

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Produção de Filmes de Dióxido de Titânio para Aplicações Fotovoltaicas**

**Andrés Camilo Álvarez Montoya**

**Itajubá, março de 2014.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Andrés Camilo Álvarez Montoya**

**Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para a  
obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para  
Engenharia.**

**Área de Concentração: não-metals**

**Orientador: Rero Marques Rubinger  
Co-Orientador: Antônio José Faria Bombard**

**Itajubá, março de 2014.**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –  
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

A473p

Álvarez Montoya, Andrés Camilo

Produção de Filmes de Dióxido de Titânio para aplicações  
fotovoltaicas / Andrés Camilo Álvarez Montoya. -- Itajubá,  
(MG) : [s.n.], 2014.

78 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rero Marques Rubinger.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Dióxido de titânio. 2. Caracterização elétrica. 3. Condu\_  
ção por saltos. 4. Sol-gel. 5. Micelas Reversas. I. Rubinger,  
Rero Marques, orient. II. Bombard, Antônio José Faria, coori\_  
ent. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Andrés Camilo Álvarez Montoya**

**Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 17 de março de 2014, conferindo ao autor o título de **Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.**

**Banca Examinadora:**

Rero Marques Rubinger – (orientador)  
Antônio José Faria Bombard – (co-orientador)  
Francisco Moura Filho  
Wagner Souza Machado

**Itajubá  
2014**

## **Dedicatória**

Aos meus pais.

## **Agradecimentos**

A todos as pessoas que de forma direta ou indireta ajudaram à culminação deste trabalho, não tem como escrever o nome de todas elas e o que fizeram para ser tudo possível.

"Se o que vais dizer não é mais belo que o silêncio, então não o digas".

Provérbio árabe.

## RESUMO

A preocupação energética e pelas emissões de gases do efeito estufa faz com que o estudo das células solares tenha um interesse crescente. Um dos tipos de célula solar que tem tido maior destaque é o de células sensibilizadas por corante e que usam filmes finos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como camada ativa. Estas células ainda são objeto de intensas pesquisas que com o foco na melhoria de sua eficiência. Neste trabalho, sintetizou-se dióxido de titânio pelo método sol-gel tradicional e de micelas reversas em forma de pó e em filmes com deposição de 1, 3 e 5 camadas depositadas por rotação e tratadas em atmosfera de hidrogênio/nitrogênio a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas. A caracterização estrutural foi feita por difratometria de raios-X. Estudou-se a morfologia dos filmes por microscopia de força atômica e se caracterizaram eletricamente a baixas e altas temperaturas. Encontrou-se que o pó sintetizado pelo método tradicional apresentou tanto a estrutura da anatase quanto a do rutilo, porquanto, o método de micelas reversas apresentou em uma combinação com maior proporção da estrutura anatase, conforme dados obtidos por difração de raios X. Os tamanhos médios de cristalito foram determinados entre 19 nm e 45 nm. A microscopia de força atômica dos filmes revelou que a superfície deles é mais lisa para o maior número de camadas. As medidas ópticas revelaram que a transmissão das amostras diminui depois de tratá-las em atmosfera de hidrogênio. Os espectros de absorção no infravermelho dos pós sintetizados mostraram bandas características de anatase e apresentaram diminuição na transmitância e de picos característicos da água depois do tratamento com hidrogênio. A caracterização elétrica a baixas temperaturas determinou que a condução nos filmes produzidos se dá por saltos (*hopping*) em temperaturas entre 107 K e 300 K com o parâmetro de *hopping* ( $T_0^{1/4}$ ) entre  $45,0\text{ K}^{1/4}$  e  $57,1\text{ K}^{1/4}$ , diminuindo com o maior número de camadas. A distância de saltos foi determinada entre 35 Å e 42 Å. Para medidas elétricas realizadas a altas temperaturas, obteve-se que o  $\text{TiO}_2$  apresenta condução por bandas por meio de barreiras de potencial localizada nos contornos de grão o que foi verificado pela condição do modelo teórico de que o comprimento de blindagem de Debye seja menor que a metade do tamanho médio de cristalito.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; Caracterização elétrica; Condução por saltos; Sol-gel; Micelas reversas.

## ABSTRACT

Recently it has been reported growing concerns regarding energy and emissions of greenhouse gases which turns the study of solar cells to play an important role in the energy subject. Among all the kinds of solar cells, the dye-sensitized cells have been very prominent. They consist of a thin film of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) as active layer. These cells are still the subject of intense research with the main aim to improve its efficiency. In this work, titanium dioxide was synthesized by traditional and reverse micelles sol-gel methods in the form of powder and films of 1, 3 and 5 thin layers deposited by spin coating and treated in hydrogen /nitrogen atmosphere at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  for two hours. The powders structures were characterized by X-ray diffraction. The morphology of the films was measured by atomic force microscopy and they were characterized electrically below and above room temperature. It was found that the powder synthesized by the conventional method had both anatase and the rutile structures. However the method of reverse micelles produced a combination with a higher proportion of the anatase structure, as revealed by X-ray diffraction data. Powders with this structure the average crystallite size was determined between 19 nm and 45 nm. The larger number of layers the smoother the surface of the films is, as was revealed by atomic force microscopy. The transmission of the samples was measured by optical characterization and decreased after treating them in hydrogen atmosphere. Characteristic bands of anatase and rutile were present in the infrared absorption spectra of the synthesized powders. Another feature of the FT-IR was a decrease in transmittance and characteristic bands of water for films and powders treated with hydrogen. Hopping conduction in  $\text{TiO}_2$  films was determined by the electrical characterization at low temperatures between 107 K and 300 K with hopping parameter ( $T_0^{1/4}$ ) between 45.0 and 57.1  $\text{K}^{1/4}$ . The smaller  $T_0^{1/4}$  the larger number of layers. The hopping distance was determined between 35 Å and 42 Å. For electrical measurements carried out at high temperatures, it was found that  $\text{TiO}_2$  presents a behavior compatible with the model of conduction at the conduction band of grains with potential barriers located at grain boundaries and was indicated by fittings with the condition that the Debye screening length being less than the half of the average crystallite size.

Keywords: Titanium dioxide; Electrical characterization; Hopping conduction; Sol-gel; Reverse micelles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rutilo, anatase e bruquita. ....	5
Figura 2. Espectro UV-Vis/NIR de pastilhas de rutilo e anatase. Fonte: [31]. ....	7
Figura 3. Representação de uma micela reversa. Fonte: [44]. ....	10
Figura 4. Diagrama de uma junção <i>p-n</i> em curto circuito ao incidir luz sobre ela. ....	14
Figura 5. Representação esquemática de uma célula solar III-V de múltipla junção. ....	15
Figura 6. Representação esquemática de uma célula solar de CdTe. ....	16
Figura 7. Conceito de heterojunção para células solares orgânicas. ....	17
Figura 8. Representação esquemática de uma célula de terceira geração de múltipla junção. ....	18
Figura 9. Esquema da célula de TiO <sub>2</sub> sensibilizada por corante o célula de Gratzel. ....	20
Figura 10. Esquema simplificado de representação da estrutura de bandas de energia para três tipos de materiais, a) condutor, b) semicondutor intrínseco e extrínseco tipo <i>n</i> com nível doador em tracejado preto e tipo <i>p</i> com nível aceitador em tracejado verde e c) isolante. ....	22
Figura 11. Representação esquemática da lei de Ohm. ....	23
Figura 12. Representação dos mecanismos de condução por saltos: NNH e VRH. ....	25
Figura 13. Esquema das etapas para a obtenção de um filme fino pela técnica de <i>spin-coating</i> . ....	31
Figura 14. Esquema do sistema utilizado para o tratamento dos filmes e pós com hidrogênio. ....	33
Figura 15. Imagem do painel frontal do programa em <i>LabView</i> que controla a temperatura e pressão num lugar próximo da amostra usado na sinterização. ....	33
Figura 16. Exemplos de perfil primário e de rugosidade que podem ser obtidos no rugosímetro <i>Mitutoyo SJ-400</i> . ....	36
Figura 17. Esquema de uma amostra utilizada na caracterização elétrica. ....	41
Figura 18. Diagrama de blocos do programa em <i>LabView</i> usado para a realização da curva I(V) dos contatos dos filmes. ....	42
Figura 19. Imagem do painel frontal do programa em <i>LabView</i> usado para a realização da curva I(V) dos contatos dos filmes. ....	43

Figura 20. Esquema do sistema para a caracterização elétrica dos filmes a baixa temperatura.....	44
Figura 21. Imagem do painel frontal do programa em <i>LabView</i> usado para a caracterização elétrica dos filmes a baixas temperaturas. ....	45
Figura 22. Diagrama de blocos do programa em <i>LabView</i> usado para a caracterização elétrica dos filmes a baixas temperaturas. ....	46
Figura 23. Esquema do sistema usado para a caracterização elétrica dos filmes a altas temperaturas. ....	47
Figura 24. Imagem do painel frontal do programa em <i>LabView</i> usado para a caracterização elétrica dos filmes a altas temperaturas. ....	48
Figura 25. Difratoograma de raios X dos pós: a) padrão de anatase, b) padrão de rutilo, c) pó sintetizado pelo método sol-gel aquoso recozido a 500 °C por 30 min e d) o mesmo pó depois do tratamento com hidrogênio a 700 °C por 2 horas. ....	50
Figura 26. Difratoograma de raios X dos pós de dióxido de: a) padrão de anatase, b) pó sintetizado a partir de uma suspensão coloidal sintetizada pelo método sol-gel de micelas reversas recozido a 600 °C por 2 horas e c) o mesmo pó depois do tratamento com hidrogênio a 700 °C por 2 horas.....	51
Figura 27. Difratoograma do filme de 5 camadas obtido por sol-gel com etanol como solvente e recozido a 600 °C por 2 horas em ar. ....	52
Figura 28. Imagens AFM de filmes, velocidade de rotação: 3000 rpm por 30 s e temperatura de recozimento de 700 °C por 2 horas. a) 1 camada, b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	53
Figura 29. Perfil de rugosidade do filme de 3 camadas depositado a partir de uma dispersão coloidal de TiO <sub>2</sub> feita pelo método sol-gel de micelas reversas, depositada por spin-coating a 3000 rpm por 30 s e tratado em hidrogênio a 700 °C por 2 horas.....	54
Figura 30. Perfil primário de um filme de 5 camadas depositado a partir de uma dispersão coloidal de TiO <sub>2</sub> feita pelo método sol-gel de micelas reversas.....	55
Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura de um filme de 5 camadas sintetizado pelo método sol-gel de micelas reversas. 20 kV. ....	55
Figura 32. Transmissão de amostras tratadas em 14% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> : a) anatase sem tratar, b) anatase em pó, c) filme de 5 camadas a partir de uma dispersão coloidal feita pelo método sol-gel de micelas reversas e d) filme de 5 camadas a partir de uma dispersão coloidal feita pelo método sol-gel tradicional. ....	57
Figura 33. Gráfico de Tauc para o filme de 5 camadas depositado a partir de uma dispersão sintetizada por sol-gel de micelas reversas e tratado a 700 °C por 2 horas em atmosfera de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . ....	57

Figura 34. Espectro de transmitância na região do infravermelho de: a) anatase, b) rutilo, c) rutilo tratado em atmosfera de $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas.....	58
Figura 35. Espectro de transmitância na região do infravermelho de: a) $TiO_2$ sintetizado por sol-gel tradicional, b) $TiO_2$ sintetizado por sol-gel tradicional e tratado em atmosfera de $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas e c) $TiO_2$ sintetizado por sol-gel de micelas reversas e tratado em atmosfera de $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas.....	59
Figura 36. Curvas I(V) de filmes de $TiO_2$ sintetizados pelo método sol-gel de micelas reversas, depositados no <i>spinner</i> e tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em atmosfera de 14% $H_2/N_2$ : a) 1 camada, b) 3 camadas, c) 5 camadas e para um filme tratado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas d) 5 camadas. ....	60
Figura 37. Dependência da resistividade com a temperatura de filmes de $TiO_2$ depositados sobre substrato de vidro a partir de uma dispersão preparada pelo método sol-gel de micelas reversas. Condições de deposição: 3000 rpm por 30 s; tratados em atmosfera de 14% $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas; número de camadas: $\square$ 1, $\circ$ 3, $\Delta$ 5; $\star$ 5 camadas tratadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. ....	62
Figura 38. Energia de ativação diferencial dos filmes produzidos a: 3000 rpm por 30 s; $700\text{ }^\circ\text{C}$ em 14% $H_2/N_2$ ; número de camadas: $\square$ 1, $\circ$ 3, $\Delta$ 5. ....	63
Figura 39. Ajustes do parâmetro de saltos a partir de um gráfico de $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ dos filmes produzidos a: 3000 rpm por 30 s; tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em 14% $H_2/N_2$ ; número de camadas: $\square$ 1, $\circ$ 3, $\Delta$ 5.....	65
Figura 40. Curvas I(V) de filmes de $TiO_2$ sintetizados pelo método sol-gel de micelas reversas, depositados por <i>spin-coating</i> a 3000 rpm por 30 s, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em atmosfera de 14% $H_2/N_2$ : a) 1 camada e b) 3 camadas.....	66
Figura 41. Dependência da resistividade com a temperatura de filmes de $TiO_2$ depositados sobre substrato de vidro a partir de uma dispersão preparada pelo método sol-gel de micelas reversas. Condições de deposição: 3000 rpm por 30 s; tratados em atmosfera de 14% $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas; número de camadas: $\square$ 1, $\circ$ 3.....	67
Figura 42. Gráfico da EAD de filmes de $TiO_2$ depositados sobre substrato de vidro a partir de uma dispersão preparada pelo método sol-gel de micelas reversas. Condições de deposição: 3000 rpm por 30 s; tratados em atmosfera de 14% $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas; número de camadas: $\square$ 1, $\circ$ 3. ....	68
Figura 43. Dependência da resistividade com a temperatura de filmes de $TiO_2$ depositados por <i>spinner</i> e tratados em atmosfera de $H_2/N_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas: $\square$ 1 camada, $\circ$ 3 camadas. ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas propriedades cristalográficas e físicas de rutilo, anatase e bruquita [31].....	6
Tabela 2. Reagentes usados neste trabalho.....	29
Tabela 3. Porcentagem das estruturas cristalinas do pó obtido por sol-gel aquoso antes e depois do tratamento com hidrogênio.....	50
Tabela 4. Porcentagem das estruturas cristalinas do pó obtido por sol-gel de micelas reversas antes e depois do tratamento com hidrogênio e tamanhos dos cristalitos obtidos pela fórmula de Debye-Scherrer. $D_A$ : diâmetro da anatase, $D_R$ : diâmetro do rutilo, $L$ : tamanho do cristalito médio.....	51
Tabela 5. Faixas de temperaturas obtidas da análise da EAD para os filmes tratados a 700 °C por 2 horas em atmosfera de $H_2/N_2$ .....	64
Tabela 6. Parâmetros da condução por saltos de alcance variável.....	66
Tabela 7. Resultados da caracterização elétrica a altas temperaturas para filmes de $TiO_2$ de 1 e 3 camadas: $R^2$ coeficiente de correlação, $E_b$ : altura da barreira de energia, $N_d$ : concentração de doadores, $L_D$ : comprimento de blindagem de Debye, $L/2$ : tamanho médio do cristalito.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a, b, c: parâmetros de rede da estrutura cristalina.

$a$ : raio de localização na condução por VRH.

$a_d$ : extensão espacial da função de onda.

$A$ : Área.

AFM: *Atomic Force Microscopy*.

$B$ : largura do pico máximo medida na metade da intensidade.

BC: Banda de Condução.

BV: Banda de Valência.

BNC: *Bayonet Neill Concelman*.

$c$ : velocidade da luz.

$C$ : constante na equação de NNH.

$C_{nm}$ : constante independente da temperatura na condução por saltos de primeiros vizinhos.

$d_{nm}$ : distância média entre impurezas vizinhas.

$D_A$ : tamanho do cristalito de anatase.

$D_R$ : tamanho do cristalito de rutilo.

DSSC: *Dyed Sensitized Solar Cell*.

$e$ : carga do elétron.

$E$ : energia do *band gap*, campo elétrico aplicado.

$E_b$ : altura de barreira de energia.

$E_g$ : energia do *gap* óptica.

EAD: Energia de Ativação Diferencial.

$E_{hop}$ : energia de salto.

GPIB: *General Purpose Interface Bus*.

$h$ : constante de Planck.

$H$ : altura.

$I$ : corrente elétrica.

ITO: *Indium Tin Oxide*.

$J_n$ : densidade de corrente de elétrons.

$k, k_B$ : constante de Boltzmann.

$l$ : comprimento.

L: tamanho médio do cristalito.  
 $L_D$ : comprimento de blindagem de Debye.  
LSD: Laboratório de Sensores e Dispositivos.  
 $m_e^*$ : massa efetiva do elétron.  
 $M$ : metal.  
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.  
 $n_0$ : concentração de equilíbrio de elétrons.  
 $N_d$ : concentração do doador.  
 $N(E_F)$ : densidade de estados no nível de Fermi.  
NIR: *Near Infrared*.  
NLS: concentração de impurezas.  
NNH: *Nearest Neighbor Hopping*.  
NREL: *National Renewable Energy Laboratory*.  
PO: Pigmento Orgânico.  
rpm: revoluções por minuto.  
R: radical orgânico, resistência.  
 $R^2$ : coeficiente de determinação.  
 $R_{hop}$ : distância característica de salto em VRH.  
SPM: *Scanning Probe Microscopy*.  
 $T$ : temperatura.  
TCO: *Transparent Conductive Oxide*.  
 $T_0$ : parâmetro de salto na condução por VRH.  
 $T_0^{1/4}$ : parâmetro de salto na condução por VRH.  
UNIFEI: Universidade Federal de Itajubá.  
USB: *Universal Serial Bus*.  
UV: ultravioleta.  
Vis: visível.  
V: tensão.  
VRH: *Variable Range Hopping*.  
 $W$ : espessura.  
 $W_{hop}$ : energia média do salto na condução por VRH.  
 $X$ : haleto.

## Letras gregas

$\alpha$ : coeficiente de absorção.

$\beta$ : constante adimensional na condução por VRH.

$\varepsilon$ : constante dielétrica em baixa frequência.

$\lambda$ : comprimento de onda.

$\nu$ : frequência.

$\rho$ : resistividade.

$\rho_0$ : fator pre-exponencial na condução por VRH.

$\sigma$ : condutividade.

$\sigma_0$ : fator pre-exponencial na condução por VRH.

$\sigma_n$ : condutividade devida aos elétrons.

$\tau_n$ : tempo livre médio entre colisões do elétron.

$\theta$ : ângulo de difração.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. DIÓXIDO DE TITÂNIO .....</b>	<b>5</b>
2.1. Generalidades e propriedades .....	5
2.2. Síntese de TiO <sub>2</sub> .....	7
2.2.1. Método sol-gel .....	7
2.3. Aplicações do dióxido de titânio .....	10
2.4. História das células solares .....	11
2.5. Tipos de células solares .....	12
2.5.1. Células solares de primeira geração .....	13
2.5.2. Células solares de segunda geração.....	14
2.5.3. Células solares de terceira geração.....	17
2.6. Células solares de Grätzel.....	18
<b>3. MECANISMOS DE CONDUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
3.1. Condução por saltos ( <i>hopping</i> ) .....	24
3.1.1. Condução por saltos de primeiros vizinhos .....	25
3.1.2. Condução por saltos de alcance variável.....	26
3.2. Modelo de contorno de grão .....	27
3.3. Método de energia de ativação diferencial .....	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
4.1. Materiais .....	29
4.2. Preparação dos filmes .....	29
4.2.1. Método sol-gel em meio aquoso .....	30
4.2.2. Método sol-gel em meio orgânico.....	30
4.2.3. Deposição e sinterização.....	30

4.3. Preparação de pó de TiO <sub>2</sub> .....	34
4.4. Caracterização estrutural dos filmes.....	34
4.5. Caracterização morfológica dos filmes .....	35
4.6. Medidas ópticas.....	39
4.7. Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho.....	40
4.8. Caracterização elétrica dos filmes .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
5.1. Caracterização estrutural.....	49
5.2. Caracterização morfológica .....	53
5.3. Medidas de transmissão .....	56
5.4. Espectroscopia de transmitância vibracional no infravermelho.....	58
5.5. Caracterização elétrica .....	60
5.5.1. Baixa temperatura.....	60
5.5.2. Alta temperatura.....	66
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Os semicondutores compreendem uma vasta gama de materiais que estão presentes em muitos dos aparelhos eletrônicos usados no dia a dia. Devido a suas propriedades elétricas e ópticas podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações. O material mais utilizado para a fabricação de dispositivos semicondutores e circuitos integrados é o silício. O silício é um material que necessita de tecnologia de alto custo para ser processado e, por essa razão, a fabricação de circuitos integrados é dominada por grandes corporações. Além disso, o silício é um semicondutor de *gap* indireto o que limita o seu uso em aplicações importantes como a de dispositivos optoeletrônicos e a operação em frequências elevadas. Nesse sentido, pesquisas vêm sendo realizadas para obter novos materiais semicondutores que sejam mais eficientes e, ao mesmo tempo apresentem baixo custo de produção.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material semicondutor de *gap* largo que tem sua principal aplicação como pigmento [1], seguido de aplicações como recobrimentos anti-refletivos, equipamentos microeletrônicos, dispositivos de purificação e tratamento de água e ar, sensores de gás e também em células solares sensibilizadas por corante (DSSC, *Dyed Sensitized Solar Cell*) [1], [2]. Esta última aplicação [3], tem sido estudada amplamente como alternativa comercialmente viável em contraponto às células solares fotovoltaicas de silício, buscando dispositivos fotovoltaicos de baixo custo como uma forma de energia renovável e alternativa àquelas que usam combustíveis fósseis que causam problemas ambientais como poluição [4], [5], chuva ácida [6] e mudanças climáticas [7]. Porém, a ótima operação das DSSCs depende das condições climáticas do lugar, da estabilidade delas e, sobretudo das propriedades ópticas e elétricas dos materiais com que são fabricadas para que possam apresentar melhorias na eficiência e na redução do custo de fabricação. Para as células solares sensibilizadas por corante funcionarem corretamente, precisa-se induzir uma separação espacial de cargas entre dois eletrodos [8]. Um dos eletrodos, conhecido como eletrodo de trabalho, é uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre um vidro recoberto de um condutor transparente, geralmente ITO (óxido de estanho e índio). Este eletrodo desempenha um papel muito importante para o funcionamento da célula porque captura os elétrons que são gerados da excitação de um corante por meio da luz solar. Esses elétrons são conduzidos desde a

banda de valência para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Por isso é importante conhecer as propriedades elétricas e ópticas destes tipos de filmes.

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes de  $\text{TiO}_2$ , algumas das mais usadas são: gotejamento (*drop casting*), recobrimento com lâminas (*doctor blading*), imersão (*dip coating*), [9]–[13], recobrimento com rolos (*roller bar*), deposição em substrato por *sputtering* [14]–[18], centrifugação de soluções líquidas sobre substratos planos (*spin coating*) [19]–[26] e impressão a jato de tinta (*inkjet printing*) [27], [28]. Duas das técnicas se destacam por apresentarem muitas vantagens quando comparadas com as outras que são: o recobrimento por centrifugação devido à facilidade de preparação das amostras, baixo custo dos equipamentos, rapidez e facilidade para controlar a espessura do filme [26]; e a técnica de impressão de jato de tinta, porque apresenta baixo custo devido a poder ser feita a pressão atmosférica, necessitar pouca quantidade de material para fazer uma impressão, e permite alta precisão dos padrões a serem impressos [29]. Por essas razões, neste trabalho selecionou-se a deposição de suspensões de dióxido de titânio por meio de deposição por centrifugação para a produção de filmes finos sobre um substrato de vidro transparente. Os filmes depositados foram submetidos à sinterização em forno com temperatura e atmosfera controladas e a caracterização dos filmes realizada através do estudo dos espectros de raios X, espectroscopia no infravermelho, do comportamento de parâmetros de condução elétrica em função da temperatura. Para tanto, produziram-se algumas amostras com diferentes condições de síntese e sinterização.

Para aperfeiçoar as propriedades físicas e químicas dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , o processo de deposição por centrifugação necessita de um controle da velocidade de rotação bem como do tempo de duração do processo. Além disso, para que o processo seja viável, as propriedades físicas e químicas das suspensões das nanopartículas a serem depositadas devem assegurar uma boa aderência no substrato. A suspensão coloidal ou tinta deve possuir uma boa estabilidade, viscosidade ótima e tensão superficial apropriada. Outro aspecto a ser levado em conta é a escolha do substrato, porque esse deve possuir tamanho, custos de produção, e propriedades ópticas e elétricas adequadas para a aplicação final. Após a deposição, realiza-se o tratamento térmico que também deve ser feito com uma taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de permanência na temperatura de sinterização e resfriamento definidos de forma

a obter um filme de boa qualidade morfológica, elétrica e óptica para a aplicação em um dispositivo fotovoltaico.

Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  produzidos pela técnica de pulverização catódica (*sputtering*) têm sido amplamente estudados no que tange às suas propriedades elétricas, sobretudo considerando os mecanismos de condução [14]–[17] e propriedades ópticas [18]. Ainda há muito que se investigar dessas propriedades de filmes de  $\text{TiO}_2$  principalmente para filmes obtidos pela deposição por centrifugação [30]. Dentre das informações necessárias podem-se identificar as principais como: i) Os mecanismos de condução em materiais porque é necessário identificar se o regime de condução se dá por portadores nas bandas de condução e/ou valência, por saltos (*hopping*) ou por outros processos como o que considera o transporte entre grãos e suas fronteiras; ii) A mobilidade e concentração de portadores e os respectivos comprimentos característicos de difusão; iii) A medida de absorção óptica no espectro de ultravioleta-visível-infravermelho próximo, pois é fundamental para identificar a eficiência de conversão de radiação em energia elétrica, a espessura adequada dos filmes para que a radiação chegue à camada ativa, dentre outras características. Assim, com essas informações pretende-se aperfeiçoar os parâmetros de síntese e assim conseguir que a aplicação final seja mais eficiente. Neste trabalho serão publicados os resultados de caracterização elétrica de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  gerados pela deposição de uma dispersão coloidal por meio de centrifugação.

Os objetivos desta dissertação são: produzir filmes de diversas camadas de  $\text{TiO}_2$  depositados pela técnica de *spin-coating* a partir de uma dispersão coloidal sintetizada pelo método sol-gel; Determinar a estrutura cristalina formada de pós e de um filme espesso sintetizados pelo método sol-gel; Obter imagens por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar a morfologia dos filmes; Medir a transmissão de pós antes e depois de tratamento com hidrogênio e de igual forma para filmes e obter o *gap* óptico de um filme de 5 camadas; Obter o espectro de absorção no infravermelho de pós antes e depois de serem tratados em atmosfera de hidrogênio; Medir a espessura dos filmes em função do número de camadas usando um rugosímetro; Determinar os mecanismos de condução predominantes para os filmes tanto a baixa quanto alta temperatura de filmes de  $\text{TiO}_2$  de 1, 3 e 5 camadas.

Este trabalho começa com a fundamentação teórica sobre o dióxido de titânio no Capítulo 2, mostrando algumas generalidades, métodos de síntese, aplicações ressaltando seu uso nas células solares sensibilizadas por corante. Também ilustra algumas propriedades físicas importantes com ênfase nas propriedades ópticas e elétricas. Além disso ilustra uma revisão sobre células solares fazendo ênfase nas células solares sensibilizadas por corante. O Capítulo 3 trata de uma introdução teórica sobre os mecanismos de condução em semicondutores e mostra uma revisão bibliográfica de alguns estudos sobre filmes de  $\text{TiO}_2$ . No Capítulo 4 serão mostrados os materiais e métodos utilizados neste trabalho para a síntese das dispersões coloidais de  $\text{TiO}_2$  e sua deposição, tratamento e caracterização dos filmes feitos, assim como também o método empregado para achar os parâmetros dos mecanismos de condução do  $\text{TiO}_2$ . Por fim, os resultados obtidos e a análise dos mesmos serão apresentados e discutidos no Capítulo 5 e finalmente as conclusões serão expostas no Capítulo 6.

## 2. DIÓXIDO DE TITÂNIO

### 2.1. Generalidades e propriedades

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um sólido estável, não tóxico, não inflamável, anfótero, apesar de apresentar características mais ácidas do que básicas. Ele também é polimorfo, já que aparece na natureza em três formas cristalinas conhecidas: rutilo tetragonal, anatase tetragonal e bruquita ortorrômbica (vide Figura 1). A forma termodinamicamente mais estável é o rutilo, que é também a fase de equilíbrio em todas as temperaturas. As fases metaestáveis anatase e bruquita se convertem para o rutilo, após aquecimento entre  $750\text{ }^\circ\text{C}$  e  $915\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta conversão é estável até a temperatura de fusão, entre  $1830\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1850\text{ }^\circ\text{C}$  o rearranjo de anatase para rutilo é acompanhada de uma geração de calor de  $12,6\text{ KJ/mol}$  [31].

