

Outra questão importante é a dopagem do TiO₂. Em 2001, Asahi e colaboradores (Asahi *et al.*, 2001) reportaram um estudo teórico no qual eles doparam o TiO₂ com diversos materiais tais como C, N, F, P e S, quantificando a densidade de estados entre as bandas de condução e de valência do TiO₂, com o objetivo de tornar este semicondutor um absorvedor de radiação visível, uma vez que esse material absorve apenas na região do UV devido os altos valores para a largura da sua banda proibida (3,0 – 3,2 eV). Em seus estudos, Asahi observou que a dopagem substitucional com nitrogênio foi encontrada como uma das mais efetivas para a diminuição da largura da banda proibida do TiO₂ devido a inserção de estados eletrônicos N2p logo acima do topo da banda de valência desse material, diferentemente da dopagem intersticial que pode atuar como um centro de captura de fotoelétrons (Duarte, 2013). Desde então, diversas investigações experimentais têm sido realizadas abordando essa questão, onde um amplo número de publicações tem evidenciado a otimização das características elétricas das DSSC através da dopagem do TiO₂ com nitrogênio. Kang e colaboradores (Kang *et al.*, 2010), por exemplo, mostraram que o eletrodo de trabalho das DSSC empregando TiO₂ dopado com nitrogênio apresentou eficiência superior em relação à obtida em DSSC empregando eletrodos convencionais (sem dopagem). Além disso, alguns trabalhos mostram que a incorporação de nitrogênio favorece o surgimento de vacâncias de oxigênio sobre a superfície do TiO₂, diminuindo o valor do potencial necessário para a geração de vacâncias de oxigênio na estrutura e, a conseqüente geração de estados ativos Ti³⁺ (Valentin, Di e Pacchioni, 2013; Xiong *et al.*, 2012).

Além da incorporação de nitrogênio, alguns trabalhos têm reportado que o grau de cristalinidade desempenha um papel crucial na produção de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, a cristalização de filmes de TiO₂ obtidos via processos a plasma depende diretamente da energia dos átomos e íons presentes no gás visto que as deposições nesse caso ocorrem geralmente em temperaturas próximas da ambiente (Zhou *et al.*, 2007). Além disso, alguns trabalhos observaram que a incorporação de nitrogênio, via técnicas assistidas por plasma, implica na amorficidade dos filmes devido à inserção desordenada desse elemento na rede do TiO₂ (Heřman, Šícha e Musil, 2006).

Muitos métodos podem ser utilizados para realizar a dopagem de TiO₂ com nitrogênio (Asahi *et al.*, 2001; Duarte, Massi e Sobrinho, 2014; He *et al.*, 2008; Irie, Watanabe e Hashimoto, 2003; Kosowska *et al.*, 2005; Nakamura *et al.*, 2000; Raut *et al.*, 2011; Stranak *et al.*, 2010), dentre eles a deposição reativa por sputtering é um dos mais eficientes devido a sua

possibilidade de controle de uma grande gama de parâmetros que estão diretamente relacionados com as propriedades de filmes finos (Smith, 1995). No entanto, estudos realizados no passado mostram que a concentração excessiva de nitrogênio por fontes de *sputtering* convencional leva à deposição de filmes amorfos mesmo após o recozimento térmico (Duarte, Massi e Sobrinho, 2014; Heřman, Šícha e Musil, 2006). Assim vários métodos de deposição com fontes de potência alternativas, além de tratamentos posteriores como recozimento térmico ou com lasers têm sido sugeridos pela comunidade científica para melhorar a cristalinidade dos filmes, fator importante para um bom funcionamento de dispositivos fotovoltaicos (Li e Ku Shang, 2010; Stranak *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2012).

2.2.3 Corante

Como o TiO_2 absorve energia apenas na região do ultravioleta e a maior parte do espectro solar está localizada na região do visível, o corante é usado para ampliar a região de absorção da radiação incidente. Ele é o elemento ativo na DSSC, pois através de grupos carboxílicos adere no semicondutor, absorve os fótons e gera os elétrons que são transferidos para a banda de condução do TiO_2 . Para este fim podem ser utilizados diversos corantes (Pablo *et al.*, 2016), mas os mais utilizados devido a sua estabilidade a longo prazo e faixa de absorção no visível (400-800 nm) são os baseados em rutênio. No caso deste trabalho, o corante utilizado é chamado N3, cuja fórmula molecular e estrutura de ancoramento são mostradas na Figura 2.3 (Luque e Hegedus, 2010). O corante a base de Ru tem um longo tempo de vida no estado excitado, além de estabilidade química quando oxidado.

Como os corantes são moléculas orgânicas, eles não possuem bandas de valência e condução, e sim níveis de energia discretos (Bredas, 2014). Os níveis de energia mais importantes dos sensibilizadores são o mais alto orbital molecular ocupado (*highest occupied molecular orbital - HOMO*), e o mais baixo orbital molecular desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital - LUMO*) (Coutinho, 2014). Uma descrição mais detalhada do processo de fotoexcitação e transferência de carga será abordado mais detalhadamente no item 2.3.

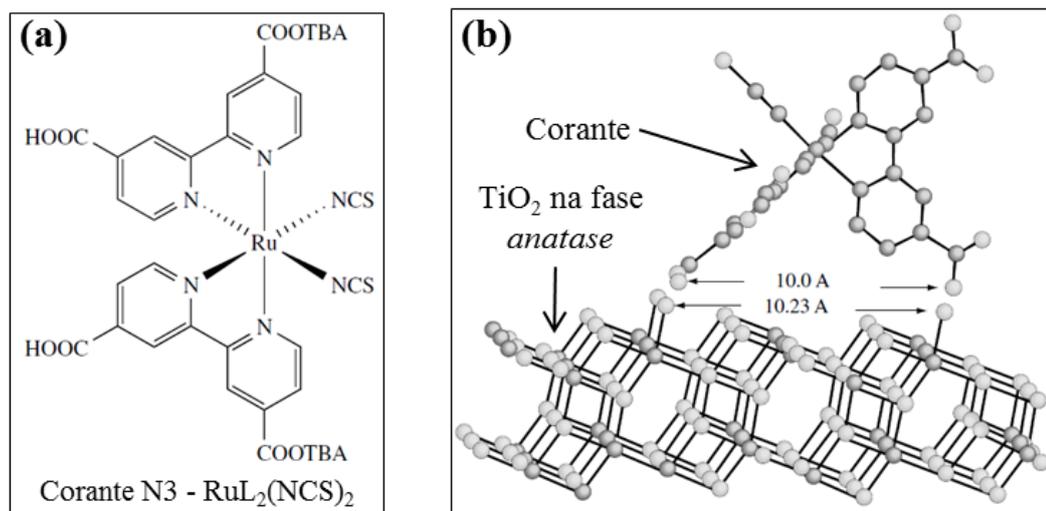


Figura 2.3. Em (A) a estrutura molecular típica do fotossensibilizador de rutênio do tipo N3 na qual TBA é abreviação do cátion $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, em (B) a estrutura do N3 adsorvido na superfície do TiO_2 na fase anatase e no plano cristalino (101), adaptada de (Luque e Hegedus, 2010).

2.2.4 Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela restauração do corante por conta de sua doação de elétrons através de um sistema de oxi-redução contendo um solvente orgânico, tal como o iodeto e o triodeto (I^-/I_3^-). Misturas de iodetos tais como LiI, NaI, KI, iodeto de tetraalquilamônio (R_4NI), e iodetos de imidazólio dissolvidos em solventes próticos (por exemplo, acetonitrilo, propionitrilo, metoxiacetonitrilo, e carbonato de propileno são substâncias utilizadas para este fim (Luque e Hegedus, 2010). Geralmente os eletrólitos são líquidos, e esse fato gera alguns problemas como vazamentos nas células. Estudos vêm sendo conduzidos com o intuito de minimizar esses problemas com a utilização de eletrólitos mais viscosos ou mesmo poliméricos (Flores *et al.*, 2007; Kawano *et al.*, 2010). Além de iodetos, substâncias como bromo (Br^-/Br_2) e o cobalto (CoII/CoIII) podem ser utilizadas, embora não sejam tão comuns (Coutinho, 2014; Luque e Hegedus, 2010).

Os íons contidos no eletrólito regeneram o corante oxidado, e por sua vez, o iodeto é regenerado pela redução do triodeto no contra-eletródo, onde o circuito se completa na migração de elétrons através de circuito externo (Agnaldo *et al.*, 2006). O dispositivo gera energia elétrica a partir da luz solar sem sofrer uma transformação química permanente, ou seja, o eletrólito é capaz de sofrer inúmeros ciclos de oxi-redução, garantindo uma longa vida útil ao sistema. Uma característica importante para aplicação em DSSC é que o potencial

redox do eletrólito esteja próximo aos níveis energéticos do contra-eletrólito e do corante, para que haja uma boa transferência de carga para a regeneração dos componentes (Coutinho, 2014).

2.2.5 Contra-eletrólito

O contra-eletrólito, ou eletrólito positivo, é o responsável pela regeneração do I_3^- que precisa de um elétron oriundo do circuito externo. Para isso, acima do filme condutor transparente é importante que exista um material com alta atividade fotocatalítica para otimizar o processo de redução dos íons do eletrólito, destes os mais comuns são o carbono, platina e polímeros condutores (Hagfeldt *et al.*, 2010). A platina é um dos materiais mais utilizados para esta finalidade, inclusive neste trabalho, por apresentar características bastante interessantes. Estudos indicam que quando depositada por *sputtering*, dentre outras coisas, contribui na regeneração do eletrólito atuando na diminuição da resistência de folha e na transferência de cargas, por exemplo (Moraes *et al.*, 2016). Além disso, por ser um filme transparente e espelhado, reflete parte da luz que o atinge que pode ser aproveitada novamente na excitação do corante, otimizando o processo de funcionamento da DSSC (Coutinho, 2014).

2.3 Processo de fotoexcitação e transferência de cargas

As principais etapas que contribuem para a conversão de fótons em corrente elétrica estão elencadas abaixo e, posteriormente, apresentadas em forma de equações com os respectivos tempos estimados de reação na Tabela 2.1. Vale a pena ressaltar que os elétrons difundem do semicondutor até o vidro condutor, assim como os íons da solução eletrolítica difundem no eletrólito.

1. O corante de rutênio adsorvido na superfície do filme de TiO_2 , absorve o fluxo de fótons incidentes ($h\nu$ – onde h é a constante de Planck e ν a frequência) provenientes da iluminação do ambiente. Ao absorver os fótons, sai de um estado neutro (C), passando para um estado excitado (C^*), o que constitui o processo de fotoexcitação.

2. Os elétrons (e^-) deste estado excitado são injetados na banda de condução do filme de TiO_2 , resultando na oxidação do corante (C^+). Os elétrons injetados na banda de condução do

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

TiO₂ são transportados através das nanopartículas na superfície do TiO₂, onde são difundidos para o vidro condutor e conseqüentemente, alcançam o eletrodo de trabalho.

3. Caso o item 2 não ocorra, a molécula de corante pode decair para seu estado fundamental emitindo um fóton, o que constitui o processo de emissão e não contribui no funcionamento da DSSC.

4. O corante oxidado (C⁺) aceita os elétrons do eletrólito, vindo dos íons I, sendo regenerado para o estado neutro (C), e o íon I é oxidado para o íon I₃⁻.

5. Caso o item 4 não ocorra, o elétron injetado no TiO₂ pode se recombinar com o corante oxidado, implicando na perda do portador.

6. Por sua vez, o íon I₃⁻ difunde para o contra-eletrodo e é reduzido ao íon I sobre a superfície de platina, completando assim o ciclo fotoquímico deste tipo de células.

7. Caso o item 6 não ocorra, existe uma outra possibilidade de recombinação gerada quando o elétron que já foi injetado no TiO₂ reduz o íon I₃⁻.

8. Caso o item 7 não ocorra, existe uma outra rota de recombinação gerada quando o elétron que já foi injetado no FTO reduz o íon I₃⁻.

Tabela 2.1 – Equações e tempos de reação relacionados com o processo de fotoexcitação para uma DSSC contendo corante a base de Ru e com o par redox I/I₃⁻ (Hagfeldt *et al.*, 2010).

Processo	Tempo estimado	Equação	Número da equação
Fotoexcitação	-	$C + h\nu \rightarrow C^*$	(2.1)
Injeção de carga	$\sim 10^{-12}$ s	$C \rightarrow C^+ + e^-$	(2.2)
Emissão	$\sim 10^{-8}$ s	$C^* \rightarrow h\nu' + C$	(2.3)
Regeneração do corante C	$\sim 10^{-6}$ s	$2C^+ + 3I \rightarrow 2C + I_3^-$	(2.4)
Recombinação	$\sim 10^{-4}$ s	$C^+ + e^-_{(TiO_2)} \rightarrow C$	(2.5)
Regeneração do I	$\sim 10^{-5}$ s	$I_3^- + 2 e^-_{(Pt)} \rightarrow 3I$	(2.6)
Recombinação	$\sim 10^{-2}$ s	$I_3^- + 2 e^-_{(TiO_2)} \rightarrow 3I$	(2.7)
Recombinação	-	$I_3^- + 2 e^-_{(FTO)} \rightarrow 3I$	(2.8)

A partir da Tabela 2.1 é possível compreender como a DSSC funciona e fica evidente que os processos de emissão e recombinação são menos prováveis principalmente pelas ordens de grandeza do tempo estimado das reações, pois estes são mais lentos que os processos de transferência de carga e regenerações.

O desempenho dessas células é baseado em quatro níveis de energia: o estado excitado (C^{*}) e o estado neutro (C) do corante de rutênio, respectivamente LUMO e HOMO, o nível de

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fermi do eletrodo de TiO_2 , que está localizado próximo ao nível da banda de condução, e o potencial de oxi-redução gerado pelo eletrólito (I / I_3^-).

A excitação do corante é realizada mediante um processo de transição de transferência de cargas do metal (Ru) para o ligante (carboxilato: COOH de bipyridina: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) que está ancorado na superfície do semicondutor através do íon de carboxilato (COO^-), gerando as cargas elétricas que são rapidamente injetadas na banda de condução do TiO_2 (Grätzel, 2003). Além disso os ligantes de ticionado (SCN) deslocam o nível HOMO negativamente, favorecendo o processo de fotoexcitação para comprimentos de onda maiores como o visível e o infravermelho próximo, e por fim, contribuem para o processo de aceitação de elétrons do íon I , necessário para a regeneração do corante (Luque e Hegedus, 2010).

O nível LUMO deve ser levemente menor que o valor no nível de Fermi, cerca de -0,5 V em relação a um eletrodo normal de hidrogênio (*normal hydrogen electrode - NHE*), para aumentar a injeção de elétrons do corante para o semicondutor. Em contra partida, o nível HOMO deve ser levemente maior que o valor do potencial redox da solução eletrolítica, cerca de 0,4 V, para haver uma aceitação melhor de elétrons. Quanto menor a diferença entre os níveis HOMO e LUMO, maior a fotocorrente gerada pela célula devido aos maiores o comprimentos de onda aceitos pelo corante para o processo de fotoexcitação (Luque e Hegedus, 2010). Na Figura 2.4 podemos observar os valores mais comuns para esses níveis.

Para células com junção líquida-sólida, a tensão máxima é comparada com a energia de gap entre o nível de Fermi e o potencial redox da solução eletrolítica. Para uma DSSC com semicondutor de TiO_2 , corante a base de Ru e par redox do tipo I / I_3^- , segundo os valores apresentados na Figura 2.4, a tensão máxima esperada de circuito aberto é 0,9 V. Contudo, aditivos presentes no eletrólito bem como suas concentrações podem alterar os valores do potencial redox, ou mesmo no nível de Fermi do semicondutor (Coutinho, 2014). Disto podemos concluir que os níveis de energia de todos os componentes da DSSC devem estar adequadamente dispostos, favorecendo a geração máxima de corrente e tensão, diminuindo a recombinação e, assim, otimizando o funcionamento do dispositivo fotovoltaico.

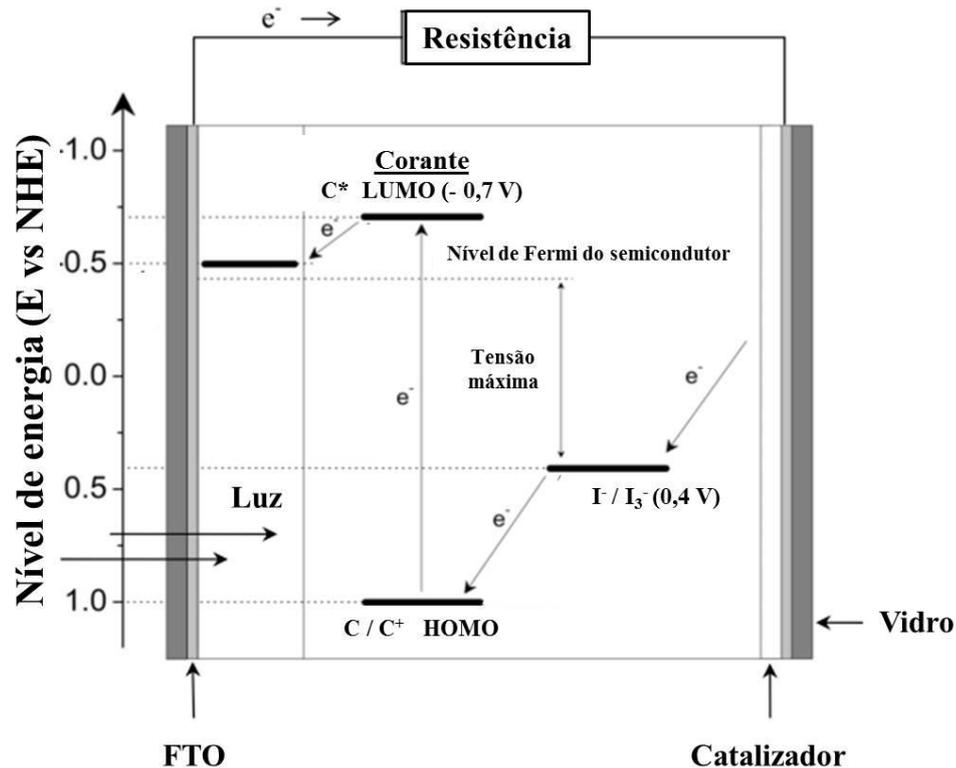


Figura 2.4. Níveis de energia para uma DSSC com semicondutor de TiO_2 , corante a base de Ru e par redox do tipo I^-/I_3^- , adaptada de (Duarte, 2013; Hagfeldt *et al.*, 2010; Luque e Hegedus, 2010).

2.4 Métodos de crescimento de filmes de TiO_2 para DSSC por pasta

O filme de TiO_2 , como detalhado anteriormente, é de suma importância para o funcionamento da DSSC. Por esse motivo serão explicados nesse item como este filme é espalhado ou depositado no vidro condutor em processos com a utilização de pasta de TiO_2 .

A preparação da pasta é muito importante, pois a qualidade e característica das partículas afetam diretamente eficiência final da célula solar. Essa preparação pode ser dividida em duas etapas, cada uma com duas possibilidades de aplicação. A etapa inicial trata da obtenção das partículas de dióxido de titânio, e a segunda se refere diretamente à pasta que é utilizada para a fabricação dos filmes. Por fim serão apresentadas algumas técnicas de espalhamento da pasta no vidro condutor para a montagem do dispositivo.

Obtenção das partículas de TiO_2

i) Sintetização das partículas de TiO_2 : normalmente se faz uma hidrólise de cloreto de titânio, ou de isopróxico de titânio (Grätzel, 2001a). A vantagem dessa técnica é dispor de

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

um controle maior das propriedades do filme, por exemplo o tamanho das partículas, a porosidade e a aderência ao substrato. A desvantagem é que a realização desse procedimento implica num aumento do número de fatores que devem ser monitorados.

ii) Dióxido de titânio comercial: permite tornar o processo de fabricação de uma DSSC mais simplificado e com mais reprodutibilidade (Kontos *et al.*, 2008).

Obtenção da pasta

i) Utilização das partículas de TiO_2 : depois de obtidas as partículas de dióxido de titânio a pasta é preparada com a adição de solventes, normalmente água e/ou etanol, com os quais se pretende o ajuste da espessura do filme formado. Além disso, são adicionados aglomerantes, dispersantes ou surfactantes para alterar a porosidade do filme. Para ajustar o tamanho das partículas na pasta pode ser empregado o ultrassom (Correia, 2014). Uma das vantagens de se produzir a pasta é que podem ser adicionados diversos componentes ao semicondutor com a finalidade de melhorar as propriedades do filme que se pretende obter. A desvantagem é que o processo é muito manual e pode envolver problemas com reprodutibilidade em larga escala.

ii) Pastas comerciais: diversas empresas vendem pastas prontas para a montagem de DSSC (Dyesol, 2016). A vantagem é a facilidade da montagem dos dispositivos, controle de características padrões e reprodutibilidade.

Espalhamento dos filmes

i) *Doctor blade*: esta técnica consiste na utilização de uma máscara (ou fita adesiva), que delimita a área em que vai ser depositada a pasta contendo dióxido de titânio. Depois de colocada a fita no substrato condutor são colocadas gotas de pasta na área delimitada. Em seguida com o auxílio de uma barra, normalmente de vidro, espalha-se a pasta na área delimitada. O filme é deixado então ao ar para permitir a secagem da pasta depositada, retirando-se depois a fita (Kontos *et al.*, 2008). A deposição pela técnica de *doctor blade* tem a desvantagem de ser difícil de adaptar para a produção de células solares de Grätzel em larga escala, por esse motivo outras técnicas de aplicação do filme são testadas e utilizadas.

ii) Serigrafia (*screen printing*): tal como a técnica anterior esta também pode ser utilizada na construção de células com mais de 10% de eficiência. Esta técnica de deposição é semelhante à anterior, mas mecanizada, em vez de se utilizar fita autoadesiva é aplicada uma máscara com recortes na zona em que se pretende depositar a pasta. O substrato é colocado debaixo da máscara e a pasta espalhada por um rolo, forçando-a a se depositar sobre o

substrato, e em seguida o substrato é retirado ficando preenchido com a pasta semicondutora nas zonas em que a máscara permite (Fan *et al.*, 2010).

iii) *Spin coating*: nesta técnica uma quantidade de pasta é colocada sobre o substrato condutor no centro de um disco giratório. O disco é então acelerado até à rotação desejada, tipicamente na ordem dos milhares de rotações por minuto. A pasta flui radialmente por ação da força centrífuga e o filme formado vai ficando cada vez mais fino e uniforme (Lee *et al.*, 2014).

iv) Outras técnicas: já foram obtidos com sucesso filmes por imersão (*dip coating*) (Hart *et al.*, 2006), por eletrodispersão (*Electrospraying*) (Kang *et al.*, 2011), eletroforese (Murakami *et al.*, 2004), entre outras técnicas. É importante salientar que a técnica de deposição condiciona a composição assim como densidade e viscosidade da pasta.

2.5 Métodos de crescimento de filmes de TiO₂ para DSSC por plasma

O plasma é geralmente definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado que contém partículas, no primeiro caso, neutras (átomos, moléculas e radicais no estado fundamental e/ou excitado) e eletricamente carregadas (elétrons e íons negativos e positivos) e no segundo caso apenas carregadas, movendo-se em direções aleatórias.

Dentro da classificação de plasmas existem uma gama de fenômenos que apresentam as mais variadas características. Entre estes, temos os relâmpagos que estão presentes em nosso cotidiano, as auroras boreais nos pólos terrestres e as estrelas. Todos estes fenômenos e mais uma série de outros não citados aqui, implicam que mais de 99% da matéria do universo se encontra na forma de plasma (Nasser, 1971). Os plasmas totalmente ionizados são classificados como “plasmas quentes” e representam aqueles plasmas observados em estrelas e reatores de fusão nuclear. Sendo assim, os demais plasmas (parcialmente ionizados) são classificados como “plasmas frios” e são remetidos a descargas atmosféricas (como relâmpagos), descargas para tratamento de gases e plasmas utilizados em processamento de materiais.

Outra forma de classificar tipos de plasmas é pela temperatura eletrônica e pela densidade eletrônica. A temperatura eletrônica, para Física de Plasmas, refere-se ao produto kTe , onde k é a constante de Boltzmann e Te é a temperatura de elétrons em K (Kelvin), e com isto 1 eV corresponde a cerca de 11600 K. A Figura 2.5 mostra os tipos de descargas elétricas de acordo com a temperatura e a densidade de elétrons. Desta figura podemos identificar que os plasmas quentes apresentam altas densidades eletrônicas (em torno de 10^{24} m^{-3}) e altas

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

temperaturas eletrônicas chegando a casa de milhares de eV. Por outro lado, os plasmas frios apresentam temperaturas eletrônicas da ordem de alguns eV e densidades eletrônicas bem menores (em torno de 10^{18} m^{-3}) (Medeiros, 2012).

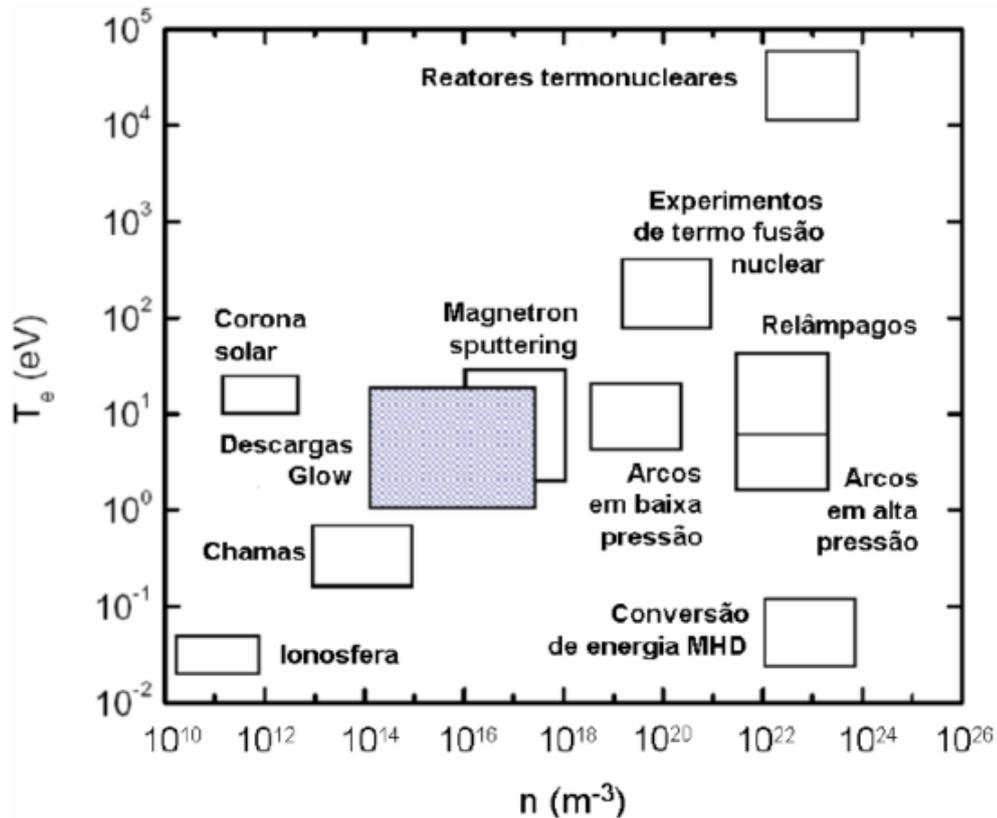


Figura 2.5. Tipos de descargas elétricas em função da densidade n e temperatura de elétrons T_e , reproduzida de (Grill, 1994).

Existem várias maneiras de fazer deposição de filmes finos mediante a utilização de técnicas assistidas à plasma podendo ser feitas de forma física, química, térmica ou uma combinação entre elas. Entre as principais técnicas podem ser citadas a pulverização catódica por plasma em rádio frequência (RFMS) (Giannetta *et al.*, 2015) ou corrente contínua (DCMS) (Barnes *et al.*, 2004), deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) (Lin *et al.*, 2014), deposição química a vapor a partir de metal-orgânico (MOCVD) (Dolat *et al.*, 2013) e pulverização catódica por plasma pulsado em altas potências (HiPIMS) (Nouvellon *et al.*, 2012). Atualmente a variedade e materiais utilizados para deposição de filmes finos por plasma é grande (Grill, 1994; Mattox, 1998). Neste trabalho, serão apresentadas as técnicas de deposição por DCMS e HiPIMS voltadas para o crescimento de filmes de dióxido de titânio.

2.5.1 Pulverização catódica – *sputtering*

Com o aumento da complexidade dos circuitos integrados o processo de evaporação, que foi um dos primeiros processos utilizados para deposição de filmes, tornou-se inviável já que a evaporação de ligas complexas como AlSi ou AlSiCu possuem individualmente fluxos de vapores diferentes, tornando a deposição da liga não homogênea. Assim, com o objetivo de obter uma deposição regular desses filmes, buscaram-se novas alternativas, na qual o processo de pulverização catódica, ou do inglês *sputtering*, surgia como uma nova vertente para a tecnologia de plasmas frios, sendo um forte candidato para substituição do processo de evaporação (Rossnagel, 1988). O fenômeno de *sputtering* foi observado primeiramente em meados do século XIX e sua implantação no meio científico e industrial foi realizada em 1877 (Duarte, 2010).

A pulverização, ou ***sputtering* convencional**, se dá através de meios físicos onde os íons acelerados através da bainha catódica colidem com a superfície do alvo conseguindo mecanicamente ejetar átomos do material quando a energia do íon for maior que a função trabalho do alvo. Esses átomos ejetados viajam em direções aleatórias, sendo depositados na câmara de processos e em substratos posicionadas estrategicamente na frente do catodo. Essa tecnologia, ao contrário do processo de evaporação torna-se viável para a deposição de várias ligas metálicas, já que é realizado através de processos com transferência de momento, responsável pela ejeção dos átomos do alvo bombardeado.

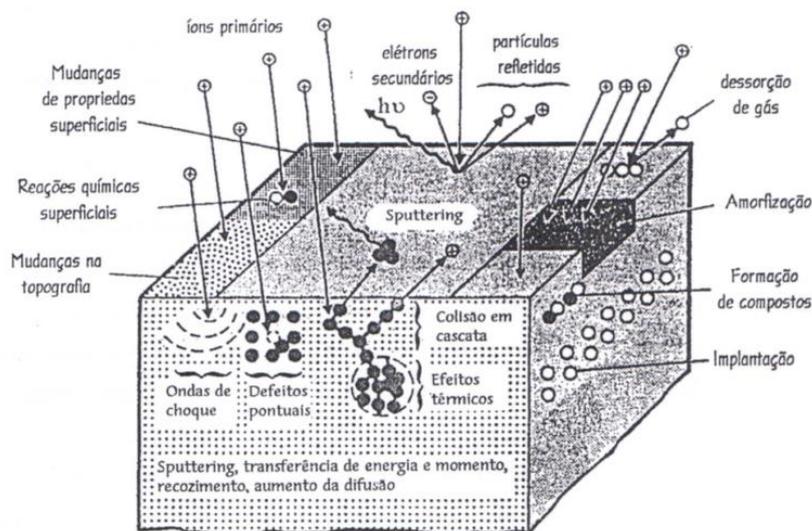


Figura 2.6. Fenômenos observados durante o processo de bombardeamento iônico, adaptada de (Duarte, 2013; Matthews, 1991).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dependendo do valor da energia dos íons, além do *sputtering* e emissão de elétrons secundários, podem ocorrer outros fenômenos tais como reflexão do íon incidente, implantação iônica, defeitos na rede cristalina, ondas de choque e aquecimento do alvo, tal como os elencados na Figura 2.6.