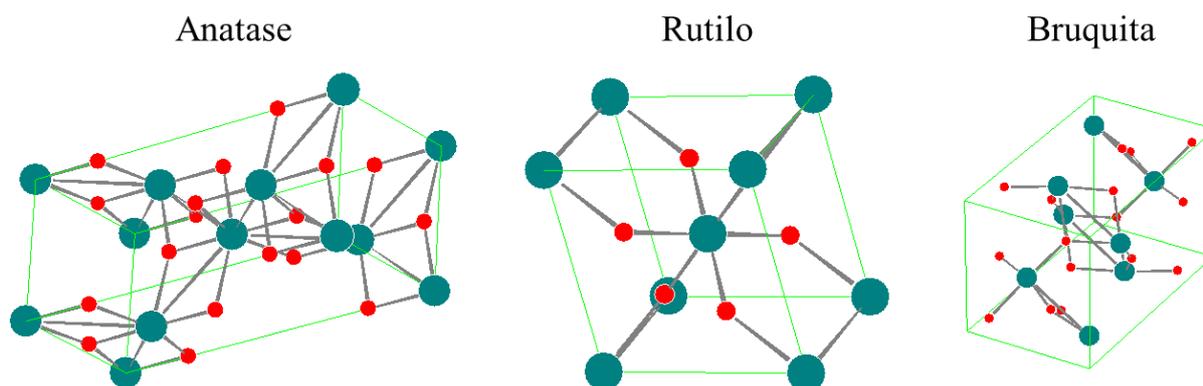


Figura 1. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rutilo, anatase e bruquita.

A anatase tem uma dureza na escala de Mohs entre 5,5 e 6,0, enquanto a dureza do rutilo fica entre 6,5 e 7,0. Devido a isto a anatase é mais utilizada em aplicações onde são requeridas durezas menores como, por exemplo, na indústria têxtil onde os pigmentos de anatase são usados para o acasalamento de fibras sintéticas. O alto índice de refração do  $\text{TiO}_2$  somado à ausência de absorção na faixa do espectro visível entre 380 e 700 nm, fazem que o  $\text{TiO}_2$  seja usado como pigmento branco, a Tabela 1 mostra de forma reduzida as propriedades mencionadas anteriormente e outros parâmetros estruturais.

Tabela 1. Algumas propriedades cristalográficas e físicas de rutilo, anatase e bruquita [31].

Propriedade	Rutilo	Anatase	Bruquita
Fórmula química	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
a (nm)	0,4594	0,3785	0,9184
b (nm)	0,4594	0,3785	0,5447
c (nm)	0,2958	0,9514	0,5245
Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )	62,07*10 <sup>-3</sup>	136,25*10 <sup>-3</sup>	257,38*10 <sup>-3</sup>
Dureza de Mohs	6,5 – 7,0	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,2 – 4,3	3,8 – 3,9	3,9 – 4,1
Temperatura de fusão (°C)	1830 – 1850	Transforma em rutilo	Transforma em rutilo

Os espectros UV-Vis/NIR (Ultravioleta-Visível/Infravermelho próximo) do rutilo e anatase podem ser vistos na Figura 2. Pode-se observar o espectro entre 250 nm e 2.500 nm, nesse gráfico pode-se ver uma diferença nos pontos de inflexão no lado do visível, o que representa a localização exata das bandas de absorção. Os valores de comprimento de onda nesses pontos são 397 nm e 377 nm para o rutilo e a anatase respectivamente, com esses valores pode se calcular o *gap* de energia por meio da equação (1), onde E é a energia do *band gap*, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda, substituindo os valores das constantes dá como resultado 3,13 eV para o rutilo e 3,29 eV para a anatase. Na região do infravermelho a absorção da anatase permanece maior comparada com aquela do rutilo.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

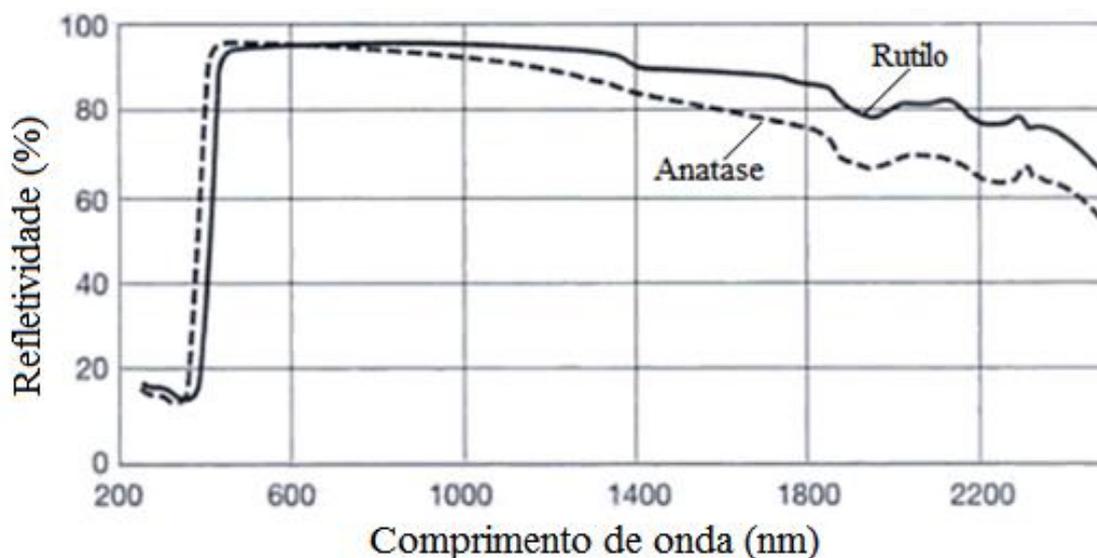


Figura 2. Espectro UV-Vis/NIR de pastilhas de rutilo e anatase. Fonte: [31].

## 2.2. Síntese de $\text{TiO}_2$

Nos últimos anos se têm atingido avanços na síntese de dióxido de titânio e também na sua modificação. O  $\text{TiO}_2$  pode ser sintetizado como nanopartículas, nano-bastões, nano-tubos; dependendo das aplicações o  $\text{TiO}_2$  pode ser sintetizado pelas seguintes rotas: sol-gel, micelas, micelas reversas, sol, hidrotérmico, oxidação direta, deposição química de vapor, deposição física de vapor, eletrodeposição, micro-ondas, entre outros [32]. A seguir será descrito o método sol-gel que é a rota a ser tratada neste trabalho.

### 2.2.1. Método sol-gel

O processo sol-gel consiste na formação de um coloide, que é definido como uma suspensão contendo uma fase dispersa com partículas com tamanhos entre 1 e 1000 nm. Este coloide é obtido por meio da hidrólise e polimerização de precursores que geralmente são sais de metais inorgânicos ou compostos metálicos orgânicos tais como alcóxidos metálicos. Estes compostos podem reagir rapidamente com água [33].

Alguns estudos têm sido feitos para a produção de nanopartículas geralmente por meio da hidrólise ácida de um precursor de dióxido de titânio que na maioria dos casos é um alcóxido

de titânio (IV). Depois da condensação do precursor, dependendo da cinética das reações, pode-se obter oxí-polímeros em géis homogêneos ou precipitados finos. A propensão dos alcóxidos de titânio para hidrolisar rapidamente, torna a reação sol-gel difícil de controlar, e conseqüentemente variações na preparação podem produzir compostos diferentes [34], [35]. Algumas pesquisas têm sido publicadas nas quais se sintetizou  $TiO_2$  pelo método sol-gel [28], [36]–[41].

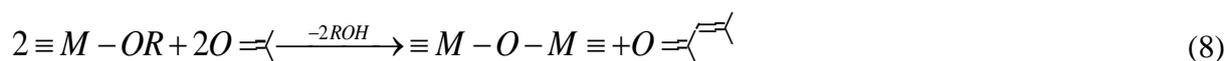
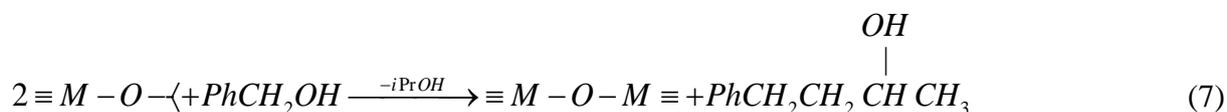
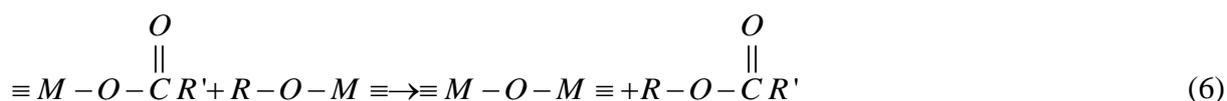
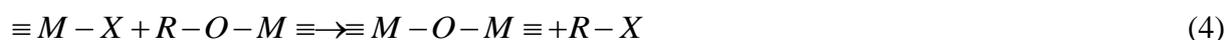
O típico processo sol-gel para a produção de  $TiO_2$  é baseado na hidrólise de um alcóxido, como mostrado na reação (2) seguida da reação de condensação (3).



Onde  $R$  é radical alifático curto (geralmente isopropil ou butil). O  $Ti-OH$  criado é muito reativo e pode polimerizar ( $Ti-O-Ti$ ) e conduzir a gelificação se for mantido em suspensão. Porém, a hidrólise é exotérmica e violenta, particularmente, no caso de alcóxidos de metais de transição e usualmente conduz a resultados não desejáveis, tais como a precipitação de partículas grandes, formato variável e, geralmente resultando em um gel de má qualidade [42]. A química do sol-gel aquoso é bastante complexa, devido à alta reatividade dos precursores (óxidos de metais) com a água e o duplo papel da água como ligante e solvente. Além disso, muitos parâmetros de reação devem ser controlados: taxa de hidrólise e condensação dos precursores; pH; temperatura; método de mistura; taxa de oxidação; concentração; dentre outros. Outro problema que pode ocorrer com o precipitado formado no método sol-gel aquoso é ser geralmente amorfo [43].

O método sol-gel pode ser feito com solventes orgânicos, este tipo de processo permite superar a maioria das limitações dos sistemas aquosos, têm muitas vantagens com respeito aos meios aquosos como, por exemplo, ser possível utilizar um maior número de precursores para obter os compostos desejados, além dos já mencionados para a síntese aquosa, também podem ser usados acetatos e acetilacetatos. Eles atuam como fornecedores de oxigênio para a formação do óxido e determinam o tamanho e formato das partículas assim como também

as propriedades superficiais devido às propriedades de coordenação, além disso, a reatividade moderada da ligação carbono-oxigênio gera velocidades de reação mais lentas [43]. As equações (4) a (8) descrevem as reações de condensação que podem estar envolvidas na síntese sol-gel com solventes orgânicos, onde  $M$  é um metal,  $X$  é um haleto,  $R$  é um radical orgânico. A equação (4) representa a eliminação de um halogeneto de alquilo, a equação (5) a eliminação de um éter, a equação (6) a condensação de grupos carboxílicos (eliminação de ésteres e amidas), a equação (7) o acoplamento de álcoois benzílicos e alcóxidos e a equação (8) representa a condensação aldólica/cetimínica.



O método de micelas reversas usa solvente orgânico, uma pequena quantidade de água e um surfactante que permite a geração de micelas deste tipo. São chamadas de reversas porque neste caso a água é rodeada pela parte polar do surfactante, vide Figura 3, ao contrário das micelas normais, nas quais a parte polar está no exterior da micela. Este método têm vantagens como de que é possível usar uma grande quantidade de solventes que darão propriedades específicas como de viscosidade, tensão superficial, densidade, volatilidade e tamanho de partícula da dispersão resultante, todas essas propriedades são importantes na hora de projetar uma tinta para aplicações fotovoltaicas [27].

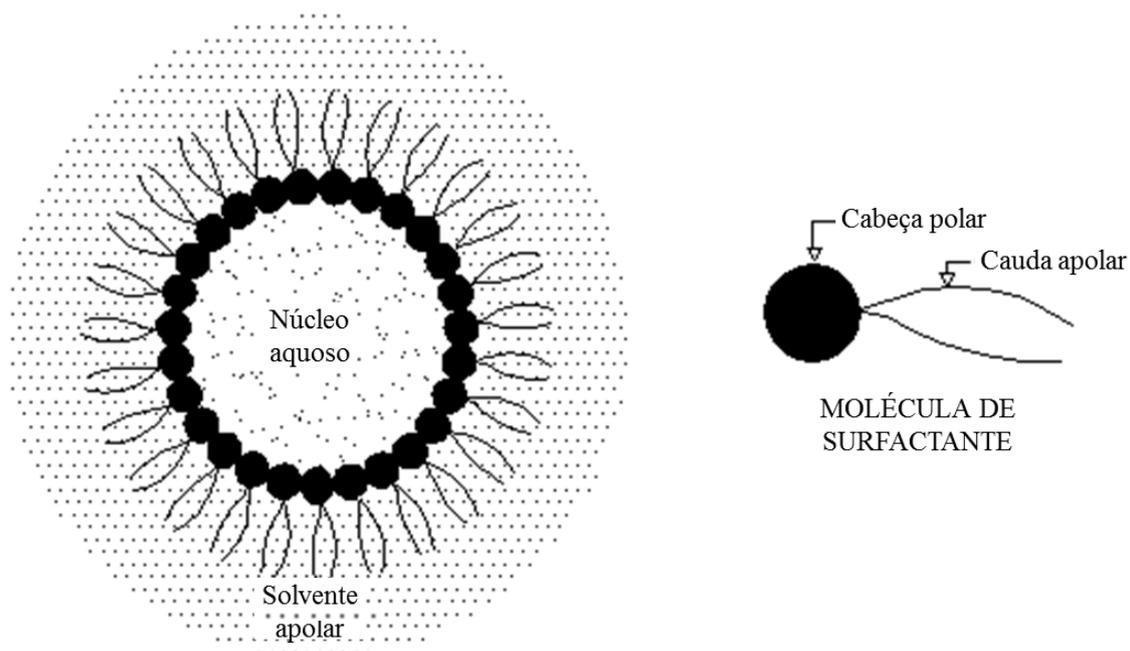


Figura 3. Representação de uma micela reversa. Fonte: [44].

### 2.3. Aplicações do dióxido de titânio

A principal aplicação do dióxido de titânio é como pigmento branco devido a seu brilho e alto índice de refração. É usado na fabricação de tintas, papel, plástico, na indústria de alimentos, cosméticos, medicamentos, cerâmicas, fibras, borracha, dentre outras. É muito usado em protetores solares devido a sua capacidade de absorver a luz ultravioleta (UV).

Uma aplicação muito importante do  $\text{TiO}_2$  é o seu uso como fotocatalisador sob luz ultravioleta, sendo adicionado a tintas, cimento, janelas, telhas, ou outros produtos para promover a sua esterilização, desodorização. Ele também é usado como um catalisador de hidrólise. O dióxido de titânio também está sendo usado na produção de células solares sensibilizadas por corante, devido a suas propriedades semicondutoras e baixo custo de produção. A continuação serão mostradas algumas considerações e fatos importantes das células solares.

## 2.4. História das células solares

O desenvolvimento da tecnologia das células solares começou em 1839 quando o físico francês Edmond Becquerel observou o efeito fotovoltaico na experiência com um eletrodo sólido em uma solução eletrolítica e viu que se produzia uma diferença de potencial quando a solução era exposta à luz. Em 1883, Charles Fritts construiu a primeira célula solar sólida feita com o semicondutor selênio recoberto com uma fina camada de ouro e apresentava 1% de eficiência. Em 1887, W.G. Adams e R.E. Day construíram a primeira célula solar baseada em dois eletrodos de selênio que produziam uma corrente elétrica quando expostos à radiação luminosa, porém a eficiência desse protótipo era muito pequena [45]. Em 1888 o Russo Aleksandr Stoletov projetou a primeira célula solar baseada no efeito fotoelétrico.

As pesquisas continuaram até que em 1954 se conseguiu obter a primeira célula solar prática. Os cientistas Calvin Fuller, Daryl Chapin e Gerald Pearson desenvolveram a primeira célula solar usando uma junção *p-n* de silício [46] e atingiram 6% de eficiência, depois disso produziram-se comercialmente pequenas células para usar em pequenos objetos como brinquedos. A eficiência das células solares foi aumentando gradualmente atingindo 10% em 1957. Com esta eficiência, as células solares fotovoltaicas passaram a ser usadas em satélites artificiais o que levou avanços tecnológicos importantes fazendo mudanças nos tipos de materiais e na construção de células solares fotovoltaicas. Em 1970, Zhores Alferov desenvolveu uma célula solar eficiente baseada em heterojunção de arseneto de gálio, que foi a primeira demonstração das células solares baseadas em junções de materiais semicondutores III-V. Em 1976 foi desenvolvido nos laboratórios RCA por Dave Carlson e Chris Wronski o primeiro dispositivo fotovoltaico de filme fino baseado em silício amorfo. Em 1980 na Universidade de Delaware foi produzida a primeira célula solar baseada em sulfeto de cobre/sulfeto de cádmio com uma eficiência de 10%. A construção de centrais energéticas baseadas na energia solar fotovoltaica iniciou-se em 1982 com a instalação da primeira central solar de grande envergadura com capacidade para produzir um mega watt pico (MWp) na Califórnia. Posteriormente Sinton et al [47] em 1985 atingiram 20% de eficiência com sua célula de silício monocristalino. Um avanço muito importante foi a construção da célula solar conhecida como a célula violeta que atingiu a eficiência de 13,5%. Posteriormente foram lançados os programas de telhados solares na Alemanha em 1990 e no Japão em 1993. Em

1991 foi publicada a primeira célula solar sensibilizada por corante na Suíça por Michael Grätzel e colaboradores [3]. Em 1994 a NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) desenvolveram o concentrador de células solares baseado em semicondutores III-V, fosfeto de índio e gálio/arseneto de gálio e atingiu uma eficiência superior a 30%. Sinton et al [48] conseguiram obter uma eficiência de 25% com uma célula solar com concentrador de silício em 1996. Depois do ano 2000, a energia solar entrou na era na qual as questões ambientais e econômicas renovaram o interesse do público em energia solar.

Em anos posteriores e com as preocupações ambientais, mais recursos estão sendo dispostos para pesquisas em formas de energia alternativas e é por isso que cada dia se obtém protótipos muito mais eficientes e com menor custo de produção. Atualmente o desenvolvimento de novas tecnologias permite produção de diferentes tipos de células solares que possuem diversos custos e eficiências, como pode ser visto em [49]. A melhor eficiência atingida por uma célula solar de CdTe, 19,6%, foi obtida em 2012 e fabricada por *GE Global Research*. As células de silício tem o recorde de eficiência em 10,7% atingido com silício nanocristalino na *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* em 2013. A célula solar orgânica de maior eficiência até agora foi fabricada por *Toshiba* com 8,2% de eficiência, mas a estabilidade não foi pesquisada para este tipo de dispositivos. O recorde de eficiência das células solares que não usam concentração da luz solar está em 37,9% foi reportado com uma célula solar de múltipla junção de InGaP/GaAs/InGaAs fabricada por *Sharp* [49].

## 2.5. Tipos de células solares

As células solares são dispositivos que convertem a luz solar diretamente em electricidade por intermédio do efeito fotovoltaico. Elas podem ser feitas a partir de uma grande variedade de materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos. Elas podem se classificar baseando-se no tipo de material absorvedor ou de acordo com a sua geração. Levando em conta este último, até agora, elas são classificadas como células solares de primeira, segunda e terceira geração.

### 2.5.1. Células solares de primeira geração

As células solares de primeira geração estão baseadas em materiais semicondutores muito puros como, por exemplo, silício cristalino. As células solares de silício cristalino foram as primeiras em atingirem o mercado comercial. Materiais semicondutores como o silício não possuem uma quantidade suficiente de elétrons livres à temperatura ambiente e, por essa razão os cristais são dopados com átomos de elementos de maior ou menor valência para formar materiais com condutividade definida por elétrons ou lacunas respectivamente. Por exemplo, quando é dopado com o fósforo se obtém um material com elétrons livres, ou material com portadores de carga negativa, que é chamado silício tipo  $n$ , enquanto, quando é dopado com o boro obtém-se um material com falta de elétrons ou material com cargas “positivas” livres (silício tipo  $p$ ) [50]. Uma das formas de se produzir células solares fotovoltaicas utiliza uma camada fina do material tipo  $n$  e outra com maior espessura de material tipo  $p$ , ao unir as duas camadas, na região da junção  $p-n$ , forma-se um campo elétrico devido ao movimento inicial dos elétrons livres do silício tipo  $n$  em direção à região  $p$  recombina-se com as lacunas do silício tipo  $p$ . Como os íons não se movem livremente fica uma fina camada de cada lado da junção com cargas iguais e contrárias, definindo um campo elétrico. Ao incidir luz sobre a célula fotovoltaica, os fótons geram pares de elétron-lacuna na região de depleção. Devido ao campo elétrico gerado pela junção  $p-n$ , os pares elétron-lacuna são separados espacialmente. Nesta situação, usando um circuito elétrico, ligado entre as camadas  $n$  e  $p$  circula uma corrente elétrica que varia de acordo com a intensidade da luz incidente [50]. A Figura 4 ilustra o princípio de funcionamento de uma célula solar de junção  $p-n$  de silício quando incidida pela luz solar quando está em curto circuito ao unir os contatos da junção  $p$  com aquele da junção  $n$ . Em tais condições a junção  $p-n$  iluminada produz uma corrente elétrica.

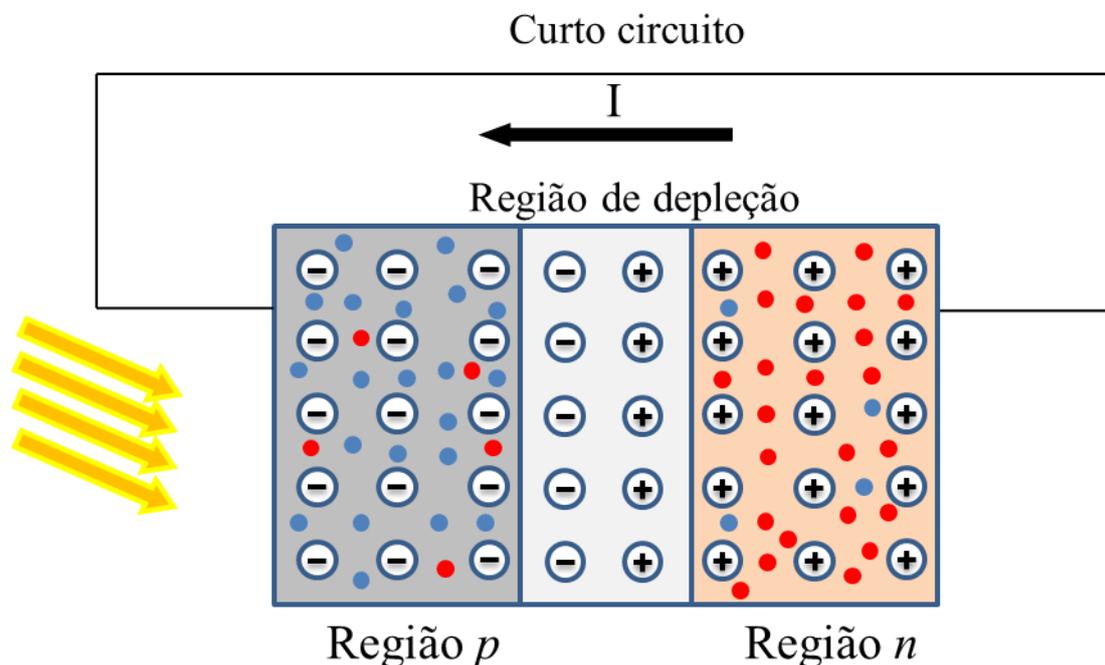


Figura 4. Diagrama de uma junção  $p-n$  em curto circuito ao incidir luz sobre ela.

### 2.5.2. Células solares de segunda geração

As células solares de segunda geração são dispositivos fotovoltaicos baseados em células solares fabricadas com filmes finos. O uso de filmes finos implica menos material o que faz as células solares mais baratas, pois os processos de produção são de menor custo, porém os materiais são mais impuros resultando em desempenhos não muito bons. Embora a eficiência deste tipo de células seja menor, devido ao baixo custo por área, o custo por watt das tecnologias fotovoltaicas de segunda geração é significativamente menor [51].

As células solares de filme fino que têm as melhores eficiências até agora são as baseadas na tecnologia fotovoltaicas III-V. Elas estão compostas de elementos de valência III como alumínio, gálio e índio e elementos de valência V como fósforo e arsênio. Vários materiais como telureto de cádmio (CdTe), arseneto de gálio (GaAs), fosfeto de gálio (GaP), fosfeto de índio (InP), arseneto de índio (InAs) e outros mais complexos como GaInAs, GaInP, AlGaInAs e AlGaInP têm sido estudados [51]. As eficiências podem ser melhoradas usando o conceito de múltipla junção. Neste caso, usam-se vários materiais de *band gap* diferentes e, portanto, uma maior quantidade de fótons pode ser usada e obtêm-se menores perdas de

energia. A Figura 5 ilustra uma célula solar de múltipla junção, a junção  $p-n$  de cima deve possuir o maior *band gap*, pois é a parte onde os fótons de maior energia entram e, portanto, tem menor penetração. Na contrapartida, a junção do fundo deve possuir o menor *band gap*, porque nesse local podem-se absorber os fótons com menor energia que têm a maior penetração nos materiais.

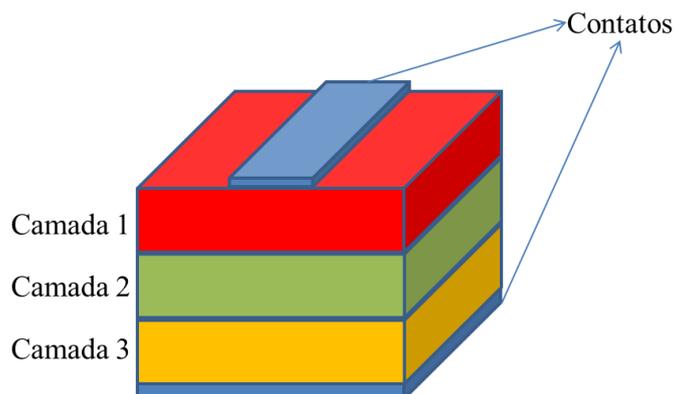


Figura 5. Representação esquemática de uma célula solar III-V de múltipla junção.

Também existem as células solares de filme fino feitas com silício amorfo e nanocristalino e diversas ligas com hidrogênio, oxigênio. Estas células são feitas geralmente com uma camada de silício intrínseco amorfo (camada 2) entre as duas camadas de silício tipo  $p$  (camada 3) e tipo  $n$  (camada 1). Outra tecnologia fotovoltaica que está sendo estudada é aquela baseada em filmes de CIGS (Cobre Índio Gálio Selênio). Estes materiais cobrem uma vasta gama de *band gap* e constantes de rede e são requeridos filmes de 1-2  $\mu\text{m}$  para absorber uma grande fração da luz acima do *band gap*. Estes materiais são ditos como a melhor alternativa para as células solares de filme fino devido a que são facilmente depositados em substratos flexíveis. Outro material amplamente usado é o telureto de cádmio (CdTe), tem sido demonstrado que tem o mais baixo custo por watt de todas as tecnologias fotovoltaicas. O CdTe pode ser dopado para formar compostos tipo  $p$  e  $n$  substituindo o Cd ou Te por compostos de diferentes número de valência. A Figura 6 ilustra uma configuração típica de uma célula solar de CdTe, está composta pelo vidro, uma camada de um óxido condutor, o sulfeto de cádmio (CdS) que atua como janela transparente além de ser o semiconductor tipo  $n$  da junção; o CdTe que deve ser do tipo  $p$  para completar a junção  $p-n$  e por último o contato superior que transporta a corrente gerada [51].

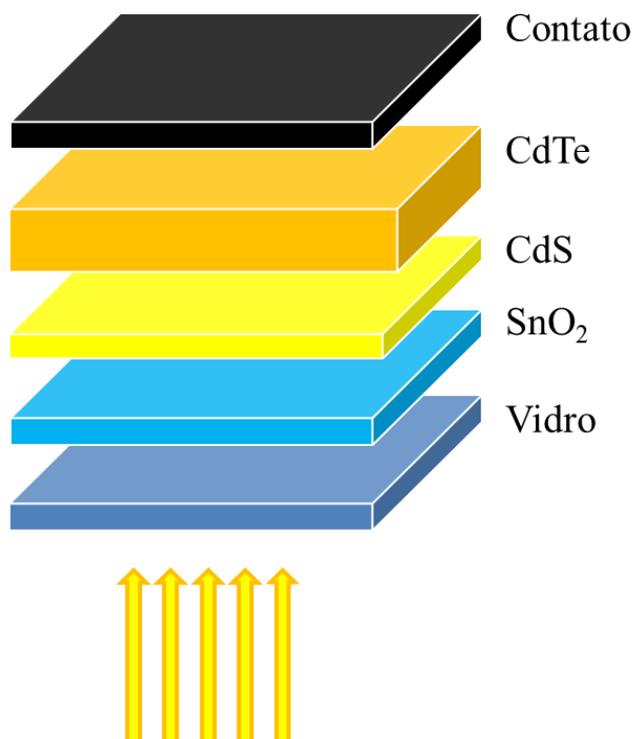


Figura 6. Representação esquemática de uma célula solar de CdTe.