O processo de *sputtering* pode ser realizado a partir de meios físicos utilizando gases nobres (Ar, He, Xe etc) ou também pode ser realizado através de meios físicos e químicos utilizando gases denominados reativos (N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , etc), onde a composição gasosa pode também ser a mistura de gases nobres e reativos como, por exemplo, a utilização de uma mistura Ar + O_2 para a formação de filmes de TiO_2 , obtido através do bombardeamento de um alvo de titânio (Duarte, 2010).

Os sistemas tipo *magnetron sputtering* são baseados na técnica de *sputtering* convencional. Esse sistema consiste de uma descarga em catodo frio, onde o plasma é confinado entre os eletrodos, no qual a tensão catódica aplicada pode ser contínua (DCMS) ou alternada (RFMS ou HiPIMS por exemplo) em pressões na faixa de mTorr. O que diferencia o sistema *magnetron sputtering* do sistema *sputtering* convencional é a presença de um campo de indução magnético que pode ser estático ou variável. Em geral, o campo de indução magnético de sistemas *magnetron* é formado por um conjunto de ímãs permanentes (tais como SmCo, NdFeB, Ferrite e Alnico) acoplados atrás do alvo que será bombardeado. Esse arranjo magnético é formado por um ímã central e um ímã externo, de tal maneira que a polaridade central seja inversa à polaridade externa, conseqüentemente, formando um campo de indução com geometria fechada. Geralmente, o ímã central (cilíndrico) possui polaridade S (sul) e o ímã externo (anelar) polaridade N (norte), uma vez que os elétrons se movimentam em trajetórias helicoidais através das linhas no sentido N-S, diminui-se a difusão dos mesmos pelas paredes do reator (Duarte, 2010; Rossnagel, 1988).

Devido à características atribuídas ao movimento dos elétrons sujeitos ao campo magnético, a densidade do plasma é muito maior em relação a sistemas de *sputtering* convencional. Assim, enquanto parâmetros típicos de sistemas *magnetron* apontam uma corrente no alvo de 5A para uma tensão catódica de 500 V, sistemas de *sputtering* convencional apontam correntes da ordem de 0,5 A para uma tensão catódica de 2500 V (Rossnagel, 1988). Conseqüentemente, devido a esse efeito de aprisionamento magnético, altas densidades de corrente podem ser alcançadas na descarga e com baixos valores de pressão (~ 0,1 Pa), resultando no aumento da energia média dos átomos arrancados do alvo devido à diminuição do espalhamento por colisão, otimizando parâmetros como taxa de deposição e difusão dos átomos no substrato (Duarte, 2010).

2.5.2 Pulverização catódica por corrente contínua – DCMS

Em processos de deposição física por vapor, os filmes são formados pela condensação dos átomos, moléculas ou aglomerados de um vapor sobre um substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados sólidos, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. A força responsável pela fixação dos núcleos na superfície do substrato vêm da energia livre de Gibbs (Fontana, 1997), que é devida ao efeito do tamanho das partículas em comparação ao seu volume. A fixação dos átomos depositados pode ocorrer através de efeitos químicos e/ou físicos, isto é, onde existe ou não o compartilhamento de elétrons entre o átomo e substrato, respectivamente. Conforme mais átomos condensam na superfície do substrato, os núcleos crescem, coalescem e formam ilhas, de modo que essas ilhas se unem formando um filme contínuo (Duarte, 2010).

Além do processo usual para a formação estrutural de filmes finos, em 2003 foi desenvolvida uma nova teoria por Barnes *et al* (Barnes *et al.*, 2004), na qual o objetivo é explicar, por meio de um mecanismo adicional, a deposição dos filmes de dióxido de titânio, seja por meios físicos ou químicos via pulverização catódica por corrente contínua. Esse modelo é chamado de teoria dos aglomerados carregados e apresenta um conjunto de idéias que atribui o crescimento do filme devido a interação de aglomerados de átomos com o substrato, tal que os aglomerados são gerados antecipadamente na fase gasosa, sendo que esses “núcleos” gasosos podem estar ou não carregados eletricamente. Uma vez carregados, esse não pode mais crescer por aglomeração devido a forte repulsão de Coulomb, crescendo somente por meios reativos ou pela combinação com aglomerados sem carga elétrica. Por fim o aglomerado é então depositado sobre a superfície do substrato (Barnes *et al.*, 2004; Duarte, 2010).

A cristalinidade desses aglomerados é fortemente dependente do seu tamanho, visto que aglomerados menores (< 2 nm) possuem uma estrutura completamente amorfa, enquanto que aglomerados maiores que esse tamanho (3 nm) apresentam uma orientação cristalográfica bem definida. Os aglomerados menores, devido a sua orientação cristalográfica não fixa, tornam-se mais vulneráveis a seguir a orientação do cristal imposto na região em que são depositados. No entanto, os aglomerados maiores tendem a reter a sua estrutura previamente ordenada após a deposição, conseqüentemente, resultando em um filme policristalino, sendo que a cristalinidade do filme pode ser modificada pela variação de alguns parâmetros, por exemplo, distância alvo-substrato (Barnes *et al.*, 2004; Duarte, 2010).

2.5.3 Pulverização catódica de plasma pulsado em altas potências – HiPIMS

A técnica de pulverização catódica assistida a plasma pulsado de alta potência ou HiPIMS - *High power pulsed magnetron sputtering*, também conhecido como HPPMS - *High power pulsed magnetron sputtering*, consiste em um processo de pulverização cuja potência é aplicada ao alvo em ciclos, com pulsos de baixa largura (<10%) e de baixa frequência (<10kHz), gerando assim densidades de potência no alvo de vários kW/cm² (Sarakinos, Alami e Konstantinidis, 2010). Isto resulta na geração de plasmas densos, com propriedades exclusivas, tais como: transporte das espécies ionizadas não apenas na direção normal ao alvo e elevado grau de ionização dos átomos ejetados do alvo, que podem variar de 1% até 50%, dependendo do material utilizado como alvo (Sarakinos, Alami e Konstantinidis, 2010). Esta técnica de deposição é de uso bastante recente no meio científico e apresenta como resultados, de maneira geral, filmes com alto nível de compactação, livre de defeitos e com alta aderência a diferentes substratos, inclusive com geometrias mais complexas (Sarakinos, Alami e Konstantinidis, 2010).

Dependendo dos parâmetros do pulso (frequência e/ou largura de pulso), como já mencionado, pode-se obter densidades de potência no alvo de vários kW/cm² durante o ciclo de trabalho, que também é chamado de densidade de potência de pico. Ao mesmo tempo, a densidade de potência média do alvo é mantida no nível W/cm², que é típico para os processos convencionais de magnetron *sputtering* (Sarakinos, Alami e Konstantinidis, 2010). Os valores elevados de densidade de potência de pico geram plasmas com densidades entre 10¹⁷ e 10¹⁹ m⁻³ (Gudmundsson, Alami e Helmersson, 2002), muito mais elevado do que os valores típicos observados nos plasmas de magnetron *sputtering* convencional, que varia de 10¹⁴ a 10¹⁶ m⁻³ (Christou, Chiu e Barber, 2000). Com estas condições de plasma é possível crescer filmes mais densos e inclusive com melhoria de propriedades tribológicas, como coeficiente de atrito e diminuição na taxa de desgaste, assim são obtidos filmes com propriedades superiores aos filmes obtidos pelo processo convencional de magnetron *sputtering* (Sarakinos, Alami e Konstantinidis, 2010).

Uma característica interessante do plasma gerado por HiPIMS, quando comparado ao DCMS é a alta taxa de ionização e dissociação que acontecem por conta da grande população de elétrons com alta energia provenientes do plasma gerado por pulsos curtos (Nouvellon *et al.*, 2012). Na Figura 2.7 observamos um gráfico da distribuição de energia de íons Ar⁺, C⁺ e H₂O⁺ para os processos via HiPIMS e DCMS utilizados para a deposição de carbono-tipo-

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

diamante. Esse resultado, obtido por Sarakinos *et al.* (Sarakinos *et al.*, 2012) mostra que a energia, no caso do processo via HiPIMS, tem um aumento de dez vezes se comparada com o processo convencional DCMS. Isso resulta no aumento da transferência de energia para o filme durante a deposição.

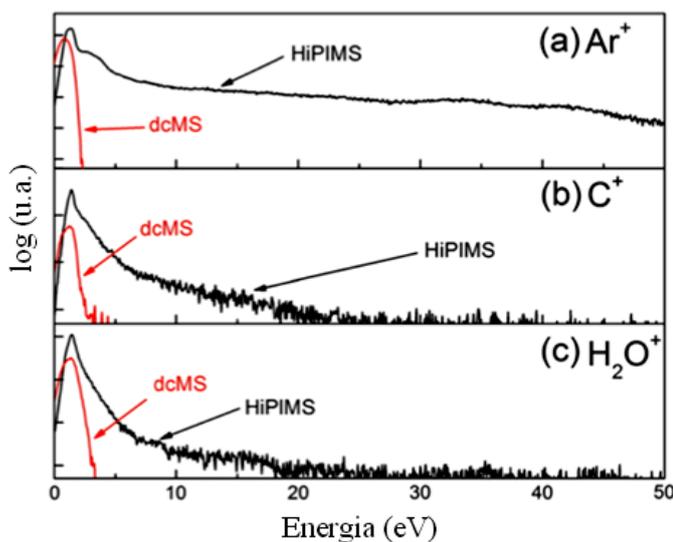


Figura 2.7. Função de distribuição de energia de íons por DCMS e HiPIMS na frequência de 250 Hz para (a) Ar⁺, (b) C⁺ e (c) H₂O⁺ para deposição de filmes de carbono-diamante, reproduzida de (Sarakinos *et al.*, 2012).

Em geral, o aumento da fração de espécies ionizadas pode ser obtido via um aumento na eficiência do processo de ionização. Para descargas do tipo HiPIMS o mecanismo de ionização dominante é o impacto de elétrons com altas energias associado a um aumento de tempo de interação entre as partículas do plasma (Gudmundsson, 2008). Essa elevação na taxa de ionização pode ser alcançada, entre outras maneiras, pela diminuição da tensão do alvo, diminuição da potência ou mesmo diminuição do tempo do pulso no modo ligado (Gudmundsson, 2008). Contudo, especialmente no efeito causado pela diminuição do tempo de pulso ligado, para vários materiais metálicos bombardeados com argônio, embora a ionização aumente observa-se uma diminuição na taxa de deposição (Alami *et al.*, 2006; Konstantinidis *et al.*, 2006). Na Tabela 2.2 podemos observar a taxa de deposição, medida por uma microbalança de cristal de quartzo, de filmes de Ti normalizados para a média de potência aplicada ao alvo em função do tempo de pulso ligado da fonte. O aumento do tempo de pulso ligado resulta em uma diminuição da taxa de deposição em comparação com o modo de operação DCMS (Konstantinidis *et al.*, 2006).

Tabela 2.2. Taxa de deposição normalizada em função do tempo de pulso ligado da descarga HiPIMS para um alvo de titânio bombardeado com argônio, adaptada de (Konstantinidis *et al.*, 2006).

Modo de operação/ tempo de pulso ligado	Taxa de deposição normalizada ($\text{W}^{-1}\text{s}^{-1}$)
DCMS	0,7
HiPIMS / 5 μs	0,5
HiPIMS / 10 μs	0,3
HiPIMS / 20 μs	0,2

As deposições com gases reativos, especialmente com a utilização de alvos metálicos para deposição de óxidos, em geral, apresentam a característica de possuírem regiões de histerese muito reduzidas ou mesmo inexistentes, assim como uma região suave entre o modo de operação metálico e o óxido (Aiempanakit, Kubart, *et al.*, 2011; Wallin e Helmersson, 2008), cujos conceitos serão melhor discutidos no item 4.1.1 deste trabalho. Essa estabilização da zona de transição dos modos de operação, entre outras coisas, permite a deposição de filmes mais estequiométricos (Aiempanakit, Kubart, *et al.*, 2011; Wallin e Helmersson, 2008). Outro efeito observado para a deposição de óxidos foi a diminuição da espessura de filmes depositados por HiPIMS em comparação com DCMS, contudo, observa-se aumento na massa dos filmes, o que implica num aumento de densidade (Konstantinidis *et al.*, 2007).

Especificamente na aplicação da descarga HiPIMS para deposição de filmes de TiO_2 podemos melhorar o controle sobre a fase do material depositado em temperatura ambiente, tal como a orientação da estrutura cristalina do TiO_2 nas fases anatase ou rutilo (Aiempanakit, Helmersson, *et al.*, 2011; Stranak *et al.*, 2008). Se faz também possível detectar decréscimos da largura da banda proibida, aumento da rugosidade do filme e, para aplicação em DSSC, melhoria na aderência do corante ao filme semiconductor e conseqüentemente, melhora na geração de fotocorrente (Straňák *et al.*, 2009).

2.6 Camada bloqueadora - *blocking layer*

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos ao longo do tempo no intuito de melhorar a eficiência das células solares sensibilizadas por corante, e uma das melhorias propostas é a inserção de um filme fino na célula chamado de camada bloqueadora (*blocking layer* – BL) (Peng *et al.*, 2004). Este sistema consiste na inserção de uma camada de filme fino semiconductor entre o filme de TiO_2 nanoporoso e do óxido condutor transparente (FTO)

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

utilizado na montagem das células, conforme representado na Figura 2.8. O objetivo é evitar a recombinação de cargas entre o eletrólito e a interface do FTO (Braga *et al.*, 2013), ou seja, a aplicação da equação 2.8 encontrada na Tabela 2.1. Para que a BL seja efetiva, ela deve cobrir os espaços vazios entre o TiO₂ nanoestruturado e o FTO.

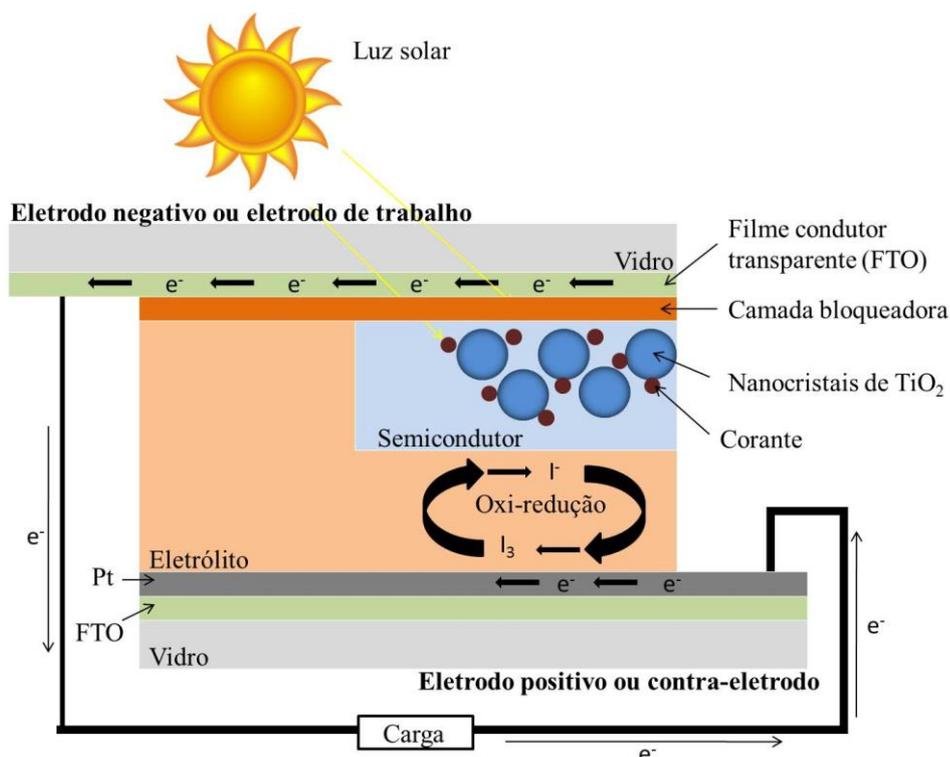


Figura 2.8. Representação esquemática da montagem e funcionamento de uma célula solar com sistema de camada bloqueadora adotada neste trabalho, adaptada de (Moraes, 2016).

Os materiais mais indicados para uma BL eficiente devem apresentar alto valor para a função trabalho, alinhamento de banda adequado, baixa resistividade e alta transparência (Braga *et al.*, 2013). Os materiais mais utilizados para BL são normalmente óxidos tais como TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, SiO₂, ZnO e SnO₂ (Braga *et al.*, 2013; Duong *et al.*, 2013; Woo e Jang, 2013). A espessura da BL é determinante para seu funcionamento efetivo na DSSC, embora não exista um valor padrão estabelecido para este fim (Sung, 2013). Existem trabalhos que reportam melhora de eficiência com a inserção de BL com 3 nm de espessura (Kavan *et al.*, 2014) assim como 100 nm (Bin *et al.*, 2014). Se a BL for muito espessa pode prejudicar o transporte de elétrons do filme semicondutor para o FTO, se for muito fina os elétrons podem tunelar e ir do FTO para o eletrólito (Xia *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma camada de BL compacta pode ser preparada por métodos diferentes, tais como evaporação por feixe de elétrons, deposição química de vapor a partir de precursores incluindo Ti_3O_5 sob pressão parcial de oxigênio ou de outros precursores como ortotitanato de tetra isopropilo ou pela deposição de pirólise de aerossol (Kavan *et al.*, 2014; Peng *et al.*, 2004). Processos de plasma também podem ser usados para produzir BL por apresentarem características muito particulares, por exemplo, compressão elevada e diminuição intensa do número de defeitos, como já discutido na seção 2.5. Estas são técnicas industriais que permitem resultados altamente reprodutíveis, sobre grandes superfícies, a taxas de deposição relativamente baixas, e como consequência, com controle preciso de espessura, bem como, uniformidade de composição dos filmes (Kavan *et al.*, 2014; Peng *et al.*, 2004). Outra técnica amplamente empregada para este fim é o crescimento de filmes por deposição de camadas atômicas (*atomic layer deposition – ALD*), que é utilizada justamente pelo controle preciso da espessura de filmes de poucos nanômetros, de acordo com a quantidade de ciclos (Aarik *et al.*, 1995). A desvantagem dessa técnica é o custo de implantação e manutenção do sistema de deposição.

Os protótipos de células solares propostos neste trabalho foram montados como representado na Figura 2.8, com a inserção de uma camada bloqueadora depositada por *sputtering* reativo pelas técnicas DCMS e HiPIMS, e demais componentes comerciais, conforme detalhado no item 3.3. O aumento da eficiência de células solares montadas com camada bloqueadora é bastante expressivo na literatura. Braga *et al.* em seu trabalho chegou a obter aumento superior a 80% na eficiência de alguns protótipos após a inserção da BL (Braga *et al.*, 2013).

3 Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentadas as informações a respeito dos procedimentos experimentais adotados para a realização deste trabalho. Tanto o sistema de deposição dos filmes de TiO_2 e de N-TiO_2 , quanto os procedimentos de caracterização adotados são detalhados. Este capítulo traz ainda a descrição dos parâmetros adotados para montagem e caracterização das células solares, tornando possível a reprodução do estudo apresentado.

3.1 Deposição e tratamento dos filmes finos

Para as deposições e tratamento dos filmes finos, foram utilizadas determinadas metodologias descritas nos itens a seguir, desde a escolha dos substratos, aparato experimental da deposição, condições de deposição e por fim o aparato experimental adotado no tratamento térmico.

3.1.1 Substratos

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois substratos: vidro condutor e silício, escolhidos de acordo com a adequação de suas propriedades intrínsecas com a técnica de caracterização empregada, ou montagem dos protótipos.

As lâminas de silício com a orientação (100) foram quebradas em pequenos pedaços com área proximada de 1 cm^2 e limpas de acordo com procedimento a seguir:

- Jato de N_2 para remoção de particulados;
- Banho em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) por 10 minutos;
- Enxágue por 5 minutos em água corrente deionizada;
- Banhos em solução de $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (1:20) até saírem secas, cerca de 2 minutos;
- Enxágue por 5 minutos em água corrente deionizada;
- Secagem dos substratos com N_2 e armazenamento em local limpo e seco.

O vidro condutor é composto de vidro sodo-cálcico recoberto com um filme de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com resistência de folha $\rho_{\text{folha}} = 7 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ e transmitância média = 80% entre 400 e 700 nm, com espessura total de 2,2 mm (Solaronix TCO22-7). O

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

tamanho dos substratos variou de 0,25 até 6,25 cm², dependendo da aplicação. Após devidamente cortadas, as lâminas foram submetidas ao processo de limpeza que consistiu em:

- Enxágue por 1 minuto em água corrente deionizada ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$);
- Limpeza da superfície da lâmina com esponja macia e detergente neutro (Extran® MA 02) através de movimentos leves;
- Enxágue por 3 minutos em água corrente deionizada;
- Secagem com ar quente e posterior armazenamento em local seco sem iluminação.

3.1.2 Aparato experimental utilizado para deposição dos filmes por *sputtering*

O aparato experimental utilizado para deposição dos filmes é mostrado na Figura 3.1, e é composto, principalmente, pelos seguintes itens: câmara de processos (reator), fonte de potência elétrica, sistema de admissão de gases, sistema de vácuo e medição de pressão, e por fim, o sistema de refrigeração.

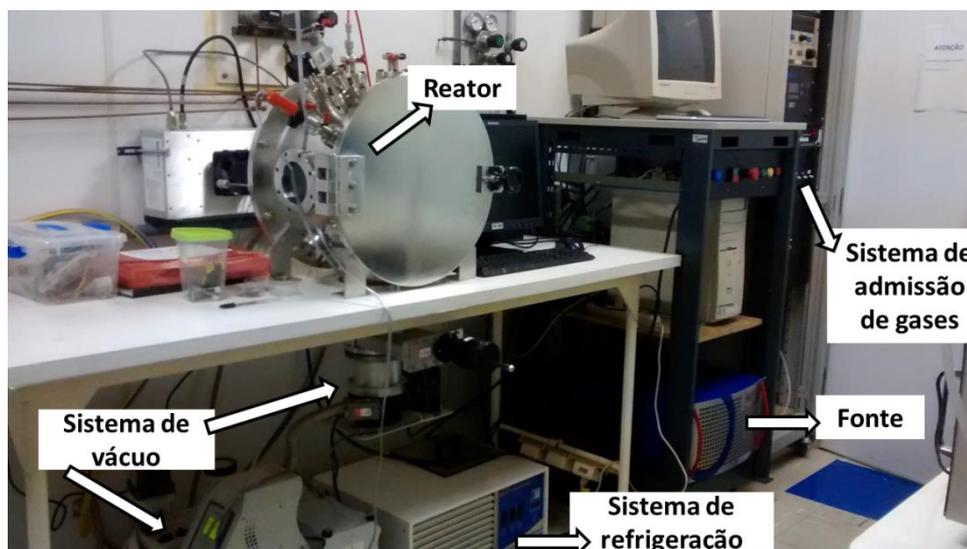


Figura 3.1. Foto do aparato experimental utilizado para deposição dos filmes finos.

O sistema utilizado para a deposição dos filmes finos é composto por uma câmara de processos em formato cilíndrico feita em aço inoxidável e com diâmetro interno de 550 mm e profundidade de 300 mm. No interior da câmara foram instalados dois catodos do tipo magnetron fabricados pela *Edwards Vacuum* e refrigerados a água, como pode ser observado na Figura 3.2. Cada catodo magnetron é constituído por um conjunto de ímãs permanentes alojados internamente gerando um campo magnético com aproximadamente 500 Gauss. Este

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

arranjo de ímãs permanentes gera uma região de erosão preferencial de formato anular na superfície dos alvos durante o processo de *sputtering* por plasma. Para a deposição foi utilizado um alvo de titânio com 100 mm de diâmetro (Kurt J. Lesker Company com 99,9% de pureza). Ainda na Figura 3.2, observa-se o suporte para o porta-substrato que possui forma circular plana com 100 mm de diâmetro, possibilitando o uso de lâminas de até 4” de diâmetro de Si. O porta-substrato foi montado sobre um trilho tornando possível o deslocamento do mesmo por todo o comprimento interno do reator, ou seja, permitindo a variação axial do porta-substrato.

A conexão elétrica do reator para geração do plasma é feita através de um cabo tipo BNC. O cabo é conectado na fonte de tensão que opera tanto no modo DCMS quanto no HiPIMS (Solvix HiP3). A fonte é controlada por um computador que permite definir valores fixos de corrente, tensão ou potência, no entanto, somente uma destas grandezas pode ser mantida fixa. Os valores de pico de corrente, tensão e potência podem ser monitorados instantaneamente pela fonte.

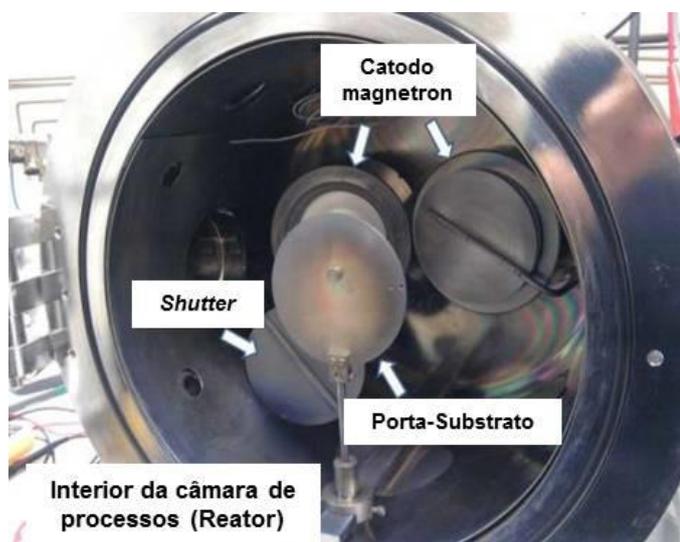


Figura 3.2. Interior da câmara de processos.

O sistema de injeção de gases utilizado neste trabalho é composto por 4 controladores de fluxo de massa (modelo 1159B-MKS), com vazões máximas de 10, 50, 10 e 100 sccm utilizados para a injeção de argônio, nitrogênio, oxigênio e metano, respectivamente, todos de alta pureza. Contudo, os controladores de fluxo não garantem o fechamento total de suas válvulas agulhas, podendo ocorrer vazamentos. Sendo assim, foram utilizadas válvulas abre-fecha (*shut-off*) pneumáticas para o fechamento do circuito. O sistema controlador de fluxo de gases utilizado foi um MKS 247C de quatro canais (Medeiros, 2012).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de vácuo utilizado é composto por uma bomba mecânica primária (E2M Edwards) e uma bomba secundária turbo-molecular (EXT351 Edwards) com velocidade de bombeamento nominal de 250 L/s. A pressão de fundo atingida foi de 2×10^{-6} Torr após 2 horas de bombeamento. A pressão de trabalho na câmara de processos foi ajustada e mantida constante por meio de uma válvula gaveta. A leitura da pressão no interior da câmara é realizada através de um medidor de ampla escala de pressão - "Widerange" (WRG-S-NW35 Edwards) compreendendo uma faixa de operação desde pressão atmosférica até $\sim 10^{-10}$ Torr, e um medidor tipo Catodo Frio – "Ion gauge" (APG 100-XLC Edwards), utilizado para medir pressão a partir da pressão atmosférica até 10^{-5} Torr. O sistema de leitura da pressão e de acionamento das bombas é todo automatizado.

A refrigeração do sistema de deposição foi feita por meio de um equipamento de banho termostatzado (Tecnal TE-184), com uma faixa de operação de temperatura de -10 °C a $99,9$ °C, volume útil de 10 L, capacidade de bombeamento de 4 L/min, capacidade de refrigeração de 2700 BTU/h a 0 °C e precisão de controle de $\pm 0,1$ °C.

3.1.3 Condições de deposição

As deposições foram feitas conforme as condições mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros de deposição.

Parâmetro	DCMS	HiPIMS
Potência de plasma	300 W – Valor fixo	
Frequência	-	120 Hz
Tempo de pulso ligado	-	150 ms
Tensão no catodo	344 – 360 V	464 – 470 V
Corrente	0,8 – 0,9 A (média)	64 -74 A (pico) 4 – 4,7 A (48edia)
Distância entre alvo e substrato	110 mm	
Tempo de deposição	120 min	
Fluxos de gases para deposição de TiO ₂	10,4 sccm de Ar 3,5 sccm de O ₂	
Fluxos de gases para deposição de N-TiO ₂	10,4 sccm de Ar 0,6 sccm de O ₂ 10 sccm de N ₂	
Pressão de trabalho	5 mTorr	
Pressão de fundo	10^{-5} Torr	
Tempo de pré-sputtering	10 minutos (atmosfera de argônio)	

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os valores de distância entre alvo e substrato, além de tempo de deposição, foram obtidos a partir de um levantamento de dados realizado após algumas deposições no reator de trabalho, para diversos valores de potência de deposição, sendo que nas condições fixadas na Tabela 3.1 houve uma maior taxa de deposição dos filmes. O porta-substratos não foi submetido a nenhum processo de aquecimento ou resfriamento durante as deposições, e este por sua vez foi mantido em potencial flutuante, ou seja, não foi polarizado. A pressão de fundo foi atingida após o procedimento de purga da linha de gás, e para pressões de trabalho abaixo de 5 mTorr, a descarga não apresentou estabilidade suficiente quando operada no modo HiPIMS, entrando em regime de arco catódico. Os parâmetros de fluxos de gás utilizados foram obtidos em trabalhos anteriores (Duarte, 2010, 2013), e parâmetros relacionados à deposição HiPIMS foram baseados nos seguintes trabalhos (Stranak *et al.*, 2008, 2010).

3.1.4 Aparato experimental e condições para a realização de recozimento térmico

Para melhorar a cristalinidade dos filmes foi feito um processo de recozimento térmico no qual as amostras ficaram 120 minutos em atmosfera de argônio a uma pressão de 76 mTorr com uma rampa de aquecimento de 10 °C/minuto e patamar em 400 °C.



Figura 3.3. Aparato experimental utilizado tratamento de recozimento térmico de filmes e também sinterizações de materiais para montagem da DSSC.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental utilizado nesta etapa pode ser observado na Figura 3.3 e é composto de um forno (Fornos INTI FT-1200), controlador de temperatura (Flyever), bomba de vácuo (Edwards RV8), sensor de pressão (Edwards, APG 100-XLC), controlador de pressão (Micro Pirani Transducer MKS Series 900 controller) e medidor de fluxo de gás (Edwards Datametries Controller 1605).

3.2 Caracterização dos filmes

O processo de caracterização dos filmes foi dividido em 4 etapas que são discutidas separadamente: morfologia, estrutura cristalina, características ópticas e composição química. Inicialmente são descritos os equipamentos utilizados e em seguida são brevemente abordadas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras produzidas.

3.2.1 Morfologia

Os equipamentos utilizados para caracterização morfológica dos filmes estão elencados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Equipamentos utilizados para estudo morfológico dos filmes.

Equipamento	Dados obtidos	Marca e modelo
Perfilômetro mecânico (LPP-ITA)	Espessura dos filmes	KLA Tencor Alpha-Step D-600, resolução de 5 nm
Goniômetro (LPP-ITA)	Ângulo de contato, gotas de 6 µl	Ramé-Hard Model 500 – Advanced Goniometer
Micrôscopio eletrônico de varredura (Materiais-ITA)	Imagens da superfície das amostras	Tescan Vega 3 XMU, operando com espectrometria de energia dispersiva
Microscopio de força atômica (LPP-ITA)	Topografia e rugosidade, operando em modo de contato	Shimadzu SPM 9500J3

Perfilometria

De modo a obter as espessuras dos filmes estudados neste trabalho foi utilizada a técnica de perfilometria mecânica, que consiste basicamente na varredura da amostra feita por uma agulha sensível que toca a superfície gerando seu perfil e medindo o degrau entre o substrato e o filme, o que é justamente sua espessura. Na Figura 3.4 podemos observar uma imagem tridimensional de uma das amostras apresentadas neste trabalho, com espessura

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

aproximada de 50 nm. Para determinar a espessura do filme é necessário que se faça um degrau entre o substrato e o filme e, para isto, pequenos pedaços de lâmina de silício polido foram posicionados sobre as amostras de tal forma a cobrir uma pequena área do substrato. Além do degrau foi possível, ainda, determinar as taxas de deposições efetuando um cálculo simples através da razão entre a espessura do filme e o tempo de deposição. Em todas as amostras foram realizadas pelo menos três medidas de espessura em regiões distintas do degrau, de modo a se verificar possíveis não uniformidades nas espessuras dos filmes.

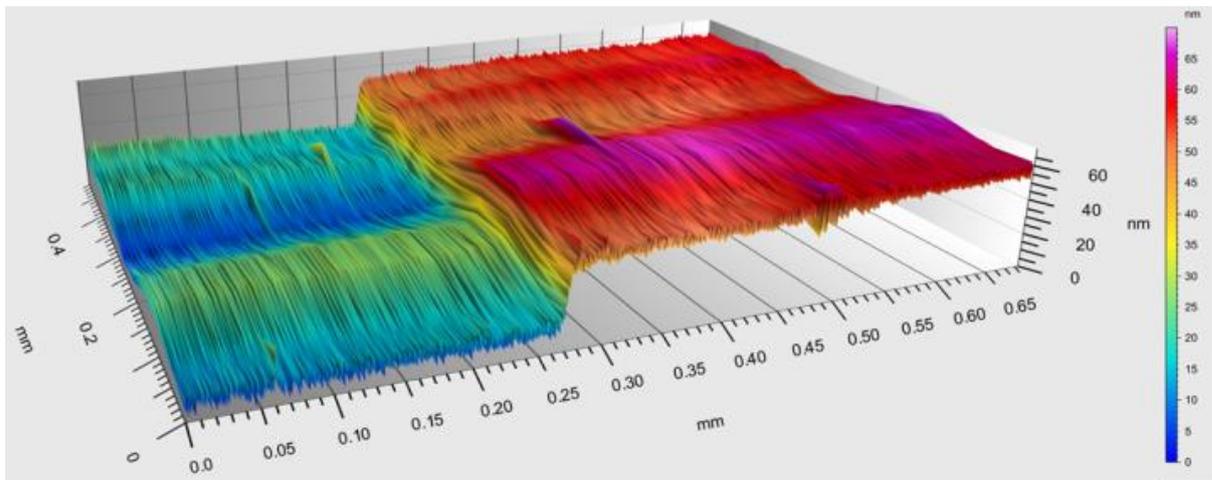


Figura 3.4. Perfil tridimensional obtido por perfilometria mecânica de uma amostra de aproximadamente 50 nm de espessura utilizada neste trabalho.

Goniometria

Num sentido mais amplo, a interação que ocorre entre dois fluidos e um sólido é chamada de molhabilidade. Essa propriedade é o resultado das interações moleculares existentes entre ambos os fluidos (por exemplo, líquido e vapor) e o substrato sólido. Quando líquido e vapor, estão em contato entre si, juntamente com a superfície sólida, observa-se a existência de uma linha comum para as três fases, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato θ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido (Wolf, Santos e Philippi, 2006), como mostrado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Imagem de ângulo de contato para uma amostra de N-TiO₂ depositada via DCMS.

Quando o sólido é totalmente hidrofóbico, não há afinidade da água com sua superfície, o sólido não é molhável, neste caso o ângulo de contato se aproxima de 180°. Para sólidos hidrofílicos, ou seja, molháveis, o ângulo de contato se aproxima de zero grau. Se um líquido (*L*) é aplicado numa superfície sólida horizontal (*S*) em uma atmosfera de gás inerte (*V*), pode estender-se sobre a superfície ou assumir a forma de um segmento esférico, desde uma lente lisa até uma esfera quase completa. A primeira e a melhor descrição deste fenômeno foi feita por Young em 1805 (Bracco e Holst, 2013). A equação de Young, que descreve o equilíbrio das forças entre as tensões superficiais no limite das três fases é escrita abaixo, onde σ_s é a tensão superficial do sólido, σ_L é a tensão superficial do líquido; σ_{SL} é a tensão interfacial sólido líquido e θ é o ângulo de contato.

$$\sigma_s = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

No tocante aos filmes de TiO₂ utilizados como semicondutores com propriedades fotovoltaicas, alguns trabalhos foram desenvolvidos no intuito de diminuir a hidrofobicidade dos filmes, por exemplo, com a dopagem com nitrogênio (Irala *et al.*, 2010) e com a incidência de luz UV nos filmes (Irala *et al.*, 2010). O objetivo principal de aumentar a molhabilidade dos filmes é favorecer a adesão do corante, necessário para o funcionamento das DSSC.

Microscopia eletrônica de varredura

Microscópio eletrônico de varredura é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação e seu aumento máximo atingido fica entre o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de transmissão. Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura teve um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura (Maliska, 2000).

O princípio de funcionamento consiste na emissão de elétrons por um filamento incandescente, normalmente tungstênio, que são encaminhados por um conjunto de lentes eletromagnéticas até à amostra, que deve ser metálica ou, no caso do presente trabalho, estar metalizada com uma camada muito fina de ouro. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em imagem. Para se efetuar a leitura completa da superfície da amostra o feixe de elétrons incidentes, que deve ter um diâmetro pequeno, vai percorrendo a amostra ponto a ponto em linhas sucessivas, sendo que o controle da varredura é efetuado por bobinas (Correia, 2014). Na Figura 3.6 podemos ver um esquema de componentes do MEV que contempla algumas das etapas de funcionamento mencionadas.

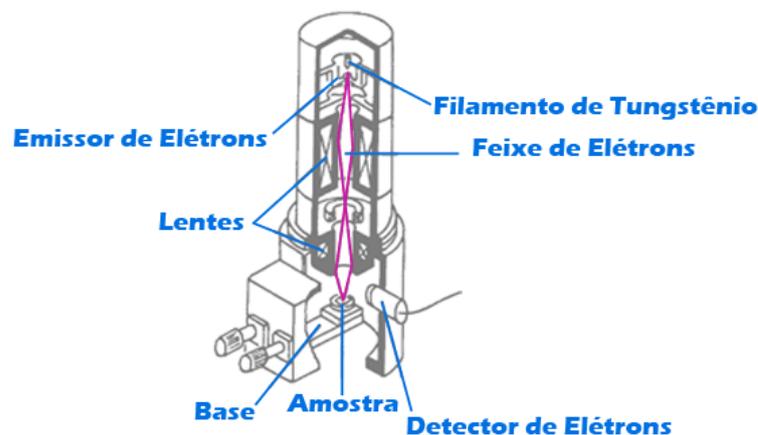


Figura 3.6. Diagrama esquemático dos componente principais para o funcionamento do MEV, reproduzida de (Maliska, 2000).

Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica se baseia na interação entre uma ponta e a superfície da amostra e essa interação permite obter informação sobre sua topografia superficial. A intensidade da força de interação depende da natureza da amostra e da ponta, da distância entre a ponta e a amostra, da geometria da ponta e da contaminação da superfície, sendo que a força de interação entre a ponta e a superfície é do tipo força de Van der Waals.

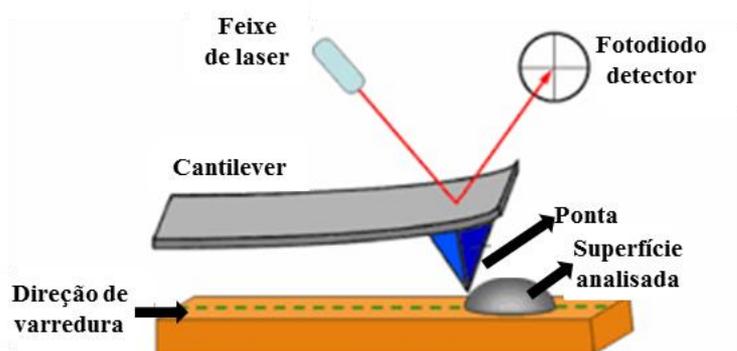


Figura 3.7. Esquema de detecção e deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser, adaptada de (Billingsley *et al.*, 2012).

O AFM é formado por uma ponta que percorre a superfície de uma amostra. Quando a distância entre a ponta e a superfície é muito pequena, os orbitais eletrônicos dos átomos da superfície e da ponta se repelem. A medida da força de interação entre os átomos da superfície e da ponta é feita através da deflexão de um cantilever onde a ponta está fixada. Um laser de diodo é direcionado à extremidade do cantilever, sendo o feixe de luz refletido em um fotodetector sensível à posição. Mudanças na posição da ponta são sentidas pelo detector, já que muda a intensidade em cada um dos quatro quadrantes. Utilizando um programa de aquisição e tratamento de imagens do próprio equipamento, convertem-se esses dados em uma imagem baseada na posição do cantilever (Rodríguez, 2003). Um esquema do funcionamento da AFM pode ser observado na Figura 3.7.

3.2.2 Estrutura cristalina

Para estudo da estrutura cristalina dos filmes foi empregada a técnica de difração de raios-X. O equipamento no qual foi executada essa caracterização é um Shimadzu XRD 6000 usando alvo de cobre (radiação CuK_α 1.5418Å), 2θ de 10° a 80° , com velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, na Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP).

No meio científico, a difração por raios-X é uma das principais técnicas para caracterização microestrutural de materiais cristalinos devido ao fato de dispensar métodos complexos para a preparação das amostras, ser uma técnica não destrutiva e possibilitar a análise de materiais que apresentam mistura de fases (Medeiros, 2012). Esta difração acontece sob a regência da lei de Bragg, dada pela Equação 3.2, onde n é um número inteiro e indica a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância inter-

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

planar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos (Klug e Alexander, 1956).

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (3.2)$$

Na técnica por difração de raios-X, feixes monocromáticos destes raios são utilizados para determinar os espaçamentos interplanares do material analisado. Estes raios, ao atingirem o material, podem ser espalhados elasticamente pelos elétrons de um átomo alcançando um espalhamento coerente. O fóton de raios-X, após colidir com o elétron, é reemitido com a mesma fase e energia do fóton incidente alterando, apenas, a sua trajetória. Quando os átomos que geram esse espalhamento encontram-se dispostos de forma sistemática, como em uma estrutura cristalina, e a distância entre estes átomos são próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, as relações de fases entre os espalhamentos tornam-se periódicas e os efeitos de difração por raios-X podem ser observados em vários ângulos (Klug e Alexander, 1956).

Os filmes de TiO₂ foram analisados de acordo com os valores de difração para a fase anatase estabelecidos pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), cartão N° 21-1272. Na Figura 3.8 podemos observar um difratograma de DRX para um filme de TiO₂ com a imagem referente aos dados contidos neste cartão.

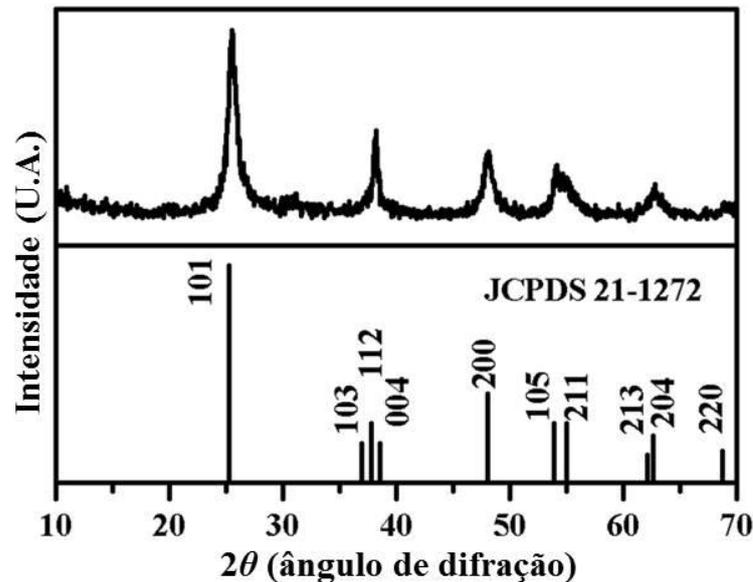


Figura 3.8. Dados de DRX de filmes de TiO₂ dopados com európio, juntamente com os dados de valores de difração padrão para o TiO₂ na fase anatase (JCPDS Cartão 21-1272), imagem adaptada de (Chang *et al.*, 2015)

3.2.3 Características ópticas

Os equipamentos utilizados para caracterização óptica dos filmes estão elencados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Equipamentos utilizados para estudo de característica ópticas dos filmes.

Equipamento	Dados obtidos	Marca e modelo
Espectrofotômetro óptico (IEAV)	Transmitância e refletância	JASCO V570
Elipsômetro (LPP-ITA)	Energia de <i>gap</i>	Horiba UVISEL2

Espectrofotometria óptica

Espectrofotômetro é equipamento amplamente utilizado em laboratórios cuja função é a de medir a quantidade de luz (energia radiante) absorvida por um determinado material ou substância. Possui uma gama de aplicações e está presente em várias áreas e, a absorção das radiações ultravioleta, visível e infravermelha dependem das estruturas das moléculas e é característica para cada substância química. Em geral, um espectrofotômetro possui uma fonte estável de energia radiante (normalmente uma lâmpada), um seletor de faixa espectral (monocromatizadores como os prismas, que selecionam o comprimento de onda da luz que passa através da amostra teste), um recipiente para colocar a amostra a ser analisada (a amostra deve estar em recipiente apropriado) e, um detector de radiação, que permite uma medida relativa da intensidade da luz, conforme podemos observar na Figura 3.9.

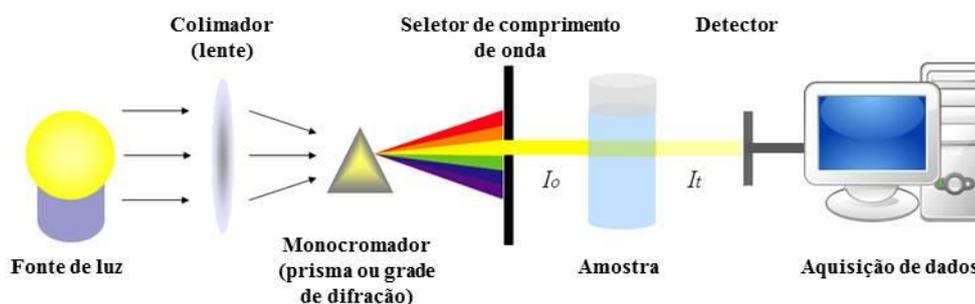


Figura 3.9. Esquema de funcionamento do espectrofotômetro óptico

Para a realização deste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro óptico localizado no Instituto de Estudos Avançados (IEAV). Inicialmente foi medida a luz transmitida pelo

conjunto FTO+filme e posteriormente acoplado um sistema que permitiu medir a luz refletida pelo conjunto. Com esses dados é possível quantificar a luz absorvida pelo eletrodo de trabalho e realizar cálculos que permitam calcular a energia de *gap* do filme estudado.

Elipsometria

O princípio de funcionamento de um elipsômetro consiste em determinar a mudança do estado de polarização que um feixe luminoso sofre quando interage com o sistema estudado (Tompkins e Irene, 2005), e na Figura 3.10 podemos observar o diagrama do arranjo operacional de um elipsômetro genérico. Entre as muitas aplicações da elipsometria podem ser elencadas as medidas das propriedades ópticas dos materiais e suas dependências com a frequência, sendo que esta é uma técnica não destrutiva e os materiais podem estar na fase líquida ou sólida, podem ser isotrópicos ou anisotrópicos, ou mesmo filmes finos (Gatto, 2008).

A elipsometria mede uma razão complexa das refletâncias para as componentes da luz refletida (polarizações paralelas-*P* e perpendiculares-*S*) de um sistema, que vamos identificar como ρ . Esta razão pode ser parametrizada pela componente da amplitude Ψ e pela diferença de fase Δ . As amplitudes destas componentes, após a reflexão, podem ser normalizadas pelos seus valores iniciais. Vamos denominar estas amplitudes de R_S e R_P respectivamente para as polarizações *S* e *P*. Portanto, podemos definir ρ como (Muller, 1969):

$$\rho = \frac{R_P}{R_S} = e^{i\Delta} \tan \Psi \quad (3.3)$$

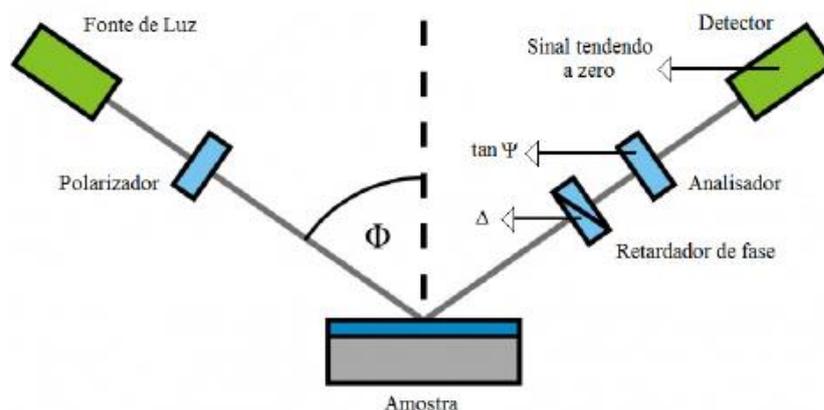


Figura 3.10. Diagrama esquemático do funcionamento de um elipsômetro espectral de extinção típico, reproduzido de (Barreto, 2012).

Na Equação 3.3, a $\tan\Psi$ é a razão de amplitude após a reflexão e Δ é a diferença de fase entre R_s e R_p . Estes são os dados adquiridos em um elipsômetro espectral, como é mostrado na Figura 3.10, para um elipsômetro típico de extinção de luz, onde Δ é obtido no retardador de fase e $\tan\Psi$ no analisador.

Entretanto, para materiais na forma de filmes finos como é o caso do presente trabalho, uma medida elipsométrica se torna uma medida indireta, isto é, em geral obter Ψ e Δ não significa obter as constantes ópticas do filme em análise. Para obter estas constantes precisamos invocar um modelo teórico sobre a estrutura do material em estudo e sua interação com uma onda eletromagnética de polarização conhecida (Barreto, 2012).

3.2.4 Composição e ligações químicas

Para análise de composição e ligações químicas na superfície foi empregada a caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Por questões de disponibilidade estas foram feitas em duas etapas e em equipamentos diferentes, ambos com analisadores esféricos e monocromadores com radiação AlK α ($h\nu=1486,6$ eV), mantidos em ambiente de ultra-alto vácuo em, aproximadamente, 10^{-9} Torr. A primeira etapa, referente aos resultados apresentados no item 4.1, foi executada no equipamento do tipo VSW HA-100, na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Os resultados apresentados no item 4.2 foram obtidos no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) com um XPS da marca Kratos Axis Ultra XPS.

O princípio de funcionamento do XPS envolve a análise superficial (apenas alguns nanômetros de profundidade) de uma amostra na qual um feixe monocromático de raios-X, geralmente de baixa energia, ioniza os átomos da superfície de um material em ultra alto vácuo e a energia cinética dos fotoelétrons emitidos pela superfície é detectada e medida (Medeiros, 2012), conforme representado na Figura 3.11. Os fotoelétrons contêm informações relacionadas ao estado de oxidação química, estrutura eletrônica e composição atômica da superfície do material analisado. A técnica ainda apresenta vantagens como a possibilidade de identificar a composição da superfície e investigar o meio eletrônico de forma não destrutiva e é utilizada para tipos de amostras distintos como metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores, compósitos e amostras biológicas na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes (Gonçalves, 2016; Nascente, 1998).

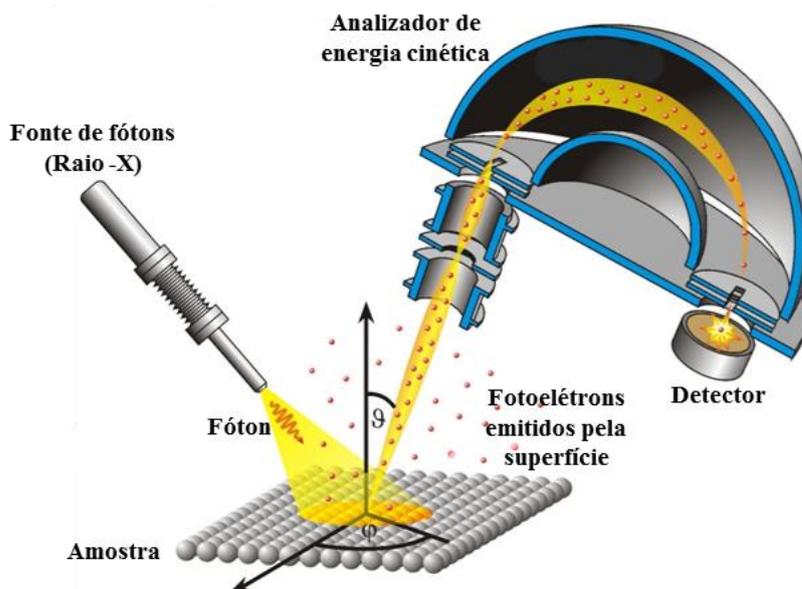


Figura 3.11. Diagrama esquemático dos componentes principais para o funcionamento do XPS, adaptado de (Universidade do Sarre, 2012).

Os fotoelétrons emitidos pela superfície possuem uma distribuição de energia cinética que consiste em níveis discretos associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Essa energia cinética E_K pode ser calculada como função da energia de ligação do elétron em relação ao nível de vácuo E_B , energia do fóton incidente $h\nu$ e com a função trabalho do material analisado Φ , conforme a Equação 3.4 (Nascente, 1998). Este processo de ejeção dos elétrons da superfície devido à incidência de uma radiação é conhecido como efeito fotoelétrico.

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.4)$$

Os fotoelétrons ejetados são coletados por um analisador que realiza a contagem do número de elétrons que saem da amostra e com que energia isto acontece em um dado intervalo de tempo. Os espectros obtidos através deste processo são portanto curvas de Contagem×Energia. Esta energia é a energia de ligação de um elétron em uma camada atômica, que é uma característica de determinado elemento químico que faz parte da composição do material analisado. Além disso a intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume deletado, permitindo a obtenção de informações sobre a composição da superfície.

Para este trabalho foram analisados espectros nos níveis Ti2p, O1s e N1s, que são característicos no estudo de filmes de TiO₂ e N-TiO₂. Um gráfico típico de energia de ligação que contempla a identificação das bandas mencionadas acima é representado na Figura 3.12.

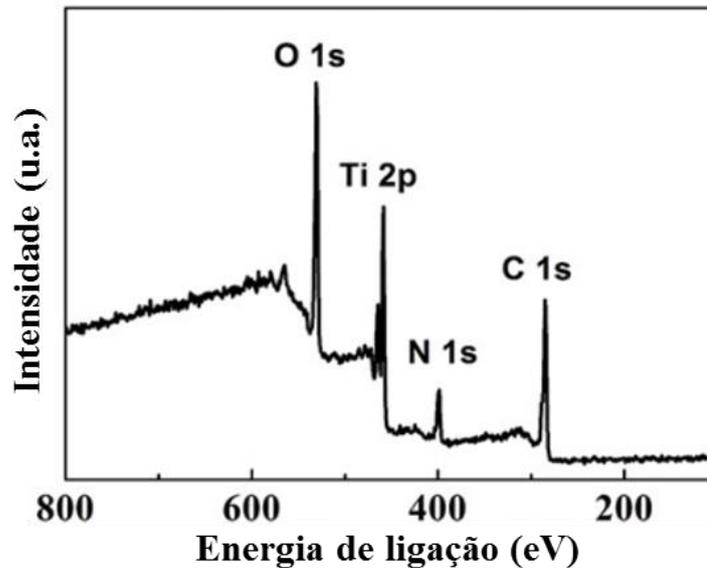


Figura 3.12. Espectro de XPS de nanotubos de TiO_2 dopados com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e grafeno, adaptado de (Zhang *et al.*, 2017).

3.3 Construção dos dispositivos

O eletrodo de trabalho é composto por FTO, uma camada bloqueadora depositada à plasma, e o filme de TiO_2 nanoporoso sensibilizado por corante, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.13.

Os materiais utilizados para a montagem do eletrodo estão elencados na Tabela 3.4. Inicialmente os filmes finos referentes à camada bloqueadora foram depositados no FTO. Posteriormente é feito o espalhamento da pasta pelo método *Doctor blade* (discutido no item 2.4), utilizando-se um bastão de vidro para realizar o espalhamento e dois pedaços de fita mágica nas extremidades do substrato para delimitar a região da camada de TiO_2 nanoporoso pela área de 1 cm^2 . Terminado o espalhamento é utilizada uma lâmina de vidro com as arestas lapidadas para a remoção do excedente. A pasta de TiO_2 possui nanopartículas de 20 nm e orientação cristalina anatase, com *gap* de 3,2 eV (Ducasse *et al.*, 2013; Dyesol, 2016).

A próxima etapa é a sinterização do filme, realizado conforme as orientações do fabricante, que consistem em uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$. O filme é mantido a essa temperatura máxima por 30 minutos em pressão atmosférica e foi obtida, em média, a espessura de $19 \text{ }\mu\text{m}$. Assim que ele chega a próximo à temperatura ambiente é feito o processo de sensibilização pelo corante.

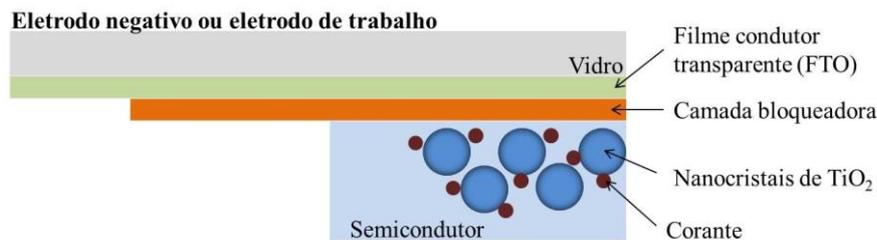


Figura 3.13. Esquema de montagem do eletrodo de trabalho.

Tabela 3.4. Materiais utilizados para a montagem do eletrodo de trabalho.

Componente	Marca e modelo
Vidro + FTO	Solaronix TCO22-7 – resistividade de 7 ohm/sq
TiO ₂ nanoporoso	T-90 Dyesol Transparent Titania Paste
Corante	Solaronix Ruthenizer 535
Fita mágica	3M - 50µm

A sensibilização do TiO₂ ocorre em uma solução preparada com 12 mg do corante e 60 ml de etanol anidro (0,2% de água), também chamado de absoluto. Primeiro o corante é diluído em etanol por 10 minutos em ultrassom. Depois, os eletrodos de trabalho fabricados são imersos na solução em um recipiente fechado e são deixados para sensibilização, ao abrigo da luz, por 24 horas. Por fim é feito o enxágue dos eletrodos com etanol e secagem com ar quente. A Figura 3.14 é uma foto tirada no fim do processo de confecção do eletrodo.

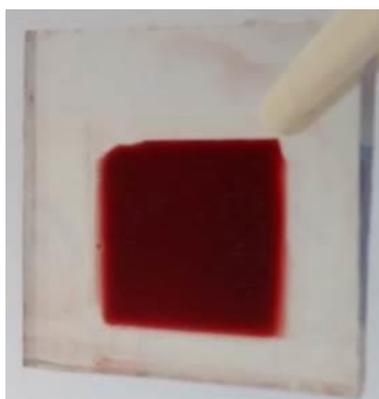


Figura 3.14: Foto tirada no fim do processo de confecção do eletrodo de trabalho.

O contra-eletrodo foi montado esquematicamente, conforme a Figura 3.15, cujos componentes são elencados na Tabela 3.5.

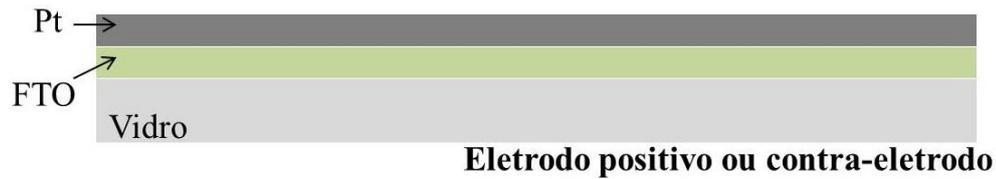


Figura 3.15. Esquema de montagem do contra-eletrodo.

Tabela 3.5: Materiais utilizados para a montagem do contra-eletrodo.

Componente	Marca e modelo
Vidro + FTO	Solaronix TCO22-7 – resistividade de 7 ohm/sq
Platina	Solaronix Platisol T

Com um pincel é aplicado uma fina camada da platina (Pt) líquida na superfície condutora do vidro condutor. O eletrodo é então levado ao forno, conforme recomendação do fabricante, onde é feito um processo de recozimento com uma rampa de aquecimento de 15° C/minuto, até a temperatura de 450°C, que é mantida por mais 10 minutos, em pressão atmosférica. Este procedimento é essencial para ativação das propriedades fotocatalíticas da platina.

Com os dois eletrodos prontos, as células são montadas como mostrado na Figura 3.15. Essa montagem é feita sem furações e sem selagem, são utilizados dois cliques, conforme pode ser visto na imagem. Posteriormente é injetado, com uma micropipeta, o eletrólito (Solaronix MPN-50), que por capilaridade, fica entre os eletrodos.