Até agora, têm sido falado sobre células solares inorgânicas. Existe outro tipo de células solares de filme fino que estão compostas de materiais orgânicos semicondutores tais como P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil), ftalocianinas, PCBM ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester), entre outros [52]. Este tipo de células geralmente está baseado no conceito de volume, vide Figura 7, neste caso os materiais orgânicos estão misturados no meio de dois eletrodos. Um deles deve ser o aceitador de elétrons e o outro atua como doador. Ao se incidir luz solar sobre a célula, gera-se um éxciton que chega na interface e é separado no elétron e na lacuna. Os elétrons se movem a través do material aceitador até o eletrodo 2, tipicamente de metais como alumínio; as lacunas a través do material doador e são coletadas no outro eletrodo, geralmente ITO [52].

O outro tipo de células solares orgânicas são as células solares sensibilizadas por corante, devido a que dióxido de titânio é a camada ativa deste tipo de células solares, se falará de maneira mais detalhada na seção 2.6 sobre seu princípio de funcionamento.

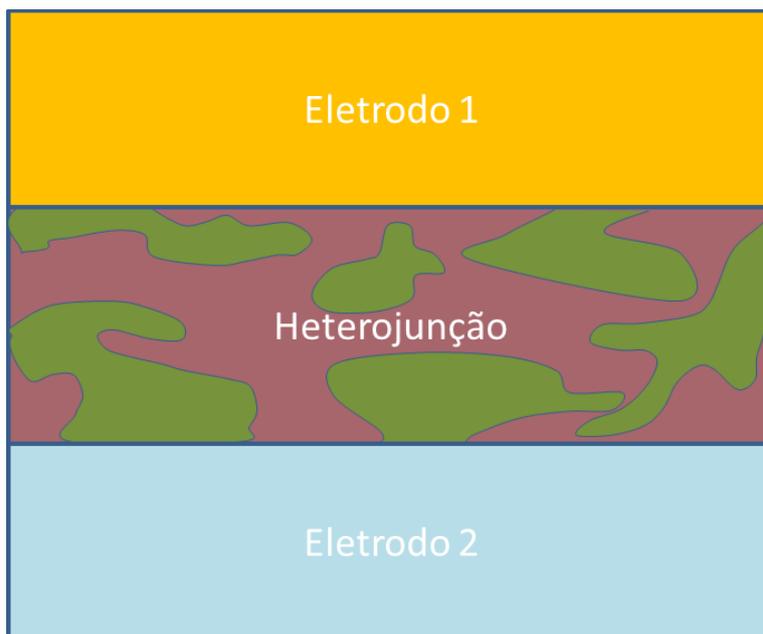


Figura 7. Conceito de heterojunção para células solares orgânicas.

### 2.5.3. Células solares de terceira geração

As células solares de terceira geração são baseadas em conceitos que conseguem superar o limite do Shockley-Queisser. Este limite é um enfoque termodinâmico para estimar o máximo desempenho das células solares de junção simples [53]. Existem algumas limitações físicas que impedem as células solares de terem melhor desempenho, por exemplo: i) Uma grande quantidade da energia dos fótons é perdida como calor; ii) A maioria das células solares estão baseadas em uma irradiância equivalente a de um sol, irradiâncias mais intensas significam mais geração de corrente; iii) Cada fóton excita um elétron só na banda de condução gerando um único par elétron-lacuna; iv) Os fótons com energia menor ao do *band gap* não são utilizados e; v) Os portadores de carga preenchem níveis de energia individuais. Esses problemas podem ser superados com os seguintes conceitos: i) Usando múltiplas junções; ii) Com concentradores de células solares; iii) Dividindo fótons de maior energia em dois ou mais fótons de menor energia; iv) Modificando a estrutura do semiconductor de tal maneira que seja capaz de gerar com um fóton vários pares elétron-lacuna e; v) Usando células solares de portador quente ou com células solares de bandas intermediárias [54].

A Figura 8 ilustra uma célula solar de múltipla junção ou tandem, elas geralmente são fabricadas usando monocristais de materiais semicondutores III-V. É muito importante o controle do *band gap* e do parâmetro de rede [55]. Para atingir a maior eficiência do dispositivo, a potência de cada célula no arranjo deve ser aperfeiçoada. Isto é realizado escolhendo valores apropriados de *band gap* dos materiais, espessuras, profundidade da junção e, características da dopagem [55].

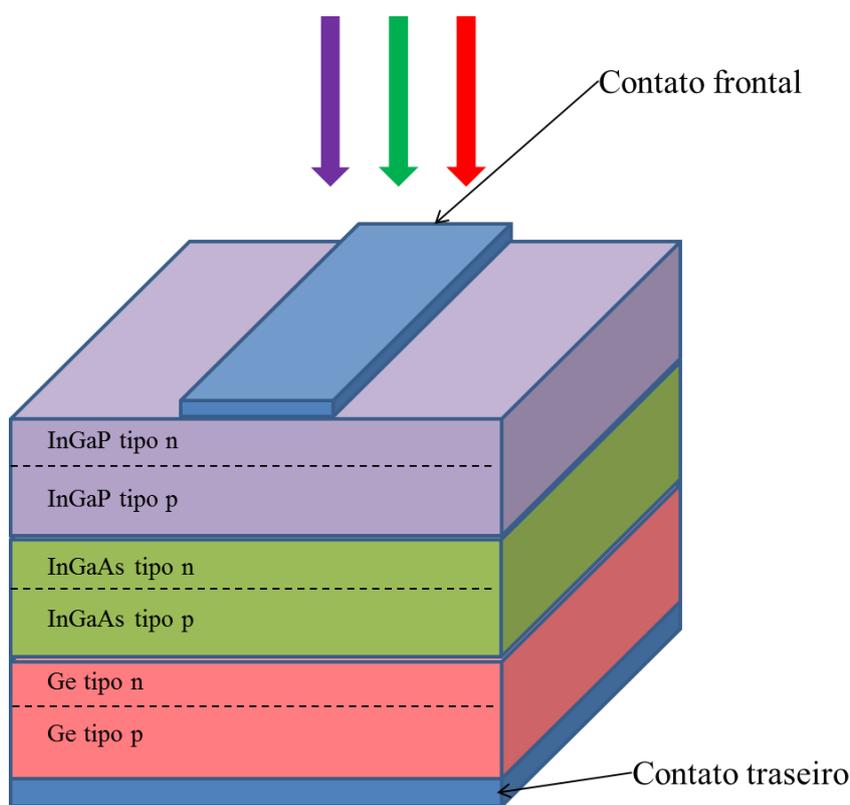


Figura 8. Representação esquemática de uma célula de terceira geração de múltipla junção.

## 2.6. Células solares de Grätzel

A célula solar de Grätzel é do tipo foto-eletrólítica. Ela é sensibilizada por corante e foi desenvolvida por Michael Grätzel [3]. São compostas por dois eletrodos, um eletrodo simples que constitui de uma camada de óxido semicondutor transparente (TCO) depositada sobre um substrato que pode ser um vidro ou plástico condutor, sobre este último deposita-se a camada ativa que é composta por nanocristais de  $\text{TiO}_2$  junto com um corante que gera elétrons quando submetida à luz. A célula solar também possui um contra-eletrólito que geralmente é outra

camada de TCO sobre o substrato e sobre ela é depositada uma camada de um catalisador, geralmente platina ou grafite. Os dois eletrodos são colocados em contato através de um eletrólito líquido não aquoso, vide Figura 9, geralmente de iodeto/triodeto ( $I/I^3$ ) em acetonitrila [8]. A célula finalmente é selada para melhorar a estabilidade dela e são colocados os contatos para completar o circuito elétrico.

Quando a célula solar é exposta à luz solar o corante ou pigmento orgânico ( $PO$ ) absorve fótons na faixa do espectro visível, dessa maneira se excita o corante, vide equação (9). O composto excitado é capaz de produzir um fóton que é facilmente injetado na banda da condução do  $TiO_2$  como mostra a equação (10). Ao saltar o elétron do corante para a banda de condução do  $TiO_2$  este deixa uma lacuna no corante que é preenchida rapidamente pelos elétrons que estão no eletrólito que se oxida, vide equação (11) ou de maneira reduzida, equação (12). No contra-eletrodo, os elétrons, depois de percorrerem o circuito externo onde liberam energia, provocam a redução em sentido inverso como nas equações (13) e (14). Desta maneira os ciclos de oxirredução e do elétron são completados [8].



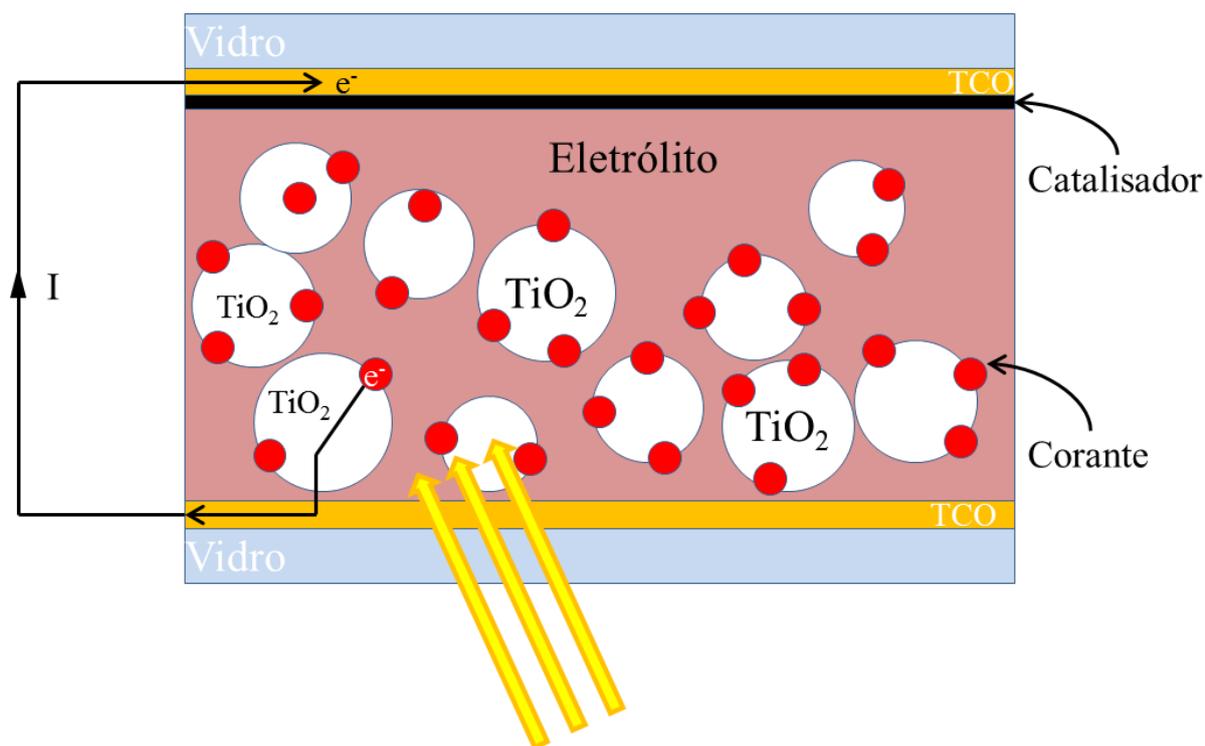


Figura 9. Esquema da célula de  $\text{TiO}_2$  sensibilizada por corante o célula de Grätzel.

Como foi exposto anteriormente, para a produção de uma célula solar de Grätzel é necessário um eletrodo revestido com um TCO e um semicondutor para elas funcionarem corretamente e ainda ser sensibilizadas com um corante. O semicondutor mais utilizado é o  $\text{TiO}_2$  devido a seu baixo custo de produção, estabilidade, baixa toxicidade e ainda é pouco corrosivo. Nesse sentido, é muito importante estudar as propriedades óticas, elétricas e estruturais dos eletrodos desse material. Nesta dissertação algumas dessas propriedades são investigadas para eletrodos de  $\text{TiO}_2$ , formados por uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre um substrato de vidro.

### 3. MECANISMOS DE CONDUÇÃO

Os semicondutores são materiais que apresentam condutividade elétrica numa vasta gama de valores que compreende todo o intervalo entre a apresentada pelos isolantes e pelos condutores ou metais. Para compreender melhor os mecanismos de transporte de cargas que define a condutividade elétrica dos materiais faz-se necessário apresentar alguns conceitos importantes. Num material sólido, os elétrons são agrupados em bandas de energia nas quais a separação em energia é pequena e entre as bandas ocorre um *band gap* bem maior [56]. Em todos os materiais sólidos cristalinos, a última banda totalmente preenchida é a banda de valência (BV) e a banda seguinte é chamada de banda de condução (BC). Nos materiais sólidos puros (intrínsecos) e, à temperatura de 0 K, podem ocorrer duas situações: uma banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia e, na outra situação tem-se a banda de condução parcialmente preenchida. Ao se aplicar um campo elétrico externo, considerando-se o fenômeno quântico do princípio de exclusão de Pauli que se aplica aos elétrons teremos um comportamento isolante para primeira situação, visto que com todos os estados ocupados não há possibilidade de um elétron trocar de estado de energia e entrar em movimento. Já na segunda situação, há muitos elétrons e estados disponíveis, sendo o material condutor (Figura 6 (a)). Acima da temperatura nula, e, proporcional ao seu valor, pode ocorrer uma distribuição de elétrons dos estados mais próximos do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução [56]. A probabilidade de ocupação dos estados desocupados da BC é uma função exponencial decrescente da equipartição de energia, isto é, a razão entre a energia do *band gap* entre as BC e BV ( $h\nu$ ) e duas vezes a energia térmica  $k_B T$ . Para materiais com valor elevado do hiato (*gap*) de energia haverá poucos elétrons ocupando a BC mesmo à temperatura ambiente e, o material se comporta como um isolante, vide Figura 6 (c). Se o valor do *band gap* for da ordem de 1 eV ou menor, o material é um semicondutor intrínseco, vide Figura 6 (b). Ainda, se o *band gap* de energia for maior que 1 eV, ou mesmo para materiais com *band gap* menor, pode-se introduzir átomos de impurezas de forma controlada no material contendo mais ou menos elétrons de valência que os átomos que compõe o sólido, tornando o material um semicondutor tipo *n* ou tipo *p* respectivamente. Para tanto, deve-se escolher uma impureza que ceda os elétrons para a BC ou que os capture da BV com o fornecimento de uma energia da ordem de meV. Tais materiais são semicondutores extrínsecos [56].

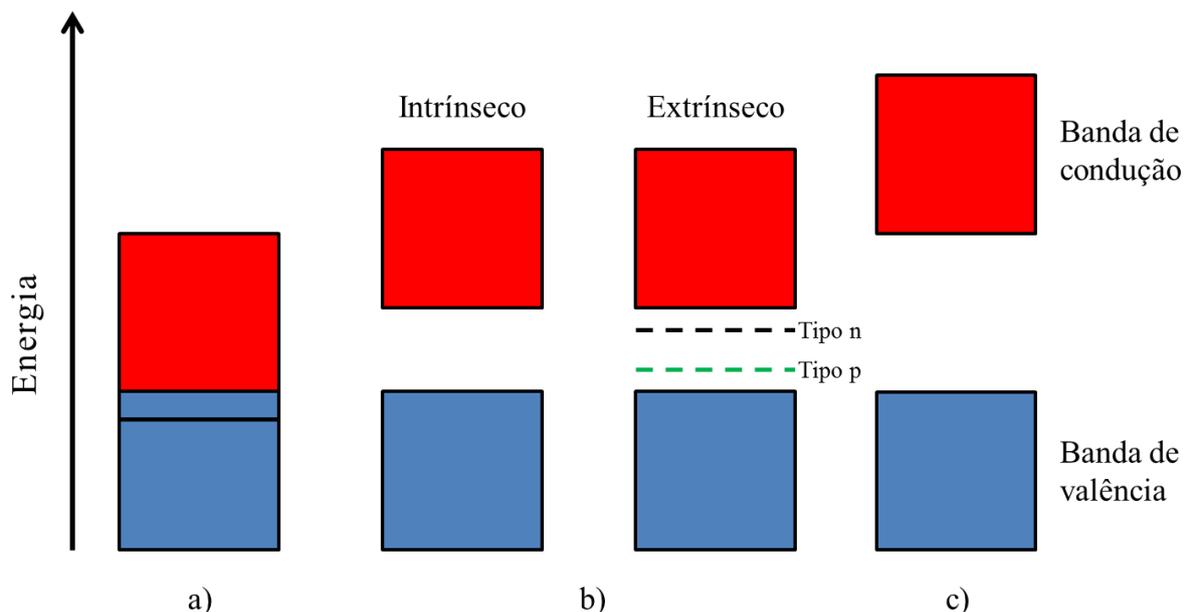


Figura 10. Esquema simplificado de representação da estrutura de bandas de energia para três tipos de materiais, a) condutor, b) semicondutor intrínseco e extrínseco tipo  $n$  com nível doador em tracejado preto e tipo  $p$  com nível aceitador em tracejado verde e c) isolante.

A condução elétrica é o movimento de partículas carregadas eletricamente através de um material. Esse movimento ocorre em resposta a um campo elétrico externo aplicado. O mecanismo que possibilita este movimento depende do tipo de material. Por exemplo, a condução em metais e resistores é bem descrita pela lei de Ohm, que diz que a corrente é proporcional ao campo elétrico aplicado, equação (15), onde  $V$  é a tensão aplicada,  $R$  é a resistência do material e  $I$  é a corrente elétrica. A Figura 11 ilustra uma representação esquemática da lei de Ohm, onde  $H$  é a altura,  $W$  é a espessura e  $l$  é o comprimento do material, portanto a área da seção transversal é  $A=HW$ . A resistividade elétrica  $\rho$  é uma propriedade do material que dá conta da magnitude com que ele se opõe ao fluxo de corrente elétrica independente da geometria da amostra e está relacionada pela equação (16), onde  $A$  é a área da seção transversal da amostra e  $l$  é o comprimento do material. O campo elétrico aplicado  $E$  é definido pela equação (17).

Combinando as equações (15), (16) e (17), obtém-se a equação (18) que relaciona a corrente elétrica  $I$  com o campo elétrico aplicado  $E$ . A condutividade é definida como o inverso da resistividade, equação (19).

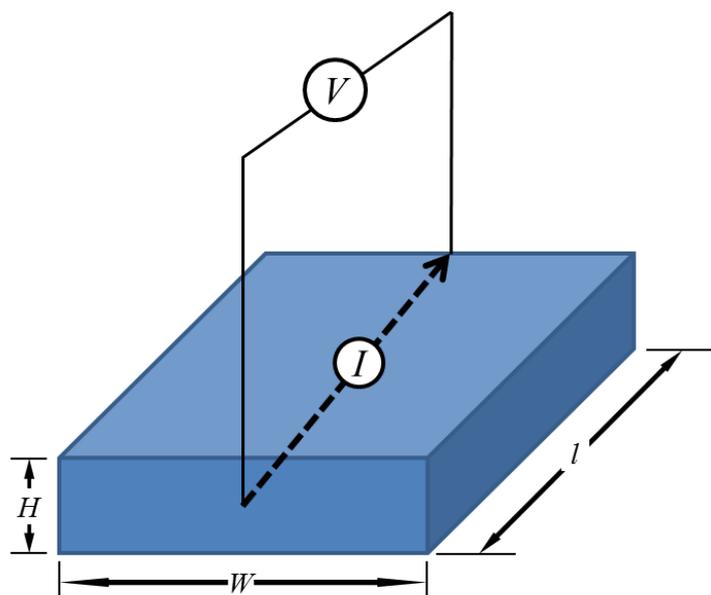


Figura 11. Representação esquemática da lei de Ohm.

$$I = \frac{V}{R} \quad (15)$$

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{RHW}{l} \quad (16)$$

$$E = \frac{V}{l} \therefore V = El \quad (17)$$

$$I = \frac{EA}{\rho} \quad (18)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (19)$$

A corrente de condução, ou deriva (*drift current*), resulta do lento deslocamento médio de portadores de carga produzido por um campo elétrico externo, simultâneo com o movimento rápido e aleatório característico das partículas em agitação térmica. Esta corrente é da mesma natureza que nos metais, entretanto, nos semicondutores ela pode ser formada tanto por

elétrons quanto por lacunas [56]. A densidade de corrente de elétrons ( $J_n$ ) é relacionada com o campo elétrico  $E$ , como visto na equação (20). Onde  $\sigma_n$  é a condutividade devida aos elétrons e pode ser calculada por meio da equação (21). Onde  $e$  é a carga do elétron,  $n_0$  é a concentração de equilíbrio de elétrons,  $\tau_e$  é o tempo livre médio entre colisões dos elétrons e  $m_e^*$  é a massa efetiva do elétron [56].

$$J_n = \sigma_n E \quad (20)$$

$$\sigma_n = \frac{e^2 n_0 \tau_e}{m_e^*} \quad (21)$$

Em semicondutores, além do comportamento ôhmico previsto pela equação (15), podem ocorrer outros mecanismos de condução que são mais complexos e que requerem uma análise mais detalhada da estrutura de bandas de energia para explicar o movimento de portadores de carga elétrica, sejam elétrons e/ou lacunas. A operação dos dispositivos semicondutores é baseada na dinâmica desses portadores. Os principais processos dinâmicos são a geração de pares elétron-lacuna, a recombinação desses pares e o movimento coletivo de ambos os tipos de portadores [56]. O movimento coletivo das cargas resulta em corrente elétrica, que consiste no principal mecanismo de transmissão de informação nos dispositivos. Há dois tipos básicos de movimento coletivo: o movimento de deriva em um campo elétrico e a difusão de cargas devido a um gradiente espacial na concentração de portadores [56].

### 3.1. Condução por saltos (*hopping*)

A condução por *hopping* é um processo caracterizado pela formação de uma banda de impurezas no *band gap* entre a BC e BV e, portanto não envolve as bandas BC ou BV. Nesse processo o elétron salta entre pares de estados de impurezas localizados podendo ser assistido por fônons [57].

### 3.1.1. Condução por saltos de primeiros vizinhos

A condução por saltos de primeiros vizinhos (*Nearest Neighbor Hopping* ou NNH) é caracterizada por um elétron em um estado localizado que salta para um estado localizado vizinho com uma diferença energia  $E_{hop}$  (vide Figura 12). A presença de fônons induz uma modulação na energia de todos os estados disponíveis na banda de impurezas que faz com que em algum instante essa diferença seja bem pequena, promovendo saltos entre os primeiros vizinhos.

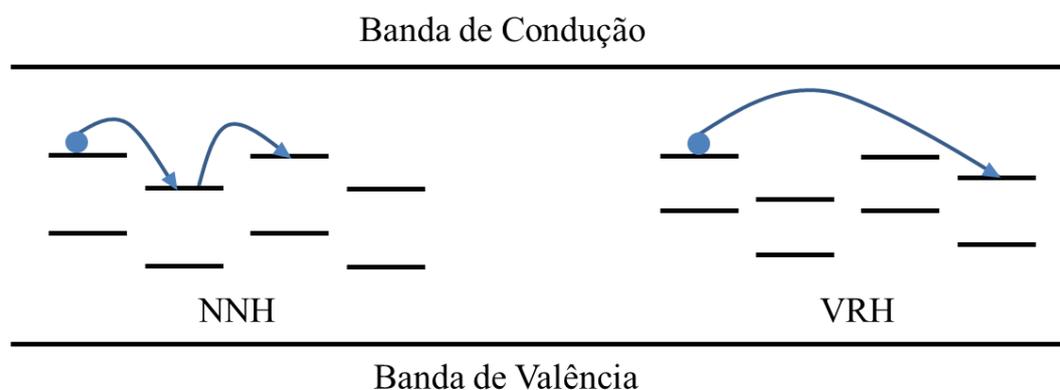


Figura 12. Representação dos mecanismos de condução por saltos: NNH e VRH.

A temperatura suficientemente baixa (aproximadamente 300K para as amostras aqui investigadas) os elétrons em estados localizados não são termicamente ativados para a BC em quantidade suficiente para se detectar a condução por ela. Entretanto, a diferença de energia entre dois estados de impurezas vizinhas geralmente é bem menor, sendo viável a condução na banda de impurezas [58]. A condução do tipo NNH é fortemente dependente da distância média entre impurezas que por sua vez é inversamente proporcional à concentração das mesmas  $N_{LS}$  conforme a equação (22) [58]. Basicamente, deve haver sobreposição (*overlap*) das funções de onda de um estado ocupado e outro disponível vizinho para que o salto tenha probabilidade viável de ocorrer.

$$d_{nm} = \left( \frac{3}{4\pi N_{LS}} \right)^{1/3} \quad (22)$$

A condutividade do tipo NNH é dada pela equação (23), onde  $C_{nm}$  é uma constante independente da temperatura,  $a_d$  é a extensão espacial da função de onda,  $d_{nm}$  é a distância média entre vizinhos,  $C$  é uma constante com um valor aproximado de 2,  $E_{hop}$  é a energia de ativação térmica,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura [58].

$$\sigma_{nm} = C_{nm} \exp\left(-\frac{Cd_{nm}}{a_d}\right) \exp\left(-\frac{E_{hop}}{kT}\right) \quad (23)$$

### 3.1.2. Condução por saltos de alcance variável

Quando a temperatura é ainda mais baixa (aproximadamente 200 K), a disponibilidade de modos de vibração de fônons é menor que a distribuição de estados de energia da banda de impurezas. Assim, o salto de um elétron entre estados que estão espacialmente próximos, mas com uma grande diferença em energia torna-se menor do que a de um salto do elétron entre impurezas mais distantes, porém com menor diferença de energia (vide Figura 12). Neste caso, a distância característica de salto ( $R_{hop}$ ) aumenta ao diminuir a temperatura e, por isso, esse processo é chamado de salto de alcance variável ou *Variable Range Hopping* (VRH). A dependência da resistividade e condutividade com respeito à temperatura é descrita pela lei de Mott [59], equações (24) e (25). Onde  $\sigma_0$  e  $\rho_0$  são fatores pre-exponenciais [17], [60],  $T_0$  é o parâmetro de saltos ou a temperatura característica e é calculado por meio da equação (26), onde  $\beta$  é uma constante adimensional,  $a$  é o raio de localização da função de onda do estado localizado,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $N(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi.

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (24)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (25)$$

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B N(E_F) a^3} \quad (26)$$

A condução por saltos é viável somente se são satisfeitas condições que dependem da distância de saltos ( $R_{hop}$ ) e da energia média de salto ( $W_{hop}$ ) que são calculados por meio das equações (27) e (28) respetivamente. Essas condições são:  $R_{hop}/a \geq 1$  e  $W_{hop} > k_B T$  [16].

$$R_{hop} = \left[ \frac{9a}{8\pi N(E_F) k_B T} \right]^{1/4} \quad (27)$$

$$W_{hop} = \frac{3}{4\pi R_{hop}^3 N(E_F)} \quad (28)$$

### 3.2. Modelo de contorno de grão

À temperatura alta, a condução elétrica pode ser descrita por meio do modelo de contorno de grão (equação (29)) [61]. Onde  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores de carga,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $L$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $n$  é a concentração de elétrons na região neutra dos cristalitos e  $E_b$  é a altura de barreira de energia no contorno de grão que é descrita de acordo com a equação (30), onde  $N_d$  é a concentração do doador,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica em baixa frequência e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo [61].

$$\rho = \left[ \frac{(2\pi m^* k_B T)^{1/2}}{L e^2 n} \right] \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (29)$$

$$E_b = \frac{L^2 e^2 N_d}{8\varepsilon\varepsilon_0} \quad (30)$$

$E_b$  pode ser obtido da inclinação do gráfico  $\ln(\rho T^{1/2})$  vs  $1000/T$ . Este processo pode ser avaliado por meio do comprimento de blindagem de Debye ( $L_D$ ). Este parâmetro pode ser calculado com a equação (31). Se  $L_D < L/2$ , as barreiras de potencial existem na região do contorno de grão devido aos estados de captura na interface [62].

$$L_D = \sqrt{\left(\frac{k_B T \varepsilon_o \varepsilon}{e^2 N_d}\right)} \quad (31)$$

### 3.3. Método de energia de ativação diferencial

O método de energia de ativação diferencial (EAD) permite determinar a faixa precisa de temperatura associada com os diferentes mecanismos de condução [63]. As equações (32), (33) e (34) mostram o desenvolvimento matemático a partir da lei de Mott, equação (24). O resultado final, equação (35), permite a partir de um gráfico de  $\ln(EAD)$  vs  $\ln(T)$  obter a faixa de temperatura com inclinação de 0,75, na qual apresenta-se a condução por saltos de alcance variável. Caso se tenha a condução no regime NNH ou nas bandas em alguma faixa de temperatura a  $EAD$  se apresenta na forma de patamares. Entre duas faixas de temperatura dominadas por diferentes processos de condução (i.e. VRH, NNH e nas BC ou BV) pode ocorrer a presença de outras inclinações sem significado físico e que se devem a combinação matemática de dois processos simultâneos ou também chamada de condução mista.