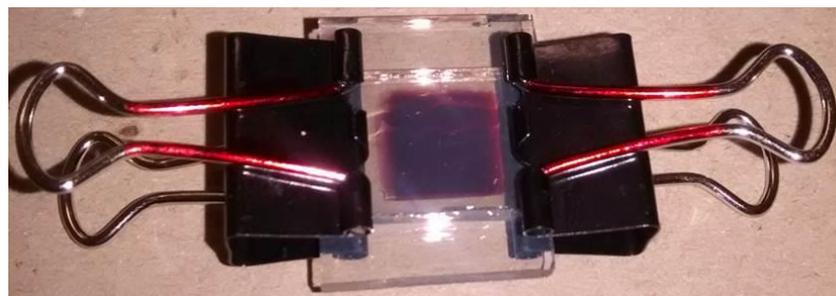


Figura 3.15. Foto da célula montada.

Como o filme nanoporoso é espesso, cerca de 19 μm , não há contato entre os eletrodos, fato que foi comprovado com a ajuda de um multímetro após cada montagem. Imediatamente após a montagem da células, elas são analisadas no simulador solar.

3.4 Caracterização das células

Para a caracterização das células se faz necessária uma breve explanação a respeito de como é possível inferir o valor de conversão de irradiância solar em energia elétrica. Inicialmente é importante ressaltar que existem variações na medida de irradiância solar que podem estar relacionadas, por exemplo, com a quantidade de nuvens ou de partículas suspensas no ar em determinados lugares. Além disso a posição aparente do Sol (quando a direção do Sol forma um ângulo igual ou superior a 60° com a direção do zênite) e a presença da atmosfera, reduzem consideravelmente a radiação que atinge a Terra no nível do mar. O ozônio é o grande responsável pela absorção de radiação na atmosfera, principalmente na região do ultravioleta. Oxigênio, gás carbônico e vapor de água apresentam bandas de absorção, principalmente no comprimento de onda infravermelho, conforme mostrado na Figura 3.17.

Existe um padrão estabelecido para simulação da irradiância emitida pelo Sol que é chamado de coeficiente de massa de ar (*air mass* - *AM*), que define o comprimento do percurso óptico direto através da atmosfera da Terra, expresso como uma proporção em relação ao comprimento de percurso vertical para cima, o zênite. O coeficiente de massa de ar é normalmente utilizado para caracterizar o desempenho de células solares sob condições padronizadas, e é muitas vezes referido usando a sintaxe "AM" seguido de um número. Acima da atmosfera o padrão é o AM 0, o que corresponde ao padrão de iluminação utilizado para simulação de células solares aplicadas a dispositivos que ficam acima da atmosfera, como satélites. Na Terra, perpendicularmente ao nível do mar (na região equatorial), é aplicado o padrão AM 1. Para valores de zênite até $48,2^\circ$, que é onde ficam a maioria dos centros populacionais e industriais, é aplicado o padrão AM 1,5 que corresponde à radiação emitida ao nível do mar para caracterização de células solares comerciais (International Energy Agency, 2011). Na Figura 3.17 observamos a diferença entre os padrões AM 0 e AM 1,5.

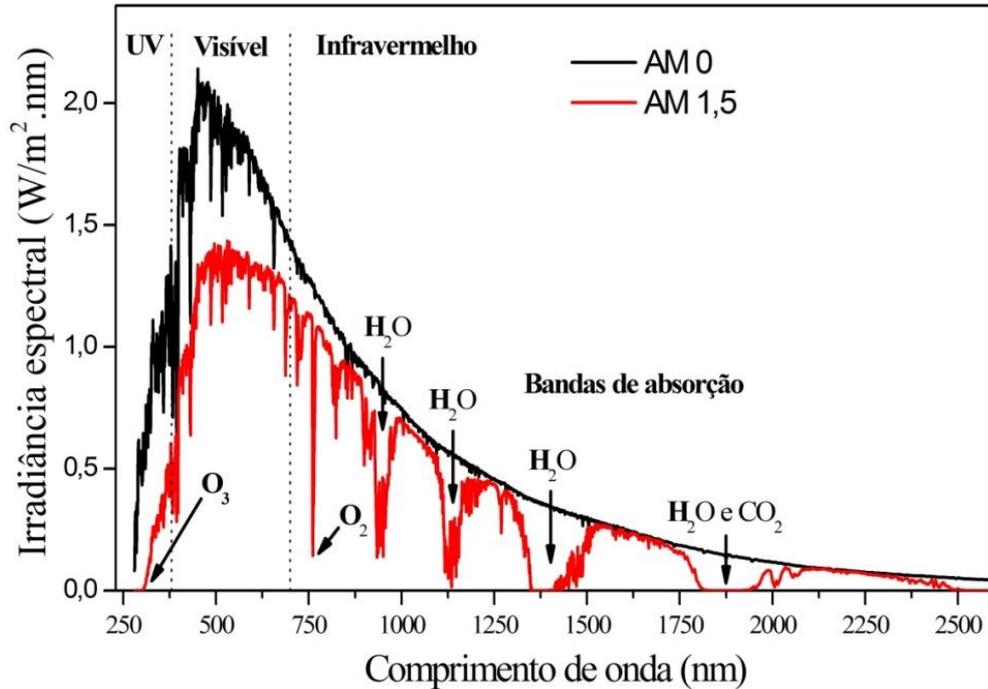


Figura 3.17. Irradiância espectral solar para os padrões AM 0 e AM 1,5, adaptada de (Sengupta *et al.*, 2015).

As células, após serem montadas, foram imediatamente submetidas à caracterização no simulador solar Orbital Engenharia Simulador Solar Contínuo SOLSIM – Filtro AM 1,5 e potenciostato Autolab 302N, instalados na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

Para a caracterização das células é necessário determinar a eficiência de conversão global ($\eta_{\text{global}}\%$) de fótons em elétrons, expressa através da Equação 3.5. Entre os métodos para calcular a eficiência de uma célula solar, a curva corrente×tensão é o mais utilizado. Basicamente ela indica a proporção de radiação solar que incide sobre a superfície da célula e a quantidade que é transformada em energia elétrica.

A eficiência da célula é uma razão entre a energia proveniente da irradiância espectral incidente (P_{INC}) e a potência máxima gerada pela célula (P_{MAX}). Esse valor é determinado pela densidade de fotocorrente medida em curto circuito (J_{SC}) que leva em consideração a área efetiva da célula, tensão em circuito aberto (V_{OC}), fator de preenchimento (FF) e a densidade de potência da radiação solar correspondente ao padrão de iluminação AM 1,5 que é aproximadamente 100 mW/cm^2 (I_s) (Grätzel, 2009; Takagi *et al.*, 2013).

$$\eta_{\text{global}}(\%) = \frac{P_{\text{MAX}}}{P_{\text{INC}}} = \frac{J_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}} \cdot \text{FF}}{I_s} \quad (3.5)$$

A densidade de corrente em curto-circuito (J_{SC}) e a tensão em circuito aberto (V_{OC}) são os parâmetros extraídos da curva corrente×tensão da célula para calcular a eficiência do

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

dispositivo de acordo com a Equação 3.5, e estes pontos podem ser observados na Figura 3.18 que é a curva corrente×tensão de uma célula característica. Porém, nestes dois pontos a potência gerada pelo dispositivo é nula.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{I_{SC}.V_{OC}} \quad (3.6)$$

O fator de preenchimento (FF) é definido pela Equação 3.6 onde a potência máxima ($P_{máx}$) gerada pela célula é relacionada com a corrente medida em curto-circuito (I_{SC}) multiplicada pela tensão em circuito aberto (V_{OC}). O fator de preenchimento é um parâmetro adimensional que assume valores entre 0 e 1 e está relacionado com a qualidade, eficiência e potência máxima do dispositivo (Takagi *et al.*, 2013). Esta grandeza reflete a extensão das perdas elétricas (ôhmicas) e eletroquímicas (sobre-tensão) que ocorrem durante a operação da célula (Grätzel, 2009).

Entre as principais maneiras de aumentar o valor desse fator podem ser elencados o aumento da resistência de *shunt*, a diminuição das resistências em série e a redução dos processos de difusão. A resistência de *shunt* na DSSC está relacionada às reações de volta causadas pela recombinação eletrônica na interface TiO_2 /corante/eletrolito/FTO, discutidas anteriormente e explicitadas pelas Equações 2.5, 2.7 e 2.8. A resistência em série está relacionada à resistência de folha do óxido condutor transparente, espaçamento entre os eletrodos, espessura do TiO_2 e possíveis centros aceitadores de elétrons tanto na superfície quanto no volume do TiO_2 (Grätzel, 2009).

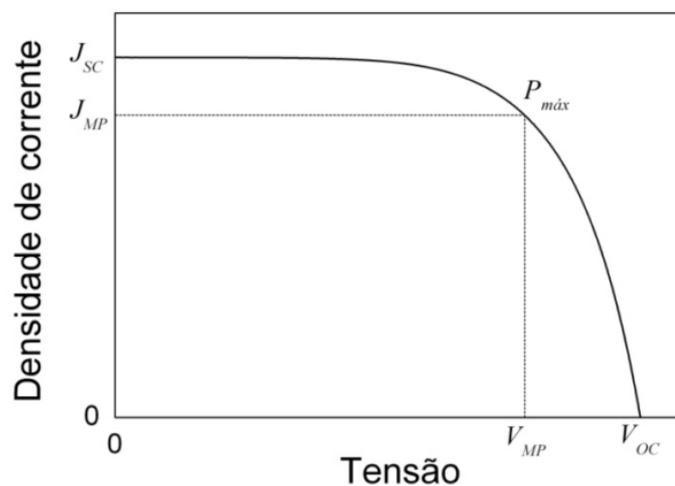


Figura 3.18. Curva corrente *versus* tensão de uma célula solar padrão, reproduzida de (Duarte, 2013).

4 Resultados e discussão

Neste capítulo são abordados os resultados obtidos durante o período de pesquisa, assim como a discussão a respeito deles. Primeiramente é importante estabelecer uma familiaridade com a principal técnica de deposição empregada, o que foi feito mediante análise de pressão e tensão da descarga HiPIMS em comparação com a DCMS. Após esta etapa, os filmes depositados foram tratados termicamente e caracterizados. Os filmes obtidos foram então otimizados, caracterizados novamente e utilizados como camada bloqueadora entre o FTO e as nanopartículas de TiO₂ comerciais na montagem de células solares. Por fim, os protótipos foram caracterizados e o aumento de eficiência de conversão foi atrelado à diminuição das rotas de recombinação que afetam diretamente o transporte de elétrons.

4.1 Influência dos métodos de deposição e do recozimento térmico na incorporação de nitrogênio nos filmes

Em relação à aplicação de dióxido de titânio para conversão de energia solar em elétrica, algumas modificações estruturais eletrônicas são necessárias, tal como, ampliar a faixa de absorção de energia do espectro solar, uma vez que a absorção de radiação em regiões espectrais próximas ao ultravioleta é maior que outras regiões (Moon *et al.*, 2015). Entre várias alternativas, a criação de vacâncias de oxigênio e dopagem são as mais utilizadas (Asahi *et al.*, 2001; Xiong *et al.*, 2012). Ambos os procedimentos incorporam estados intermediários de energia nos filmes que adquirem a capacidade de absorver radiação dos espectros visível infravermelho próximo (Duarte, Massi e Sobrinho, 2014). As vacâncias de oxigênio induzem estados de energia entre 0,75 e 1,18 eV abaixo da banda de condução mínima (BCM) devido à incorporação de estados Ti³⁺ (Nakamura *et al.*, 2000), que podem ser gerados por recozimento em vácuo, tratamento térmico sob atmosferas reduzidas, bombardeamento com feixe de elétrons, raios gama ou outro tipo de partículas energéticas (Xiong *et al.*, 2012). Algumas partículas dopantes criam estados eletrônicos acima da banda de valência máxima (BVM) ou abaixo/dentro da BCM na qual o nitrogênio foi encontrado como um dos mais eficientes dopantes para o TiO₂ devido à diminuição da energia de gap causada pela incorporação de estados N2p acima da BVM (Asahi *et al.*, 2001).

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da deposição de filmes finos de TiO₂ dopados com nitrogênio, depositados nas mesmas condições por DCMS e HiPIMS conforme mostrado na Tabela 3.1, que passaram, posteriormente à deposição, por processo de recozimento térmico.

4.1.1 Características da deposição

Um dos primeiros aspectos a ser observado numa deposição reativa é o fluxo de gás reativo inserido na mistura gasosa presente na câmara de processos durante o período de deposição. Esse dado é de suma importância e tem relação direta com as características finais dos filmes obtidos. Contudo, além de reagir com átomos recém depositados na superfície do substrato, os átomos de gás reativo reagem também com átomos da superfície do alvo, o que modifica o rendimento da deposição com alterações na taxa de deposição, geração de elétrons secundários e até mesmo na estequiometria dos filmes (Anders, 2017).

A formação de uma camada na superfície do alvo, decorrente da reação do material de deposição com gases reativos, ocorre concomitantemente a um aumento elevado da pressão na câmara de processos durante a inserção de gás reativo, que até então estava sendo inserido mas não modificava o valor da pressão total da câmara. Este fenômeno está diretamente relacionado com o fato do gás reativo não estar sendo totalmente consumido na deposição e reagir com o alvo, cujo efeito é chamado de ‘envenenamento’ do alvo, sendo que este depende da reatividade do material do alvo assim como da energia das partículas que o atingem (Depla e Gryse, 2003). O modo envenenado permite a deposição de filmes compostos estequiométricos, isto é, filmes com gás reativo incorporado (Berg e Nyberg, 2005), mas em alguns casos, o alvo envenenado passa a ser isolante não sendo possível manter o plasma. Taxas mais elevadas de deposição de filmes compostos podem ser obtidas mais facilmente no regime de transição entre o modo metálico e o modo composto (Kubart *et al.*, 2006). No caso da deposição de titânio o modo composto permite a deposição de filmes oxidados (caso o gás reativo seja o oxigênio), nitretos (caso o gás reativo seja o nitrogênio), ou uma combinação de ambos, caso os dois gases estejam presentes na deposição. A zona de transição entre esses dois modos de operação depende da relação entre parâmetros da descarga e fluxo de gás reativo, e será mais abrupta quanto maior a diferença entre as taxas de rendimento de deposição de cada modo (Duarte *et al.*, 2014). A histerese ocorre quando existe variação dos parâmetros da descarga com a inserção ou remoção de gás. A estabilização da zona de transição entre os dois modos traz vantagens para a deposição dos filmes com

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

determinadas características almeçadas, e essa estabilização pode ser feita, dentre outras maneiras, pelo aumento do bombeamento da câmara de processos durante a descarga, redução da área do alvo ou, para alguns óxidos metálicos, inserção de nitrogênio na mistura gasosa (Aiempanakit, Kubart, *et al.*, 2011).

Na Figura 4.1 podemos observar a resposta da análise de histerese para os quatro modos de deposição utilizados neste trabalho. A partir da variação da pressão total com a inserção ou remoção de oxigênio podemos observar que alguns dos regimes empregados para a deposição dos filmes de TiO_2 apresentaram variações de comportamento entre a inserção ou retirada de gás, configurando o regime de histerese, em maior ou menor proporção. Os valores de fluxos de oxigênio utilizados estão relacionados com os melhores dados em termos de características de filmes para aplicações ópticas obtidos anteriormente (Duarte, Massi e Sobrinho, 2014), tal que para a deposição de filmes de TiO_2 foi utilizado o fluxo de 3,5 sccm e para N- TiO_2 o fluxo de 0,6 sccm.

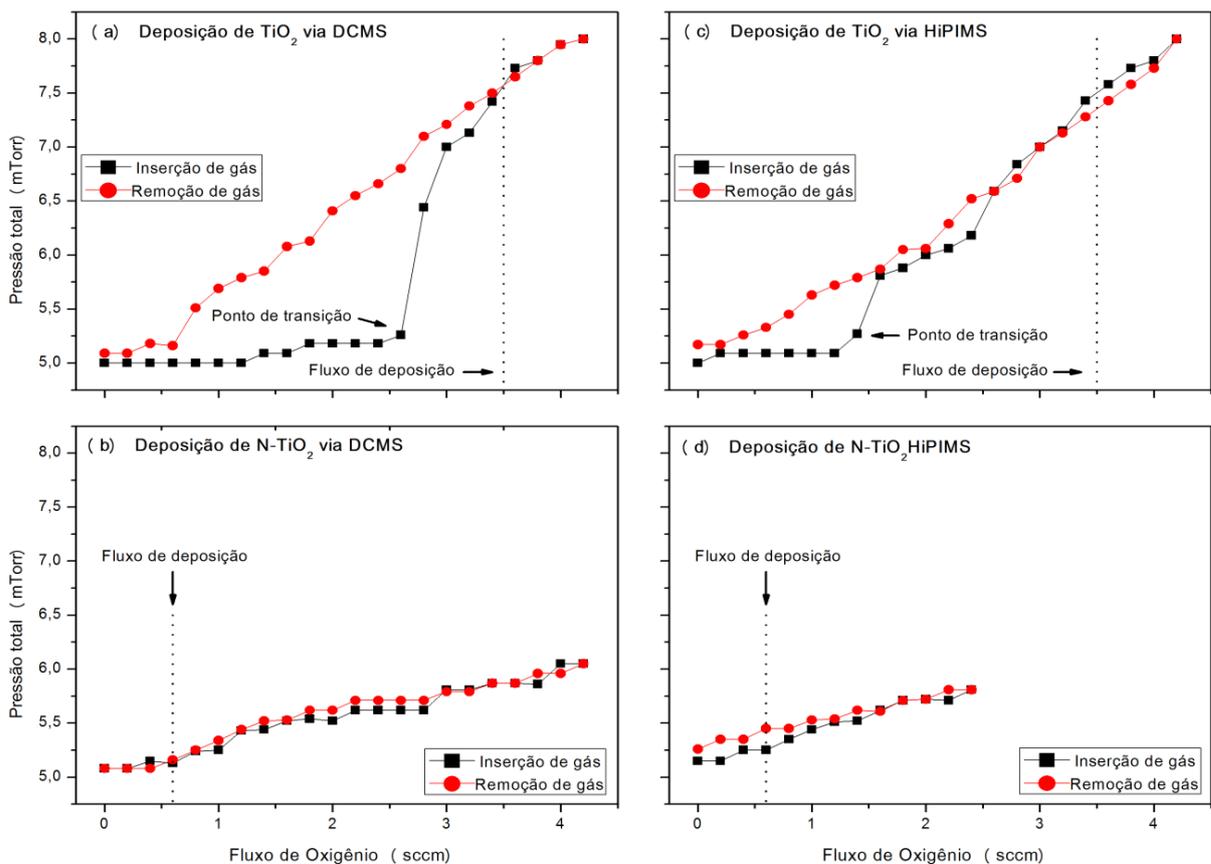


Figura 4.1. Análise de comportamento da descarga em termos da pressão com a inserção ou remoção de gás reativo oxigênio para todas as condições de descarga utilizadas para deposição dos filmes de TiO_2 e N- TiO_2 .

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A região na qual há mudança entre os pontos de operação, metálico e óxido, é caracterizada por um ponto de transição, apontado nas Figuras 4.1 (a) e (c) para a deposição de filmes de TiO₂, respectivamente correspondendo aos fluxos de 2,6 sccm e 1,4 sccm. Esse ponto de transição é evidenciado pelo aumento abrupto da pressão por conta do aumento do fluxo de gás inserido na câmara, assim como por um aumento mais abrupto nos valores de tensão para esse mesmo ponto, conforme pode ser observado nas Figuras 4.2 (a) e (c). Disto temos que ambos os filmes foram depositados no modo óxido.

A região de histerese diminui para a deposição de filmes de TiO₂ depositados via HiPIMS comparando com os obtidos por DCMS. O mecanismo que proporciona essa diminuição, ou mesmo o desaparecimento da histerese em alguns casos, é que a formação de camadas compostas no alvo, óxido neste caso, é reduzida por conta da rarefação de gás durante o tempo de pulso ligado (Anders, 2010; Wallin e Helmersson, 2008). Além disso, por mais que o oxigênio seja bastante reativo, a reação de oxidação diminui durante o tempo de pulso desligado (Wallin e Helmersson, 2008), e por fim, a taxa de erosão do alvo acaba sendo maior devido aos valores de tensão mais elevados no qual é operada a descarga HiPIMS (Aiempnakit, Kubart, *et al.*, 2011), como pode ser observado na Figura 4.2.

A partir das Figuras 4.1 (b) e (d) e Figuras 4.2 (b) e (d), referentes à deposição de filmes dopados, podemos observar que tanto na análise de variação da pressão quanto na variação da tensão, não é possível distinguir os pontos de transição entre os modos de operação metálico e óxido. Além disto, não há variação significativa entre inserção ou remoção do fluxo de gás, independentemente da descarga ser DCMS ou HiPIMS, caracterizando uma descarga livre de histerese.

A inserção de nitrogênio é uma alternativa para a diminuição da histerese conhecida na literatura (Aiempnakit, Kubart, *et al.*, 2011), no entanto, a inserção de mais gás reativo na câmara acaba favorecendo o surgimento do regime de descarga de raio catódico, o que não é de interesse para o desenvolvimento do presente trabalho. Por esse motivo, não foi possível fazer o estudo com o fluxo acima de 2,4 sccm para o regime de operação HiPIMS. A fonte HiPIMS possui detectores que monitoram o modo de descarga em arco, desativando a descarga após determinado período neste regime. Além do sistema de identificação dar esse suporte, valores de frequência entre o intervalo de 10 a 350 Hz minimizam esse efeito, tal que o valor escolhido para realização das deposições foi de 120 Hz (Anders, 2017). Outra alternativa sugerida na literatura para diminuir esse problema é o acoplamento de outra fonte ao processo, seja ela HiPIMS ou DCMS (Anders, 2017). Essa última é especialmente

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

interessante, pois além de haver uma taxa de deposição mais elevada (DCMS), haverá mais assistência iônica na descarga (HiPIMS).

De modo geral, a taxa de *sputtering* é reduzida quando existe envenenamento, pois além do processo de pulverização normal, existe quimissorção ou mesmo implantação de partículas no alvo, sendo que neste caso a energia necessária para ejeção dos compostos formados pelos átomos do alvo e de gás reativo é mais elevada quando comparada à ejeção de apenas átomos do alvo. Esses efeitos podem ser amplificados com a difusão de gás reativo no alvo por conta deste estar com temperatura elevada, o que reforça a importância de um sistema de resfriamento efetivo não só por conta da desmagnetização dos ímãs do magnetron.

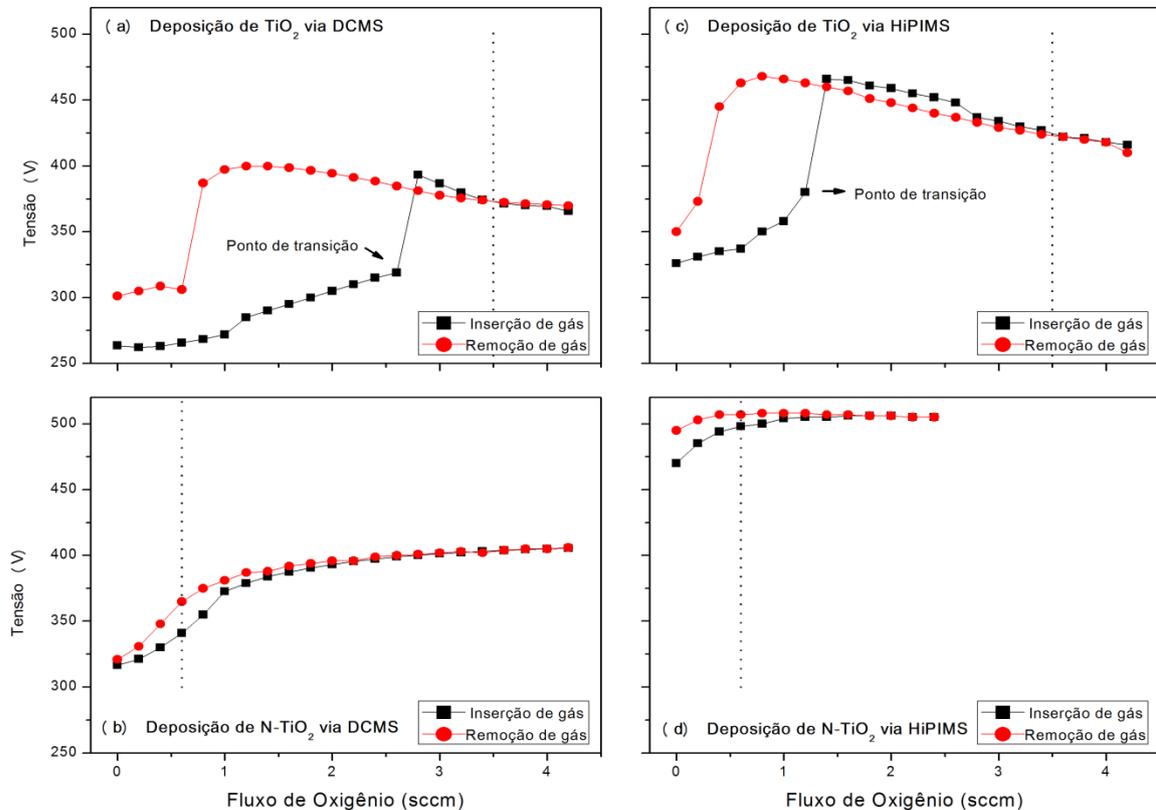


Figura 4.2. Análise de comportamento da descarga em termos da tensão com a inserção ou remoção de gás reativo oxigênio para todas as condições de descarga utilizadas para deposição dos filmes de TiO₂ e N-TiO₂.

Tabela 4.1. Taxas de deposição dos quatro regimes de descarga estudados.

Taxa de deposição	DCMS	HiPIMS
TiO ₂	1,5 nm/minuto	0,5 nm/minute
N-TiO ₂	3,0 nm/minuto	1,5 nm/minuto

A grande diferença entre os dois modos de operação da descarga, DCMS e HiPIMS, é que o plasma HiPIMS apresenta valores de emissão de elétrons secundários muito superiores a DCMS, tal que este é o mecanismo para seu fornecimento de energia (Anders, 2011). Contudo a emissão de elétrons secundários é dinâmica durante a descarga, pois a composição e a intensidade do fluxo de íons variam durante o pulso (Anders, 2017; Depla *et al.*, 2008). Esse efeito pode ser observado também pela diminuição da taxa de deposição, que é reduzida entre duas e três vezes, como podemos observar na Tabela 4.1. Devido às características da descarga HiPIMS, além de íons de gás nobre atuarem na pulverização dos átomos do alvo, os átomos de gás reativo e do alvo também podem ser ionizados e atuar no processo de pulverização do filme depositado no substrato, conseqüentemente, diminuindo a taxa de deposição, processo conhecido na literatura como *self-sputtering*.

4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Todos os gráficos XPS deste tópico estão na mesma faixa de intensidade e é possível compará-los uns com os outros, embora suas unidades de medida de intensidade sejam arbitrárias. Na Figura 4.3 podemos observar a composição relativa dos filmes, sendo que os espectros de XPS são mostrados nas Figuras 4.4 até 4.7, para as amostras que passaram pelo processo de recozimento ou não. A Figura 4.4 mostra os níveis de energia Ti2p. Os espectros foram decompostos em três contribuições: $Ti^{4+}2p_{1/2}$, $Ti^{4+}2p_{3/2}$ e $Ti^{3+}2p_{1/2}$ (Antony *et al.*, 2012; Raut *et al.*, 2011; Sanjinés *et al.*, 1994). As primeiras duas bandas são atribuídas ao TiO_2 , puro e cristalino (He *et al.*, 2008), e a última ao Ti_2O_3 que está presente nas reações de absorção ou desorção de oxigênio, conforme representado na reação abaixo (Hashimoto *et al.*, 2004; Xiong *et al.*, 2012).



A concentração relativa de oxigênio aumentou ligeiramente após o recozimento térmico, tal que na Figura 4.3 podemos ter uma noção das composições relativas aos elementos de interesse. Estes valores foram calculados a partir da integração da área do pico de intensidade das curvas conforme descrito na referência (Powell e Jablonski, 2010), levando em consideração os valores relacionados com os níveis Ti2p, O1s e N1s, cujos fatores sensíveis atômicos foram retirados da referência (Wagner, 1983). O aumento da concentração de oxigênio após o processo de recozimento é atribuído à ocupação de locais disponíveis na superfície do filme por átomos de oxigênio, além da inserção de oxigênio na estrutura do TiN, o que constitui o processo de oxidação. Após a incorporação do oxigênio no filme, a alta

eletronegatividade do oxigênio atrai elétrons (ou densidade de elétrons) para si (Lu *et al.*, 2011) o que por sua vez está diretamente relacionado com o aumento da energia de ligação devido à maior energia potencial entre essas espécies (Chen e Burda, 2004), ou seja, as ligações do tipo O–Ti–N possuem energia de ligação maior que TiN. Esse efeito pode ser explicado também pela energia livre de Gibbs associada a cada tipo de ligação possível no sistema, tal que seus valores para ligações que resultem em TiO₂, Ti₂O₃, TiO e TiN são respectivamente -870, -720, -490 e -305 kJ/mol, à temperatura de 300 K (Bazochaharbakhsh, 2011). O fato da energia livre de Gibbs ser negativa implica numa reação espontânea, sendo que levando em consideração seus valores, ligações com oxigênio são mais prováveis.

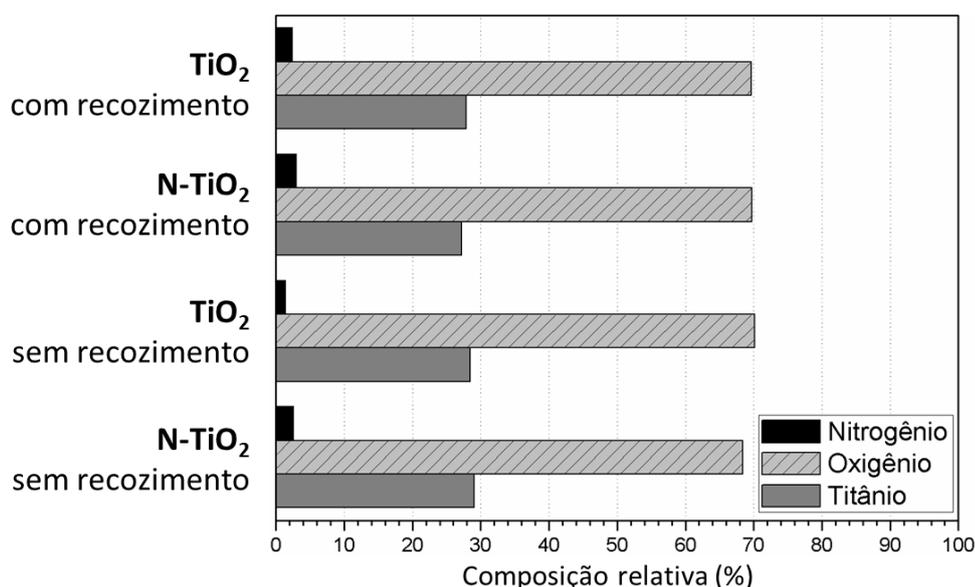


Figura 4.3. Composição relativa ao oxigênio, titânio e nitrogênio, contidos nos filmes depositados por HiPIMS antes e depois do recozimento térmico, de acordo com suas áreas correspondentes do espectro de XPS.

As posições de pico, mostradas na Tabela 4.2, indicam que o recozimento térmico deslocou a energia de ligação para valores mais elevados, o que foi causado pela oxidação da superfície. A incorporação de nitrogênio também deslocou a energia de ligação para valores mais elevados. Este efeito já foi reportado na literatura (He *et al.*, 2008) e é atribuído à ligação do tipo O–Ti–N no filme, na qual um átomo de oxigênio da ligação O–Ti–O foi substituído por um átomo de nitrogênio.

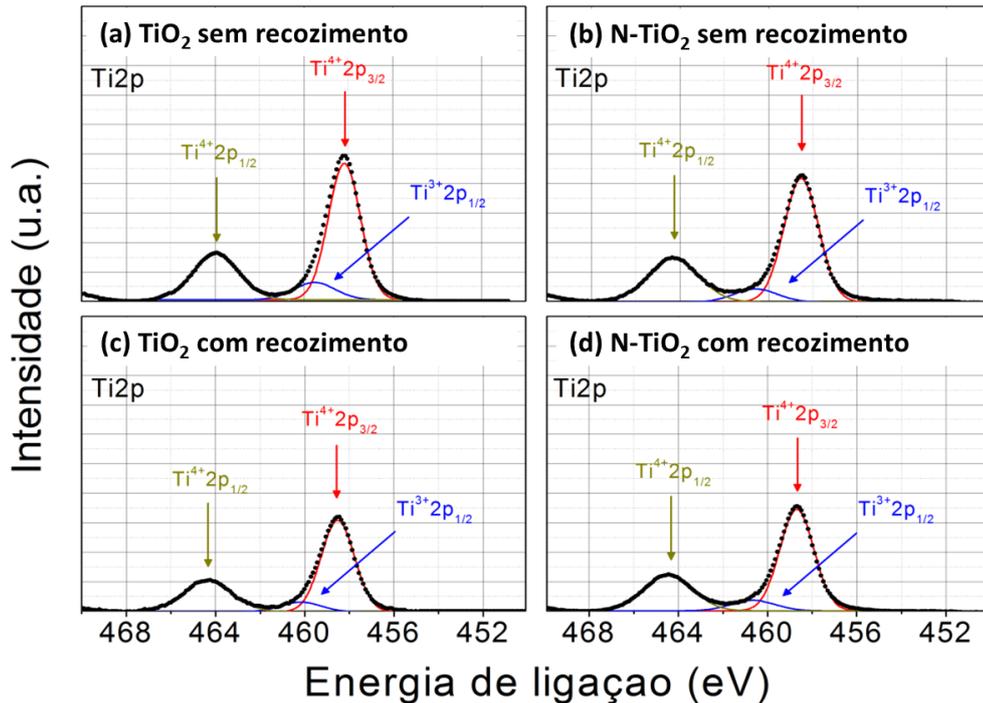


Figura 4.4. Espectros de XPS para o nível de energia Ti2p para amostras de TiO₂ e N-TiO₂ depositadas por HiPIMS antes e depois do processo de recozimento térmico.

Tabela 4.2. Posições dos picos de energia de ligação dos níveis Ti2p dos espectros de XPS para filmes depositados por HiPIMS, mostrados na Figura 4.4.

Banda	Posição (eV)			
	Depositado		Recozido	
	TiO ₂	N-TiO ₂	TiO ₂	N-TiO ₂
Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}	463,95	464,28	464,34	464,45
Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	458,16	458,54	458,52	458,68
Ti ³⁺ 2p _{1/2}	459,50	460,57	460,16	460,64

Espectros para o nível de energia O1s são mostrados na Figura 4.5. Os resultados indicam a presença de dois picos próximos à 529 e 531 eV, mostrados na Tabela 4.3, nos quais o primeiro é atribuído à ligações do tipo Ti–O na rede cristalina do TiO₂ (Rede) (He *et al.*, 2008), e o segundo a ligações intersticiais como H₂O e componentes baseados em nitrogênio (Superfície) (He *et al.*, 2008; Nakamura *et al.*, 2000). As moléculas de água podem ocupar vacâncias de oxigênio através da adsorção de grupos hidroxilas geradas pela adsorção dissociativa de água. Este fenômeno implica diretamente no funcionamento de dispositivos fotoeletroquímicos que tem contato com água, seja no eletrólito ou mesmo no processo de adsorção de corante (Duarte, 2013). Todos os picos de valores de energia de ligação

apresentaram elevação após o recozimento térmico, fato atribuído a maior oxidação do filme, evidenciada inclusive pelo aumento da quantidade deste elemento encontrada na superfície.

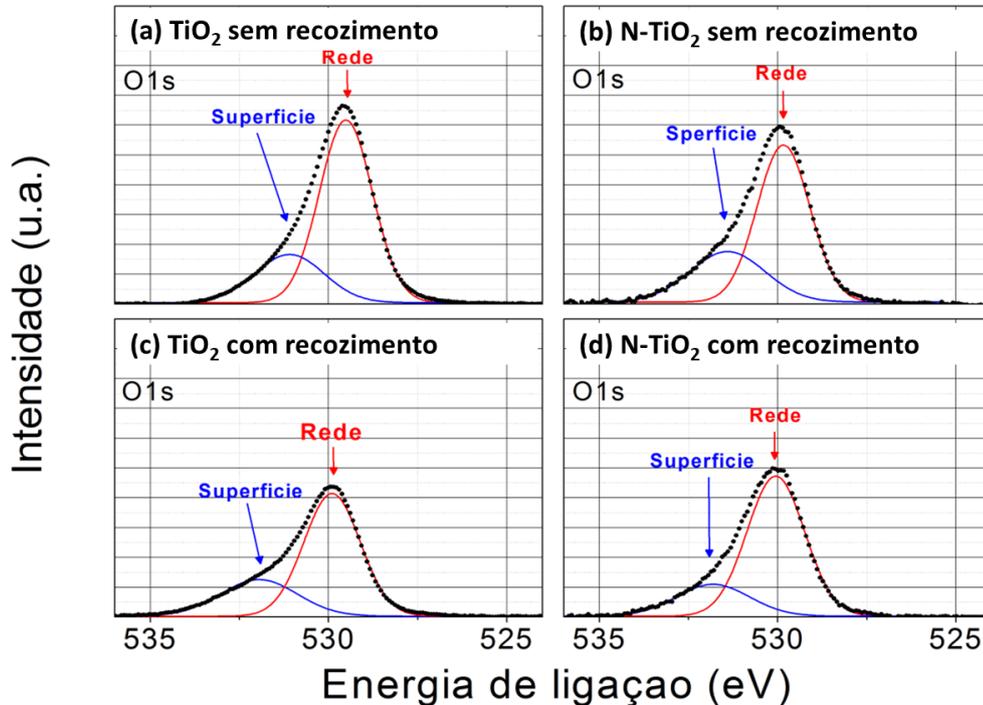


Figura 4.5. Espectros de XPS para o nível de energia O1s para amostras de TiO₂ e N-TiO₂ depositadas por HiPIMS antes e depois do processo de recozimento térmico.

Tabela 4.3. Posições dos picos de energia de ligação dos níveis O1s dos espectros de XPS para filmes depositados por HiPIMS, mostrados na Figura 4.5.

Banda	Posição (eV)			
	Depositado		Recozido	
	TiO ₂	N-TiO ₂	TiO ₂	N-TiO ₂
Ti-O (Rede)	529,51	529,84	529,89	530,06
Superfície	531,09	531,40	531,96	531,82

Os resultados mais interessantes estão contidos na imagem relacionada com o espectro no nível de energia N1s mostrado na Figura 4.6. O espectro para as amostras TiO₂ sem dopagem indicam um pico em 400 eV que é atribuído à presença de nitrogênio intersticial (γ -N) (Saha e Tompkins, 1992; Sahoo *et al.*, 2013). O espectro para N-TiO₂ indica quatro contribuições: duas relacionadas ao nitrogênio intersticial (γ -N), uma relacionada ao nitrogênio substitucional na rede do TiO₂ (β -N), e por fim, uma associada ao nitrogênio com o tipo de ligação TiN (Duarte, Massi e Sobrinho, 2014). As posições de cada contribuição são mostradas na Tabela 4.4. Os picos de energia de ligação relacionados com γ -N diminuem

após o recozimento térmico, especialmente o pico próximo a 402 eV. Esse efeito é causado pela desorção de nitrogênio (Saha e Tompkins, 1992).

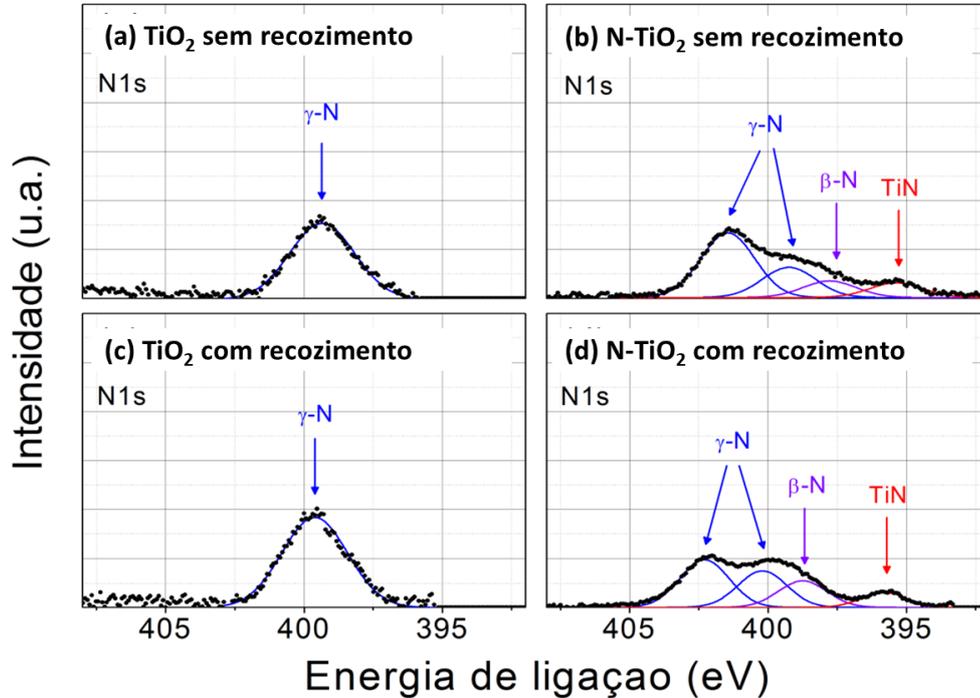


Figura 4.6. Espectros de XPS para o nível de energia N1s para amostras de TiO_2 e N-TiO_2 depositadas por HiPIMS antes e depois do processo de recozimento térmico.

Tabela 4.4. Posições dos picos de energia de ligação dos níveis N1s dos espectros de XPS para filmes depositados por HiPIMS, mostrados na Figura 4.6.

Banda	Posição (eV)			
	Depositado		Recozido	
	TiO_2	N-TiO_2	TiO_2	N-TiO_2
TiN	-	395,36	-	395,79
β -N	-	397,79	-	398,74
γ -N	399,35	399,25	399,61	400,19
		401,45		402,29

Estudos anteriores atribuem o pico de energia de ligação de nitrato de titânio em torno de 396 eV para o nitrogênio na rede do TiN (Saha e Tompkins, 1992). Estudos similares sobre oxinitreto de titânio indicam que a ligação do tipo O–Ti–N é identificada por picos em torno de 397,5 e 397,6 eV (Kuznetsov, Zhuravlev e Gubanov, 1992). Esse aumento na energia de ligação devido a incorporação de átomos de oxigênio no TiN é relacionada com a alta eletronegatividade do oxigênio em comparação com o nitrogênio (Duarte, Massi e Sobrinho, 2014). Além disso, para os filmes sem tratamento térmico, os picos localizados a

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

395,36 e 397,79 eV são atribuídos ao TiN e O–Ti–N, respectivamente. Após o tratamento térmico a oxidação superficial deslocou as energias de ligação para valores mais elevados.

Para observar a capacidade de incorporação de nitrogênio substitucional nos filmes em virtude da descarga, foram realizadas deposições em DCMS de filmes de N-TiO₂ nas mesmas condições dos filmes depositados por HiPIMS e os filmes também foram investigados por XPS. Na Figura 4.7 podemos observar os valores de energia para o nível N1s de amostras somente depositadas, assim como para amostras que passaram por recozimento térmico. Os resultados indicaram ausência do pico relacionado com nitrogênio substitucional para todas as amostras.

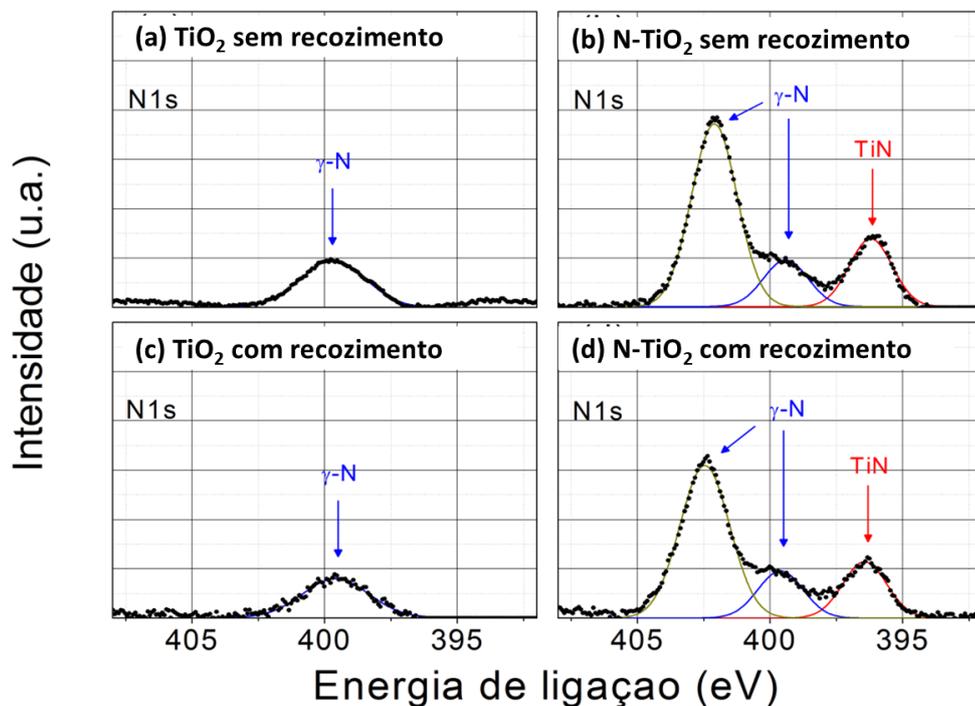


Figura 4.7. Espectros de XPS para o nível de energia N1s para amostras de TiO₂ e N-TiO₂ depositadas por DCMS antes e depois do processo de recozimento térmico.

Esta observação é bastante interessante e pode ser explicada pela maior produção de oxigênio atômico na descarga HiPIMS (Konstantinidis e Snyders, 2011). Devido ao elevado fluxo de nitrogênio na descarga definido nos parâmetros experimentais, primeiramente são obtidas camadas de TiN no substrato. Em seguida, o oxigênio oxida a superfície do filme e dá origem a ligações do tipo O–Ti–N. O coeficiente de incorporação, conhecido como coeficiente de fixação (*sticking coefficient*) (Nafarizal, Kikuchi e Sasaki, 2015), neste caso, é na verdade uma combinação de oxigênio atômico e oxigênio molecular que conseguem se fixar à superfície. Ainda não há consenso na literatura entre experimentos e modelos relativos

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

ao coeficiente de fixação de um gás reativo durante um processo de deposição por pulverização catódica (Leroy *et al.*, 2009).

Depla *et al.* encontraram uma relação entre a diminuição no coeficiente de fixação devido a diminuição da distância entre o alvo e o substrato para a deposição de TiN que foi associada ao aumento do efeito de desorção pela variação do fluxo de energia no processo (Mahieu *et al.*, 2008). Além disso, a grande diferença na eletronegatividade do metal e do gás reativo durante a deposição via plasma aumenta o coeficiente de fixação (Leroy *et al.*, 2009). Para muitos casos, observou-se que o coeficiente de fixação para as espécies atômicas de oxigênio é maior do que o oxigênio molecular como encontrado por Kubart *et al.* na qual foi utilizado um alvo de alumínio e cujos valores de coeficiente fixação encontrados foram de 0,3 para O₂ em torno de 1,0 para O (Kubart *et al.*, 2006). A descarga de HiPIMS é caracterizada por apresentar um grau de ionização mais elevado em comparação à descarga DCMS, sendo assim, é plausível assumir que a maior quantidade de oxigênio atômico na descarga HiPIMS aumenta o processo de oxidação na superfície do filme devido ao maior coeficiente de fixação das espécies atômicas em metais em comparação com oxigênio molecular.

4.1.3 Espectrofotometria óptica

Na Figura 4.8 são apresentadas as curvas de Tauc. A extrapolação de dados até o eixo horizontal foi feita mediante a aplicação de derivadas de primeira ordem. O método de extrapolação de Tauc não é adequado para determinar as energias de *gap* de semicondutores cristalinos porque foi desenvolvido para sólidos amorfos, embora seja um método útil para estudos qualitativos. No gráfico, h é a constant de Planck, ν a frequência da onda de luz incidente e α o coeficiente de absorção.

Os resultados indicam que a incorporação de nitrogênio na rede do TiO₂ diminui a energia de *gap* de 3,45 para 3,40 eV (ver Figura 4.8(a) e (b)), e esta diminuição é atribuída aos estados de N2p adicionados acima da banda de valência (Asahi *et al.*, 2001). A energia de *gap* para as amostras de TiO₂ e N-TiO₂ submetidas ao tratamento térmico diminuíram para 3,41 e 3,27 eV, respectivamente (ver Figura 4.8(c) e (d)).

A redução de 3,40 para 3,27 eV para o N-TiO₂ após o tratamento térmico está associada ao aumento do valor do coeficiente de absorção do filme, tal que na Figura 4.9 podemos observar os valores para o coeficientes de absorção de todos os filmes. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da intensidade do pico relacionado ao β -N

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

assim como de sua energia de ligação (ver Figura 4.5(d)) causada pela oxidação superficial do filme assim como a desorção de γ -N.

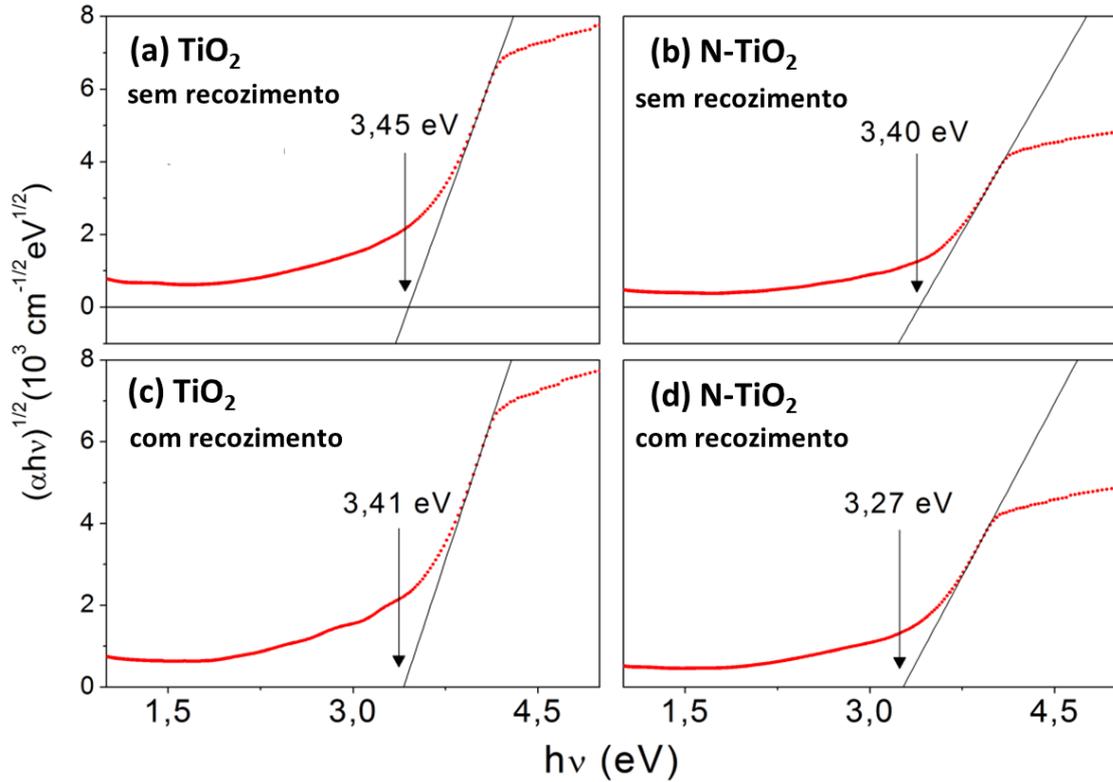


Figura 4.8. Curvas de Tauc da energia de *gap* para os filmes depositados por HiPIMS antes e depois do recozimento.

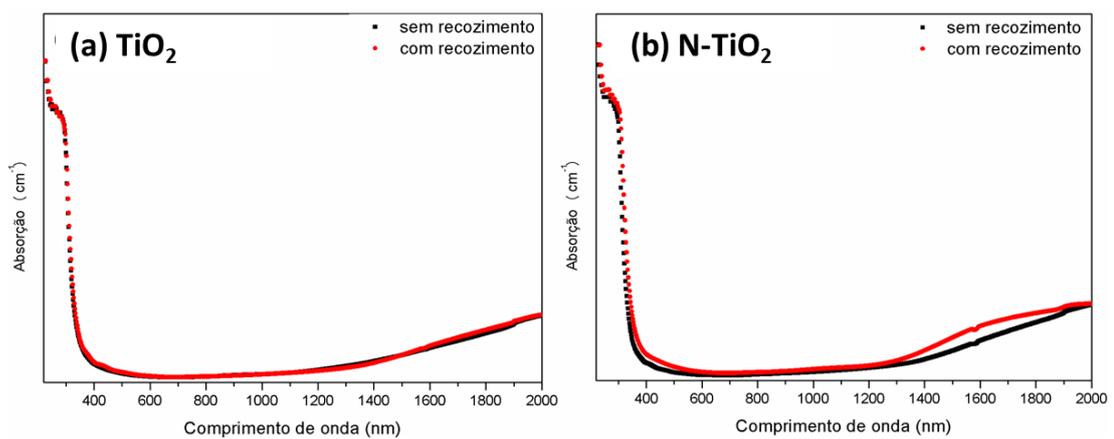


Figura 4.9. Coeficiente de absorção de energia para os filmes depositados por HiPIMS antes e depois do recozimento.

4.1.4 Difração de raios-X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e goniometria

O difratograma de raios-X para o N-TiO₂ é mostrado na Figura 4.10. O filme sem tratamento apresenta um pequeno pico em 24,96° que é atribuído à fase cristalina anatase com orientação cristalográfica (101), de acordo com JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) Cartão N° 21-1272. Após o tratamento térmico esse pico aumenta e é deslocado para 25,4°. Estudos conduzidos na referência (Kobayashi *et al.*, 2011) mostraram que a oxidação diminui o valor dos parâmetros de rede, sendo assim, o deslocamento para ângulos de Bragg maiores são esperados.

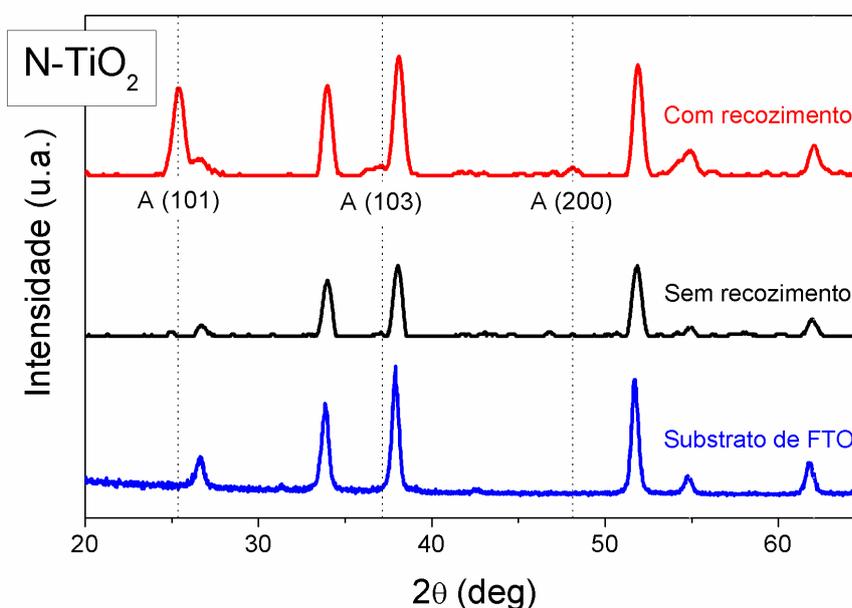


Figura 4.10. Espectros DRX para o filme de N-TiO₂ depositado por HiPIMS. As linhas pontilhadas representam a posição de alguns picos que indicam a estrutura de anatase (A) em planos diferentes, entre parênteses.

A partir dos dados de DRX é possível investigar o tamanho do cristalito D pela equação de Scherrer: $D = K\lambda/\beta\cos(\theta)$, onde $K = 0,89$, λ é o comprimento de onda de raios-X, β é a largura a meia altura do pico de intensidade (*full width at half maximum* – FWHM) e θ o ângulo de Bragg (Guo *et al.*, 2011), sendo que o tamanho do cristalito D é dado em nanômetros. A FWHM não pode ser medida precisamente, por esse motivo foi possível realizar apenas uma análise qualitativa do difratograma. Os picos de cristalinidade são mais intensos nos filmes recozidos, indicando um aumento na FWHM. O tamanho do cristalito é

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

inversamente proporcional à FWHM pela equação de Scherrer e, por conta disso, podemos pressupor que o tamanho de cristalito é menor nos filmes que foram submetidos ao tratamento térmico, o que é associado ao fato de haver uma recristalização dos filmes após o recozimento.

Essa hipótese fica mais evidente nas imagens de AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) para amostras de N-TiO₂ depositadas por HiPIMS antes e depois do tratamento térmico, mostrado na Figura 4.11. Os dados referentes à análise superficial estão listados na Tabela 4.5, na qual é possível observar que a superfície do filme tem uma distribuição de grãos menores e menor rugosidade após o recozimento térmico. Estes resultados corroboram com os resultados de goniometria, que indicam um aumento do ângulo de contato nas amostras após o recozimento térmico. As imagens de AFM podem ser comparadas às de MEV, em uma escala parecida, conforme a Figura 4.12.

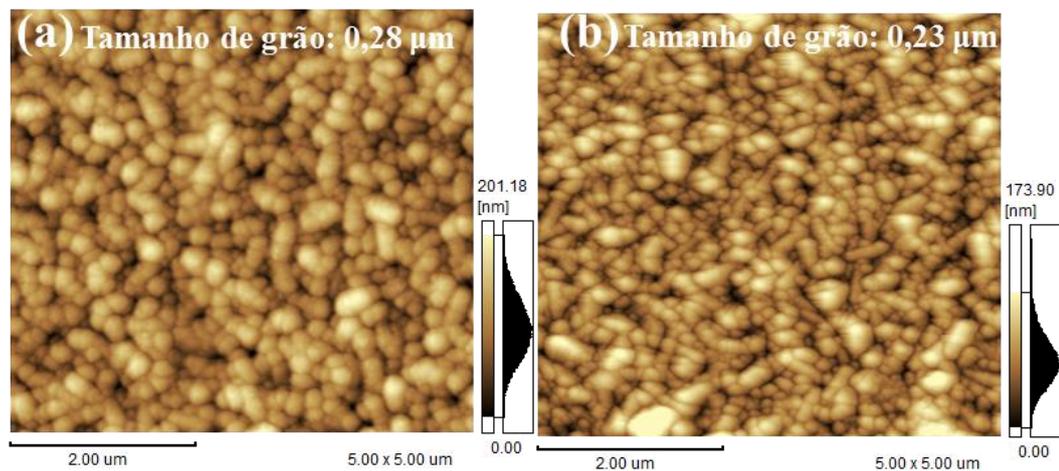


Figura 4.11. Imagens de AFM para filmes de N-TiO₂ depositados por HiPIMS (a) antes e (b) depois do recozimento.

A melhoria na cristalinidade dos filmes de TiO₂ após o recozimento já é conhecido, além disso, após o tratamento térmico há mudanças na superfície que afetam diretamente parâmetros como tamanho do grão, rugosidade, a quantidade de defeitos e como resultado, a molhabilidade aumenta (Pradhan, Sahoo e Pradhan, 2010). O aumento da rugosidade dos filmes é associado ao aumento do número de defeitos, e estes, por sua vez, estão relacionados com a criação de vacâncias de oxigênio (Irala *et al.*, 2010). Este efeito promove a absorção de grupos hidroxilas (OH) aumentando a molhabilidade da superfície (Wang *et al.*, 1999).

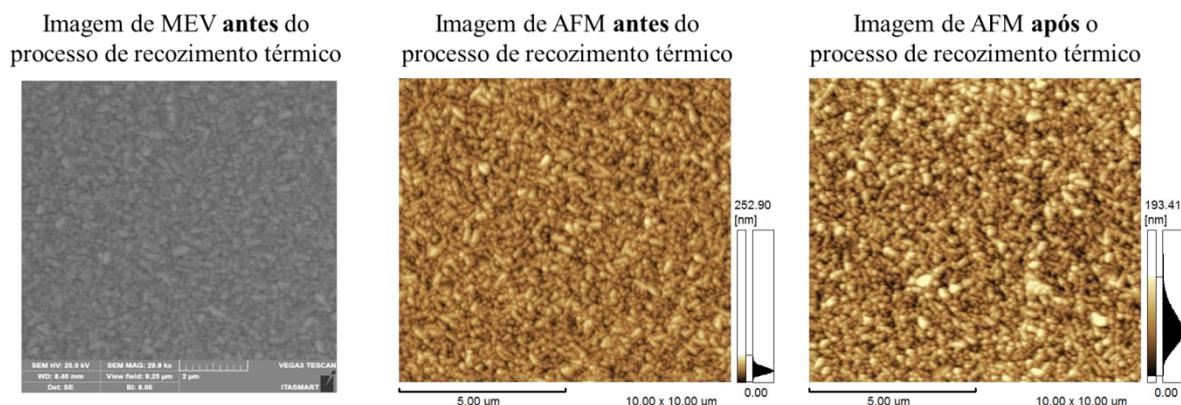


Figura 4.12. Imagens de MEV e AFM para filmes de N-TiO₂ depositados, nas condições indicadas acima das imagens.