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (32)$$

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + k_B^{1/4} \left(\frac{T_0}{k_B T}\right)^{1/4} \quad (33)$$

$$EAD = \frac{d(\ln \rho)}{d(k_B T)^{-1}} = \frac{1}{4} k_B T_0^{1/4} T^{3/4} \quad (34)$$

$$\ln(EAD) = \ln\left(\frac{1}{4} k_B T_0^{1/4}\right) + \frac{3}{4} \ln(T) \quad (35)$$

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados para todas as sínteses e limpeza de substratos estão tabulados na Tabela 2. Foram usados como comprados e sem tratamento adicional. Os substratos utilizados para a produção dos filmes foram lâminas de vidro marca Corning modelo 2947 cortadas com uma área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

Tabela 2. Reagentes usados neste trabalho.

Reagente	Fórmula	Pureza	Marca
Tetrabutóxido de titânio	Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	97%	Sigma-Aldrich
TRITON X-100	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> (n=9-10)	Grau análise	Sigma-Aldrich
Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	96%	Proquímicos
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	99,7%	CCAL, Casa Americana de Artigos de Laboratório
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,5%	Synth
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65%	Fmaia
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	99,5%	Synth

### 4.2. Preparação dos filmes

A preparação dos filmes consistiu das seguintes etapas: síntese da dispersão coloidal, deposição no substrato de vidro e sinterização em atmosfera controlada. Para a síntese da dispersão empregou-se o método sol-gel por ser muito usado na preparação de filmes finos devido à: facilidade de preparação, baixo custo dos reagentes, assim como a possibilidade de controlar a espessura e tamanho de partícula dos filmes. Foram realizadas sínteses tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico. A dispersão foi depositada por *spin-coating* e sinterizada a diferentes temperaturas e em atmosfera de hidrogênio.

#### 4.2.1. Método sol-gel em meio aquoso

Adicionaram-se 25 ml de tetrabutóxido de titânio a 500 ml de uma solução aquosa 0,1 M em HNO<sub>3</sub>. A solução resultante foi deixada em refluxo e com agitação constante e a uma temperatura de 80 °C por 8 horas. Por fim, obteve-se uma dispersão coloidal de cor branca e estável.

#### 4.2.2. Método sol-gel em meio orgânico

O primeiro procedimento adotado foi o método sol-gel tradicional com etanol como solvente, pois muitos trabalhos da literatura relatam a obtenção de filmes depositados por rotação utilizando-se essa receita e para diferentes aplicações [13], [19]–[26]. O outro procedimento que foi utilizado é chamado de sol-gel de micelas reversas e consiste em usar um surfactante que dificulta a adesão das partículas. Neste caso usou-se o TRITON X-100 como surfactante. A síntese foi realizada utilizando-se dois solventes diferentes, no primeiro caso foi usado xileno, pois já foi ressaltado seu uso no preparo de filmes para deposição pela técnica de impressão a jato de tinta [27]. O seu emprego neste processo de deposição deve-se ao solvente apresentar vantagens como baixa volatilidade e alta tensão superficial [27].

Para a obtenção do sol dissolveu-se 1 ml de tetrabutóxido de titânio em 5 ml de etanol e adicionou-se 0,25 ml de ácido acético, deixou-se em agitação magnética por 1 hora. Por fim, adicionaram-se mais 3 ml de etanol e deixou-se em agitação magnética por mais 1 hora. No outro processo sol-gel de micelas reversas adicionaram-se 0,25 ml de TRITON X-100 a 1 ml de xileno e depois 0,05 ml de água à solução resultante, deixou-se em agitação magnética por 10 minutos, posteriormente acrescentou-se à solução 0,15 ml de tetrabutóxido de titânio mantendo a agitação por mais 10 minutos, por fim obteve-se uma dispersão coloidal de cor amarelada.

#### 4.2.3. Deposição e sinterização

A deposição por *spin-coating* consiste na deposição de uma solução no substrato seguida de rotação a alta velocidade que propicia o espalhamento uniforme da solução devido à força

centrífuga como mostrado na Figura 13. Depois é necessário uma secagem da solução e a posterior submissão do filme a um tratamento a alta temperatura para permitir a sinterização ou recozimento do material.

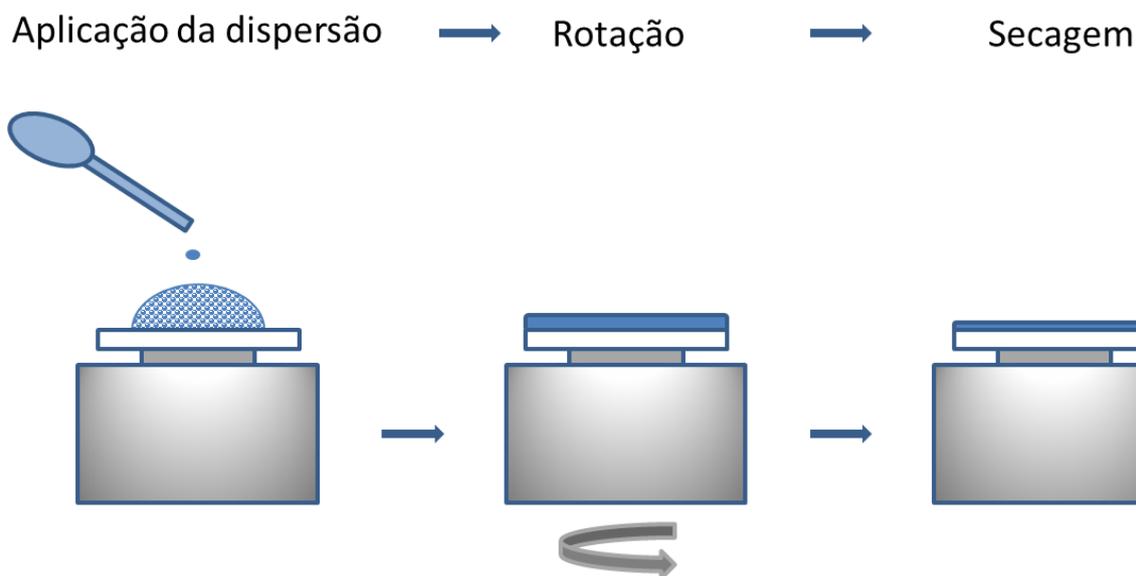
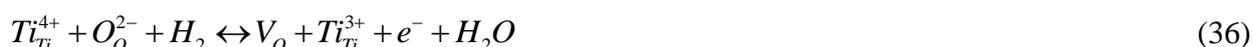


Figura 13. Esquema das etapas para a obtenção de um filme fino pela técnica de *spin-coating*.

Com a suspensão coloidal pronta, realizou-se a deposição no substrato que foi previamente limpo em etapas de 20 minutos cada na seguinte sequência: ultrassom em água com detergente; álcool isopropílico; e finalmente água destilada. Ao término do processo os vidros foram secos por um jato de nitrogênio seco. A deposição foi feita usando um *spinner* da marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPP por 30 s a 3000 rpm com uma aceleração de 100 rpm/s. Foram realizados vários testes para se escolher esses parâmetros que permitiram obter filmes com espessura adequada para aplicações em células solares, fotocatalise e capacitores como se pode verificar nas referências [22]–[25]. Depois de depositar a primeira camada, os filmes foram aquecidos num forno da marca EDG equipamentos modelo 1800a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e um patamar de 1 hora a 100 °C em ar e só a última camada foi levada à atmosfera de hidrogênio nas condições descritas anteriormente. Em outros filmes a camada seguinte foi feita nas mesmas condições e assim por diante até obter filmes de 1, 3 e 5 camadas. A atmosfera de hidrogênio/nitrogênio foi usada durante o processo de sinterização para gerar vacâncias de oxigênio no  $\text{TiO}_2$ , assim como também o composto  $\text{Ti}^{3+}$ , equação (36), que influenciam significativamente nas propriedades ópticas e

elétricas desse material [64]. Este tratamento possibilita o controle da resistividade dos filmes de TiO<sub>2</sub> desenvolvidos neste trabalho através da indução da formação de vacâncias de oxigênio. Sem a presença do H<sub>2</sub> durante a sinterização os filmes de TiO<sub>2</sub> ficam praticamente estequiométricos e, portanto, apresentando um comportamento isolante elétrico. Após tratar esses filmes sobre atmosfera de hidrogênio verificou-se que as amostras adquirem uma coloração escura o que é característico de materiais condutores.



Primeiro foram aquecidos a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio a 110 kPa absolutos desde a temperatura ambiente até 120 °C onde ficou por 1 hora, isto foi feito com o intuito de evaporar o solvente residual da síntese, o vapor gerado foi removido por meio de vácuo usando uma bomba *Symbol Vácuo* ® modelo E 12, e utilizou-se um forno com atmosfera controlada modelo FTR 1100 da INTI (Fornos e Equipamentos Termoelétricos), depois foram tratados em uma atmosfera de 14% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 110 kPa absolutos a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até 700 °C onde ficou 2 horas, depois disso deixou-se esfriar por um período de 12 horas e sem controle de temperatura até temperatura ambiente. Todo o processo foi feito no mesmo forno. Tanto a temperatura quanto a pressão foram controladas medindo a tensão de um termopar e de um sensor de pressão MPX51000P da empresa *Freescale Semiconductor* com multímetros marca *Keithley* modelo 2100 e, através da coleta de dados com uma interface USB (*Universal Serial Bus*) e de um programa desenvolvido em *LabView* no LSD (Laboratório de Sensores e Dispositivos) da UNIFEI (Universidade Federal de Itajubá), as respectivas funções de transferência foram inseridas permitindo a apresentação gráfica e o registro de dados da temperatura e pressão dentro do forno e numa posição próxima da amostra. A Figura 14 ilustra de forma esquemática o sistema utilizado para o tratamento com hidrogênio dos filmes. Nela podem-se ver os cilindros para o abastecimento dos gases, o forno com seu controlador usado no aquecimento, os multímetros usados para medir a pressão e temperatura dentro do forno e o computador usado para registrar os dados. A Figura 15 ilustra uma imagem do painel frontal do programa em *LabView* usado na sinterização dos filmes para registrar a pressão e temperatura durante todo o processo.

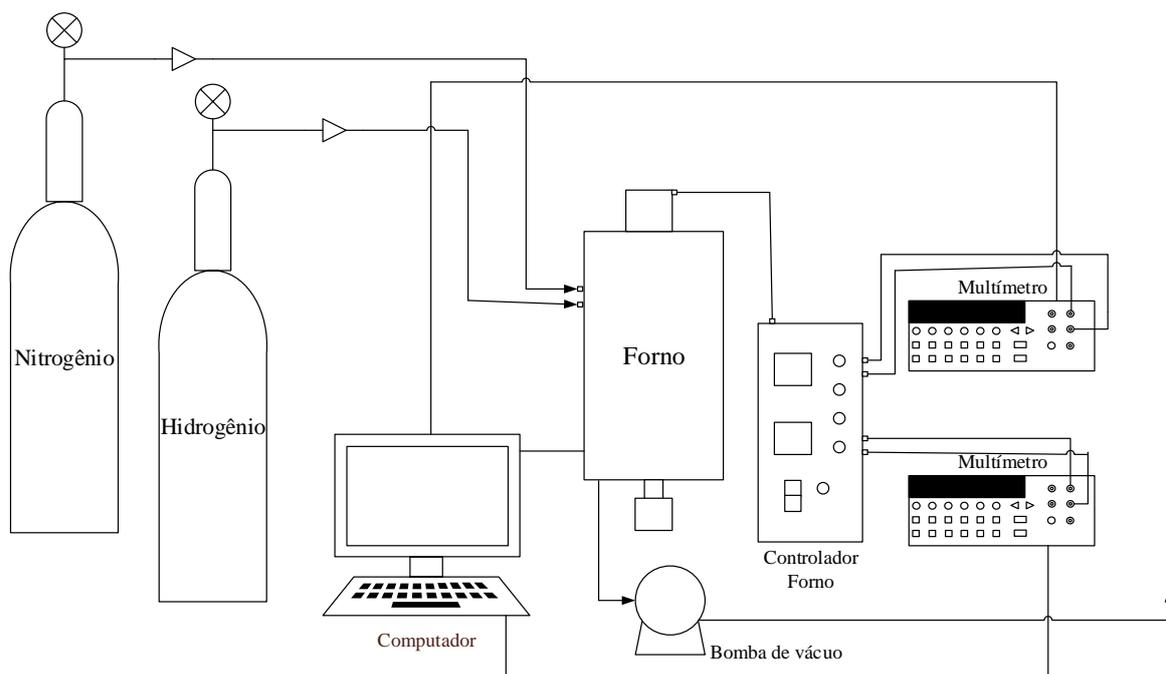


Figura 14. Esquema do sistema utilizado para o tratamento dos filmes e pós com hidrogênio.

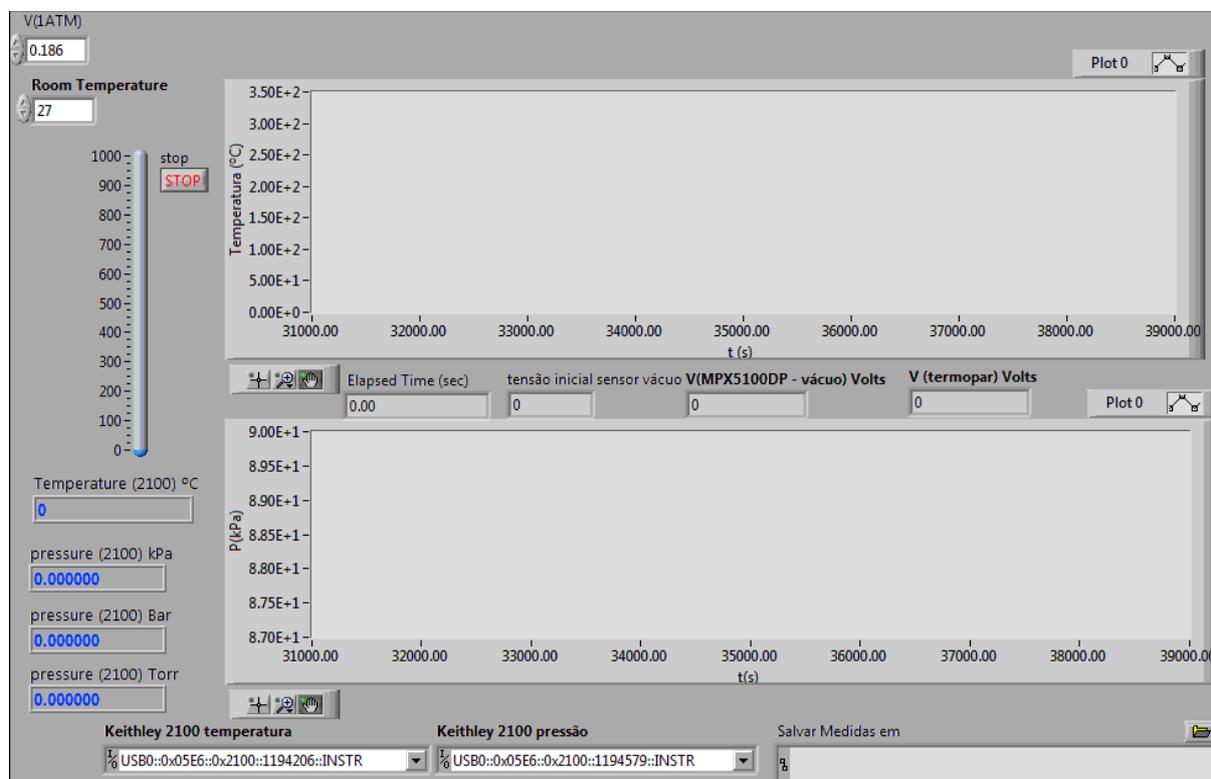


Figura 15. Imagem do painel frontal do programa em *LabView* que controla a temperatura e pressão num lugar próximo da amostra usado na sinterização.

### 4.3. Preparação de pó de TiO<sub>2</sub>

Para a obtenção do pó de TiO<sub>2</sub> foram usados os mesmos métodos sol-gel com a diferença de que a dispersão obtida foi levada diretamente ao forno sem ter sido depositada por *spin-coating*. No caso do sol-gel aquoso, este foi calcinado a 500 °C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, pois para o material de sol-gel aquoso é necessário um tempo menor para a sinterização.

Já para as dispersões sintetizadas usando solventes orgânicos primeiro foi aquecida até 120 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min com um patamar de 2 horas nessa temperatura, depois foi aquecido com a mesma taxa de aquecimento até 600 °C também com um patamar de 2 horas, por fim deixou-se resfriar lentamente por um período de 12 horas e sem controle de temperatura até temperatura ambiente. Posteriormente, o pó foi tratado em atmosfera de 15% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 700 °C por 2 horas usando o mesmo procedimento descrito para os filmes. Além da possibilidade de aplicação futura do pó de TiO<sub>2</sub> para a produção de pasta para células de Grätzel, este foi sinterizado neste trabalho com o intuito de se obter os difratogramas de raios X do pó com e sem o tratamento com H<sub>2</sub> para se observar se há alguma mudança de estrutura cristalina.

### 4.4. Caracterização estrutural dos filmes

Com o intuito de verificar a estrutura dos materiais obtida, foram feitas análises de difração de raios X tanto de filmes quanto de pós feitos pelo mesmo método de síntese. Usou-se um equipamento de raios X marca Philips modelo X'PERT MPD com radiação monocromática CuK $\alpha$  em 35 kV e 40 mA, as condições foram: passo de 0,02° e um tempo de contagem de 3 s. Os difratogramas foram analisados usando o programa PowderCell®, nele foram carregados os difratogramas padrões de anatase, rutilo e broquita, e foram comparados com os difratogramas obtidos tanto dos filmes quanto dos pós. A finalidade do PowderCell® é em primeiro lugar permitir uma intuitiva modificação da estrutura manipulando passo a passo e uma quase simultânea comparação entre os dados experimentais e os padrões de difração calculados. O programa também tem procedimentos de refinamento para adaptar dados experimentais e teóricos automaticamente. Os requerimentos para o processo de refinamento

são o conhecimento das fases envolvidas e seus dados de estrutura cristalina e os dados experimentais. Primeiro, a estrutura deve ser importada e o padrão de difração deve ser calculado. Só é possível importar um padrão experimental.

Usando a fórmula de Debye-Scherrer (equação (37)) [65], onde  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda correspondente à radiação Cu K $\alpha$  (1,542 Å para o caso do difratômetro de raios X utilizado neste trabalho),  $B$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e  $\theta$  é ângulo de difração, é possível calcular o tamanho dos cristalitos que refletem na largura do pico de difração principal ou maior.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (37)$$

## 4.5. Caracterização morfológica dos filmes

A espessura dos filmes finos foi obtida utilizando-se um rugosímetro *Mitutoyo SJ-400*. O rugosímetro pode medir tanto o perfil real da superfície da amostra, assim como também mais três tipos de perfis diferentes que resultam da passagem de um filtro.

O perfil real da superfície resulta da interseção da parte da superfície real com um plano perpendicular a essa superfície. O plano deve ser perpendicular às ranhuras. O perfil de rugosidade da superfície medido é aquele obtido a partir do perfil de superfície primário (i.e. real) usando a sonda do rugosímetro. Para fazer isso, os valores medidos são filtrados através do efeito do raio da ponta e, se for o caso, através do sistema de patim deslizante da sonda. As imperfeições da superfície, como rachaduras e aranhões não contam como rugosidade e não devem ser medidas.

O perfil primário (vide Figura 16) é o perfil obtido após uma filtragem dos valores medidos usando um comprimento de corte ( $\lambda_c$ ). Ao fazer isso, as partes do perfil com período longo são cortadas. Os parâmetros são identificados pela letra P e avaliados com o comprimento do perfil da superfície medida.

O perfil de rugosidade (vide Figura 16) resulta depois da filtragem do perfil primário com o comprimento de corte ( $\lambda_c$ ). Ao fazer isso, as partes com período longo são cortadas. Os parâmetros são identificados pela letra R e avaliados sobre o comprimento medido ( $l_n$ ) que é usualmente composto de um, três ou cinco unidades de comprimentos de medidos ( $l_r$ ). A medida unitária corresponde ao valor do comprimento de corte ( $\lambda_c$ ) do filtro do perfil.

O perfil de ondulação (vide Figura 16) resulta depois da filtragem do perfil primário com o comprimento de corte ( $\lambda_c$ ) e a filtragem com o comprimento de onda de corte  $\lambda_f$ . Os parâmetros são identificados por W e avaliados sobre o comprimento de medida  $l_n$  que é composto por vários comprimentos de amostragem ( $l_w$ ). O único comprimento de medição  $l_w$  corresponde ao comprimento de corte ( $\lambda_f$ ) da filtragem. No entanto, seu número não é padronizado e deve, portanto, ser sempre indicado no desenho. Deve estar na faixa entre 5 e 10. Os filtros de perfil ( $\lambda_c$ ) e ( $\lambda_f$ ) são aplicados sucessivamente. O perfil de ondulação sempre resulta da aplicação de ambos os filtros.

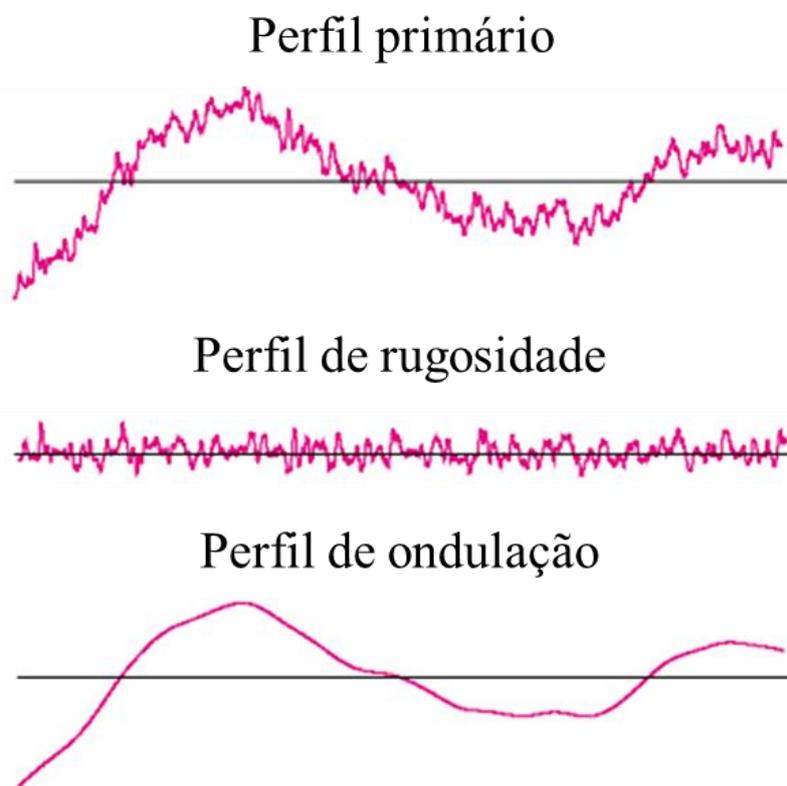


Figura 16. Exemplos de perfil primário e de rugosidade que podem ser obtidos no rugosímetro *Mitutoyo SJ-400*.

Os parâmetros de rugosidade mais importantes são os seguintes:

- Pa: média aritmética do perfil primário.
- Ra: média aritmética da rugosidade superficial.
- Wa: média aritmética do perfil de ondulação.
  
- Pt: altura total do perfil primário.
- Rt: altura total do perfil de rugosidade.
- Wt: altura total do perfil de ondulação.
  
- Pz: máxima altura do perfil primário.
- Rz: máxima altura do perfil de rugosidade.
- Wz: máxima altura do perfil de ondulação.
  
- Pv: profundidade do vale maior do perfil primário
- Rv: profundidade do vale maior do perfil de rugosidade.
- Wv: profundidade do vale maior do perfil de ondulação.

O rugosímetro tem uma saída RS-232C que é conectado ao computador por meio de um cabo USB. Ele é operado pelo programa *Surftest* SJ 400, os dados dos perfis são obtidos numa interface no programa *Microsoft Excel* ® e depois os resultados são analisados para obter as informações de rugosidade e espessura da amostra.

Para se determinar a espessura dos filmes foi necessário formar um degrau entre o vidro e o filme depositado. O degrau foi obtido colocando-se um pedaço de fita esticada sobre uma pequena área do substrato antes da deposição por rotação. Após a deposição a fita foi removida e o filme foi submetido a tratamento térmico no forno deixando uma pequena parte do vidro exposta. Através desse degrau foi possível medir o perfil primário e o de rugosidade e correlacioná-los à espessura dos filmes. Para isso, e foi usada a norma ISO-2001 (*International Organization for Standardization*) para medir ditos perfis, depois os dados foram coletados no programa *Excel* e analisados no programa *OriginPro* ® para obter os

resultados de espessura, por meio da diferença obtida no degrau da amostra. Estes resultados são mostrados na seção 5.2.

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada pela técnica microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), usou-se um equipamento *Nanosurf EasyScan 2* que permite realizar imagens em terceira dimensão e obter a rugosidade dos filmes, os resultados serão mostrados na Seção 5.2 deste trabalho. O AFM usa uma pequena ponta afiada que é colocada muito perto da amostra e que varre a superfície toda do material. A distância entre a ponta e a superfície da amostra é tão pequena que forças atômicas atuam entre elas. A ponta é ligada à extremidade de um braço de suporte com o intuito de medir aquelas forças. A força que atua pode ser determinada detectando a deflexão do braço de suporte que pode ser usada também para controlar a distância entre a ponta e a superfície em escala atômica. Assim é possível atingir tanta resolução que o arranjo atômico da superfície pode ser sondado [66].

O AFM foi operado no modo dinâmico. Neste caso o braço de suporte é excitado por meio de um material piezoelétrico que oscila com uma amplitude fixa numa frequência de operação próxima à frequência livre de ressonância do braço de suporte. A força de repulsão que atua na ponta acrescentará a frequência de ressonância do braço. Isto faz que a amplitude da vibração do braço diminua. A vibração do braço é também medida usando o sistema de detecção da deflexão que usa um laser. A amplitude de vibração pode ser usada como a entrada para um ciclo que mantém a interação entre a ponta e amostra constante, alterando a altura da ponta. A saída deste circuito de retroalimentação corresponde, portanto, à altura da amostra [66].

Por fim, a imagem da superfície é feita varrendo sobre a superfície da amostra nas direções X e Y. A imagem da amostra é obtida registrando a saída do controle de altura em função da posição. As imagens foram processadas no programa de controle do AFM (*SPM (Scanning Probe Microscopy) control software*) que fornece todas as funções para operar o microscópio durante a varredura de superfícies e modos de operação mais avançados. Também fornece funções de análise de dados para o pós-processamento de dados de medição [66].

Foi empregado também um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ZEISS EVO MA 15 operado com uma tensão de aceleração de 20 kV e diferentes ampliações para obter vários detalhes das amostras, na Seção 5.2 serão mostradas as imagens mais relevantes. A microscopia eletrônica de varredura produz imagens de uma amostra varrendo-a com um feixe focalizado de elétrons. Os elétrons interagem com os átomos da amostra produzindo sinais que podem ser detectados e que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra e a composição. As amostras devem ser pelo menos eletricamente condutoras na superfície e aterradas para prevenir acumulação de cargas eletrostáticas na superfície. Geralmente as amostras não condutoras são recobertas com uma fina camada de ouro que cumpre a função de remover as cargas de superfície e, assim melhorar a qualidade da imagem.

#### 4.6. Medidas ópticas

As propriedades ópticas do  $\text{TiO}_2$  são influenciadas pelos defeitos presentes na estrutura como impurezas e vacâncias de oxigênio, por isso foi medida a transmissão de algumas amostras para observar o comportamento delas sob a luz. As medidas foram feitas usando um espectrômetro marca *StellarNet* modelo BLK-COMET-CXR-SR usando uma sonda R600-8-VISNIR e uma fonte de luz que é uma lâmpada de tungstênio e criptônio modelo SL1-Filter. Usou-se um padrão de refletância RS50 de 50 mm de diâmetro. A transmissão foi registrada entre 200 nm e 1100 nm e os dados foram convertidos em refletância por meio da equação (38), onde  $R$  é a refletância e  $T$  é a transmissão da amostra.

$$R = 100 - T \quad (38)$$

Este espectrômetro utiliza uma grade côncava de 50 mm de diâmetro com correção de aberração para fornecer uma imagem espectral excelente. Isto melhora significativamente a forma dos espectros reduzindo o astigmatismo encontrado em projetos de espectrógrafos com grades planas. O projeto deste espectrômetro não utiliza espelhos e, portanto, oferece uma menor difusão possível da luz no UV com assistência adicional a partir da linha holográfica da grade. A grade côncava produz um campo plano no detector criando uma resolução uniforme sob a faixa toda do espectro.