De modo geral, os filmes de TiO₂ apresentam comportamento hidrofóbico quando não são expostos a qualquer radiação (Sahoo *et al.*, 2013), tal que é possível estabelecer um ângulo de contato padrão de 82° entre uma gota de água e um filme fino com várias orientações cristalográficas da fase anatase (Borras e González-Elipe, 2010). Devido à absorção de energia a partir do espectro de luz, os filmes apresentam hidrofobicidade fotoinduzida (Irala *et al.*, 2010; Pradhan, Sahoo e Pradhan, 2010; Wang *et al.*, 1999), o que por sua vez está relacionado com um aumento em suas propriedades fotocatalíticas (Ratova, West e Kelly, 2014). Embora as características fotocatalíticas não tenham sido investigadas diretamente, os resultados ópticos indicaram que os filmes deste trabalho apresentaram comportamento superficial oposto ao esperado, e isso pode ser atribuído à característica de alta compressão dos filmes depositados pela técnica de pulverização catódica do tipo HiPIMS (Sarakinis, Alami e Konstantinidis, 2010).

Tabela 4.5. Resultados da análise superficial realizada por AFM e goniometria do N-TiO₂ depositado por HiPIMS.

Parâmetros de superfície	Depositada	Recozida
Tamanho médio de grão (μm)	0,28 ± 0,06	0,23 ± 0,04
Rugosidade média R _A (nm)	26,6	25,4
Distância máxima entre pico e vale (nm)	201,18	173,90
Ângulo de contato (deg)	78,5 ± 2	101,7 ± 3

Em geral, a morfologia adequada, que inclui baixo ângulo de contato e alta área superficial, contribui para a reação fotocatalítica fornecendo pontos ativos abundantes e favorece aplicações como a produção de hidrogênio a partir da decomposição da água sob a

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

luz solar, por exemplo (Zhu *et al.*, 2016). No entanto, as vantagens da deposição por plasma e o posterior tratamento térmico é o aumento na oxidação, incorporação de nitrogênio substitucional, melhora na cristalinidade e diminuição da energia de *gap*.

Devido às características apresentadas pelos filmes, estes foram empregados na montagem de células solares como camada bloqueadora.

4.2 Deposição da camada bloqueadora

As células solares sensibilizadas por corante, montadas da forma padrão ou com a inserção de uma camada bloqueadora, são representadas respectivamente, com o esquema de montagem mostrado na Figura 4.13 (a) e (b).

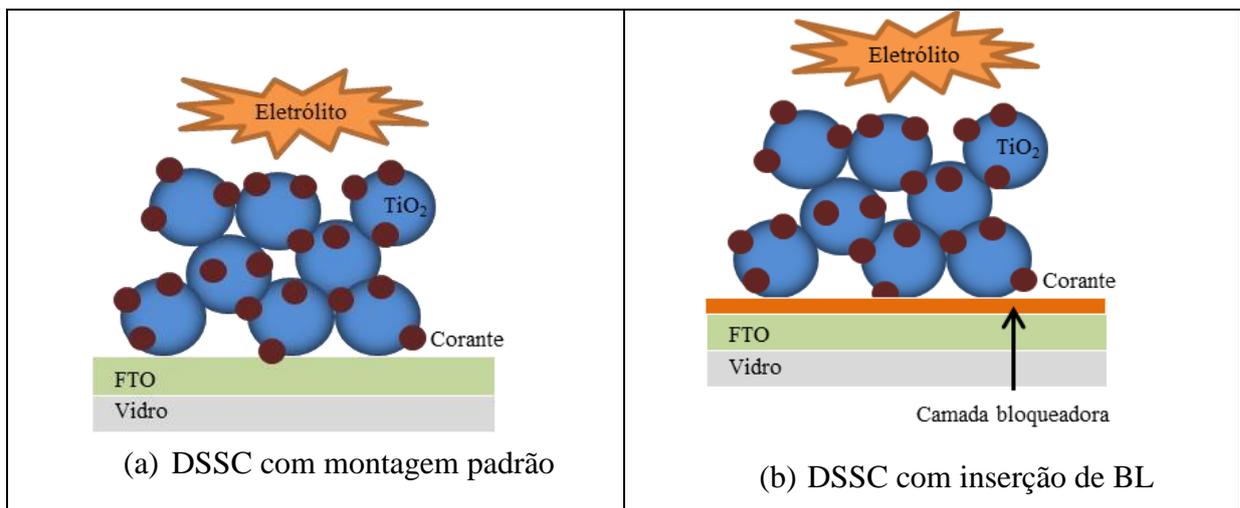


Figura 4.13. Esquema de montagem das células solares sensibilizadas por corante.

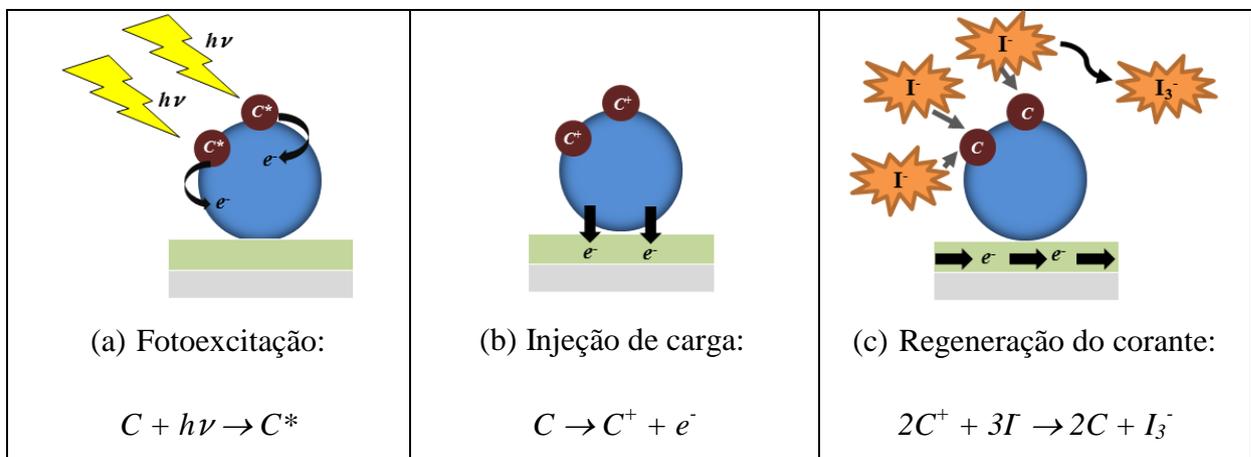


Figura 4.14. Processo de funcionamento normal da DSSC.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Num dispositivo DSSC típico, os elétrons gerados a partir da fotoexcitação do corante são injetados na banda de condução do semiconductor mesoporoso (normalmente TiO_2), enquanto as lacunas, também oriundas do processo de fotoexcitação do corante, são transferidas por meio do eletrólito para o contra-eletródo da célula, tal que o eletrólito é o responsável pela regeneração do corante, como podemos observar no esquema da Figura 4.14.

Este processo de separação de cargas é completado por um sistema inverso, isto é, a recombinação entre elétrons fotoexcitados e as lacunas entre duas interfaces, cujos processos são representados na Figura 4.15 (a), (b) e (c), respectivamente às seguintes rotas de recombinação:

- (a) lacunas do corante com elétrons já injetados no semiconductor nanoporoso;
- (b) elétrons presentes nas nanopartículas de TiO_2 e lacunas do eletrólito;
- (c) elétrons já injetados no FTO com as lacunas do eletrólito.

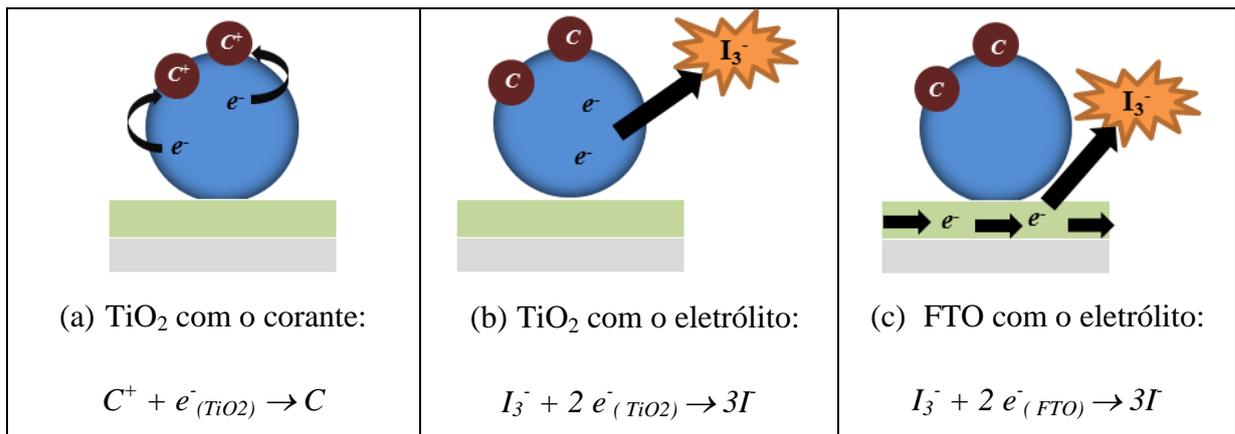


Figura 4.15. Processos de recombinação.

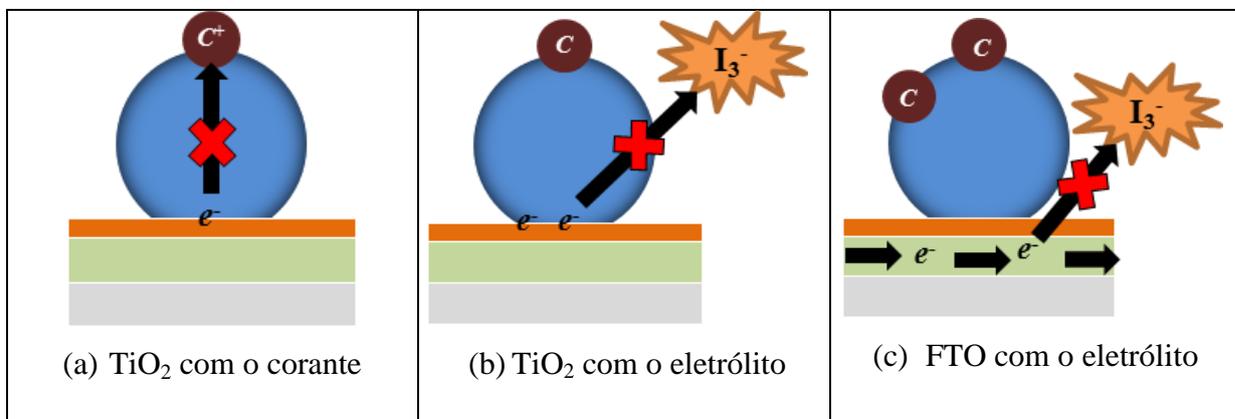


Figura 4.16. Rotas de recombinação evitadas após a inserção da BL.

Os processos de recombinação envolvendo o filme semiconductor nanoporoso de TiO₂ tem relação direta com a natureza porosa do eletrodo de trabalho. Essa porosidade é de suma importância para o ancoramento do corante, que por sua vez, é o gerador de cargas do sistema.

Para suprimir essas rotas de recombinação, é inserido um bloqueador físico que diminua consideravelmente o trânsito de elétrons, já injetados no semiconductor nanoporoso ou no filme condutor, em direção às lacunas do corante ou do eletrólito. A inserção de uma camada bloqueadora com a finalidade de diminuir as rotas de recombinação (a), (b) e (c), é representada respectivamente na Figura 4.16 (a), (b) e (c).

Além de ser uma barreira física para a supressão da rota (c) de recombinação (FTO/eletrólito), a BL deve apresentar algumas características específicas, tal como ser um material semiconductor, transparente à luz visível e estável quimicamente (Lattante, 2014). Além disso, sua espessura é de suma importância, pois quando muito fina, permite o tunelamento de elétrons do FTO para o eletrólito. Quando muito espessa, podem ser formadas imperfeições na estrutura cristalina que culminem no bloqueio do caminho dos elétrons gerados no processo de fotoexcitação do filme nanoporoso para o FTO (Choi *et al.*, 2013).

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo de filmes finos de TiO₂ e TiO₂ dopados com nitrogênio, ambos depositados via HiPIMS com tempos diferentes objetivando a obtenção de filmes com espessura de 10 nm e 50 nm, aplicados diretamente como camadas bloqueadoras. Posteriormente foram montadas DSSC com e sem os filmes de BL conforme descrito no item 3.3, tal que foi utilizada uma pasta de TiO₂ comercial espalhada pela técnica de *doctor blade*, conforme descrito no item 2.4. Por fim, sua eficiência de conversão de energia foi aferida conforme a metodologia descrita no item 3.4.

4.2.1 Caracterização dos filmes com camada bloqueadora

Os filmes de TiO₂ e TiO₂ dopados com nitrogênio foram depositados nas mesmas condições de estudo dos filmes do item 4.1, de tal maneira que determinadas características apresentadas por eles, tais como taxa de deposição e molhabilidade, foram cruciais para sua utilização como camada bloqueadora.

Como a taxa de deposição, conforme apresentado na Tabela 4.1, é relativamente baixa, houve a possibilidade de deposição de filmes muito finos, com espessura controlada. Os filmes foram depositados durante os períodos descritos na Tabela 4.6. As espessuras foram medidas por perfilometria mecânica num equipamento que possui resolução para efetuar

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

medidas de até 5 nm. Contudo, o substrato utilizado para este fim foi o silício, pois a rugosidade do FTO inviabiliza a medida de espessuras dessa ordem de grandeza por esse método, que é também empregado da mesma maneira em trabalhos com essa finalidade (Braga *et al.*, 2013).

Uma informação de suma importância para a caracterização dos filmes de BL é sua composição e a concentração relativa de oxigênio, titânio e nitrogênio, cujos valores estão apresentados na Figura 4.17. Estes valores também foram calculados a partir da integração da área do pico de intensidade das curvas obtidas por XPS conforme descrito na ref. (Powell e Jablonski, 2010), levando em consideração os valores relacionados dos níveis Ti2p, O1s e N1s, cujos fatores de sensibilidade atômica foram extraídos da referência (Wagner, 1983).

Tabela 4.6. Tempos de deposição dos quatro regimes de descarga empregados para a deposição das BL.

Filme - taxa de deposição	Espessura de 10 nm	Espessura de 50 nm
N-TiO ₂ - 1,5 nm/minuto	10 minutos	36 minutos
TiO ₂ - 0,5 nm/minuto	25 minutos	105 minutos

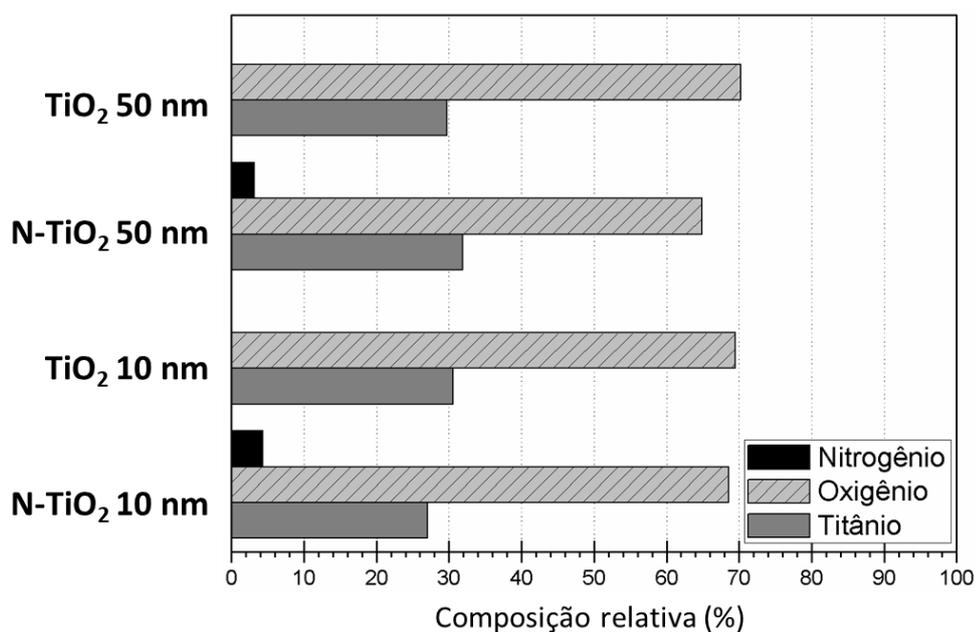


Figura 4.17. Composição relativa ao oxigênio, titânio e nitrogênio, contidos nos filmes utilizados como BL de acordo com suas áreas correspondentes do espectro de XPS.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de XPS são mostrados nas Figuras 4.18 até 4.20, tanto para as amostras com 10 nm de espessura quanto para 50 nm. Todos os gráficos de XPS deste tópico estão na mesma faixa de intensidade e é possível compará-los, embora suas unidades de medida de intensidade sejam arbitrárias, conforme especificações já discutidas no item 4.1.2. Uma característica muito importante, observada em todos os espectros, é o deslocamento dos valores de energia de ligação, de todos os picos, para valores mais baixos, em torno de 2 eV. A técnica de XPS se baseia na medida de energia de elétrons que são injetados da superfície de uma amostra, e a menos que estes elétrons emitidos sejam substituídos a amostra carregará, relativamente ao instrumento, originando um campo elétrico retardador em sua superfície. Para amostras condutoras ligadas eletricamente ao instrumento, o balanço de carga é facilmente reestabelecido, no entanto, para materiais isolantes ou até mesmo semicondutores, os elétrons que deixam a amostra devem ser repostos através de uma fonte externa. Esse efeito é observado quando todos os picos são deslocados e pode ser minimizado por meio da utilização de um canhão neutralizador. Outra maneira de solucionar este problema é pela calibração feita por programas de análise de dados de XPS, que possuam bibliotecas de dados de energia de ligação que normalizam o espectro levando esse efeito em consideração para determinados materiais (Casa, 2013; Taucher *et al.*, 2016). Para esta etapa do trabalho, todas as análises de espectros foram feitas sem a assistência de programas de análise especializados, de modo que os valores de energia de ligação foram comparados à picos com cerca de 2 eV a mais que os encontrados experimentalmente.

A Figura 4.18 mostra os níveis de energia Ti2p, cujos espectros foram decompostos em duas contribuições: $Ti^{4+}2p_{3/2}$ e $Ti^{3+}2p_{1/2}$, respectivamente atribuídas ao TiO_2 , puro e cristalino, e ao Ti_2O_3 que está presente nas reações de absorção ou desorção de oxigênio com energias de 455 e 461 eV. As posições de pico, mostradas na Tabela 4.7, indicam que não existem grandes modificações em termos de energia de ligação entre os filmes, atribuindo bastante uniformidade às amostras que ficaram em média com 30% de titânio na superfície.

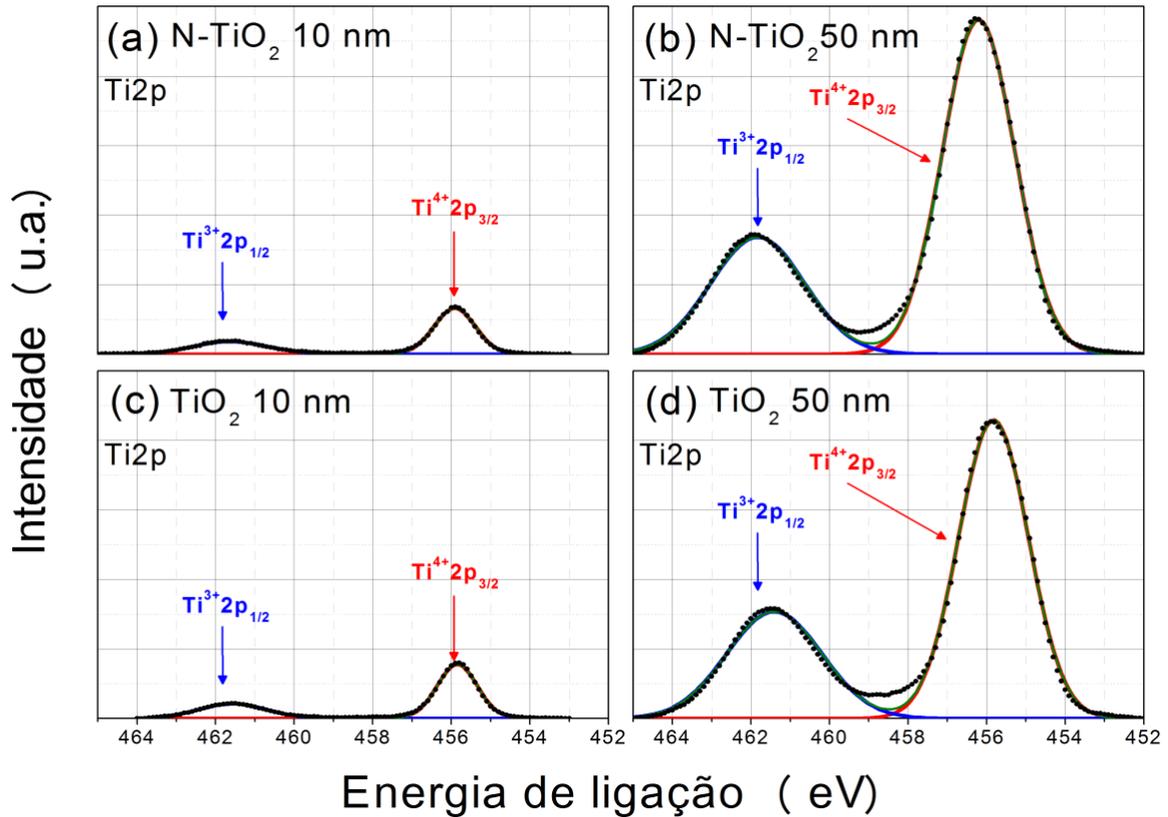


Figura 4.18. Espectros de XPS para o nível de energia Ti2p para amostras de N-TiO₂ e TiO₂ depositadas por HiPIMS com 10 nm e 50 nm de espessura. Os pontos correspondem aos valores experimentais obtidos na aquisição de dados, a linha verde ao espectro simulado e, as demais linhas são as deconvoluções.

Tabela 4.7. Posições dos picos de energia de ligação dos níveis Ti2p dos espectros de XPS para filmes depositados por HiPIMS, mostrados na Figura 4.18.

Banda	Posição (eV)			
	N-TiO ₂		TiO ₂	
	10 nm	50 nm	10 nm	50 nm
Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	455,9	456,2	455,9	455,8
Ti ³⁺ 2p _{1/2}	461,6	461,8	461,6	461,4

Espectros para o nível de energia O1s são mostrados na Figura 4.19 e, seus respectivos picos estão elencados na Tabela 4.8. Os resultados indicam a presença de dois picos próximos à 527 e 529 eV, respectivamente associados à ligações do tipo Ti–O na rede cristalina do TiO₂ (Rede), e ligações intersticiais como H₂O e componentes baseados em nitrogênio (Superfície). As energias de ligação dos filmes de N-TiO₂ aumentam com a espessura, assim como suas intensidades, embora a concentração de oxigênio tenha diminuído na superfície da

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

amostra. Este oxigênio perdido está associado com as ligações na superfície, tal que devido a sua perda houve um aumento de intensidade de oxigênio nas ligações tipo Ti–O na rede.

As energias de ligação dos filmes de TiO₂ diminuíram com o aumento de sua espessura, embora suas intensidades, assim como a concentração de oxigênio, tenham aumentado. Este oxigênio adquirido está associado com as ligações na superfície da amostra.

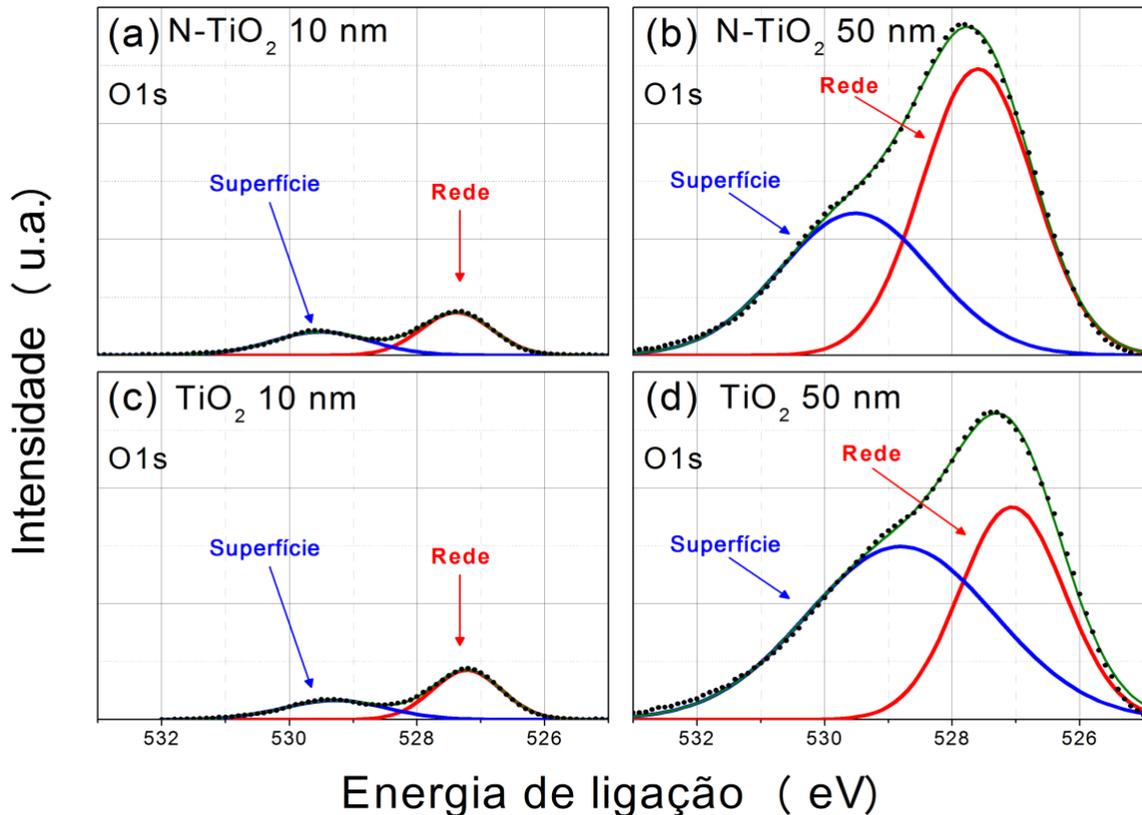


Figura 4.19. Espectros de XPS para o nível de energia O1s para amostras de N-TiO₂ e TiO₂ depositadas por HiPIMS com 10 nm e 50 nm de espessura.

Tabela 4.8. Posições dos picos de energia de ligação dos níveis O1s dos espectros de XPS para filmes depositados por HiPIMS, mostrados na Figura 4.19.

Banda	Posição (eV)			
	N-TiO ₂		TiO ₂	
	10 nm	50 nm	10 nm	50 nm
Ti-O (Rede)	527,4	527,6	527,2	527,1
Superfície	529,5	529,5	529,3	528,8

Os resultados relacionados com o espectro no nível de energia N1s, são mostrados na Figura 4.20, cujos picos de energia de ligação estão na Tabela 4.9. Todas as amostras foram submetidas a análise do N1s, no entanto, nas amostras de TiO₂ não foi possível identificar a

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

banda correspondente, provavelmente devido ao fraco sinal em virtude de sua baixa concentração.

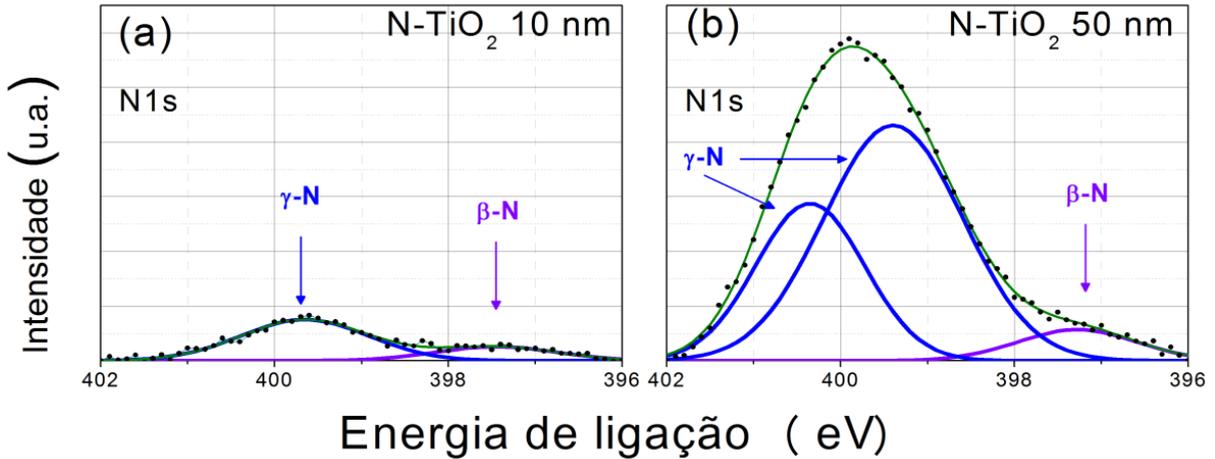


Figura 4.20. Espectros de XPS para o nível de energia N1s em amostras de N-TiO₂ depositadas por HiPIMS com 10 nm e 50 nm de espessura.

Tabela 4.9. Posições dos picos de energia de ligação dos níveis N1s dos espectros de XPS para filmes depositados por HiPIMS, mostrados na Figura 4.20.

Banda	Posição (eV)	
	N-TiO ₂	
	10 nm	50 nm
β -N	397,4	397,3
γ -N	399,7	399,4
		400,4

O espectro para as amostras de N-TiO₂ de 10 nm indicam um pico próximo a 400 eV, e para a amostra de 50 nm dois picos na mesma posição, ambos atribuídos à presença de nitrogênio intersticial (γ -N). Próximo à energia de 397 eV está a banda relacionada ao nitrogênio substitucional na rede do TiO₂ (β -N). As posições de cada contribuição são mostradas na Tabela 4.9. Os picos de energia de ligação relacionados com γ -N aumentaram com o aumento da espessura, assim como a concentração total de nitrogênio.