Para comprimentos de onda próximos aos valores onde o baixo espalhamento domina a absorção fundamental da luz, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) de filmes pode ser calculado usando a equação (39) [67], onde  $d$  é a espessura do filme e  $T$  é a transmitância óptica. Nas vizinhanças da absorção fundamental, pode-se considerar que a transição indireta domina a absorção óptica, de acordo com a equação (40) [67]. Onde  $A_i$  é um parâmetro independente da energia do fóton e  $E_g$  é a energia do *gap* óptica,  $n$  é uma constante igual a  $1/2$  ou  $2$  para transições permitidas diretas ou indiretas respectivamente [68]. O gráfico de  $(\alpha E)^{1/2}$  versus  $E$  é chamado de gráfico de Tauc e serve para calcular o *gap* óptico por meio da interseção da parte linear depois de uma extrapolação, assumindo  $\alpha = 0$  [68]. Na Seção 5.3 se mostram alguns dos resultados obtidos.

$$\alpha = d^{-1} \ln(1/T) \quad (39)$$

$$(\alpha E)^n = A_i(E - E_g) \quad (40)$$

## 4.7. Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho está baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula e da geometria molecular, dos átomos. Neste trabalho os espectros de absorção no infravermelho foram feitos em um espectrofotômetro marca Perkin-Elmer modelo 1000 usando pastilhas de iodeto de césio (CsI). Tais pastilhas não absorvem infravermelho na região espectral de interesse, onde são observadas bandas características das ligações químicas do rutilo e anatase.

## 4.8. Caracterização elétrica dos filmes

A fim de medir a resistência dos filmes a baixa temperatura, cobriu-se uma pequena faixa de aproximadamente 1,5 mm de largura no meio da amostra e o restante foi recoberto com ouro por meio de pulverização catódica ou simplesmente *Sputtering*. Para tanto se usou um

equipamento de *Sputtering* modelo *Scancoat six*, marca HHV. O processo do *Sputtering* utilizado neste trabalho consistiu em bombardear, com um plasma de ar, um alvo de ouro, lançando átomos do alvo no substrato frio. Antes de cada deposição, foi feito um vácuo de  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar com uma bomba marca *Edwards* modelo RV3 para depois permitir a entrada do ar até uma pressão de  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar. Os parâmetros usados para a deposição foram os seguintes: corrente de 30 mA por 5 minutos e a uma distância do alvo de 30 mm. Depois, em cada lado da amostra foram fixados pequenos fios metálicos com solda de índio que tem uma boa afinidade com o ouro. Por fim obteve-se uma amostra como esquematizada na Figura 17.

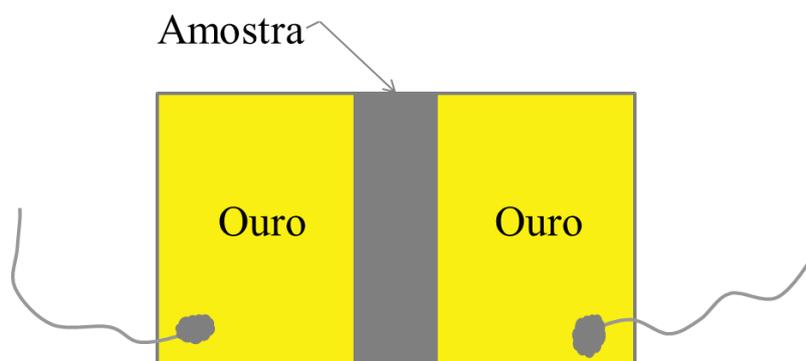


Figura 17. Esquema de uma amostra utilizada na caracterização elétrica.

A amostra foi colocada em um criostato modelo CCS-350T da marca JANIS que opera na faixa de temperatura de 315 K até 10 K. Posteriormente, verificou se que os contatos estavam ôhmicos (lineares) por meio da medição da curva corrente (tensão)  $I(V)$  que foram realizadas desde tensões negativas até positivas. A curva  $I(V)$  foi feita com uma fonte marca *Keithley* modelo 2635A. Esta fonte permite aplicar a tensão e medir a corrente ou resistência da amostra e, através de uma interface de comunicação do tipo GPIB (*General Purpose Interface Bus*) com computador permite registrar os dados numa interface gráfica por meio de um programa em *LabView* desenvolvido no LSD da UNIFEI. A Figura 18 ilustra o diagrama de blocos de tal programa e a Figura 19 fornece uma imagem do painel frontal do programa usado em *LabView* para a realização da curva  $I(V)$  nos contatos das amostras. Este programa permite a escolha das tensões inicial e final da curva  $I(V)$ , assim como também o passo dos dados. Alguns dos resultados obtidos serão mostrados e discutidos na Seção 5.3.

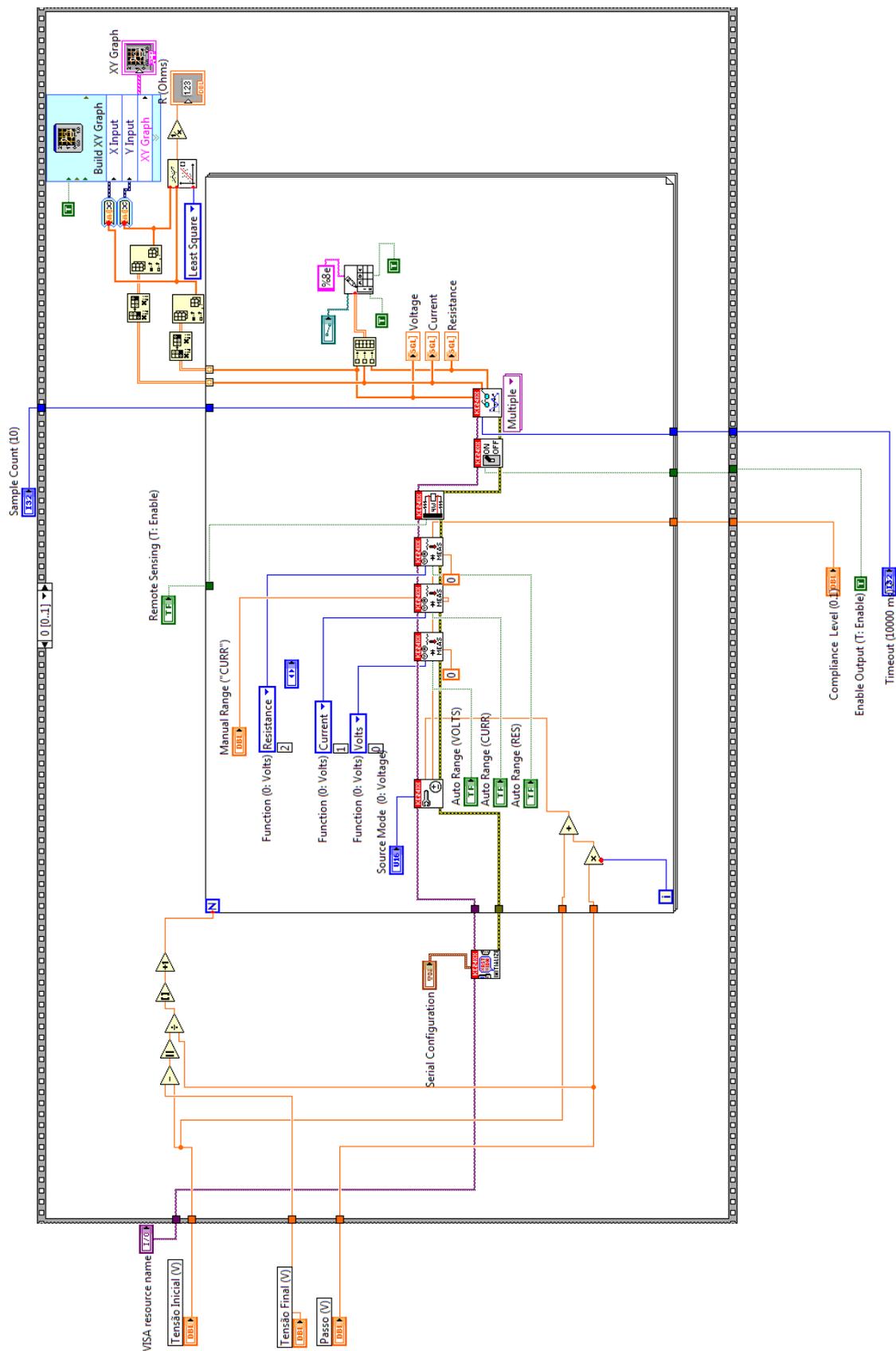


Figura 18. Diagrama de blocos do programa em LabView usado para a realização da curva I(V) dos contatos dos filmes.

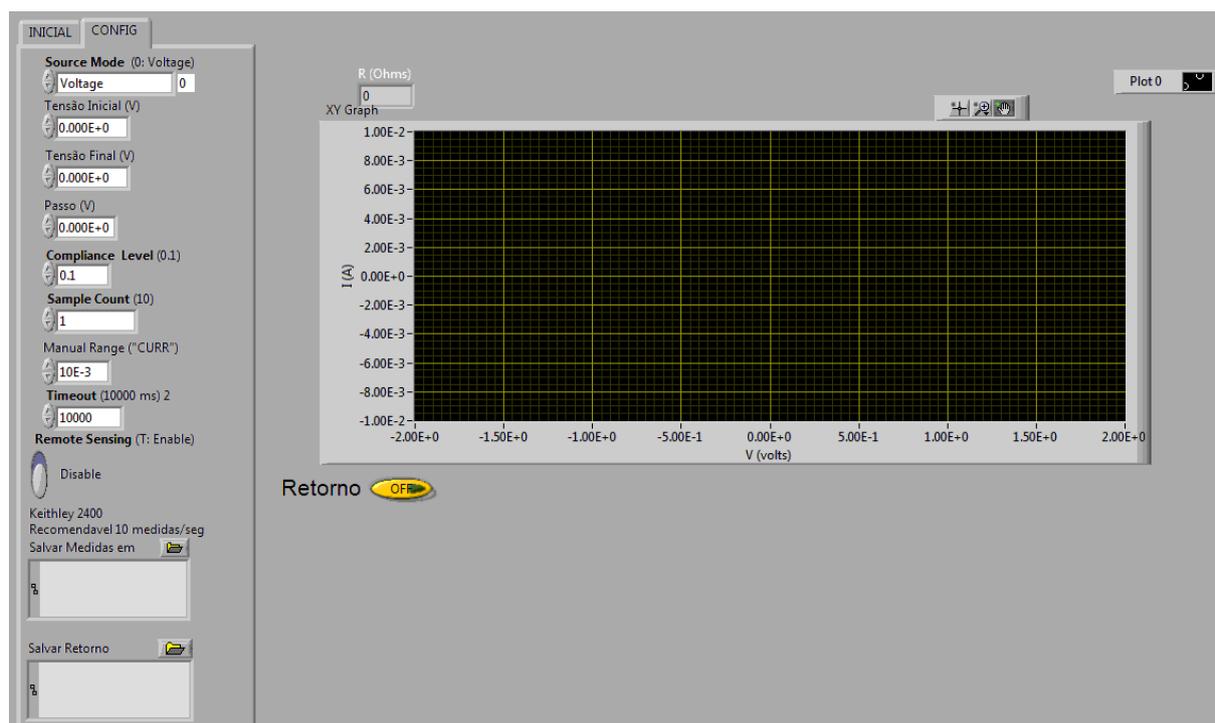


Figura 19. Imagem do painel frontal do programa em *LabView* usado para a realização da curva  $I(V)$  dos contatos dos filmes.

Depois de verificar o comportamento ôhmico dos contatos aplicou-se uma taxa de resfriamento de 1 K/min. A temperatura foi controlada por um controlador marca *LakeShore* modelo 335, a tensão foi aplicada por meio de uma unidade fonte/medida marca *Keithley* modelo 2635A. Esta fonte permite aplicar a tensão e medir a corrente ou resistência da amostra e, através de uma interface de comunicação do tipo GPIB com computador permite registrar os dados numa interface gráfica por meio de um programa em *LabView* desenvolvido no LSD. Um esquema da montagem experimental utilizada para a caracterização elétrica a baixas temperaturas é apresentado na Figura 20. Este ilustra o criostato ligado a um compressor de hélio que é usado para o resfriamento, o controlador de temperatura e a fonte que medem a temperatura próxima da ilustra e a resistência dela, além do computador que permite a comunicação entre os equipamentos e o registro dos dados. A Figura 21 fornece uma imagem do painel frontal do programa usado e a Figura 22 ilustra uma vista geral do diagrama de blocos do programa utilizado em *LabView*.

O programa desenvolvido permite controlar os parâmetros da unidade 2635A como tensão ou corrente aplicada, modo de medição com 2 ou 4 fios. Além disso, o programa acessa a temperatura diretamente do controlador 335. A taxa de resfriamento é, porém, programada diretamente no controlador 335, ficando a função do programa a de medir apenas a temperatura dos sensores. Dois sensores de temperatura do tipo diodo de silício são empregados para esse propósito. Ambos foram fornecidos e calibrados pela própria empresa (*LakeShore*) que fabrica os equipamentos. Um dos sensores é posicionado no final da seção do dedo frio e tem a função de controle de temperatura. Um segundo sensor é posicionado sobre o porta amostras o mais próximo possível da amostra a ser medida. Ambos os sensores são acondicionados em uma capsula cilíndrica com um furo central para serem fixados com parafuso e porca no local escolhido. Para garantir um bom isolamento térmico, a câmara do criostato é selada com anéis de vedação *o-ring* e válvula que é conectada a um sistema de vácuo turbo-molecular Marca *Agilent* modelo 9698217.

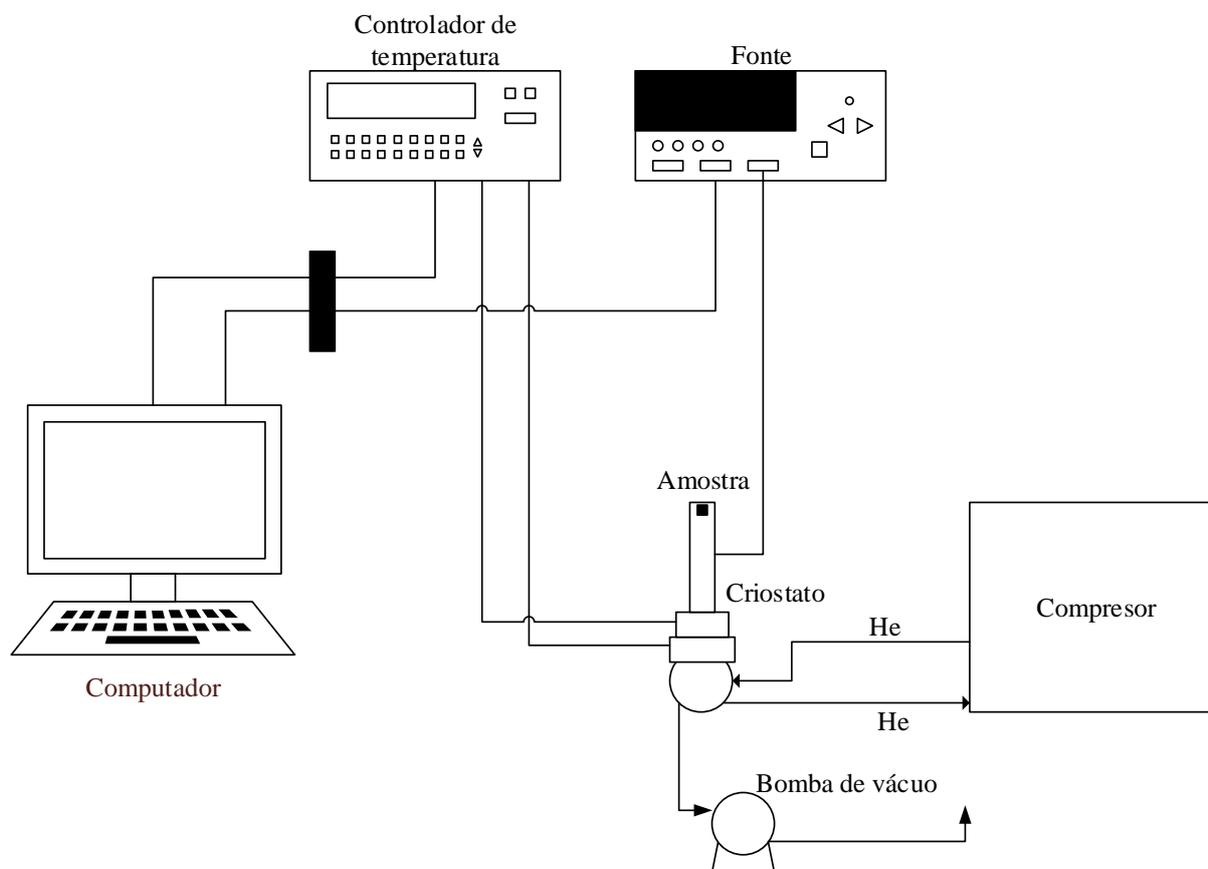


Figura 20. Esquema do sistema para a caracterização elétrica dos filmes a baixa temperatura.

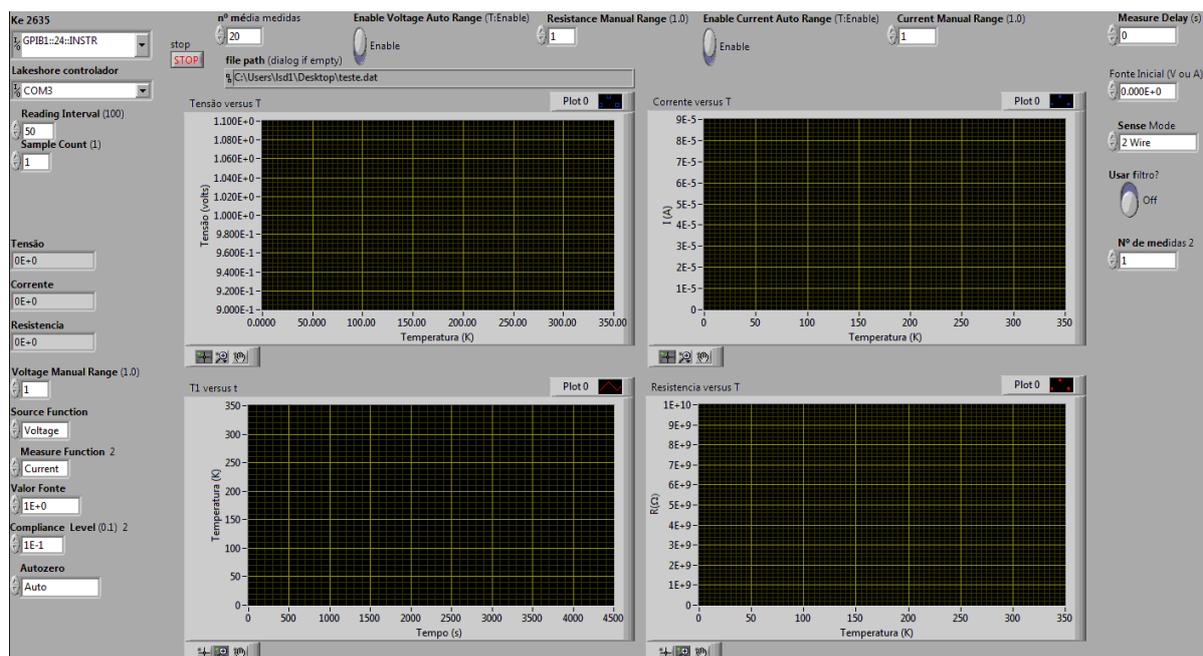


Figura 21. Imagem do painel frontal do programa em *LabView* usado para a caracterização elétrica dos filmes a baixas temperaturas.

Depois de ter feita a caracterização elétrica a baixa temperatura, continuou-se com a caracterização a altas temperaturas, para as quais foi usado o mesmo forno descrito no tratamento térmico com hidrogênio num sistema com algumas modificações (vide Figura 23). Este sistema tem um porta amostras contendo contatos com fios de platina e conectores BNC (*Bayonet Neill-Concelman*) na parte externa.

Para a realização das medidas foi utilizado um sistema de controle em *LabView*, apresentado na Figura 24 e que foi desenvolvido anteriormente no LSD que usa um multímetro marca *Keithley* modelo 2100 para medir a temperatura e uma unidade fonte/medida marca *Keithley* modelo 2400 que permite aplicar a tensão (corrente) e medir a corrente (tensão) aplicadas bem como calcular a resistência da amostra. A medida pode ser feita com 2 fios ou 4 fios, isto é, no modo *sense* que consiste em um voltímetro/amperímetro que verifica se o valor aplicado chega entre dois fios auxiliares. Porém neste trabalho todas as medidas foram feitas com 2 fios, pois o método de 4 fios é recomendado apenas para medidas de resistências inferiores a 1 k $\Omega$ . Além disso, através de uma interface GPIB a unidade 2400 permite o controle de parâmetros e registro de dados numa interface de programação gráfica como o *LabView*.

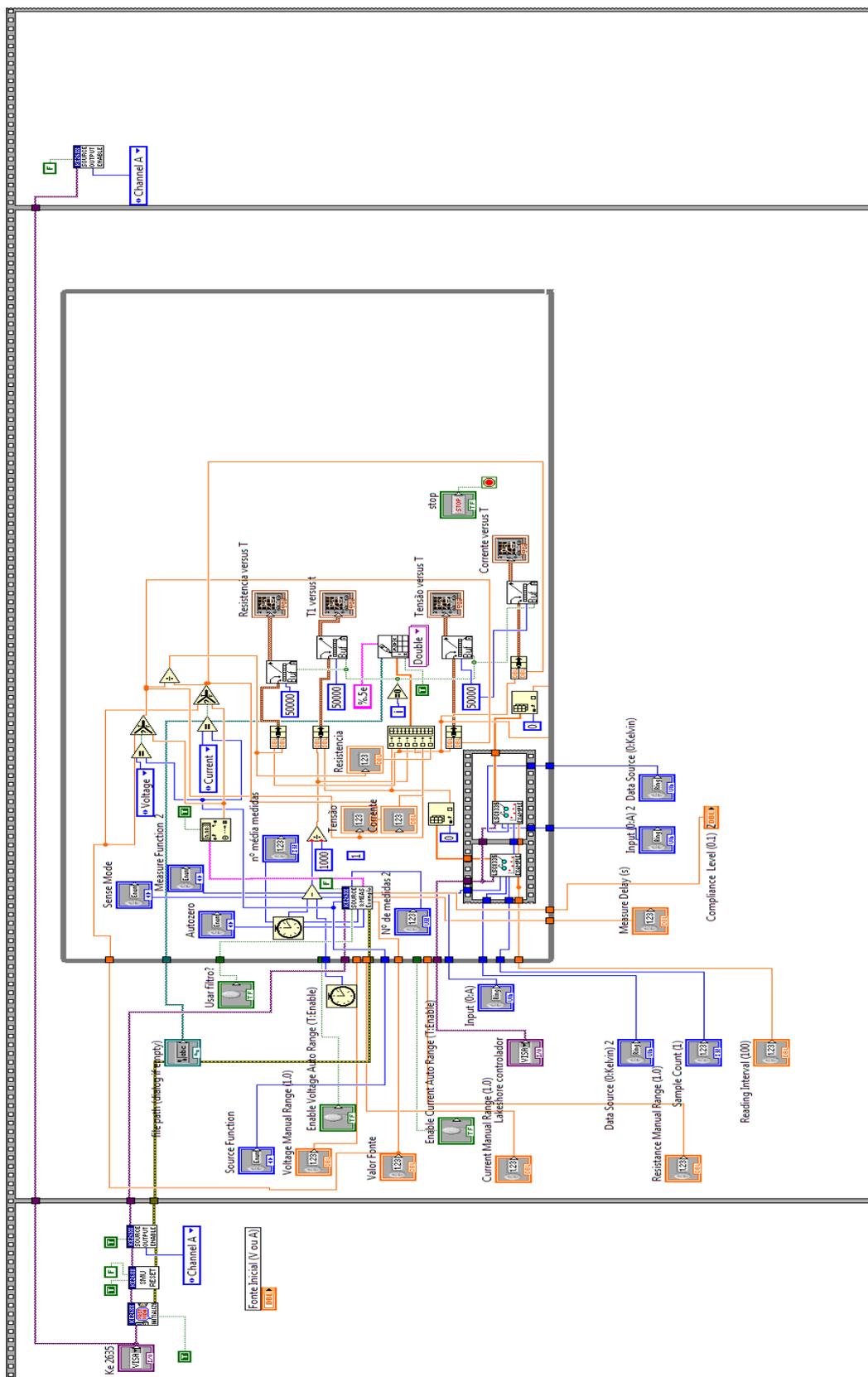


Figura 22. Diagrama de blocos do programa em *LabView* usado para a caracterização elétrica dos filmes a baixas temperaturas.

Para realizar os contatos, primeiro foi retirado o índio proveniente da solda feita para realizar os contatos no criostato, posteriormente realizaram-se novos contatos, pois o índio não suporta as temperaturas a que a amostra é submetida no forno sem fundir-se. Os contatos consistem de uma barra metálica que segura em um lado do filme e a outra parte que está envolta numa lâmina de cobre encosta na superfície, dessa forma é possível medir a resistência da amostra a temperaturas até 500 °C. Verificou-se se os contatos estavam ôhmicos (lineares) por meio da medição da curva corrente(tensão) que foram realizadas desde tensões negativas até positivas. A amostra foi colocada no forno e as medidas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 2 K/min e em atmosfera de nitrogênio para minimizar mudanças no estado de oxidação do filme.

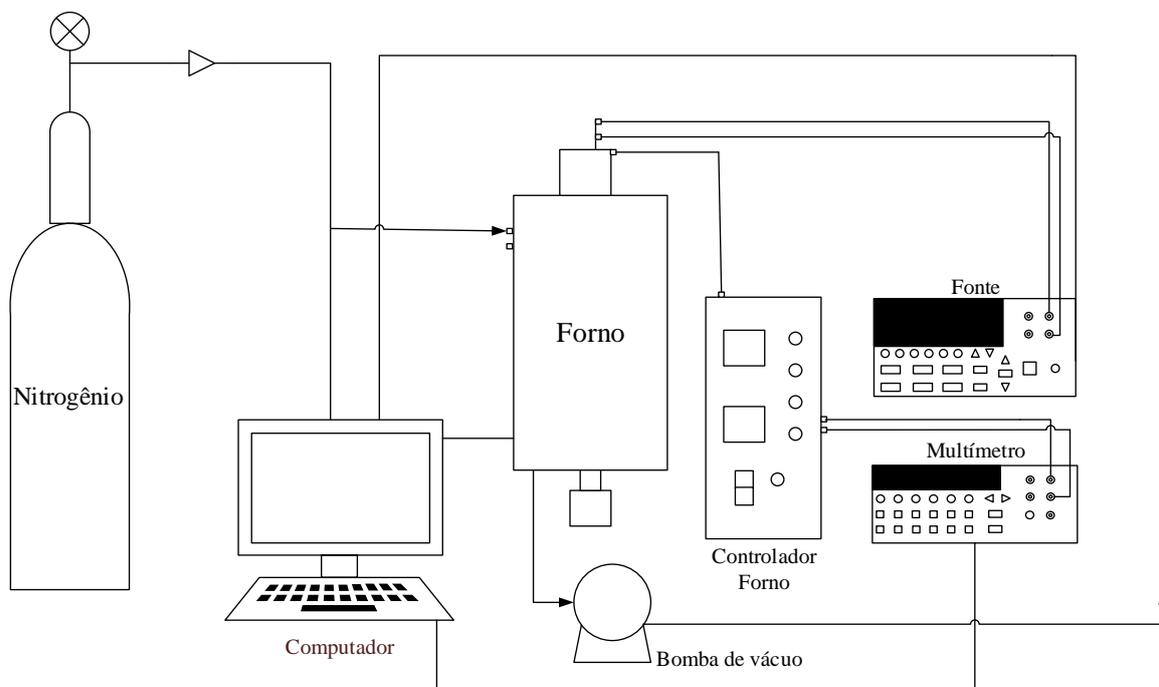


Figura 23. Esquema do sistema usado para a caracterização elétrica dos filmes a altas temperaturas.

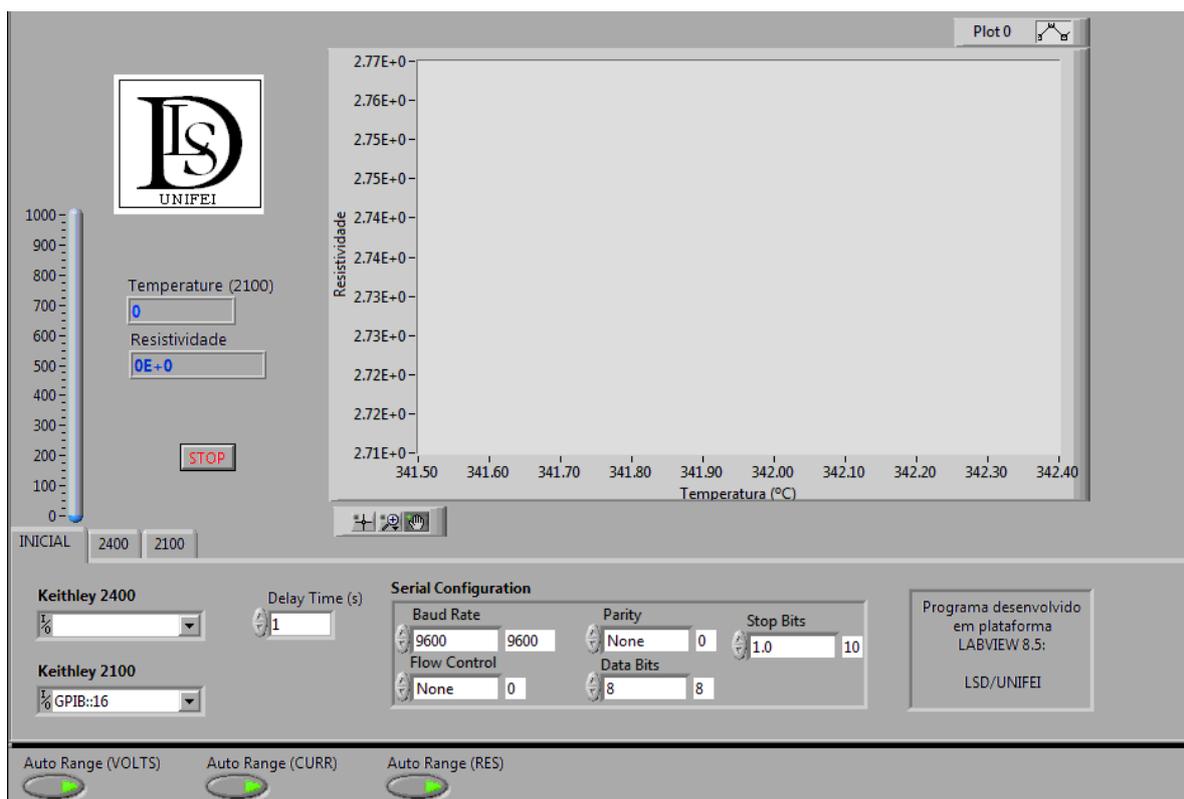


Figura 24. Imagem do painel frontal do programa em *LabView* usado para a caracterização elétrica dos filmes a altas temperaturas.

Os resultados de resistividade finais foram analisados utilizando o método da energia de ativação diferencial descrito na Seção 3.2. Este método permitiu identificar claramente as faixas de temperatura para os diferentes mecanismos de condução [63]. Depois de ter as faixas de temperatura, foram calculados os parâmetros da condução por saltos de alcance variável descrito na Seção 3.1.2 e os resultados estão apresentados na Seção 5.3.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização estrutural

Estudaram-se as estruturas cristalinas de pó e filmes sintetizados. A Figura 25 ilustra os difratogramas do pó sintetizado pelo sol-gel aquoso antes e depois de tratamento com hidrogênio comparado com padrões de anatase e rutilo. Como pode ser observado, o pó antes do tratamento apresenta ambas as estruturas de anatase e rutilo como pode ser verificado comparando com os padrões e vendo os picos característicos de anatase a  $25^\circ$  e  $48^\circ$  e do rutilo a  $27,5^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $69^\circ$ , entre outros. A amostra que foi submetida à atmosfera de hidrogênio apresenta apenas a estrutura do rutilo. Isto foi confirmado no programa PowderCell® onde claramente se pode observar que depois do tratamento com hidrogênio a  $700^\circ\text{C}$  a estrutura do material é 99,4% rutilo que é a estrutura mais provável depois da síntese junto com a anatase. A Tabela 3 mostra as porcentagens de cada estrutura cristalina e o tamanho do cristalito calculado com a fórmula de Debye-Scherrer de anatase ( $D_A$ ) e rutilo ( $D_R$ ) obtidos para os pós antes e depois do tratamento com hidrogênio. Pode-se notar que o diâmetro do cristalito de rutilo foi maior que o de anatase e aumentou depois do tratamento com hidrogênio. Provavelmente devido ao fato de que a altas temperaturas a estrutura rutilo é mais estável e os tamanhos dos cristalitos crescem ao se juntar a partir de um núcleo por causa da alta temperatura.

A Figura 26 ilustra o difratograma de raios X de um pó obtido pela outra rota de síntese, isto é, pelo método de sol-gel de micelas reversas. Os difratogramas são apresentados para duas amostras, antes e depois do tratamento com hidrogênio e comparados com o padrão de anatase, como pode ser visto, o difratograma dos três materiais coincidem, ou seja, os pós sintetizados por esta rota apresentaram a estrutura da anatase. Mesmo depois do tratamento com hidrogênio o difratograma do pó quase não mudou, portanto, o tratamento com hidrogênio influencia muito pouco na estrutura do material, porém precisam-se de mais análises para determinar a variação dos defeitos como vacâncias de oxigênio antes e depois do tratamento com hidrogênio. As vacâncias de oxigênio no  $\text{TiO}_2$  fazem com que o material fique mais condutor e mais opaco como será visto adiante. Uma análise no programa PowderCell®, supondo que o material formado apresenta somente as estruturas de anatase e

rutilo dá como resultado os dados da Tabela 4 onde também são mostrados os resultados dos tamanhos dos cristalitos obtidos pela fórmula de Debye-Scherrer. Como se pode observar, a maior estrutura formada foi a anatase por volta de 95%, depois do tratamento com hidrogênio aumentou o percentual da estrutura rutilo, o que é consistente com a expectativa de transformação para esta estrutura devido a ela ser mais estável a altas temperaturas [31]. O tamanho do cristalito aumentou ao fazer o tratamento com hidrogênio.

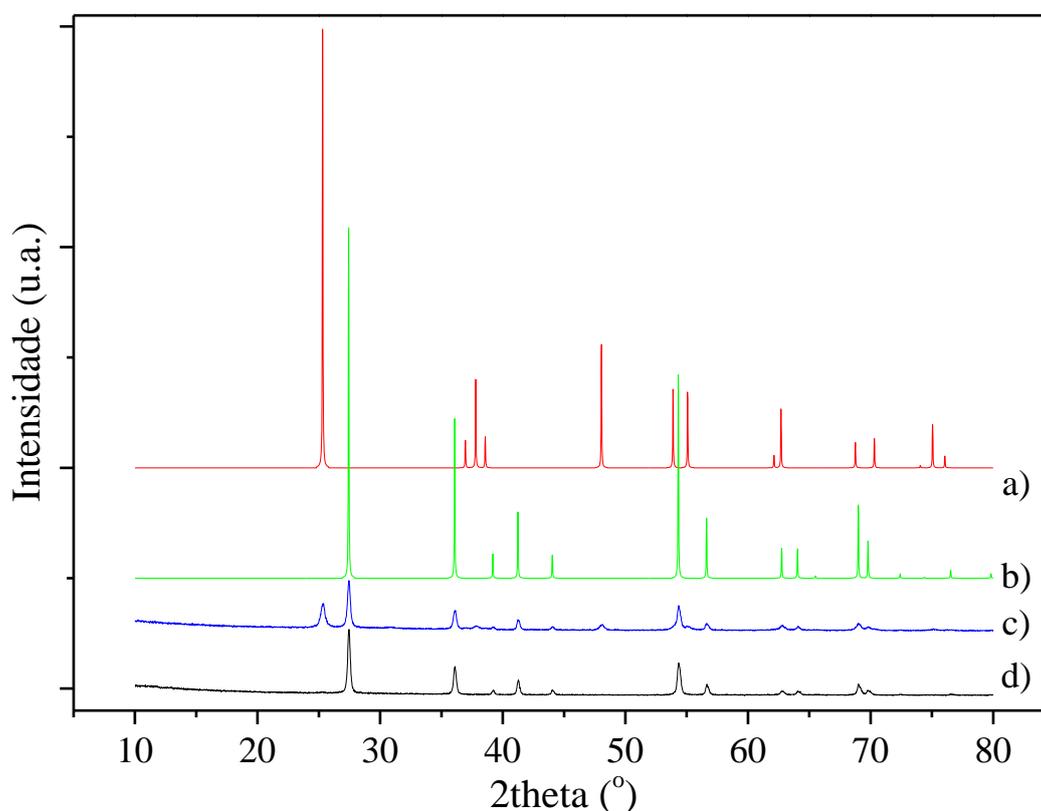


Figura 25. Difratoograma de raios X dos pós: a) padrão de anatase, b) padrão de rutilo, c) pó sintetizado pelo método sol-gel aquoso recozido a 500 °C por 30 min e d) o mesmo pó depois do tratamento com hidrogênio a 700 °C por 2 horas.

Tabela 3. Porcentagem das estruturas cristalinas do pó obtido por sol-gel aquoso antes e depois do tratamento com hidrogênio.

Pó (sol-gel aquoso)	Anatase, %	Rutilo, %	D <sub>A</sub> (nm)	D <sub>R</sub> (nm)
Sem tratamento	32	68	19,0	33,4
Depois do tratamento com H <sub>2</sub>	0,6	99,4	-	36,4

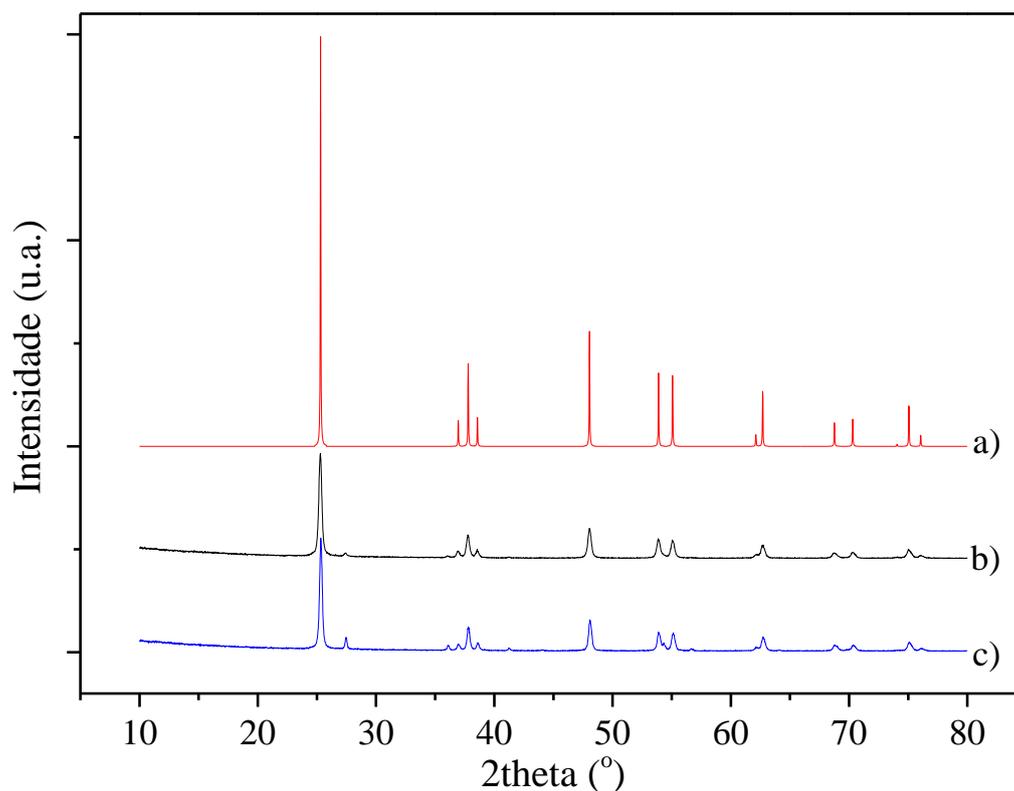


Figura 26. Difratograma de raios X dos pós de dióxido de: a) padrão de anatase, b) pó sintetizado a partir de uma suspensão coloidal sintetizada pelo método sol-gel de micelas reversas recozido a 600 °C por 2 horas e c) o mesmo pó depois do tratamento com hidrogênio a 700 °C por 2 horas.

Tabela 4. Porcentagem das estruturas cristalinas do pó obtido por sol-gel de micelas reversas antes e depois do tratamento com hidrogênio e tamanhos dos cristalitos obtidos pela fórmula de Debye-Scherrer.  $D_A$ : diâmetro da anatase,  $D_R$ : diâmetro do rutilo, L: tamanho do cristalito médio.

Pó (sol-gel micelas reversas)	Anatase, %	Rutilo, %	$D_A$ (nm)	$D_R$ (nm)	L (nm)
Sem tratamento	96,8	3,2	27,2	34,1	30,6
Depois do tratamento com H <sub>2</sub>	90,9	9,1	31,3	45,5	38,4

Comparando as duas rotas de síntese dos pós pode se observar que os tamanhos dos cristalitos foram maiores na síntese de sol-gel de micelas reversas, devido a que o surfactante favorece a formação de partículas de maior tamanho. Quando o solvente foi água, obteve-se mais da estrutura rutilo, enquanto que para o método de micelas reversas obteve-se mais da anatase. A anatase é mais adequada para aplicações fotovoltaicas, pois em seu estado puro tem mostrado maior eficiência de conversão de potência que o rutilo em aplicações de células solares, isto é devido a um efeito sinérgico entre a anatase e o rutilo [69]. Estudos de espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada e microscopia eletrônica de varredura

têm indicado que o transporte de elétrons é mais lento nos filmes de rutilo do que dos de anatase devido a diferenças na extensão da ligação entre partículas associada com a densidade compactada da partícula [70].

No caso de filmes obtidos a partir de material sintetizado pelo método de sol-gel com solvente água não foi possível obter um difratograma, pois o filme ficou muito fino, mesmo após se depositar 5 camadas. Para analisar a estrutura formada em filmes sintetizou-se um filme pelo método sol-gel tradicional, neste caso com etanol como solvente e aquecendo em uma placa de aquecimento ao invés do forno. Este método permitiu obter um filme mais espesso, porém pouco transparente. A Figura 27 ilustra o difratograma de raios X de um filme de 5 camadas obtidos por este método. Nela podem-se ver picos característicos de anatase em  $26^\circ$ . A análise no programa PowderCell ® deu como resultado que a estrutura cristalina em maior quantidade foi a anatase com um 99,8%, ou seja, na deposição em filmes permite que a maior estrutura cristalina seja anatase. O tamanho do cristalito obtido pela fórmula de Debye-Scherrer foi de 28,1 nm.

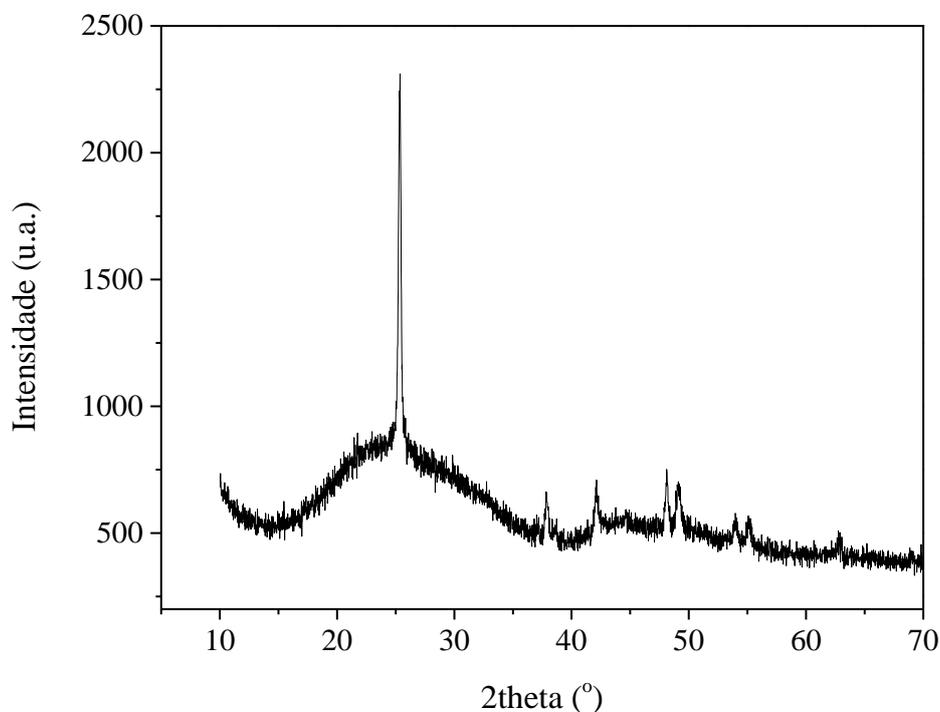


Figura 27. Difratograma do filme de 5 camadas obtido por sol-gel com etanol como solvente e recozido a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas em ar.

## 5.2. Caracterização morfológica

A Figura 28 ilustra as imagens 3D obtidas por AFM para filmes de  $\text{TiO}_2$  de micelas reversas com temperatura de recozimento de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas e de 1, 3 e 5 camadas. Os filmes de 1 e 3 camadas apresentam microestruturas granulares compostas de partículas irregulares enquanto o filme de 5 camadas os grãos crescem muito e coalescem de forma a que o filme fica mais contínuo, sugerindo que com um maior número de camadas as partículas vão se rearranjando até formar uma superfície mais lisa.

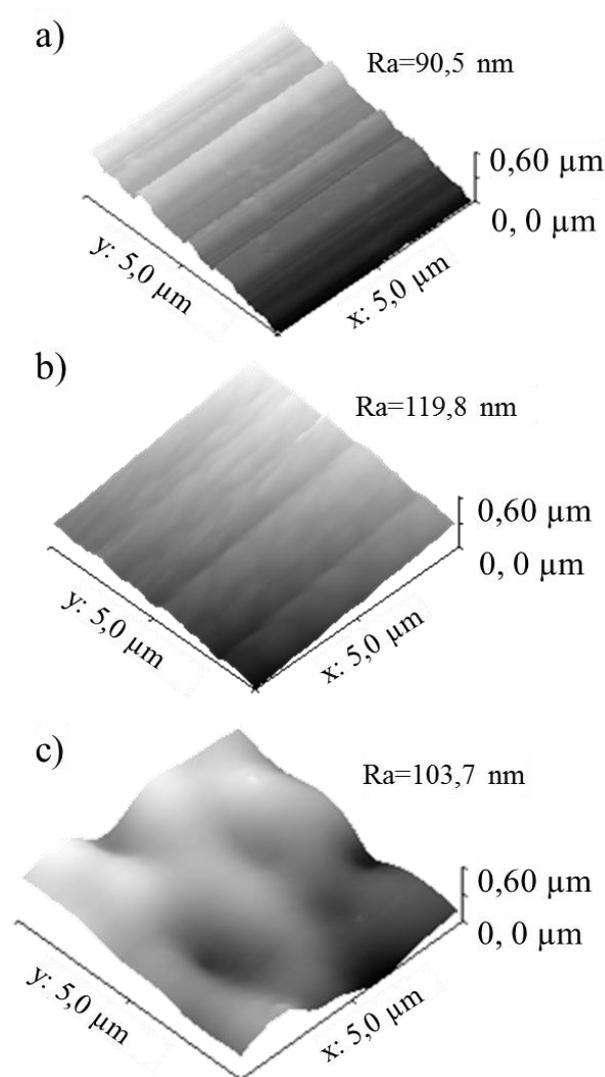


Figura 28. Imagens AFM de filmes, velocidade de rotação: 3000 rpm por 30 s e temperatura de recozimento de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. a) 1 camada, b) 3 camadas e c) 5 camadas.

A Figura 29 ilustra o perfil de rugosidade obtido para um filme de 3 camadas depositando no *spinner* uma dispersão coloidal feita pelo método sol-gel de micelas reversas. Não se apresentou o perfil primário devido à ocorrência de ondulações causadas pelo aquecimento do substrato de vidro. Neste caso o degrau foi medido para várias varreduras de perfil, resultando em média em uma espessura de 208 nm.

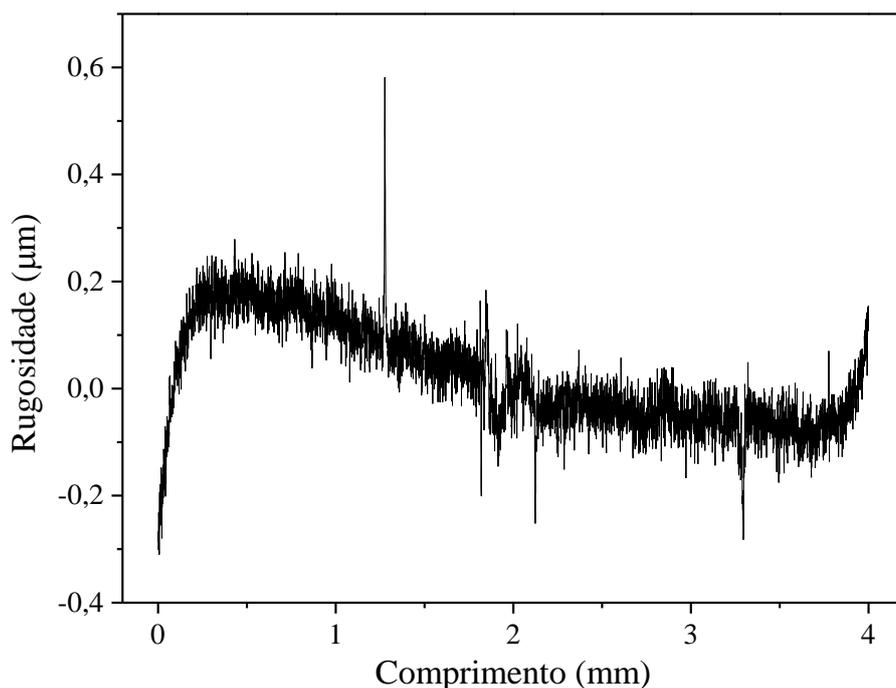


Figura 29. Perfil de rugosidade do filme de 3 camadas depositado a partir de uma dispersão coloidal de  $\text{TiO}_2$  feita pelo método sol-gel de micelas reversas, depositada por spin-coating a 3000 rpm por 30 s e tratado em hidrogênio a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

A Figura 30 ilustra o perfil primário obtido no rugosímetro para um filme de 5 camadas depositando no *spinner* a partir de um material obtido pelo método das micelas reversas. O pico maior é causado pela força impusiva durante a descida do degrau. A medida da espessura do filme é tomada comparando-se os valores antes e depois do pico. A análise do perfil primário deste filme resultou numa espessura média é 618 nm. No caso do filme de 1 camada foi estimada uma espessura de 100 nm.

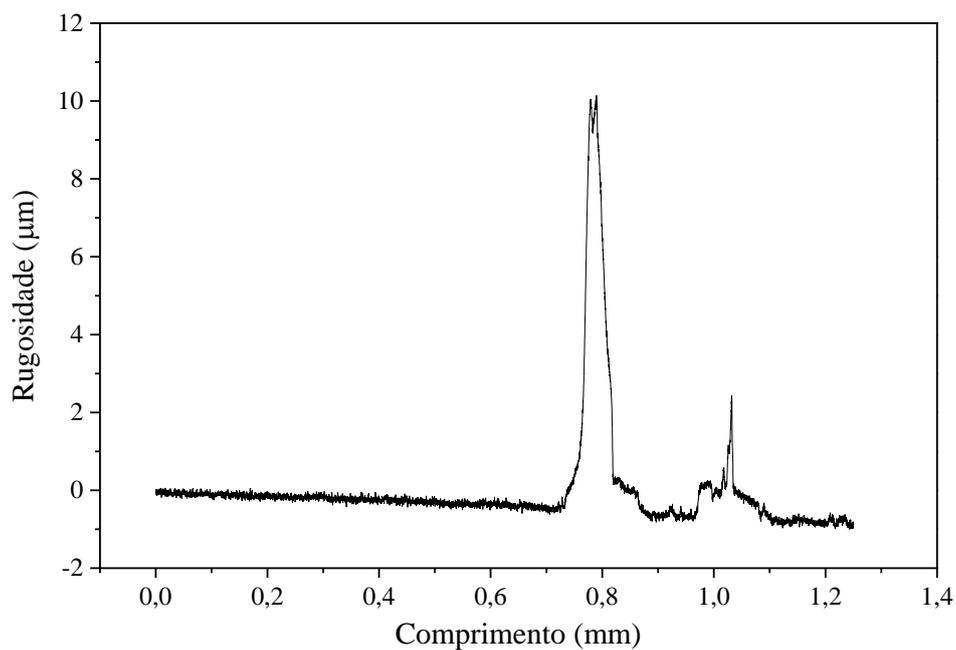


Figura 30. Perfil primário de um filme de 5 camadas depositado a partir de uma dispersão coloidal de  $\text{TiO}_2$  feita pelo método sol-gel de micelas reversas.

A Figura 31 ilustra a microscopia eletrônica de varredura com 20 kV. Podem-se ver duas imagens, uma delas que ilustra filme na maior parte da superfície é plano e com poros que são visíveis. A imagem da direita ilustra uma região do filme onde apresenta trincas, principalmente nos cantos do filme onde é espalhada a dispersão coloidal pela deposição por *spin-coating*.

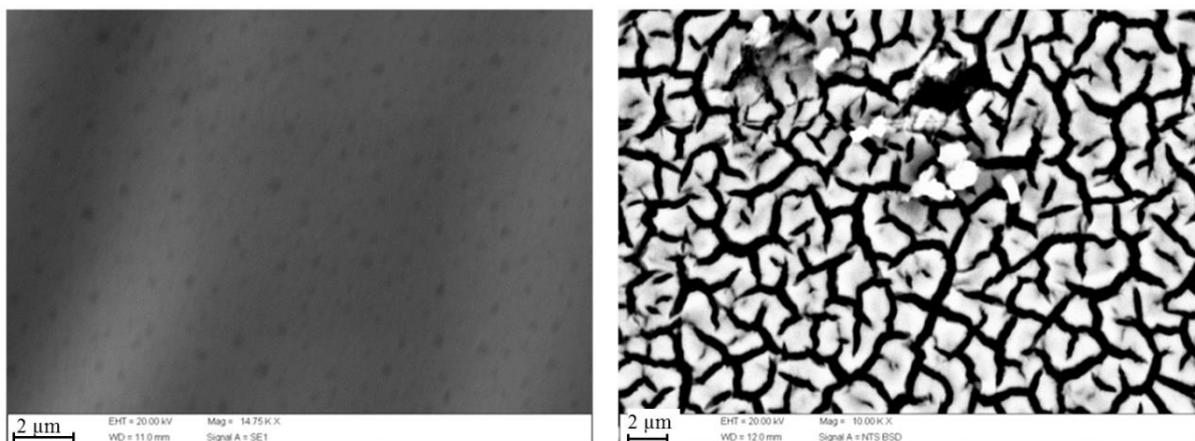


Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura de um filme de 5 camadas sintetizado pelo método sol-gel de micelas reversas. 20 kV.

### 5.3. Medidas de transmissão

A Figura 32 ilustra o espectro de transmissão de amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas em 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas de anatase, um filme de 5 camadas depositando uma dispersão coloidal feita pelo método sol-gel tradicional e um filme de 5 camadas feito pelo método sol-gel de micelas reversas. Pode-se observar que a transmissão da anatase diminuiu ao tratar o pó em atmosfera de 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . A transmissão teve pouca diferença para o filme feito a partir de sol-gel tradicional e de micelas reversas. A menor transmissão significa que o filme feito por micelas reversas tem menos defeitos na sua estrutura.

Com o intuito de calcular o *gap* óptico, é mostrada a Figura 33 que é o gráfico de  $T_{auc}$  para um filme de  $\text{TiO}_2$  de 5 camadas depositado a partir de uma dispersão sintetizada por sol-gel de micelas reversas e tratado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas em atmosfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . A interseção com o eixo x extrapolando a seção linear do gráfico da como resultado o *gap* óptico deste filme. Neste caso foi de 2,8 eV, na referência [30] foram encontrados valores de *gap* óptico entre 2,80 eV e 3,17 eV para filmes de  $\text{TiO}_2$  depositando por *spin-coating* uma dispersão coloidal sintetizadas pelo método sol-gel. Para a anatase e o rutilo puros, têm se reportado valores de 3,2 eV e 3,0 eV respectivamente. O valor encontrado de 2,8 eV neste trabalho sugere que o tratamento com hidrogênio diminui o *gap* óptico de  $\text{TiO}_2$  neste tipo de filmes. A diminuição do *gap* neste tipo de materiais favorece seu emprego em aplicações fotovoltaicas devido a que materiais com valores do *gap* óptico menores dariam melhor aproveitamento da luz solar que tem pico de emissão em aproximadamente 1,3 eV, pois este tipo de filmes poderia absorver mais do espectro visível e assim melhorar a relação entre o corante e o  $\text{TiO}_2$ .