Pelas análises dos espectros de XPS podemos comparar o filme de TiO₂ de 50 nm com o de 10 nm, e o de N-TiO₂ de 10 nm com o de 50 nm e reparar em algumas similaridades. A primeira delas é que em ambos houve um aumento na quantidade de oxigênio na composição dos filmes associados a ligações na superfície, ou seja, diminuição na quantidade de oxigênio na rede cristalina (fato observado no espectros O1s). Essas deficiências de oxigênio na rede

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

dão origem a vacâncias de oxigênio, que estão diretamente relacionadas com o aumento de estados ativos Ti^{3+} (fato observado no espectros Ti2p) abaixo da banda de condução do semiconductor. Com relação aos espectros N1s, podemos observar que o filme de 10 nm apresenta maior quantidade de nitrogênio substitucional, que por sua vez, está relacionado com a inserção de estados N2p acima da banda de valência, diminuindo o valor da largura de banda proibida dos filmes.

Outra característica relevante dos filmes foi o alto valor de ângulo de contato, indicando uma alta hidrofobicidade, conforme mostrado na Tabela 4.10. Esse valor já era esperado por conta dos resultados obtidos em experimentos anteriores e discutidos no item 4.1.4. Houve mudança na molhabilidade do substrato que acabou ficando mais hidrofóbico por conta da inserção do filme de BL, embora essa característica não tenha afetado a fixação do filme de TiO_2 nanoporoso na montagem dos dispositivos. O fato dos filmes apresentarem esse comportamento os viabiliza para a aplicação almejada de camada bloqueadora, tal que o corante tem muito mais dificuldade de adsorver nas BL, assim como o eletrólito, o que por si só já um meio de evitar as rotas de recombinação relacionadas a estes dois componentes.

Tabela 4.10. Ângulo de contato dos filmes de N- TiO_2 e TiO_2 com 10 nm e 50 nm utilizados como camada bloqueadora, assim como do substrato FTO.

Filme/BL	Ângulo de contato (deg)
FTO	79,4 ± 2
N- TiO_2 - 10 nm	93,9 ± 1
N- TiO_2 - 50 nm	95,5 ± 1
TiO_2 - 10 nm	90,9 ± 1
TiO_2 - 50 nm	87,6 ± 1

4.2.2 Caracterização das células solares

Após a deposição dos filmes no FTO, foi espalhada a pasta de TiO_2 , que posteriormente foi sinterizada, conforme descrito no item 3.3. Após a sensibilização com o corante, os dispositivos foram montados e submetidos à caracterização elétrica, que consistiu no levantamento das curvas de corrente *versus* tensão das células, conforme estabelecido no item 3.4, cujos gráficos podem ser observados na Figura 4.21. Os dados obtidos pela caracterização dos dispositivos, bem como caracterização óptica das BL, estão elencados na Tabela 4.11. As energias de *gap* dos filmes foram obtidas por elipsometria óptica, com

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

substrato de silício. Contudo, não foi possível obter dados conclusivos para filmes com espessura de 10 nm.

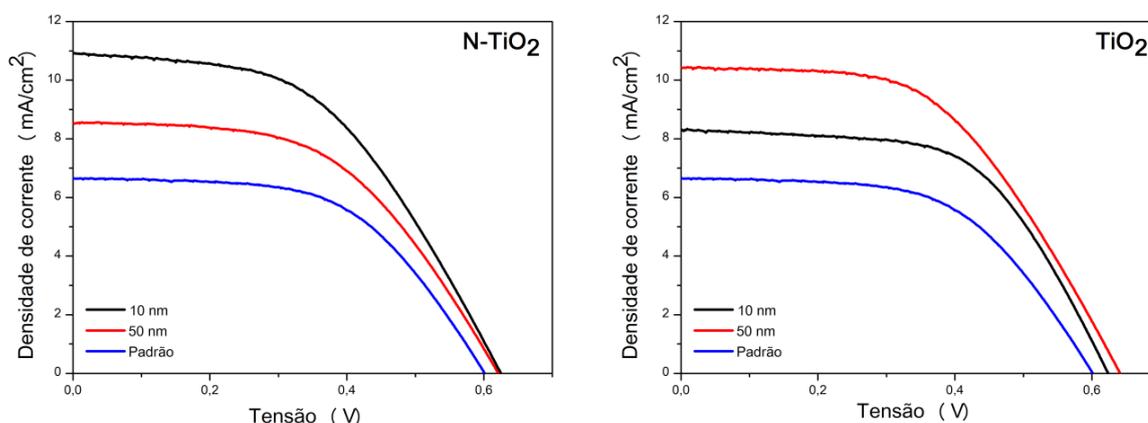


Figura 4.21. Curva corrente *versus* tensão das DSSC padrão e com BL, cujos filmes de BL foram depositados via HIPIMS.

Tabela 4.11. Parâmetros de funcionamento das DSSC montadas. Energia de *gap* das camadas bloqueadoras (E_g), densidade de corrente em curto-circuito (J_{sc}), tensão em circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η) e aumento percentual de eficiência em relação à célula padrão para as células construídas com os filmes de N-TiO₂ e TiO₂ com 10 nm e 50 nm utilizados como camada bloqueadora.

DSSC/BL	E_g (eV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Aumento em relação à DSSC Padrão (%)
Padrão	-	6,6	0,60	56	2,23	-
N-TiO ₂ - 10 nm	-	10,9	0,62	49	3,36	50
N-TiO ₂ - 50 nm	2,9 ± 0,4	8,5	0,62	52	2,76	24
TiO ₂ - 10 nm	-	8,3	0,62	58	3,00	34
TiO ₂ - 50 nm	3,1 ± 0,1	10,4	0,62	51	3,46	55

A partir dos resultados apresentados, podemos observar que todos os dispositivos montados com a utilização de camadas bloqueadoras apresentaram sucesso no quesito aumento de eficiência de conversão, em comparação com a célula padrão. Esse resultado pode ser explicado, ainda que de maneira superficial, apenas pelas características estruturais dos filmes. No entanto, uma abordagem mais elaborada em termos de transporte de elétrons é necessária para um completo entendimento de seus mecanismos de funcionamento.

Em relação aos parâmetros elétricos, o aumento da V_{oc} indica uma diminuição na resistência paralela do circuito, que geralmente é associada às correntes de fuga. Já o

aumento, elevado, da densidade de corrente, é atribuído à diminuição das resistências em série do circuito, tendo relação direta com os contatos elétricos entre as camadas que fazem parte da célula. Em termos práticos, ambos efeitos podem ser explicados pela inserção de uma camada de semicondutor transparente e compacto, que permita a passagem de luz, com área superficial reduzida (baixa molhabilidade) e no qual a ancoragem de corante seja diminuída ou suprimida, evitando assim a recombinação proveniente do trânsito de elétrons interfaciais do FTO para o eletrólito. Li e colaboradores utilizaram TiO_2 crescido por ALD com estrutura de nanofios como BL, e concluíram que não houve melhora significativa nos parâmetros elétricos dos dispositivos justamente pelo aumento da área de contato entre a BL e o eletrólito, o que favoreceu a recombinação entre essas duas camadas (Li *et al.*, 2015). Tecnicamente, o eletrólito não deveria ter contato com o FTO, contudo, devido a natureza nanoporosa do semicondutor, que é de suma importância para o funcionamento do dispositivo, essa condição não é atingida em toda a superfície da célula.

Apesar dessas explicações, algumas questões referentes ao funcionamento das camadas bloqueadoras ainda ficam vagas, como por exemplo, como são bloqueados os elétrons já injetados no FTO que se movimentam em direção ao pares redox do eletrólito, ou mesmo a escolha do material semicondutor utilizado como BL. A resposta para ambas as perguntas, que é o mecanismo chave de funcionamento das camadas bloqueadoras, está no transporte de elétrons.

4.2.3 Transporte de elétrons

O transporte de elétrons do corante para o semicondutor e posteriormente para o FTO e circuito externo, assim como das lacunas para o eletrólito e depois para o FTO ativado com platina, depende basicamente da diferença dos níveis de energia de cada componente do dispositivo, que em conjunto, funcionarão como um dispositivo fotovoltaico. Com a inserção de mais um componente na célula, é importante saber como esse balanço de energias será afetado pela inserção dessa camada adicional, e também pelo seu efeito nas outras partes da célula. Um efeito que geraria uma reação em cadeia negativa em termos de funcionamento do conjunto é a inserção de um filme com transparência reduzida, o que diminuiria a quantidade de fótons que chegariam no corante, minimizando o processo de fotogeração de elétrons.

Na Figura 4.22 podemos observar um esquema simplificado no qual são mostrados os níveis de energia para os quais correspondem cada item da DSSC. Podemos observar que para o funcionamento padrão da célula, o elétron gerado através do processo de fotoexcitação deve

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

ir para o filme semiconductor nanoporoso, que por sua vez, possui banda de condução abaixo do nível LUMO. O processo de recombinação entre elétrons já injetados no FTO e o eletrólito, além do motivo estrutural já mencionado, ocorre devido à diferença no valor de energia entre esses dois componentes, que favorece o trânsito de elétrons no sentido contrário ao do funcionamento normal da DSSC.

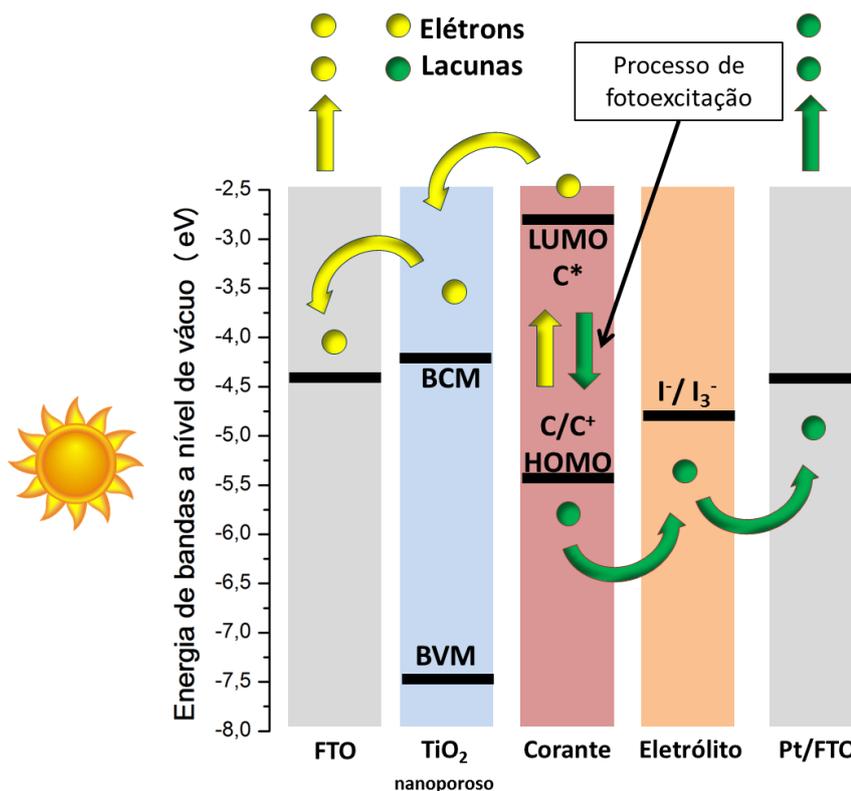


Figura 4.22. Esquema de funcionamento da DSSC. Dados de energia de bandas a nível de vácuo extraídos das referências (Angelis, De, Fantacci e Selloni, 2008; Grätzel, 2001b; OKU *et al.*, 2011).

Do ponto de vista do transporte de elétrons, a inserção de uma camada bloqueadora deve ser localizada entre o FTO e o semiconductor nanoporoso, e reduzir a mobilidade de elétrons no sentido contrário ao fluxo normal da DSSC (Lattante, 2014). Diversos semicondutores, que apresentam características estruturais apropriadas, podem ser utilizados com essa finalidade, conforme um estudo feito por Choi e colaboradores e cujas energias de *gap* são mostradas na Figura 4.23 (Choi *et al.*, 2013; Duong *et al.*, 2013). Porém, o valor de energia de *gap*, assim como a localização energética entre BCM e BVM da BL, são de suma importância para o correto fluxo de elétrons, por exemplo, se a BCM da BL for superior à BCM do filme nanoporoso, não haverá recombinação entre FTO/eletrólito, no entanto, a

barreira de potencial entre as duas BCM (BL/semicondutor nanoporoso) diminui a quantidade de elétrons que fluem do semicondutor nanoporoso em direção ao FTO.

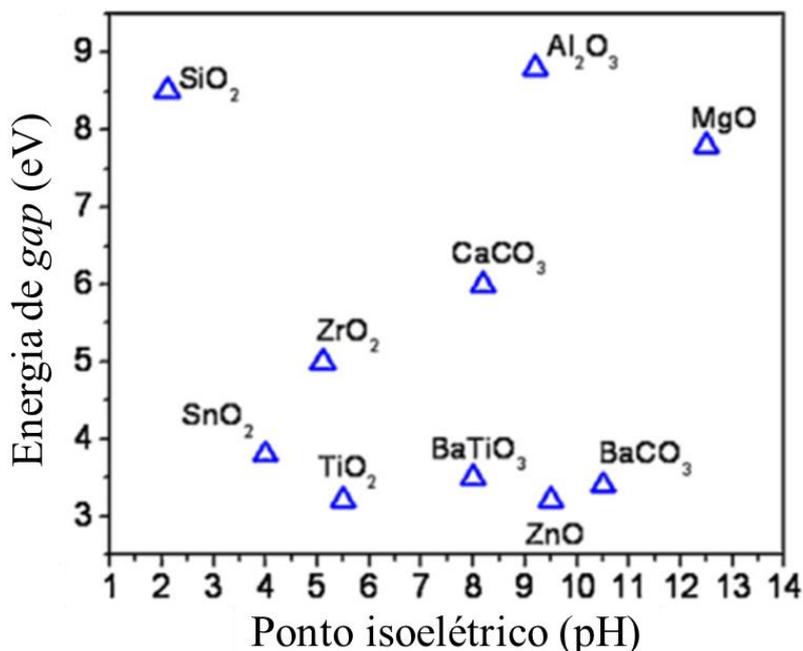


Figura 4.23. Energia de *gap* para diversos semicondutores utilizados como camadas bloqueadoras, adaptado de (Choi *et al.*, 2013).

As duas células mais eficientes, conforme a Tabela 4.11, continham os filmes de BL com composições e espessuras diferentes. A amostra mais eficiente com BL de TiO₂ possui espessura de 50 nm, menos oxigênio na rede cristalina e mais titânio no estados ativo Ti³⁺ que a amostra de 10 nm. A amostra mais eficiente de N-TiO₂ tem 10 nm de espessura, e além das características similares com a amostra de TiO₂ com 50 nm, apresentou uma maior quantidade de nitrogênio que a mostra de 50 nm, no entanto, a proporção de nitrogênio substitucional (ainda que menor que a de nitrogênio intersticial) foi muito superior em relação à amostra de 50 nm. A inserção de nitrogênio substitucional nos filmes aumenta a quantidade de estados eletrônicos N2p logo acima do topo da banda de valência desse material (Duarte, 2013), e como consequência, há uma diminuição da largura da banda proibida do semicondutor, como podemos observar pela medida de energia de *gap* na Tabela 4.11. Ainda que a medida não tenha sido realizada para todos os filmes, é possível ter uma ideia de seu comportamento para as diferentes composições estudadas.

O fato da BL de N-TiO₂ com 50 nm ser menos eficiente que a de 10 nm está diretamente relacionado com características ópticas dos filmes, pois a incorporação de partículas de nitrogênio na rede cristalina do filme (γ -N) diminui a energia de *gap*,

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

aumentando assim o coeficiente de absorção dos filmes para as regiões visíveis. Todavia, a incorporação excessiva de nitrogênio favorece o crescimento de filmes amorfos que dão origem a estados aceitadores de elétrons, que prejudicam a transferência de cargas e conseqüentemente, sua eficiência para aplicações fotovoltaicas, que foi um resultado também encontrado por Duarte *et al.* e colaboradores na referência (Duarte, Massi e Sobrinho, 2014)

Na Figura 4.24 é representado um esquema, em termos de energia, das DSSC montadas com a camada bloqueadora. Neste esquema é possível observar os valores padrões de energia de BCM e BVM para os materiais utilizados como BL, assim como os estados ativos Ti^{3+} inseridos abaixo da BCM e os $N2p$ logo acima da BVM.

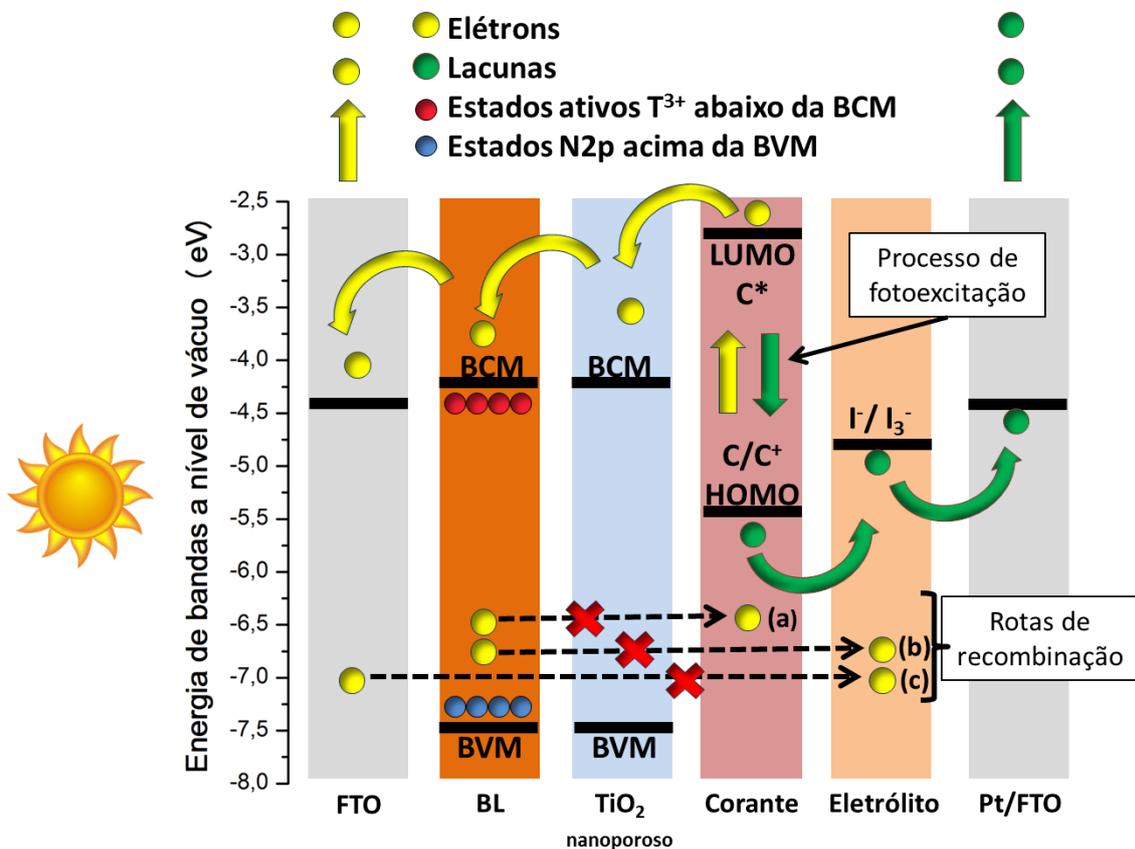


Figura 4.24. Esquema de funcionamento da DSSC com BL. Dados de energia de bandas a nível de vácuo extraídos das referências (Angelis, De, Fantacci e Selloni, 2008; Grätzel, 2001b; OKU *et al.*, 2011); posições dos estados abaixo da BCM da BL e acima da BVM meramente ilustrativas.

A inserção de estados ativos por meio uma camada bloqueadora feita com o mesmo material do semiconductor nanoporoso, porém com estados ativos abaixo do nível de energia de sua BCM, atuando com ou sem a combinação de estados ativos acima da BVM, melhora o

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

fluxo de elétrons no sentido padrão do funcionamento da DSSC. Após a injeção de elétrons foto gerados no corante, eles difundem pelas nanopartículas de TiO_2 . Como a energia para promoção de elétrons da BVM para a BCM é menor na BL que no filme nanoporoso, os elétrons tendem a migrar em sua direção, e posteriormente para o FTO, de onde são transportados para o circuito externo. Este é o principal efeito devido a inserção da BL na célula, ou seja, o elétron terá mais mobilidade para difundir para a BL do que permanecer no filme nanoporoso.

Para diminuir ou suprimir as rotas de recombinação (a), (b) e (c), representadas na Figura 4.24, que são as mesmas referidas nos esquemas da Figura 4.16, podemos elencar alguns efeitos adicionais, específicos para cada uma, e descritos abaixo, já supondo que o elétron esteja na BL ao invés de estar no semicondutor nanoporoso.

(a) BL – corante: A diminuição dessa rota de recombinação está associada com parâmetros estruturais apresentados pela BL. Embora o filme nanoporoso tenha boa aderência na BL, o fato da BL ser compacta (característica relacionada ao próprio método de deposição) e com baixa molhabilidade, a ancoragem de corante nesta camada é suprimida. Sendo assim, o contato entre esses dois componentes fica restrito apenas às partículas de corante que estão ancoradas às nanopartículas do semicondutor nanoporoso muito próximas a BL, e disto temos que essa rota de recombinação acaba sendo minimizada.

(b) BL – eletrólito: A inserção de estados ativos abaixo da BCM estreita a diferença de energias entre os íons I_3^- e os elétrons na BL. Sendo assim uma recombinação destes dois componentes é menos provável, além de que, novamente, o fato da BL apresentar características hidrofóbicas é de suma importância para diminuir a recombinação por esta rota, pois há menos interações entre ambos. As análises de molhabilidade foram executadas com água, que é um líquido que simula de maneira razoável as características de polaridade e de densidade do eletrólito, logo, permite uma correspondência coerente entre um e outro.

(c) FTO – eletrólito: Com a inserção da BL, existe uma barreira física que impede o contato entre o FTO e o eletrólito, que só é permitido na DSSC padrão por conta da grande porosidade do semicondutor. Além deste fato, as bandas de condução da BL e do semicondutor nanoporoso estão desemparelhadas, de modo que é gerada uma diferença de potencial entre elas. Isso implica que para que um elétron que está no FTO, ou mesmo na

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

própria BL, volte para uma região onde exista eletrólito, seja necessário dispende muito mais energia, tornando esse processo menos provável.

Disto podemos equacionar a seguinte relação entre o fluxo de portadores majoritários de cargas (elétrons) na célula como sendo n_e , o total de portadores de carga gerados pela fotoexcitação do corante $n_{corante \rightarrow FTO}$, e os portadores relacionados respectivamente às três rotas de recombinação mencionadas $n_{BL \rightarrow corante}$, $n_{BL \rightarrow eletrólito}$ e por fim $n_{FTO \rightarrow eletrólito}$, pela equação 4.2. Para que a eficiência da célula seja maximizada, essa relação deve ser positiva.

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{dn_{corante \rightarrow FTO}}{dt} - \frac{dn_{BL \rightarrow corante}}{dt} - \frac{dn_{BL \rightarrow eletrólito}}{dt} - \frac{dn_{FTO \rightarrow eletrólito}}{dt} > 0 \quad (4.2)$$

5 Conclusões

Nesse trabalho foi investigada a influência da incorporação de nitrogênio em filmes de TiO₂ de acordo com seu método de deposição, para sua aplicação na construção de células solares sensibilizadas por corante.

Os resultados indicaram que as descargas utilizadas (DCMS e HiPIMS), ambas operadas no modo óxido, apresentaram características diferenciadas. Na descarga HiPIMS houve uma diminuição na histerese, assim como da taxa de deposição. Esses efeitos foram respectivamente atribuídos à redução da formação de compostos no alvo devido a dinâmica de operação entre o modos de plasma ligado/desligado, e a maior quantidade de espécies ionizadas na descarga, que além de ionizarem as partículas pulverizadas do alvo, acabam ionizando partículas no substrato, configurando o processo de *re-sputtering*.

O processo de recozimento térmico dos filmes proporcionou uma maior oxidação. Sendo assim, é possível detectar mais estados ativos Ti³⁺ abaixo da banda de condução. Além disso, apenas os filmes dopados possuíam nitrogênio ligado de forma substitucional na rede cristalina, sendo que este elemento ligado desta forma é o grande responsável pela inserção de estados N2p acima da banda de valência do TiO₂. Esse efeito diminui a energia necessária para promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que implica diretamente no aumento do espectro de absorção deste semicondutor. Após o recozimento térmico, a cristalinidade dos filmes é melhorada, e a molhabilidade é reduzida, ambos os efeitos tem relação com as características decorrentes do método de deposição, que favorece a deposição de filmes mais compactos.

As camadas bloqueadoras foram depositadas apenas via HiPIMS, com espessuras específicas de 10 nm e 50 nm, e foram inseridas entre o semicondutor nanoporoso e o FTO. Todas as células apresentaram melhora percentual expressiva em termos de eficiência de conversão com a célula padrão, entre 20 a 55%.

Os melhores resultados em termos de melhora de desempenho em conversão de energia foram obtidos com os filmes que apresentaram mais oxigênio na superfície do que na rede cristalina, mais estados ativos Ti³⁺ oriundos das vacâncias de oxigênio na rede, e mais nitrogênio substitucional do que nitrogênio que em outros tipos de ligação. A inserção destes estados diminuiu a energia de *gap* dos filmes. Estas particularidades destes filmes aplicados como camadas bloqueadoras implicaram numa modificação da taxa de transporte eletrônico

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

nas células, de modo que houve supressão ou minimização nas rotas de recombinação entre BL/corante, BL/eletrólito e FTO/eletrólito, evidenciadas pelo aumento da densidade de corrente dos dispositivos.

6 Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros são sugeridos os seguintes temas:

- Aplicação de outros materiais depositados à plasma aplicados como camadas bloqueadoras.
- Estudo das características relacionadas ao plasma pela técnica de espectroscopia óptica.
- Estudo de deposição reativa com alvo polarizado.
- Estudo da incorporação de nitrogênio em filmes de TiO_2 depositados à plasma mediante o acomplamento das fontes DCMS (taxa de deposição mais elevada) e HiPIMS (assistência iônica na descarga)
- Aprofundar as análises eletroquímicas das células solares para obter resultados mais precisos referentes aos mecanismos de transporte de cargas nos dispositivos.
- Estudo mais aprofundado dos mecanismos de ancoragem de corante nos filmes nanoporosos objetivando sua incorporação nos filmes obtidos por plasma.
- Construção de modelos numéricos que expliquem os processos de incorporação de nitrogênio na estrutura do TiO_2 durante a deposição reativa para DCMS e HiPIMS.

Referências

AARIK, J.; AIDLA, A.; UUSTARE, T.; SAMMELSELG, V. Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 148, n. 3, p. 268–275, mar. 1995.

ADHIKARI, R.; JIN, L.; NAVARRO-PARDO, F.; BENETTI, D.; ALOTAIBI, B.; VANKA, S.; ZHAO, H.; MI, Z.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. High efficiency, Pt-free photoelectrochemical cells for solar hydrogen generation based on “giant” quantum dots. **Nano Energy**, v. 27, p. 265–274, set. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa N° 482, de 17 de abril de 2012: Estabelece as condições gerais para o acesso de microgeração e minigeração distribuída aos sistemas de distribuição de energia elétrica, o sistema de compensação de energia elétrica, e dá outras providên.** Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

_____. **Resolução Normativa N° 687, de 24 de novembro de 2015: Altera a Resolução Normativa n° 482, de 17 de abril de 2012, e os Módulos 1 e 3 dos Procedimentos de Distribuição.** Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/ren2015687.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006.

AIEMPANAKIT, M.; HELMERSSON, U.; AIJAZ, A.; LARSSON, P.; MAGNUSSON, R.; JENSEN, J.; KUBART, T. Effect of peak power in reactive high power impulse magnetron sputtering of titanium dioxide. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 20, p. 4828–4831, jul. 2011.

AIEMPANAKIT, M.; KUBART, T.; LARSSON, P.; SARAOKINOS, K.; JENSEN, J.; HELMERSSON, U. Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 22, p. 7779–7784, 2011.

ALAMI, J.; SARAOKINOS, K.; MARK, G.; WUTTIG, M. On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 15, p. 154104, 9 out. 2006.

ANDERS, A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, p. 2864–2868, jun. 2010.

_____. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. SUPPL. 2, p. S1–S9, 2011.

_____. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 17, p. 171101, 7 maio 2017.

ANGELIS, F. DE; FANTACCI, S.; SELLONI, A. Alignment of the dye’s molecular levels with the TiO₂ band edges in dye-sensitized solar cells: a DFT–TDDFT study. **Nanotechnology**, v. 19, n. 42, p. 424002, 22 out. 2008.

ANTONY, R. P.; MATHEWS, T.; DASH, S.; TYAGI, A. K.; RAJ, B. X-ray photoelectron spectroscopic studies of anodically synthesized self aligned TiO₂ nanotube arrays and the

REFERÊNCIAS

effect of electrochemical parameters on tube morphology. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 957–966, fev. 2012.

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269–271, 13 jul. 2001.

BARNES, M. C.; GERSON, A. R.; KUMAR, S.; HWANG, N.-M. The mechanism of TiO₂ deposition by direct current magnetron reactive sputtering. **Thin Solid Films**, v. 446, n. 1, p. 29–36, jan. 2004.

BARRETO, B. **Técnica polarimétrica espectral como ferramenta complementar à elipsometria de filmes finos dielétricos isotrópicos e homogêneos**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Física): Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BAZOCHAHARBAKSH, E. **Surface Nitriding and Oxidation of Nitinol**. Dissertação (Mestrado em Química e Engenharia de Materiais): San José State University, San José, USA, 2011.

BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 476, n. 2, p. 215–230, abr. 2005.

BILLINGSLEY, D. J.; BONASS, W. A.; CRAMPTON, N.; KIRKHAM, J.; THOMSON, N. H. Single-molecule studies of DNA transcription using atomic force microscopy. **Physical biology**, v. 9, n. 2, p. 21001, jan. 2012.

BIN, J.-W.; KIM, D.-H.; SUNG, Y.-M.; PARK, M.-W. Effects of TiO₂ electron blocking layer on photovoltaic performance of photo-electrochemical cell. **Optical Materials**, v. 36, n. 8, p. 1454–1458, jun. 2014.

BORRAS, A.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. Wetting Properties of Polycrystalline TiO₂ Surfaces: A Scaling Approach to the Roughness Factors. **Langmuir**, v. 26, n. 20, p. 15875–15882, 19 out. 2010.

BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 51

BRAGA, A.; BARATTO, C.; COLOMBI, P.; BONTEMPI, E.; SALVINELLI, G.; DRERA, G.; SANGALETTI, L. An ultrathin TiO₂ blocking layer on Cd stannate as highly efficient front contact for dye-sensitized solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 39, p. 16812, 2013.

BRAUN, J. H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R. E. TiO₂ pigment technology: a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 20, n. 2, p. 105–138, maio 1992.

BREDAS, J.-L. Mind the gap! **Mater. Horiz.**, v. 1, n. 1, p. 17–19, 2014.