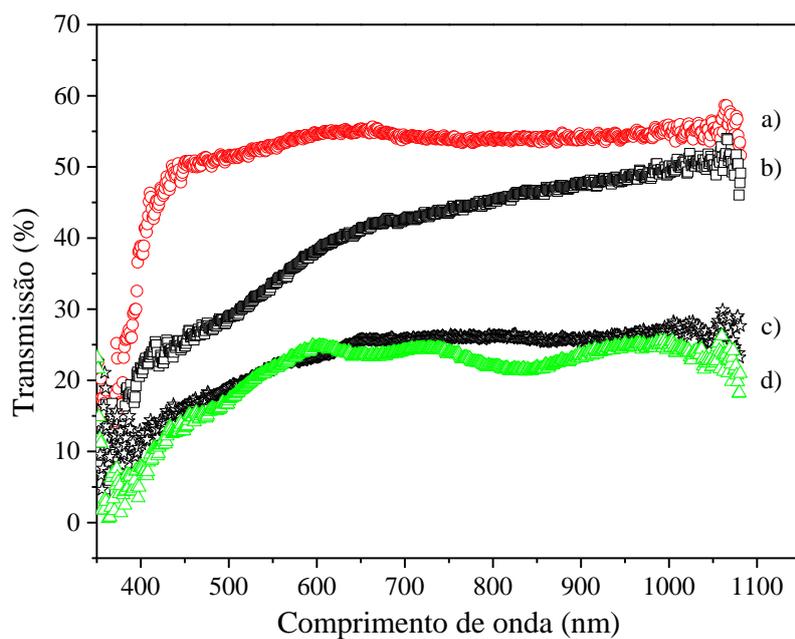


Figura 32. Transmissão de amostras tratadas em 14%  $H_2/N_2$ : a) anatase sem tratar, b) anatase em pó, c) filme de 5 camadas a partir de uma dispersão coloidal feita pelo método sol-gel de micelas reversas e d) filme de 5 camadas a partir de uma dispersão coloidal feita pelo método sol-gel tradicional.

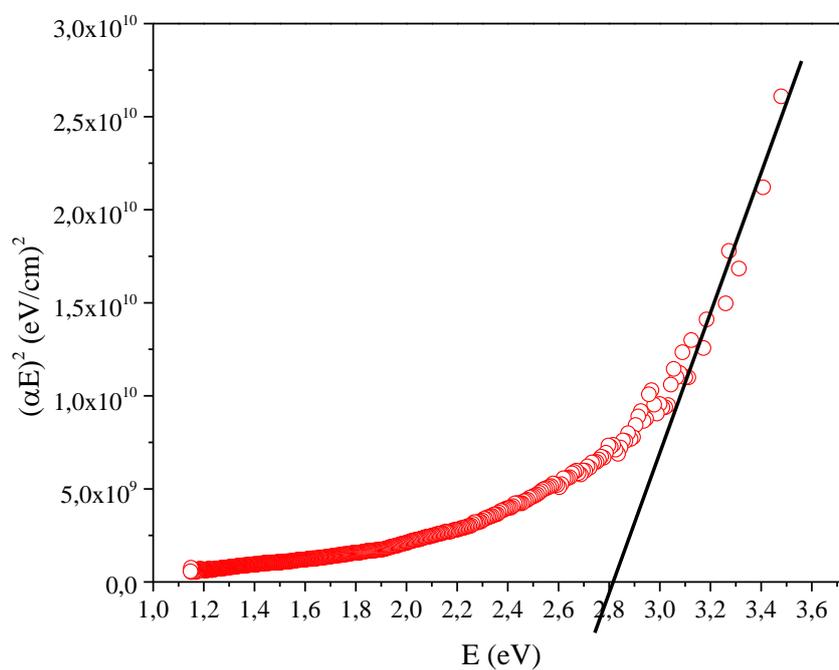


Figura 33. Gráfico de Tauc para o filme de 5 camadas depositado a partir de uma dispersão sintetizada por sol-gel de micelas reversas e tratado a 700 °C por 2 horas em atmosfera de  $H_2/N_2$ .

## 5.4. Espectroscopia de transmitância vibracional no infravermelho

A Figura 34 ilustra o espectro de transmitância entre  $250\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  de amostras em pó de  $\text{TiO}_2$  antes e depois de tratar com hidrogênio. Pode-se observar na região entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  o aparecimento da banda que pode ser atribuída a estiramentos das ligações Ti-O e Ti-O-Ti [71][72][73]. A banda ao redor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  é típica dos modos de estiramento das ligações O-H dos grupos Ti-OH [71][72][73]. A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  representa a flexão da ligação H-O-H. As bandas de absorção que podem ser observadas próximas da região de  $2349\text{ cm}^{-1}$  podem ser causadas por o dióxido de carbono presente na atmosfera [74]. Pode ser observado que depois do tratamento com hidrogênio a intensidade das bandas é menor tanto para o rutilo como para o sol sintetizado por sol-gel tradicional, isto está relacionado ao tratamento térmico, especialmente na banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  que está presente devido à água ligada ao material.

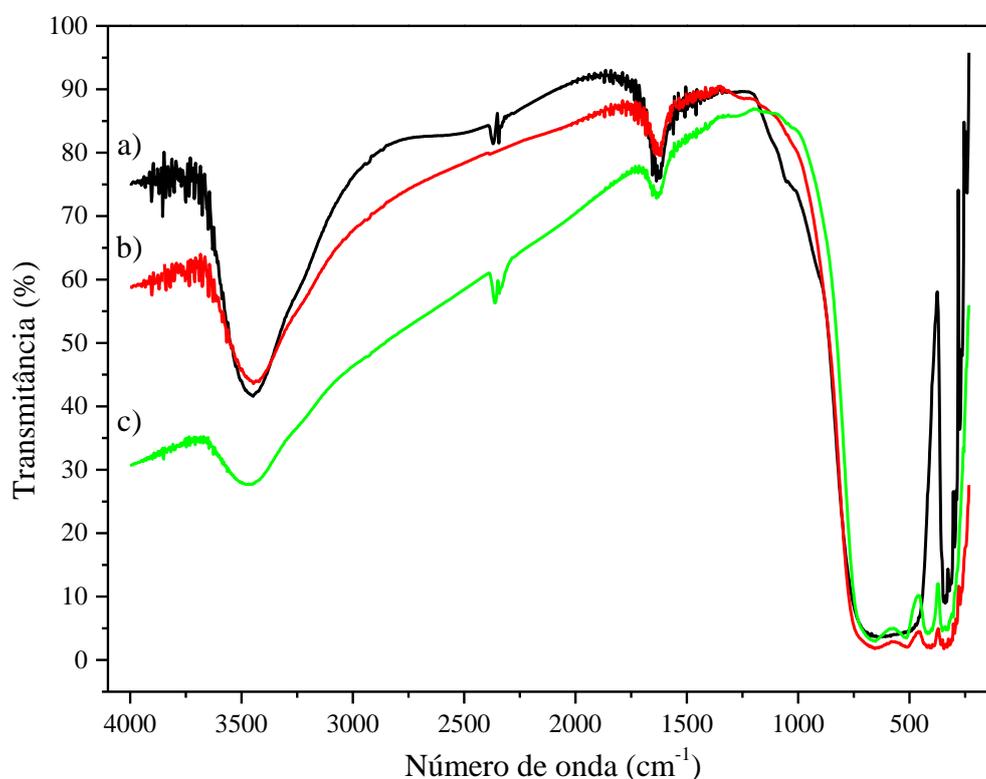


Figura 34. Espectro de transmitância na região do infravermelho de: a) anatase, b) rutilo, c) rutilo tratado em atmosfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas.

Na Figura 35 são ilustrados os espectros de transmitância no infravermelho de pós sintetizados por sol-gel tradicional antes e depois do tratamento com  $H_2$  e de micelas reversas depois do tratamento com  $H_2$ . Podem se observar bandas de menor intensidade comparadas com as dos pós de anatase e rutilo entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a estiramentos das ligações Ti-O e Ti-O-Ti, uma banda em  $2300\text{ cm}^{-1}$  devida ao dióxido de carbono presente na atmosfera e a banda ao redor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  ocasionada pelos modos de estiramento das ligações O-H dos grupos Ti-OH [71][72][73]. A presença da banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  deve-se a água empregada na síntese ou absorvida após o tratamento térmico. Pode ocorrer que mesmo após a submissão a altas temperaturas os grupos O-H e a água continuem ligados ao material e, por isso é comum aparecer uma banda de absorção muito larga nessa faixa. É possível que os valores de transmitância da Figura 35 serem menores que os da Figura 34 sejam causados pela maior condutividade e por eles serem mais opacos após o tratamento com hidrogênio. Os espectros para as sínteses sol-gel tradicional e de micelas reversas depois de tratamento com hidrogênio são muito similares.

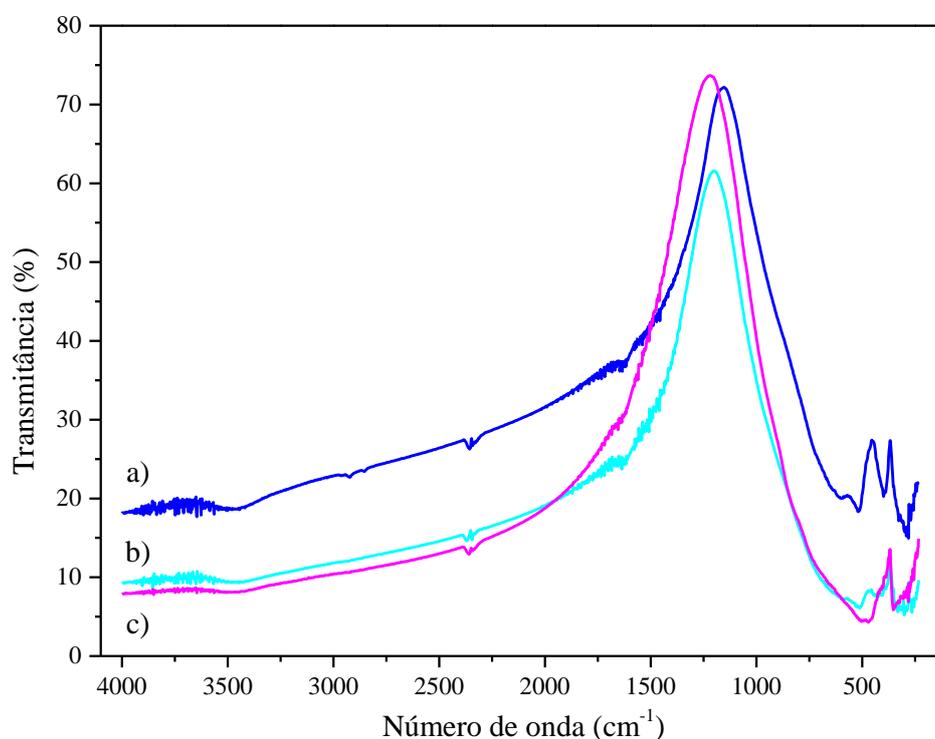


Figura 35. Espectro de transmitância na região do infravermelho de: a)  $TiO_2$  sintetizado por sol-gel tradicional, b)  $TiO_2$  sintetizado por sol-gel tradicional e tratado em atmosfera de  $H_2/N_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas e c)  $TiO_2$  sintetizado por sol-gel de micelas reversas e tratado em atmosfera de  $H_2/N_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas.

## 5.5. Caracterização elétrica

### 5.5.1. Baixa temperatura

Com o intuito de observar a linearidade dos contatos feitos a Figura 36 ilustra as curvas  $I(V)$  de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados a partir de uma dispersão sintetizada pelo método sol-gel de micelas reversas no *spinner* a 3000 rpm por 30 s e tratados em atmosfera de 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 700 °C e 600 °C para 1, 3 e 5 camadas. A tensão que passa pela amostra foi varrida entre -1,0 e 1,0 V com um passo de 0,001 V. Os dados foram registrados e plotados em função da corrente medida. Na Figura 36 pode-se observar a linearidade perfeita das curvas o que confirma que os contatos dessas amostras são ôhmicos, o que possibilita a diminuição de sua resistência e reduz a potência dissipada por efeito Joule. Com isso, o dispositivo pode operar sob correntes mais elevadas e o risco de dano provocado por altas temperaturas é minimizado.

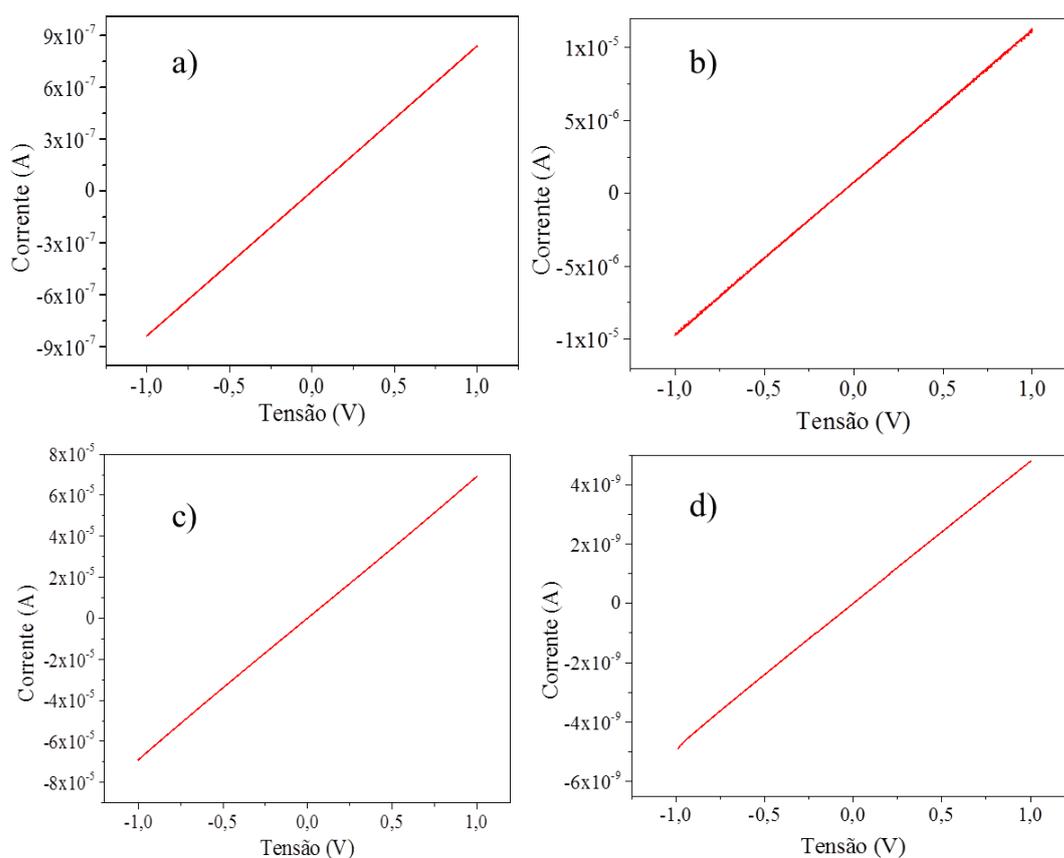


Figura 36. Curvas  $I(V)$  de filmes de  $\text{TiO}_2$  sintetizados pelo método sol-gel de micelas reversas, depositados no *spinner* e tratados a 700 °C por 2 horas em atmosfera de 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ : a) 1 camada, b) 3 camadas, c) 5 camadas e para um filme tratado a 600 °C por 2 horas d) 5 camadas.

Confirmando a linearidade dos contatos, foi feita a caracterização elétrica a temperaturas entre 20 K e 300 K. A Figura 37 ilustra num gráfico semi-logarítmico a resistividade (calculada de acordo com a equação (16)) dos filmes de 1, 3 e 5 camadas tratados a 700 °C e de 5 camadas tratados a 600 °C em atmosfera de 14% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Os filmes foram depositados a 3000 rpm por 1 minuto, foram tratados por 2 horas na temperatura escolhida.

Analisando os filmes tratados a 700 °C, pode-se observar que a resistividade elétrica aumenta com a diminuição da temperatura, o que ratifica o comportamento semicondutor do material. A resistividade dos filmes reduz com o aumento do número de camadas em toda a faixa de temperatura medida. Provavelmente, filmes com maior espessura apresentem cristalitos condutores maiores e, conseqüentemente apresentem a espessura mais fina do contorno de grão que é a fase mais isolante.

O efeito da temperatura de recozimento sobre filmes de TiO<sub>2</sub> de 5 camadas é ilustrado também na Figura 37, nela pode-se observar claramente que quanto menor for a temperatura de recozimento tanto maior é a resistividade das amostras em toda a faixa de temperatura estudada, isto provavelmente é devido a que maior temperatura o efeito do hidrogênio aumenta e ele consegue produzir mais vacâncias de oxigênio na estrutura do dióxido de titânio. Por essa razão não foi possível medir uma amostra com temperatura de recozimento de 500 °C devido a limitação do equipamento de medir amostras pelas quais a corrente que circule fique abaixo de 1 pA. Embora a unidade *Keithley 2635A* possa medir correntes um pouco menores, é necessário que a montagem experimental contenha conectores triaxiais e cabos coaxiais finos com isolamento de teflon para trabalhar neste limite. Mesmo que essas modificações sejam feitas, o ganho em resistividade ou temperatura mais baixa de medida seria muito pequeno. Para a amostra recozida a 600 °C somente foi possível medir da temperatura ambiente até uma temperatura de 150 K. À temperaturas mais baixas, os dados obtidos apresentaram um valor quase constante que é o limite de medição da corrente que passa pela amostra, 1 pA, mesmo usando uma tensão de medição de 5 V para aumentar a corrente medida. Isso comprova que a temperatura de recozimento influencia muito na condução do TiO<sub>2</sub>. Filmes que foram submetidos a maior temperatura de recozimento apresentaram uma menor resistividade e, além disso, apresentaram uma coloração mais escura, característica de materiais condutores [75]. Na referência [64], estudou-se o efeito da

temperatura de recozimento de pó de anatase em atmosfera de hidrogênio e os autores apresentaram resultados de medidas de refletância para pós tratados em diversas temperaturas e atmosferas de hidrogênio. Nesse trabalho eles identificou-se que a refletância das amostras aumenta com os tratamentos realizados. Tal fato se deve á geração de vacâncias de oxigênio, provavelmente localizadas na superfície [76], aumentando a refletância dos pós [64]. Este fato não deve, a priori, depender da forma da amostra, e portanto deve ser válido também para filmes como os aqui estudados.

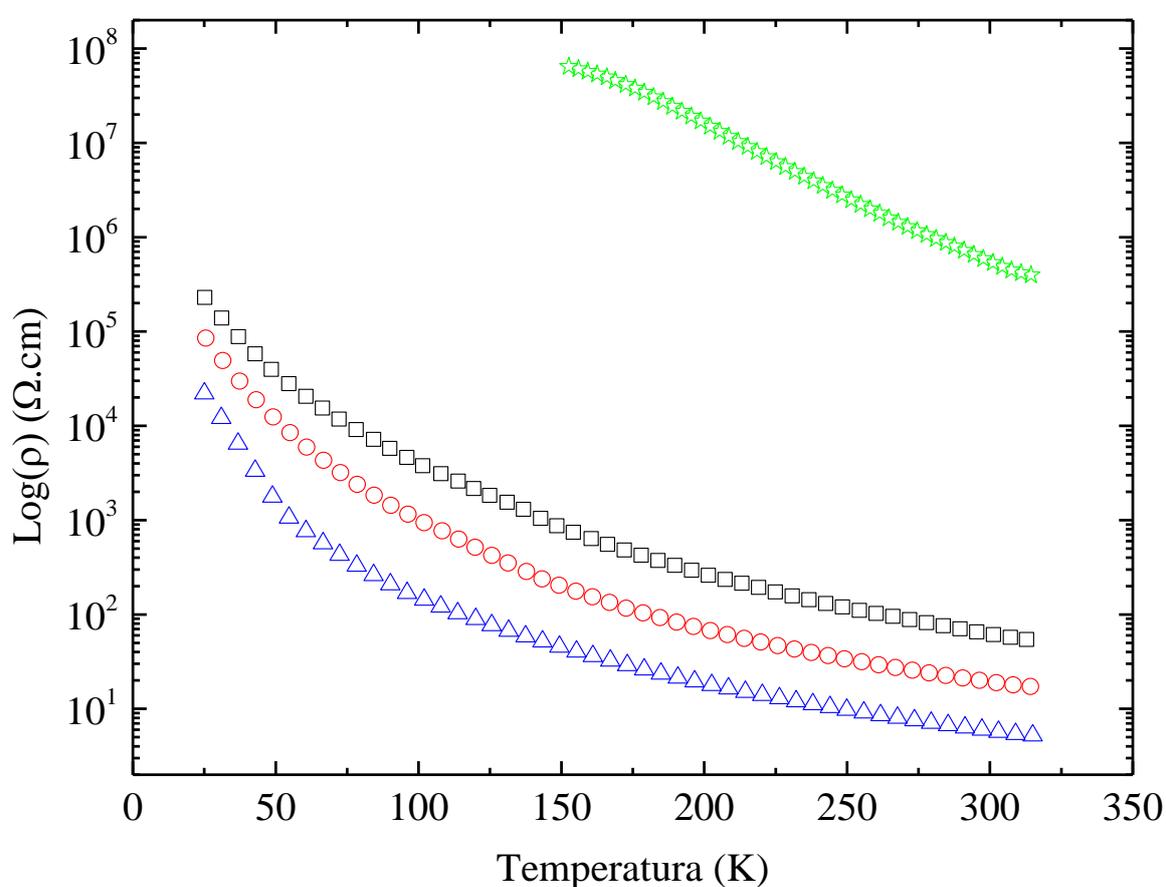


Figura 37. Dependência da resistividade com a temperatura de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre substrato de vidro a partir de uma dispersão preparada pelo método sol-gel de micelas reversas. Condições de deposição: 3000 rpm por 30 s; tratados em atmosfera de 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 700 °C por 2 horas; número de camadas: □, ○, △ 5; ☆ 5 camadas tratadas a 600 °C por 2 horas.

Para determinar as regiões onde acontecem os mecanismos de condução foi feito a análise da energia de ativação diferencial usando o procedimento descrito na Seção 3.3. Esta análise consiste de um gráfico log-log da variação da energia de ativação com a temperatura entre 100 K e 300 K (vide Figura 38) calculada a partir dos dados apresentados na Figura 37 para

os filmes de 1, 3 e 5 camadas exceto para a amostra tratada a 600 °C. Em temperaturas entre 20 K e 100 K o comportamento das três amostras é semelhante, sendo a inclinação da curva obtida maior do que um. Nessa região de temperatura, a inclinação é diferente devido a que os filmes apresentam condução mista, pois não foi possível identificar um regime de condução predominante.

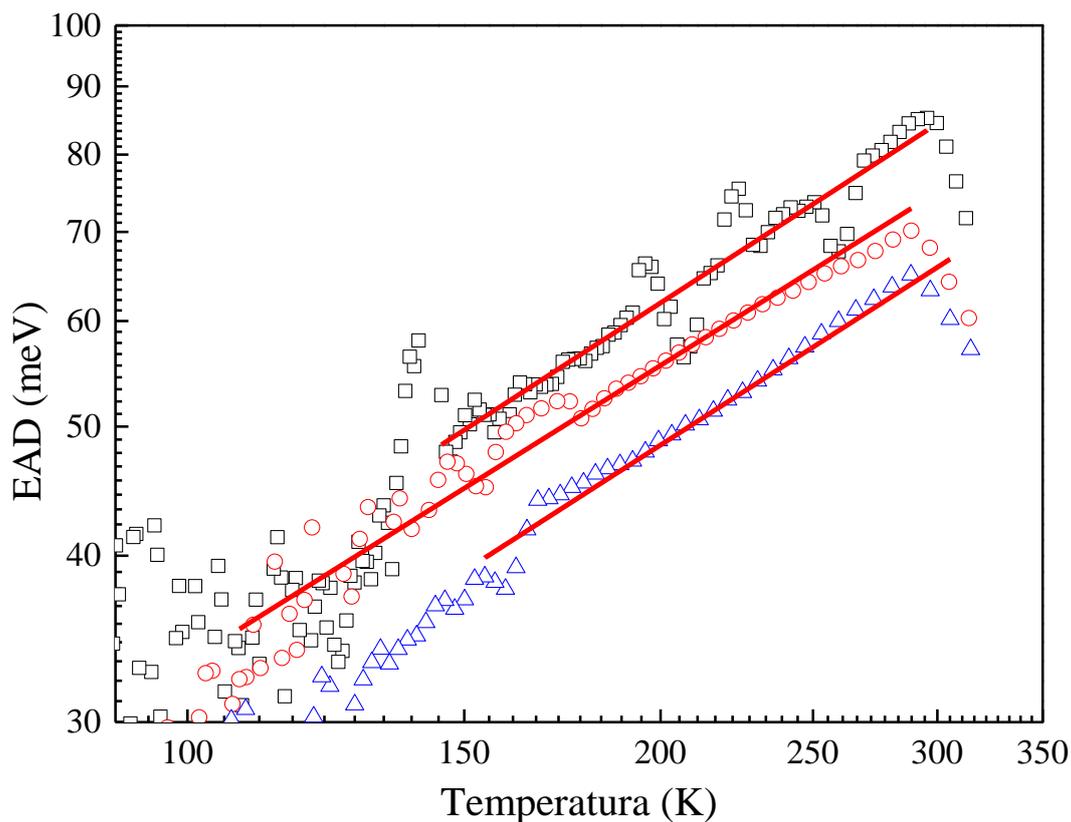


Figura 38. Energia de ativação diferencial dos filmes produzidos a: 3000 rpm por 30 s; 700 °C em 14% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; número de camadas: □ 1, ○ 3, △ 5.

Na faixa de temperaturas entre 100 K e 300 K observaram-se inclinações próximas a 0,75, isto confirma a condução por *hopping* de alcance variável (VRH). As inclinações obtidas, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a faixa de temperatura onde foi identificado o mecanismo de condução por *hopping* são mostrados na Tabela 5, pode-se ver que as inclinações são muito próximas de 0,75 com um bom ajuste a uma linha reta, pois  $R^2$  varia entre 0,92 e 0,96 para todos os filmes. Para a amostra preparada com temperatura de recozimento de 600 °C, a análise da energia de ativação resultou em uma faixa de temperatura muito pequena, entre 240 e 275 K. Esta faixa é muito estreita para se concluir sobre a ocorrência da condução por VRH

e não será, portanto considerada para análises de mecanismos de condução. Além disso, obteve-se para o filme tratado a 600 °C que para temperaturas acima de 160 K a energia de ativação foi de 200 meV, ou seja, bem maior do que para os demais filmes analisados. Considerando que a amostra tratada a 600 °C é mais resistivas que as demais e, que sua resistividade aumenta mais rapidamente com a redução da temperatura, esta maior energia de ativação é consistente com os resultados experimentais e, uma evidência a favor do VRH, pois se a condução fosse ativada na banda de valência ou condução a energia de ativação não deveria depender da concentração de vacâncias.

Tabela 5. Faixas de temperaturas obtidas da análise da EAD para os filmes tratados a 700 °C por 2 horas em atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Amostra	Número de camadas	Inclinação	R <sup>2</sup>	Faixa de T (K)
1	1	0,764 ± 0,02	0,92	145 - 295
2	3	0,739 ± 0,04	0,96	107 - 289
3	5	0,758 ± 0,02	0,96	150 - 300

A fim de calcular os parâmetros discutidos na Seção 3.1.2 da condução por saltos de alcance variável, foi feita a Figura 39, nela pode ser visto o gráfico de  $\ln(\rho)$  vs  $T^{1/4}$  e ajustados numa linha reta nas faixas de temperaturas encontradas a partir dos melhores ajustes lineares com inclinação próxima a 0,75 para os dados apresentados na Figura 38. Os ajustes obtidos foram completamente lineares. A raiz quarta do parâmetro de saltos ( $T_0$ ) foi calculada da inclinação da Figura 39 e, a partir dela foi calculada a densidade de estados localizados no nível de Fermi ( $N(E_F)$ ) por meio da equação (26) (vide Seção 3.1.2) considerando-se o valor de  $\beta$  como 18. O raio de localização da função de onda ( $a$ ) foi assumido como tendo um valor de 8 Å [16], [77]. O raio de localização tem sido reportado entre 8 Å e 30 Å para diferentes estados do TiO<sub>2</sub> e técnicas de caracterização. O método mais correto para a condução por saltos é obtido da concentração crítica de portadores para a ocorrência da transição metal-insolante. Para que o raio seja 8 Å, a concentração crítica fica em torno de  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , muito próxima da concentração de  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , da referência [77]. O valor de  $\beta$  é adimensional e é relacionado ao número de conexões entre sítios vizinhos, para 3 dimensões o número mais utilizado na literatura para materiais semicondutores é 18 conforme nas referências [16], [78].