CASA. **Casa XPS Spectra**. Disponível em: <www.casaxps.com>. Acesso em: 16 maio 2017.

CHA, S. I.; KIM, Y.; HWANG, K. H.; SHIN, Y.-J.; SEO, S. H.; LEE, D. Y. Dye-sensitized solar cells on glass paper: TCO-free highly bendable dye-sensitized solar cells inspired by the traditional Korean door structure. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 6071, 2012.

CHANG, M.; SONG, Y.; ZHANG, H.; SHENG, Y.; ZHENG, K.; ZHOU, X.; ZOU, H. Hydrothermal assisted sol-gel synthesis and multisite luminescent properties of anatase TiO₂:Eu³⁺ nanorods. **RSC Adv.**, v. 5, n. 73, p. 59314–59319, 2015.

REFERÊNCIAS

- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, maio 1954.
- CHEN, X.; BURDA, C. Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15446–15449, out. 2004.
- CHEN, X.; LIU, L.; YU, P. Y.; MAO, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. **Science**, v. 331, n. 6018, p. 746–750, 11 fev. 2011.
- CHEN, X.; WANG, X.; HOU, Y.; HUANG, J.; WU, L.; FU, X. The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 255, n. 1, p. 59–67, 1 abr. 2008.
- CHOI, H.; NAHM, C.; KIM, J.; KIM, C.; KANG, S.; HWANG, T.; PARK, B. Review paper: Toward highly efficient quantum-dot and dye-sensitized solar cells. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 4 SUPPL.2, p. S2–S13, jul. 2013.
- CHRISTOU, C.; CHIU, K.-F.; BARBER, Z. . A spectroscopic study of DC magnetron and RF coil plasmas in ionised physical vapour deposition. **Vacuum**, v. 58, n. 2–3, p. 250–255, ago. 2000.
- CORREIA, G. A. N. **Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para a aplicação em células solares de Grätzel**. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente): Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências, 2014.
- COUTINHO, N. D. F. **Células Solares Sensibilizadas por Corante**. Dissertação (Mestrado em Física): Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- DEPLA, D.; GRYSE, R. DE. Target poisoning during reactive magnetron sputtering : Part I : the influence of ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 281, 2003.
- DEPLA, D.; LI, X. Y.; MAHIEU, S.; GRYSE, R. DE. Determination of the effective electron emission yields of compound materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 20, p. 202003, 21 out. 2008.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, jan. 2003.
- DOLAT, D.; MOSZYŃSKI, D.; GUSKOS, N.; OHTANI, B.; MORAWSKI, A. W. Preparation of photoactive nitrogen-doped rutile. **Applied Surface Science**, v. 266, p. 410–419, fev. 2013.
- DUARTE, D. A. **Crescimento de Filmes Finos Cristalinos de Dióxido de Titânio por Sistemas Magnetron Sputtering**. Disertação (Mestrado em Física): Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.
- _____. **Mecanismos de crescimento de filmes finos de N-TiO₂ por sputtering DC reativo e os efeitos da dopagem do TiO₂ no transporte de elétrons em células solares sensibilizadas por corante**. Tese (Doutorado em Física): Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.
- DUARTE, D. A.; MASSI, M.; SAGÁS, J. C.; SILVA SOBRINHO, A. S. DA; IRALA, D. R.; FONTANA, L. C. Hysteresis-free deposition of TiO_xN_y thin films: Effect of the reactive gas mixture and oxidation of the TiN layers on process control. **Vacuum**, v. 101, p. 200–204, mar. 2014.

REFERÊNCIAS

- DUARTE, D. A.; MASSI, M.; SOBRINHO, A. S. DA S. Development of Dye-Sensitized Solar Cells with Sputtered N-Doped TiO₂ Thin Films: From Modeling the Growth Mechanism of the Films to Fabrication of the Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1–13, 2014.
- DUCASSE, L.; CASTET, F.; MÉREAU, R.; NÉNON, S.; IDÉ, J.; TOUPANCE, T.; OLIVIER, C. Structure and absorption properties of the C212 dye chemisorbed onto the TiO₂ (1 0 1) anatase surface. **Chemical Physics Letters**, v. 556, p. 151–157, 2013.
- DUONG, T.-T.; CHOI, H.-J.; HE, Q.-J.; LE, A.-T.; YOON, S.-G. Enhancing the efficiency of dye sensitized solar cells with an SnO₂ blocking layer grown by nanocluster deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, p. 206–210, jun. 2013.
- DURASAMY, N.; MUHAMMAD, N. M.; KIM, H.-C.; JO, J.-D.; CHOI, K.-H. Fabrication of TiO₂ thin film memristor device using electrohydrodynamic inkjet printing. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 15, p. 5070–5074, maio 2012.
- DYESOL. **Dyesol Catalogue 2016**. Disponível em: <www.dyesol.com>. Acesso em: 12 set. 2016.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Segundo Leilão de Energia de Reserva viabiliza investimento de R\$ 6,8 bi**. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/leiloes/Documents/Leilão de Reserva \(2015\)/Release 2º LER 2015.pdf](http://www.epe.gov.br/leiloes/Documents/Leilão%20de%20Reserva%20(2015)/Release%202º%20LER%202015.pdf)>. Acesso em: 5 jun. 2017.
- FAN, K.; LIU, M.; PENG, T.; MA, L.; DAI, K. Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO₂ film for dye-sensitized solar cells. **Renewable Energy**, v. 35, n. 2, p. 555–561, fev. 2010.
- FANG, W.; ZHOU, Y.; DONG, C.; XING, M.; ZHANG, J. Enhanced photocatalytic activities of vacuum activated TiO₂ catalysts with Ti³⁺ and N co-doped. **Catalysis Today**, v. 266, p. 188–196, maio 2016.
- FLORES, I. C.; FREITAS, J. N. DE; LONGO, C.; PAOLI, M.-A. DE; WINNISCHOFER, H.; NOGUEIRA, A. F. Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2–3, p. 153–160, jun. 2007.
- FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica): Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- GATTO, F. R. **Projeto e construção de um elipsômetro automatizado**. Dissertação (Mestrado em Física): Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- GIANNETTA, H. M. R.; CALAZA, C.; LAMAS, D. G.; FONSECA, L.; FRAIGI, L. Electrical transport properties of V₂O₅ thin films obtained by thermal annealing of layers grown by RF magnetron sputtering at room temperature. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 730–734, ago. 2015.
- GOETZBERGER, A.; HOFFMANN, V. U. **Photovoltaic Solar Energy Generation**. Freiburg-Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- GONÇALVES, R. A. **Estudo da incorporação de boro em diamante micro-e nano-cristalino por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores): Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

REFERÊNCIAS

- GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 17, p. 1529–1598, out. 2007.
- GRÄTZEL, M. Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 22, p. 7–13, 2001a.
- _____. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 15 nov. 2001b.
- _____. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145–153, out. 2003.
- _____. 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, jun. 2004.
- _____. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 17 nov. 2009.
- GRILL, A. **Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**. New York: Wiley-IEEE Press, 1994.
- GUDMUNDSSON, J. T. Ionization mechanism in the high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) discharge. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 100, n. 8, p. 82013, 1 mar. 2008.
- GUDMUNDSSON, J. T.; ALAMI, J.; HELMERSSON, U. Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 161, n. 2–3, p. 249–256, dez. 2002.
- GUO, W.; SHEN, Y.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A.; MA, T. Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 12, p. 4611–4617, abr. 2011.
- HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 10 nov. 2010.
- HAGIWARA, Y.; NAKADA, T.; KUNIOKA, A. Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 67, n. 1–4, p. 267–271, mar. 2001.
- HART, J. N.; MENZIES, D.; CHENG, Y.-B.; SIMON, G. P.; SPICCIA, L. TiO₂ sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5–6, p. 622–626, maio 2006.
- HASHIMOTO, S.; TANAKA, A.; MURATA, A.; SAKURADA, T. Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time. **Surface Science**, v. 556, n. 1, p. 22–32, maio 2004.
- HE, G.; ZHANG, L. D.; LI, G. H.; LIU, M.; WANG, X. J. Structure, composition and evolution of dispersive optical constants of sputtered TiO₂ thin films: effects of nitrogen doping. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 4, p. 45304, 21 fev. 2008.
- HEŘMAN, D.; ŠÍCHA, J.; MUSIL, J. Magnetron sputtering of TiO_xN_y films. **Vacuum**, v. 81, n. 3, p. 285–290, out. 2006.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Solar Energy Perspectives**. Paris: OECD Publishing, 2011.
- _____. **Solar Photovoltaic Energy**. Paris: OECD Publishing, 2015.

REFERÊNCIAS

- IRALA, D. D.; MACIEL, H. S.; DUARTE, D. A.; MASSI, M.; SILVA SOBRINHO, A. S. DA. Influence of the Nitrogen Concentration on the Photoinduced Hydrophilicity of N-doped Titanium Dioxide Thin Films Deposited by Plasma Sputtering. **ECS Transactions**, v. 31, n. 1, p. 109–115, 2010.
- IRIE, H.; WATANABE, Y.; HASHIMOTO, K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 23, p. 5483–5486, jun. 2003.
- ITO, S.; MURAKAMI, T. N.; COMTE, P.; LISKA, P.; GRÄTZEL, C.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4613–4619, maio 2008.
- JEONG, W.-S.; LEE, J.-W.; JUNG, S.; YUN, J. H.; PARK, N.-G. Evaluation of external quantum efficiency of a 12.35% tandem solar cell comprising dye-sensitized and CIGS solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 12, p. 3419–3423, dez. 2011.
- KALOWEKAMO, J.; BAKER, E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. **Solar Energy**, v. 83, n. 8, p. 1224–1231, ago. 2009.
- KANG, M.-S.; YANG, Y.; JEE, S.-S.; KWON, S.-J.; LEE, E. S.; BAE, J.-Y. Enhanced photovoltaic performances of dye-sensitized solar cell using self-charring phosphate ester surfactant. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1–2, p. 203–210, out. 2011.
- KANG, S. H.; KIM, H. S.; KIM, J.-Y.; SUNG, Y.-E. Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO₂ film for dye-sensitized solar cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 422–426, nov. 2010.
- KANG, S.; SHARMA, R.; SIM, J.-K.; LEE, C.-R. Band gap engineering of tandem structured CIGS compound absorption layer fabricated by sputtering and selenization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 563, p. 207–215, jun. 2013.
- KARG, F. High Efficiency CIGS Solar Modules. **Energy Procedia**, v. 15, p. 275–282, 2012.
- KAVAN, L.; TÉTREAULT, N.; MOEHL, T.; GRÄTZEL, M. Electrochemical Characterization of TiO₂ Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 30, p. 16408–16418, 31 jul. 2014.
- KAWANO, R.; KATAKABE, T.; SHIMOSAWA, H.; KHAJA NAZEERUDDIN, M.; GRÄTZEL, M.; MATSUI, H.; KITAMURA, T.; TANABE, N.; WATANABE, M. Solid-state dye-sensitized solar cells using polymerized ionic liquid electrolyte with platinum-free counter electrode. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 8, p. 1916, 2010.
- KIM, T.-Y.; LEE, J.-W.; JIN, E.-M.; PARK, J.-Y.; KIM, J.-H.; PARK, K.-H. In situ measurement of dye adsorption on TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells. **Measurement**, v. 46, n. 5, p. 1692–1697, jun. 2013.
- KIM, Y.; YOO, B. J.; VITTAL, R.; LEE, Y.; PARK, N.-G.; KIM, K.-J. Low-temperature oxygen plasma treatment of TiO₂ film for enhanced performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 2, p. 914–919, jan. 2008.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials**. Second ed. New-York: JOHN WILEY & SONS, 1956.
- KOBAYASHI, R.; MORIYA, Y.; IMAMURA, M.; OOSAWA, K.; OH-ISHI, K. Relation between oxygen concentration in AlN lattice and thermal conductivity of AlN ceramics sintered with various sintering additives. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119,

REFERÊNCIAS

n. 1388, p. 291–294, 2011.

KONSTANTINIDIS, S.; DAUCHOT, J. P.; GANCIU, M.; RICARD, A.; HECQ, M. Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 1, p. 13307, jan. 2006.

KONSTANTINIDIS, S.; HEMBERG, A.; DAUCHOT, J. P.; HECQ, M. Deposition of zinc oxide layers by high-power impulse magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 25, n. 3, p. L19, 2007.

KONSTANTINIDIS, S.; SNYDERS, R. Reactive ionized physical vapor deposition of thin films. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 56, n. 2, p. 24002, 28 nov. 2011.

KONTOS, A. I.; KONTOS, A. G.; TSOUKLERIS, D. S.; BERNARD, M.-C.; SPYRELLIS, N.; FALARAS, P. Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 196, n. 1–3, p. 243–248, jan. 2008.

KOSOWSKA, B.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W.; GRZMIL, B.; JANUS, M.; KAŁUCKI, K. The preparation of TiO₂-nitrogen doped by calcination of TiO₂·xH₂O under ammonia atmosphere for visible light photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 88, n. 3, p. 269–280, ago. 2005.

KUBART, T.; KAPPERTZ, O.; NYBERG, T.; BERG, S. Dynamic behaviour of the reactive sputtering process. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 2, p. 421–424, out. 2006.

KUZNETSOV, M. V.; ZHURAVLEV, J. F.; GUBANOV, V. A. XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 58, n. 3, p. 169–176, abr. 1992.

LATTANTE, S. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. **Electronics**, v. 3, n. 1, p. 132–164, 6 mar. 2014.

LEE, W.; KIM, I.; OK, I.; AHN, D.; LEE, H.; KIM, J.-H.; KIM, K. Solution processed thin films of Nb-doped TiO₂ nanoparticles as hole blocking layer for organic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 553, p. 161–165, fev. 2014.

LEE, Y. J.; CHO, E.-S.; KWON, S. J. Pulsed-DC magnetron sputtering of intrinsic ZnO film and its application to CIS solar cell. **Vacuum**, v. 126, p. 91–100, abr. 2016.

LEROY, W. P.; MAHIEU, S.; PERSOONS, R.; DEPLA, D. Quantification of the incorporation coefficient of a reactive gas on a metallic film during magnetron sputtering: The method and results. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 5, p. 1527–1531, dez. 2009.

LI, L.; XU, C.; ZHAO, Y.; CHEN, S.; ZIEGLER, K. J. Improving Performance via Blocking Layers in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanowire Photoanodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12824–12831, 17 jun. 2015.

LI, Q.; KU SHANG, J. Heavily Nitrogen-Doped Titanium Oxide Thin Films by Reactive Sputtering and Excimer Laser Annealing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3039–3042, out. 2010.

LIN, J.; SPROUL, W. D.; WEI, R.; CHISTYAKOV, R. Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 1212–1222, nov. 2014.

LIU, H.; MA, H. .; LI, X. .; LI, W. .; WU, M.; BAO, X. . The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 39–46, jan. 2003.

REFERÊNCIAS

- LIU, Y.; HAGFELDT, A.; XIAO, X. R.; LINDQUIST, S. E. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 55, n. 3, p. 267–281, ago. 1998.
- LU, Z.; JIANG, X.; ZHOU, B.; WU, X.; LU, L. Study of effect annealing temperature on the structure, morphology and photocatalytic activity of Si doped TiO₂ thin films deposited by electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10715–10720, out. 2011.
- LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- MAHIEU, S.; AEKEN, K. VAN; DEPLA, D.; SMEETS, D.; VANTOMME, A. Dependence of the sticking coefficient of sputtered atoms on the target–substrate distance. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 15, p. 152005, 7 ago. 2008.
- MAILE, F. J.; PFAFF, G.; REYNDERS, P. Effect pigments-past, present and future. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 3, p. 150–163, nov. 2005.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: A Handbook Of Surface Engineering**. [s.l.] Springer Netherlands, 1991.
- MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control**. New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- MEDEIROS, H. DE S. **Obtenção de filmes finos de SiC, SiCN e AlN por magnetron sputtering para aplicação em microsensores**. Dissertação (Mestrado em Física): Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira: Exercício de 2014**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 15 fev. 2017.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2015**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 18 mar. 2016.
- MOON, S. H.; PARK, S. J.; KIM, S. H.; LEE, M. W.; HAN, J.; KIM, J. Y.; KIM, H.; HWANG, Y. J.; LEE, D.-K.; MIN, B. K. Monolithic DSSC/CIGS tandem solar cell fabricated by a solution process. **Scientific reports**, v. 5, n. March, p. 8970, 2015.
- MORAES, R. S. **Aplicação de processos a plasma no desenvolvimento de eletrodos de células solares sensibilizadas por corante**. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica): Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2016.
- MORAES, R. S.; SAITO, E.; LEITE, D. M. G.; MASSI, M.; SILVA SOBRINHO, A. S. DA. Optical, electrical and electrochemical evaluation of sputtered platinum counter electrodes for dye sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 229–234, fev. 2016.
- MULLER, R. H. Definitions and conventions in ellipsometry. **Surface Science**, v. 16, p. 14–33, 1969.
- MURAKAMI, T. N.; KIJITORI, Y.; KAWASHIMA, N.; MIYASAKA, T. Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1–3, p. 187–191, jun. 2004.

REFERÊNCIAS

- NAFARIZAL, N.; KIKUCHI, S.; SASAKI, K. Sticking probabilities of Cu, Zn, Sn, and S atoms in magnetron sputtering plasmas employing a Cu₂ZnSnS₄ stoichiometric target. **Vacuum**, v. 121, p. 26–31, nov. 2015.
- NAKAMURA, I.; NEGISHI, N.; KITSUNA, S.; IHARA, T.; SUGIHARA, S.; TAKEUCHI, K. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 161, n. 1–2, p. 205–212, nov. 2000.
- NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15–22, 1998.
- NASSER, E. **Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics**. U.S.A.: John Wiley & Sons Inc, 1971.
- NOUVELLON, C.; MICHIELS, M.; DAUCHOT, J. P.; ARCHAMBEAU, C.; LAFFINEUR, F.; SILBERBERG, E.; DELVAUX, S.; CLOOTS, R.; KONSTANTINIDIS, S.; SNYDERS, R. Deposition of titanium oxide films by reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS): Influence of the peak current value on the transition from metallic to poisoned regimes. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 16, p. 3542–3549, abr. 2012.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 24 out. 1991.
- OJO, A. A.; DHARMADASA, I. M. 15.3% efficient graded bandgap solar cells fabricated using electroplated CdS and CdTe thin films. **Solar Energy**, v. 136, p. 10–14, out. 2016.
- OKU, T.; KAKUTA, N.; KOBAYASHI, K.; SUZUKI, A.; KIKUCHI, K. Fabrication and characterization of TiO₂-based dye-sensitized solar cells. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 2, p. 122–126, abr. 2011.
- PABLO, C. C.-V.; ENRIQUE, R.-R.; JOSÉ, A. R.-G.; ENRIQUE, M.-P.; JUAN, L.-H.; EDDIE, N. A.-M. Construction of Dye-sensitized Solar Cells (DSSC) with Natural Pigments. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 194–200, 2016.
- PENG, B.; JUNGSMANN, G.; JÄGER, C.; HAARER, D.; SCHMIDT, H.-W.; THELAKKAT, M. Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13–14, p. 1479–1489, jul. 2004.
- POWELL, C. J.; JABLONSKI, A. Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 178–179, p. 331–346, maio 2010.
- PRADHAN, S. S.; SAHOO, S.; PRADHAN, S. K. Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting property of TiO₂ films deposited by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 23, p. 6904–6908, set. 2010.
- RATOVA, M.; WEST, G. T.; KELLY, P. J. Optimisation of HiPIMS photocatalytic titania coatings for low temperature deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 250, p. 7–13, jul. 2014.
- RAUT, N. C.; MATHEWS, T.; RAJAGOPALAN, S.; SUBBA RAO, R. V.; DASH, S.; TYAGI, A. K. Secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy studies on TiO₂ and nitrogen doped TiO₂ thin films. **Solid State Communications**, v. 151, n. 3, p. 245–249, fev. 2011.
- RIZZO, A.; CESTER, A.; WRACHIEN, N.; LAGO, N.; TORTO, L.; BARBATO, M.;

REFERÊNCIAS

- FAVARO, J.; GEVORGYAN, S. A.; CORAZZA, M.; KREBS, F. C. Characterization and modeling of organic (P3HT:PCBM) solar cells as a function of bias and illumination. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 337–345, dez. 2016.
- RODRÍGUEZ, G. C. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres**. Tese (Doutorado em Física): Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- ROSSNAGEL, S. M. Deposition and redeposition in magnetrons. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 6, n. 6, p. 3049–3054, nov. 1988.
- SAHA, N. C.; TOMPKINS, H. G. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 7, p. 3072–3079, out. 1992.
- SAHOO, M.; MATHEWS, T.; ANTONY, R. P.; KRISHNA, D. N.; DASH, S.; TYAGI, A. K. Physico-chemical Processes and Kinetics of Sunlight-Induced Hydrophobic ↔ Superhydrophilic Switching of Transparent N-Doped TiO₂ Thin Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 9, p. 3967–3974, 8 maio 2013.
- SANJINÉS, R.; TANG, H.; BERGER, H.; GOZZO, F.; MARGARITONDO, G.; LÉVY, F. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 6, p. 2945–2951, 15 mar. 1994.
- SARAKINOS, K.; ALAMI, J.; KONSTANTINIDIS, S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 11, p. 1661–1684, fev. 2010.
- SARAKINOS, K.; BRAUN, A.; ZILKENS, C.; MRÁZ, S.; SCHNEIDER, J. M.; ZOUBOS, H.; PATSALAS, P. Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 10, p. 2706–2710, jan. 2012.
- SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 12, p. 3825–3832, dez. 1998.
- SENGUPTA, M. *et al.* **Best Practices Handbook for the Collection and Use of Solar Resource Data for Solar Energy Applications**. Denver: National Renewable Energy Laboratory, 2015.
- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, mar. 1961.
- SIRISUK, A.; KLANSORN, E.; PRASERTHDAM, P. Effects of reaction medium and crystallite size on Ti³⁺ surface defects in titanium dioxide nanoparticles prepared by solvothermal method. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 9, p. 1810–1814, maio 2008.
- SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice**. 1st. ed. New York: McGraw-Hill, 1995.
- STRAŇÁK, V.; ČADA, M.; QUAAS, M.; BLOCK, S.; BOGDANOWICZ, R.; KMENT, Š.; WULFF, H.; HUBIČKA, Z.; HELM, C. A.; TICHÝ, M.; HIPPLER, R. Physical properties of homogeneous TiO₂ films prepared by high power impulse magnetron sputtering as a function of crystallographic phase and nanostructure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 10, p. 105204, 21 maio 2009.

REFERÊNCIAS

- STRANAK, V.; QUAAS, M.; BOGDANOWICZ, R.; STEFFEN, H.; WULFF, H.; HUBICKA, Z.; TICHY, M.; HIPPLER, R. Effect of nitrogen doping on TiO_xNy thin film formation at reactive high-power pulsed magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 28, p. 285203, 21 jul. 2010.
- STRANAK, V.; QUAAS, M.; WULFF, H.; HUBIČKA, Z.; WREHDE, S.; TICHÝ, M.; HIPPLER, R. Formation of TiO_x films produced by high-power pulsed magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 5, p. 55202, 7 mar. 2008.
- SUNG, Y.-M. Deposition of TiO₂ Blocking Layers of Photovoltaic Cell Using RF Magnetron Sputtering Technology. **Energy Procedia**, v. 34, p. 582–588, 2013.
- TAKAGI, K.; MAGAINO, S.; SAITO, H.; AOKI, T.; AOKI, D. Measurements and evaluation of dye-sensitized solar cell performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 1–12, mar. 2013.
- TAKEDA, Y.; MOTOHIRO, T. Highly efficient solar cells using hot carriers generated by two-step excitation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 9, p. 2638–2644, set. 2011.
- TAUCHER, T. C.; HEHN, I.; HOFMANN, O. T.; ZHARNIKOV, M.; ZOJER, E. Understanding Chemical versus Electrostatic Shifts in X-ray Photoelectron Spectra of Organic Self-Assembled Monolayers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 6, p. 3428–3437, 18 fev. 2016.
- TOMPKINS, H. G.; IRENE, E. A. **HANDBOOK OF ELLIPSOMETRY**. Nova York: William Andrew & Springer, 2005.
- TOUAFEK, N.; MAHAMDI, R. Back Surface Recombination Effect on the Ultra-Thin CIGS Solar Cells by SCAPS. **International Journal of Renewable Energy Research**, v. 4, n. 4, p. 958, 2014.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Global Trends in Renewable Energy Investment 2016**. Disponível em: <www.fs-unep-centre.org>. Acesso em: 5 jun. 2017.
- UNIVERSIDADE DO SARRE. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. Disponível em: <<http://jacobs.physik.uni-saarland.de/>>. Acesso em: 21 jun. 2017.
- VALENTIN, C. DI; PACCHIONI, G. Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F. **Catalysis Today**, v. 206, p. 12–18, maio 2013.
- WAGNER, C. D. Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 32, n. 2, p. 99–102, jan. 1983.
- WALLIN, E.; HELMERSSON, U. Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6398–6401, jul. 2008.
- WANG, M.-C.; LIN, H.-J.; WANG, C.-H.; WU, H.-C. Effects of annealing temperature on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ thin films. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 195–200, jan. 2012.
- WANG, R.; SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 12, p. 2188–2194, mar. 1999.
- WINKLER, J. **Titanium Dioxide**. Hannover: Vincentz Network, 2003.
- WOLF, F. G.; SANTOS, L. O. E. DOS; PHILIPPI, P. C. Formação e dinâmica da interface

REFERÊNCIAS

líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 2, p. 167–175, jun. 2006.

WOO, J.-S.; JANG, G.-E. A Comparative Study on the Various Blocking Layers for Performance Improvement of Dye-sensitized Solar Cells. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, v. 14, n. 6, p. 312–316, 25 dez. 2013.

WOOK LIM, J.; SHIN, M.; LEE, D. J.; HYUN LEE, S.; JIN YUN, S. Highly transparent amorphous silicon solar cells fabricated using thin absorber and high-bandgap-energy n/i-interface layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 301–306, set. 2014.

XIA, J.; MASAKI, N.; JIANG, K.; YANAGIDA, S. Sputtered Nb 2 O 5 as an effective blocking layer at conducting glass and TiO 2 interfaces in ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Chem. Commun.**, v. 5, n. 2, p. 138–140, 2007.

XIONG, L.-B.; LI, J.-L.; YANG, B.; YU, Y. Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–13, 2012.

XU, F.; XIAO, W.; CHENG, B.; YU, J. Direct Z-scheme anatase/rutile bi-phase nanocomposite TiO₂ nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic H₂-production activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15394–15402, set. 2014.

YELLA, A.; LEE, H.-W.; TSAO, H. N.; YI, C.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W.-G.; YEH, C.-Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 629–634, 4 nov. 2011.

ZALLEN, R.; MORET, M. P. The optical absorption edge of brookite TiO₂. **Solid State Communications**, v. 137, n. 3, p. 154–157, jan. 2006.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 5 ago. 2014.

ZHANG, L. *et al.* Highly active TiO₂/g-C₃N₄/G photocatalyst with extended spectral response towards selective reduction of nitrobenzene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 1–8, abr. 2017.

ZHOU, W.; ZHONG, X.; WU, X.; YUAN, L.; SHU, Q.; LI, W.; XIA, Y. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO₂ films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 1, p. 219–226, 7 jan. 2007.

ZHU, Z.; KAO, C.-T.; TANG, B.-H.; CHANG, W.-C.; WU, R.-J. Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6749–6754, maio 2016.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

^{1.} CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">TD</p>	^{2.} DATA <p style="text-align: center;">06 de setembro de 2017</p>	^{3.} REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/TD-031/2017</p>	^{4.} N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">112</p>			
^{5.} TÍTULO E SUBTÍTULO: Deposição de filmes de N-TiO ₂ por HiPIMS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante.						
^{6.} AUTORA: Cristiane Stegemann						
^{7.} INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA						
^{8.} PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Deposição de filmes finos à plasma; Dióxido de titânio; High power impulsed magnetron sputtering, Célula solar sensibilizada por corante.						
^{9.} PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Filmes finos; Dióxido de titânio; Células solares; Tratamento de superfície; Corantes; Nanopartículas; Plasmas (Física); Física.						
^{10.} APRESENTAÇÃO: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 60%;"></td> <td style="width: 20%; text-align: center;">X Nacional</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">Internacional</td> </tr> </table> ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Marcos Massi; coorientador: Diego Alexandre Duarte. Defesa em 21/08/2017. Publicada em 2017.					X Nacional	Internacional
	X Nacional	Internacional				
^{11.} RESUMO: Atualmente existe uma grande preocupação em desenvolver novas tecnologias que possibilitem a utilização de fontes renováveis para obtenção de energia, entre as quais se destaca a energia solar, que se torna muito atraente devido à sua disponibilidade na natureza. Contudo, um dos grandes problemas que permeiam sua popularização é o fato de ser economicamente pouco viável. Muito tem-se estudado ao longo dos últimos anos em prol do desenvolvimento de diversos tipos de células solares, visando principalmente aumentar sua eficiência, diminuir seus custos de fabricação, instalação e manutenção, além de amenizar os impactos ambientais provenientes de sua produção. Diante deste cenário, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC), feitas com o semicondutor dióxido de titânio (TiO ₂), destacam-se por apresentar baixo custo de fabricação, bem como baixa toxicidade. Neste trabalho foram depositados filmes de TiO ₂ , com e sem dopagem de nitrogênio, pelas técnicas de deposição física na fase de vapor por plasma pulsado em altas potências (HiPIMS) e pulverização catódica de corrente contínua (DCMS). Ambas as deposições foram realizadas no modo de operação óxido das descargas, tal que a descarga HiPIMS por conta da variação da densidade de plasma entre os modos ligado/desligado, apresentou comportamento mais estável, com diminuição da histerese. O processo de recozimento térmico, pelo qual parte dos filmes foi submetido, indicou aumento em sua oxidação, assim como a dopagem em filmes depositados por HiPIMS implicou no surgimento de filmes com nitrogênio substitucional. A inserção de estados ativos Ti ³⁺ , obtidos pela criação de vacâncias de oxigênio, assim como a de estados N2p, obtidos pela incorporação de nitrogênio substitucional, diminuiu a energia de <i>gap</i> dos filmes, por conta da respectiva introdução de estados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência do semicondutor. Os filmes otimizados, com 10 nm e 50 nm de espessura, foram empregados na montagem de células solares como camadas bloqueadoras, posicionadas entre o vidro condutor e as nanopartículas de TiO ₂ . Os estados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência favoreceram o transporte de elétrons na direção padrão de funcionamento da DSSC, mas criaram uma barreira de potencial entre o filme e as nanopartículas de semicondutor nanoporoso. Os dispositivos apresentaram de 20 a 55% de aumento em sua eficiência em comparação com as células sem a camada, comprovando a eficácia dos filmes na diminuição das rotas de recombinação, fato evidenciado pelo aumento da densidade de corrente dos dispositivos.						
^{12.} GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO </p>						