A distância do salto ( $R_{hop}$ ) e a energia do salto ( $W_{hop}$ ) foram calculadas usando as equações (27) e (28) (vide Seção 3.1.2) em uma temperatura de 300 K. Esta temperatura está próxima da ambiente na qual é feita a maioria das aplicações deste tipo de filmes como células solares e dispositivos para fotocatalisis. Os parâmetros obtidos da condução por saltos são mostrados na Tabela 6, pode-se observar que o parâmetro  $T_0^{1/4}$  diminui com número de camadas e, portanto resultando, em  $(N(E_F))$ ,  $(R_{hop})$  e  $(W_{hop})$  menores. Pode notar que as condições necessárias para que a condução por *hopping* seja válida ( $R_{hop}/a \geq 1$  e  $W_{hop} > k_B T$ ) são satisfeitas para a faixa de temperatura estudada, os parâmetros foram calculados a uma temperatura de 300 K, próxima da temperatura ambiente. Como a resistividade está reduzindo com o número de camadas, é possível que o hidrogênio esteja sendo absorvido por todo o material e que o efeito da espessura do filme seja o de causar a formação de cristaltos maiores e com contorno de grão mais fino com o aumento da espessura do filme depositado. Também pode ocorrer uma densificação dos filmes mais espessos que se mostram menos rugosos nas imagens de AFM. Uma maior densidade implica em menos poros e, portanto, menor resistividade elétrica, como observado aqui e na referência [79] onde a condutividade do composto  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  foi incrementada ao aumentar a densidade do material com adições de  $\text{TiO}_2$ .

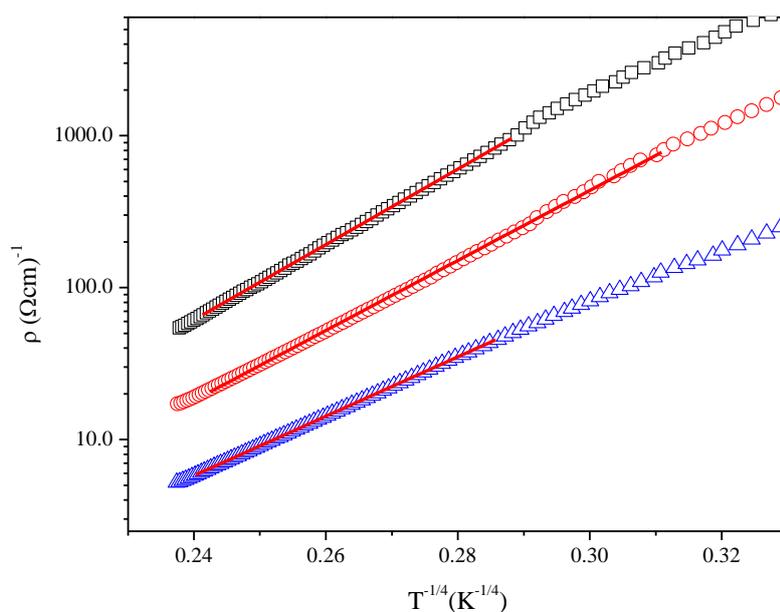


Figura 39. Ajustes do parâmetro de saltos a partir de um gráfico de  $\text{Ln}(\rho)$  vs  $T^{-1/4}$  dos filmes produzidos a: 3000 rpm por 30 s; tratados a 700 °C por 2 horas em 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ; número de camadas:  $\square$  1,  $\circ$  3,  $\triangle$  5.

Tabela 6. Parâmetros da condução por saltos de alcance variável.

Camadas	$T_0^{1/4}$ (K <sup>1/4</sup> )	$N(E_F)$ (cm <sup>-3</sup> *meV <sup>-1</sup> )	$R_{hop}$ (Å)	$W_{hop}$ (meV)	$k_B T$ (meV)
1	57,1	$3,84 \cdot 10^{16}$	41,22	88,80	25,85
3	53,0	$5,20 \cdot 10^{16}$	38,21	60,73	25,85
5	45,0	$9,90 \cdot 10^{16}$	32,53	56,48	25,85

### 5.5.2. Alta temperatura

Novos contatos foram feitos para realizar a caracterização à alta temperatura. A Figura 40 ilustra os resultados da curva I(V) desses contatos, nela podem-se observar tendências completamente lineares, portanto pode-se dizer que os contatos foram ôhmicos como os feitos para baixas temperaturas.

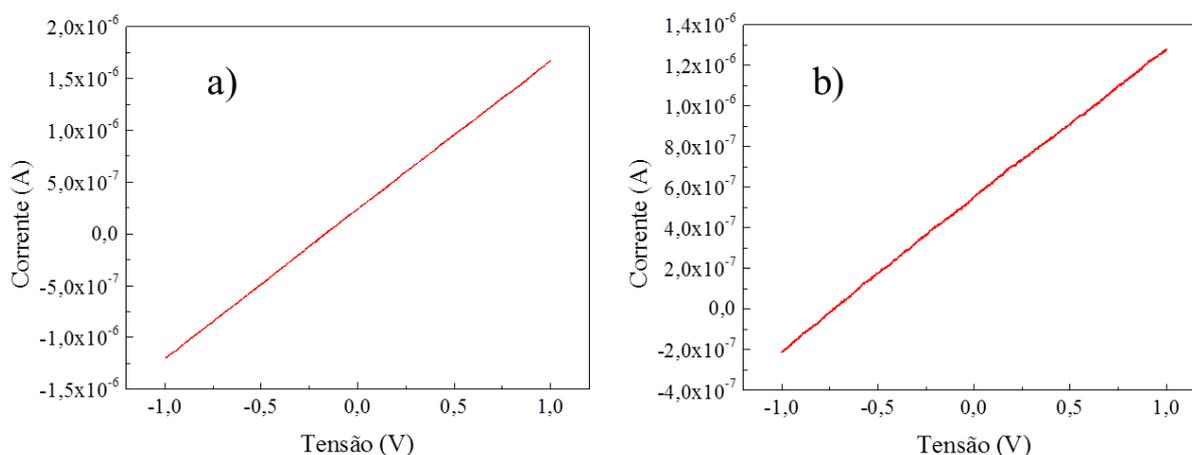


Figura 40. Curvas I(V) de filmes de TiO<sub>2</sub> sintetizados pelo método sol-gel de micelas reversas, depositados por *spin-coating* a 3000 rpm por 30 s, tratados a 700 °C por 2 horas em atmosfera de 14% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: a) 1 camada e b) 3 camadas.

A Figura 41 ilustra a resistividade dos filmes de 1 e 3 camadas tratados a 700 °C. Os filmes foram depositados a 3000 rpm por 1 minuto, foram tratados por 2 horas na temperatura escolhida. A faixa de temperaturas medida foi entre 300 K e 600 K. De igual forma, a resistividade de ambos os filmes diminui com o aumento da temperatura, o que é o comportamento típico dos semicondutores. A resistividade dos filmes até 450 K é mais baixa a maior número de camadas, a temperaturas mais altas a resistividade é praticamente igual. Provavelmente a submissão de temperaturas acima de 450 K, como se pode ver pelo rápido

crescimento da resistividade acima dela, ativa um processo de destruição de defeitos na rede, como por exemplo, as vacâncias ou mesmo a reabsorção de algum oxigênio residual na atmosfera do forno ou ainda um processo semelhante, mas envolvendo outro defeito como o  $Ti^{3+}$ . A irreversibilidade do processo fica evidente pela curva de resistividade medida durante o resfriamento da amostra, pois o valor da resistividade após o aumento que ocorre na temperatura de 600 K e 750 K para os filme de 1 e 3 camadas respectivamente não é revertido. De fato estudos feitos em [80] mostraram que a redução de  $TiO_2$  disperso em MCM-48 efetivamente produz o composto  $Ti^{3+}$ , mas que diminui ao submeter o material a uma reoxidação com oxigênio.

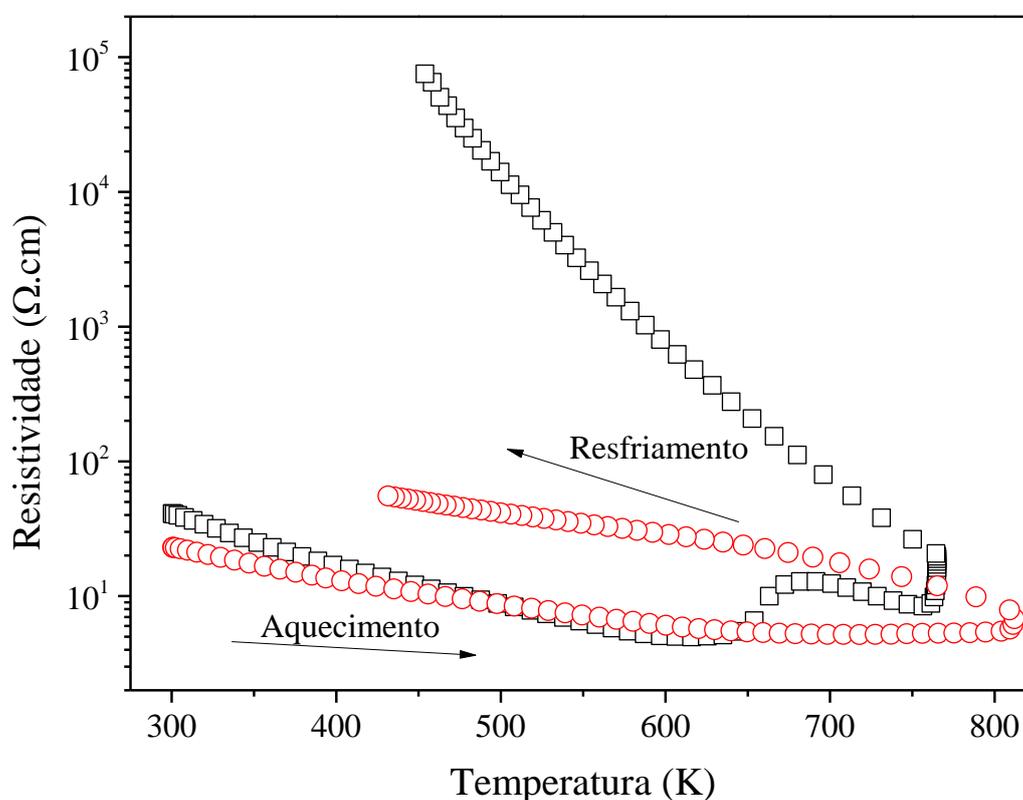


Figura 41. Dependência da resistividade com a temperatura de filmes de  $TiO_2$  depositados sobre substrato de vidro a partir de uma dispersão preparada pelo método sol-gel de micelas reversas. Condições de deposição: 3000 rpm por 30 s; tratados em atmosfera de 14%  $H_2/N_2$  a 700 °C por 2 horas; número de camadas: □ 1, ○ 3.

A EAD para aquecimento de filmes de 1 e 3 camadas pode ser vista na Figura 42. Depois de fazer a análise não foi possível achar inclinações consistentes com os modelos de condução por saltos e sim podem se observar pequenas faixas de patamares ao redor de 400 K que representam um tipo de condução por bandas pelo modelo de grão e contorno de grão. Para o

filme de 1 camada podem se notar dois patamares a 400 K e 500 K, provavelmente pela presença de defeitos na rede que ocasionam estes valores constantes da energia de ativação. Esses defeitos podem ser vacâncias de oxigênio ou como o defeito  $Ti^{3+}$  formado no tratamento com hidrogênio como na equação (36).

Considerando-se a observação de faixas constantes de energia no gráfico de EAD para as medidas a altas temperaturas, um teste com o modelo de contorno de grão foi realizado. O gráfico de  $\ln(\rho T^{1/2})$  vs  $1000/T$  é mostrado na Figura 43 e, seguindo a metodologia apresentada na Seção 3.2, podem-se observar tendências completamente lineares, os valores de  $E_b$  de acordo com a inclinação da linha e  $N_d$  de acordo com a equação (30) são mostrados na Tabela 7. O comprimento de blindagem de Debye para ambos os filmes é mostrado na Tabela 7, estes valores são menores que  $L/2$  e, portanto, compatíveis com a proposta do modelo de contorno de grão.

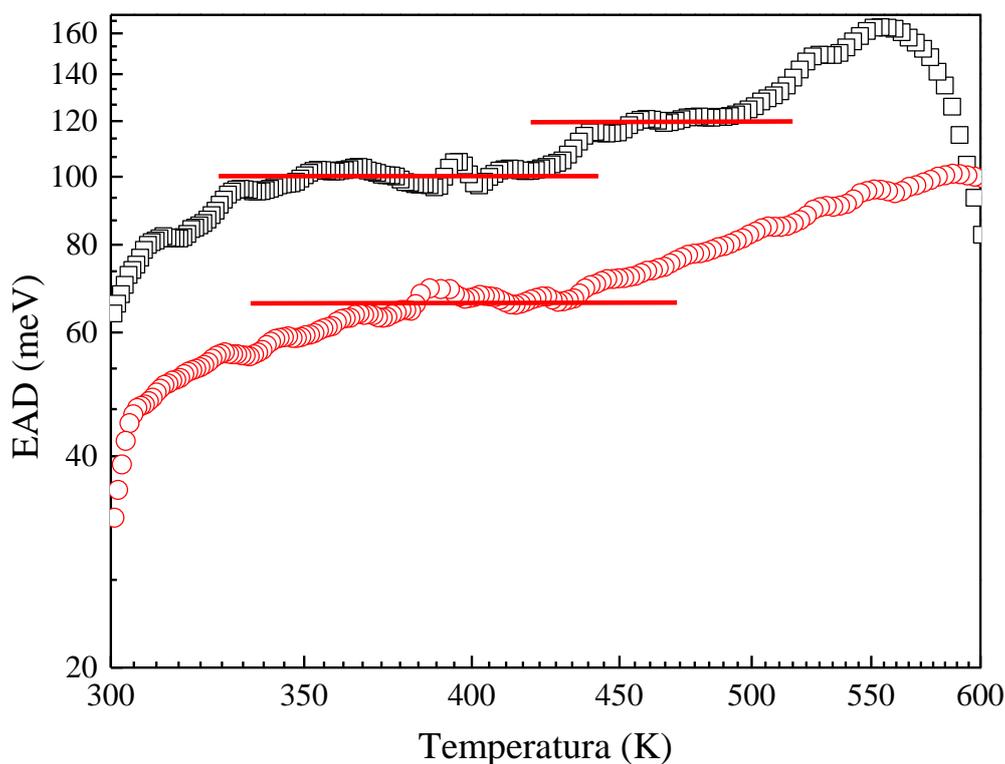


Figura 42. Gráfico da EAD de filmes de  $TiO_2$  depositados sobre substrato de vidro a partir de uma dispersão preparada pelo método sol-gel de micelas reversas. Condições de deposição: 3000 rpm por 30 s; tratados em atmosfera de 14%  $H_2/N_2$  a  $700^\circ C$  por duas horas; número de camadas:  $\square$  1,  $\circ$  3.

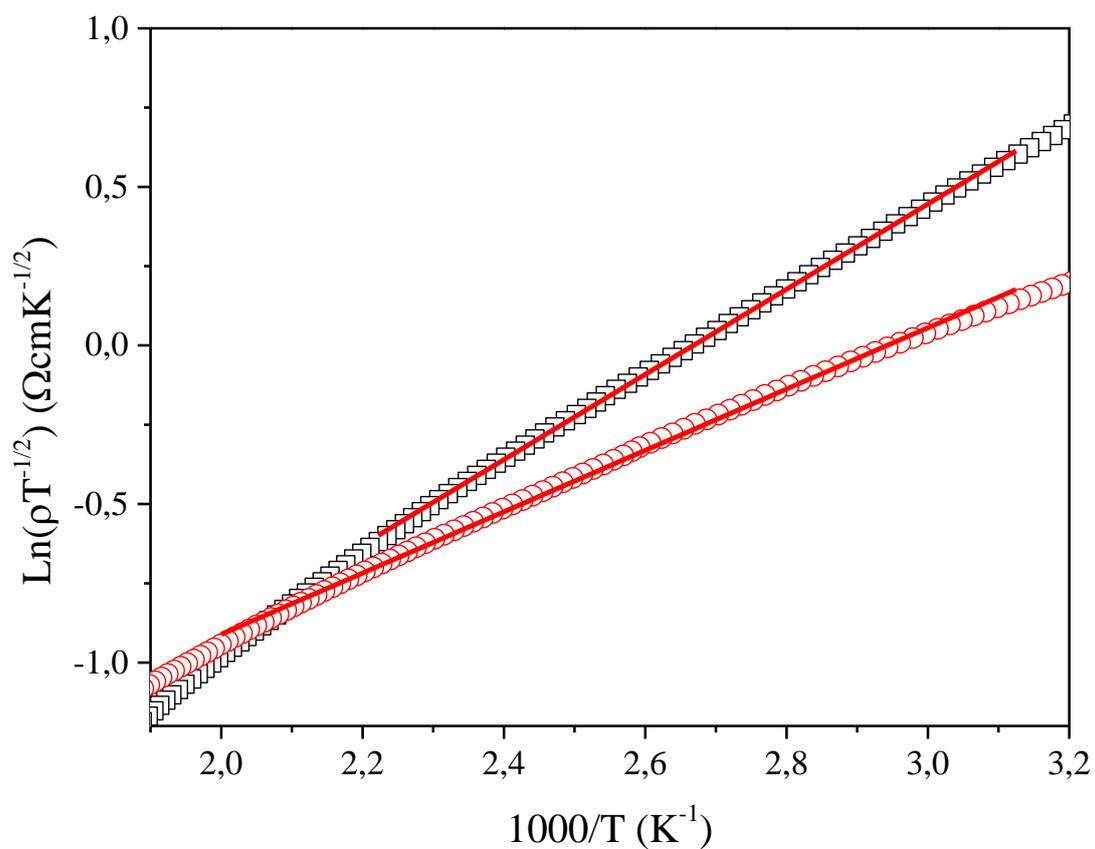


Figura 43. Dependência da resistividade com a temperatura de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados por *spinner* e tratados em atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 700 °C por duas horas: □ 1 camada, ○ 3 camadas.

Tabela 7. Resultados da caracterização elétrica a altas temperaturas para filmes de TiO<sub>2</sub> de 1 e 3 camadas: R<sup>2</sup> coeficiente de correlação, E<sub>b</sub>: altura da barreira de energia, N<sub>d</sub>: concentração de doadores, L<sub>D</sub>: comprimento de blindagem de Debye, L/2: tamanho médio do cristalito.

Número de camadas	R <sup>2</sup>	E <sub>b</sub> (eV)	N <sub>d</sub> (cm <sup>-3</sup> )	L <sub>D</sub> (nm)	L/2 (nm)
1	1,0	0,125	3,3*10 <sup>17</sup>	4,5	14,0
3	0,998	0,090	2,3*10 <sup>17</sup>	5,3	14,0

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu da produção e caracterização de filmes de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre substratos de vidro. Foram sintetizadas dispersões coloidais por ambos os métodos sol-gel tradicional e de micelas reversas. Estas dispersões foram as precursoras para produzir  $\text{TiO}_2$  em forma de pó e em filmes de 1, 3 e 5 camadas depositados por *spinner*. Os materiais foram tratados em atmosfera de 14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  para aumentar a condutividade deles e, assim, poderem ser caracterizados eletricamente tanto a baixas quanto a altas temperaturas.

A partir de difratogramas de raios X, podemos concluir que o método sol-gel tradicional para a produção de dióxido de titânio gerou uma mistura das estruturas cristalinas do rutilo e anatase, enquanto que o sol-gel de micelas reversas deu como estrutura principal a anatase. Os tamanhos dos cristalitos calculados pela fórmula de Debye-Scherrer estiveram entre 19 nm e 45 nm. Estes valores estão dentro da faixa dos encontrados na literatura e não tiveram diferença entre o filme e o pó correspondente.

À medida que aumenta o número de camadas nos filmes, a superfície deles fica mais lisa como pôde ser observado nas imagens da microscopia de força atômica (AFM). A espessura das amostras esteve na faixa entre 100 e 618 nm como foi comprovado com as medidas no rugosímetro utilizado neste trabalho. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou também uma superfície plana na maior parte dos filmes, porém pôde se perceber que se apresentaram trincas nos cantos. Provavelmente estas trincas devem-se à ação da deposição por *spin-coating* que espalha a dispersão coloidal do centro para fora, ficando mais espesso próximo à borda.

A espectroscopia de absorção no infravermelho dos pós sintetizados apresentou bandas características a aquelas encontradas para o dióxido de titânio na literatura. As bandas referentes às ligações OH presentes no material foram mais largas depois do tratamento com hidrogênio causado pela presença de água no material. Para os pós produzidos só apresentou-se a banda correspondente às ligações Ti-O e Ti-O-Ti e uma banda larga a partir de  $1500\text{ cm}^{-1}$  devido a água da síntese sol-gel que apresenta ligação Ti-OH.

O tratamento com hidrogênio nos pós faz com que a transmissão deles seja menor, isto é ocasionado por ter mais defeitos na estrutura e conseqüentemente mais portadores de carga livres. A transmissão dos filmes tanto a partir de sol-gel tradicional como de micelas reversas foi equivalente e foi menor do que a observada para os pós. O *gap* óptico obtido usando o gráfico de Tauc foi de 2,8 eV para um filme de 5 camadas tratado em atmosfera contendo hidrogênio, valores para a anatase pura têm sido reportado como sendo de 3,2 eV, portanto pode se dizer que o tratamento com hidrogênio diminui o *gap* óptico deste material.

O mecanismo de condução dos filmes de  $\text{TiO}_2$  que predomina a baixa temperatura é o de saltos de alcance variável como foi obtido pela análise da energia de ativação diferencial (EAD). O parâmetro da condução por saltos aumentou com o número de camadas dos filmes resultando, portanto em distâncias e energias de saltos maiores. Provavelmente, como ocorreu uma redução da rugosidade superficial entre o filme de 1 e o de cinco camadas como indicado por imagens de AFM, houve uma redução da porosidade do material com o aumento do número de camadas, que se torna mais denso e, portanto mais condutor. A altas temperaturas verificou-se que o mecanismo de condução nos filmes de  $\text{TiO}_2$  se dá por barreiras de potencial no contorno de grão, pois a condição de  $L_D < L/2$  foi satisfeita, comprovando que a condução ocorre entre grãos sendo restringida por barreiras localizadas no contorno de grão.

No caso de uma possível aplicação dos filmes sintetizados neste trabalho pode-se dizer que o método de micelas reversas seria mais promissor devido a ter apresentado filmes e pós com a estrutura anatase. Tal estrutura é mais favorável para aplicações fotovoltaicas conforme algumas referências apresentadas nesta dissertação. O tratamento com hidrogênio diminui o *gap* óptico do  $\text{TiO}_2$  presente nos filmes, o que é bom para a aplicação devido a permitir aproveitar um pouco mais o espectro da luz solar e poder-se-ia ter um uso de mais corantes na célula solar que absorvam em uma faixa do visível mais estreita. Ao aumentar a espessura dos filmes, numa célula solar sensibilizada por corante (DSSC) estes deveriam adsorver mais corante sob as camadas, porém neste trabalho observou-se que a opacidade dos filmes aumentou e a transmissão no espectro visível diminuiu ao trata-los em hidrogênio. Uma transmissão baixa pode reduzir a intensidade da luz sob o corante de uma DSSC diminuindo assim sua eficiência, portanto, precisa-se de fazer um estudo mais detalhado que permita obter filmes com boa transmissão e espessura maior que possibilitem numa possível produção de

uma DSSC de eficiência melhor, por exemplo, poder-se-ia diminuir a concentração de hidrogênio no tratamento e aumentar o tempo de submissão ou mesmo diminuir a temperatura e aumentar a concentração de hidrogênio. Além disso, uma maior densificação para filmes mais espessos implica em menor interação dos filmes com o corante na DSSC. Condutividades maiores dos filmes favoreceriam outras propriedades que não puderam ser medidas neste trabalho como comprimento de difusão, tempo de vida médio do portador e mobilidade eletrônica que dariam informação importante sobre como melhorar a eficiência da célula solar.

Como trabalho futuro poder-se-ia estudar a estabilidade das dispersões coloidais assim como também a viabilidade do seu uso em outros tipos de deposição como, por exemplo, deposição por submersão ou impressão de jato de tinta. Produzir uma célula solar usando os filmes sintetizados neste trabalho ou fazendo tintas a partir dos pós sintetizados ou de anatase e rutilo comerciais tratados em hidrogênio e medir a eficiência de tais células solares variando diferentes parâmetros como espessura e resistividade dos filmes. Outra alternativa seria estudar diferentes corantes que permitam uma boa relação entre custo e eficiência dependendo também da faixa do espectro que ele absorveria.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, “Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,” *Nano Energy*, no. 2013.
- [2] X. Chen, “Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications,” *Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 8, pp. 839–851, Aug. 2009.
- [3] B. O’Regan and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films,” *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [4] C. A. M. D. US EPA, OAR, “Photochemical smog,” 2004. [Online]. Available: [http://www.epa.sa.gov.au/xstd\\_files/Air/Information sheet/info\\_photosmog.pdf](http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Air/Information%20sheet/info_photosmog.pdf).
- [5] J. A. Leone and J. H. Seinfeld, “Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog,” *Atmos. Environ.*, vol. 19, no. 3, pp. 437–464, 1985.
- [6] C. A. M. D. US EPA, OAR, “Acid Rain,” 08-Sep-2012. [Online]. Available: <http://www.epa.gov/acidrain/>. [Accessed: 18-Oct-2013].
- [7] C. C. D. US EPA, “Climate Change: Basic Information.” [Online]. Available: <http://www.epa.gov/climatechange/basics/>. [Accessed: 18-Oct-2013].
- [8] J. S. Agnaldo, J. B. V Bastos, J. C. Cressoni, and G. M. Viswanathan, “Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante ,” *Revista Brasileira de Ensino de Física* , vol. 28 . scielo , pp. 77–84, 2006.
- [9] D.-K. Lee and I.-C. Cho, “Characterization of TiO<sub>2</sub> thin film immobilized on glass tube and its application to PCE photocatalytic destruction,” *Microchem J*, vol. 68, pp. 215–223, 2001.
- [10] S. Suriani and M. M. Kamisah, “Electrochromic TiO<sub>2</sub> thin film prepared by dip-coating technique,” in *Solid State Ionics Trends In The New Millennium Proceedings*, 2002, pp. 439–444.
- [11] J. Qiu, W. Yu, X. Gao, and X. Li, “The evolution of morphology of ordered porous TiO<sub>2</sub> films fabricated from sol-gel method assisted ZnO nanorod template,” *J. SolGel Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 235–239, 2007.
- [12] K. Pomoni, A. Vomvas, N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Mergia, and C. Trapalis, “Thermal treatment effect on structure, electrical conductivity and transient photoconductivity behavior of thiourea modified TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 26, pp. 7253–7258, Jun. 2011.
- [13] A. A. Eshaghi, A. Dashti, and R. Mozaffarinia, “Photo-induced superhydrophilicity of nanocomposite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin film,” *Mater. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 22–28, 2011.
- [14] D. Mardare, C. Baban, R. Gavrilă, M. Modreanu, and G. I. Rusu, “On the structure, morphology and electrical conductivities of titanium oxide thin films,” *Surf. Sci.*, vol. 507–510, no. null, pp. 468–472, Jun. 2002.

- [15] D. Mardare and G. I. Rusu, "Structural and electrical properties of TiO<sub>2</sub> RF sputtered thin films," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 75, no. 1, pp. 68–71, May 2000.
- [16] A. Yildiz, N. Serin, M. Kasap, T. Serin, and D. Mardare, "The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 493, no. 1–2, pp. 227–232, Mar. 2010.
- [17] A. Yildiz, S. B. Lisesivdin, M. Kasap, and D. Mardare, "Electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 45–46, pp. 4944–4947, Nov. 2008.
- [18] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, and G. I. Rusu, "On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 156, no. 1–4, pp. 200–206, 2000.
- [19] E. O. Zayim, "Optical and electrochromic properties of sol–gel made anti-reflective WO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 695–703, May 2005.
- [20] M. Epifani, A. Helwig, J. Arbiol, R. Díaz, L. Francioso, P. Siciliano, G. Mueller, and J. R. Morante, "TiO<sub>2</sub> thin films from titanium butoxide: Synthesis, Pt addition, structural stability, microelectronic processing and gas-sensing properties," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 130, no. 2, pp. 599–608, Mar. 2008.
- [21] A. K. Hassan, N. B. Chaure, A. K. Ray, A. V. Nabok, and S. Habesch, "Structural and electrical studies on sol–gel derived spun TiO<sub>2</sub> thin films," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 9, p. 1120, 2003.
- [22] R. K. Karn and O. N. Srivastava, "On the synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub> anatase phase and the development of the photoelectrochemical solar cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 24, no. 1, pp. 27–35, Jan. 1999.
- [23] R. A. Zoppi, B. C. Trasferetti, and C. U. Davanzo, "Sol–gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 544, no. 0, pp. 47–57, Mar. 2003.
- [24] D. Rathee, M. Kumar, and S. K. Arya, "Deposition of nanocrystalline thin TiO<sub>2</sub> films for MOS capacitors using Sol–Gel spin method with Pt and Al top electrodes," *Solid. State. Electron.*, vol. 76, no. 0, pp. 71–76, Oct. 2012.
- [25] K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezu, R. Souda, A. Yamazaki, H. Haneda, and T. Mitsuhashi, "Structure, optical absorption and electronic states of Zn<sup>+</sup> ion implanted and subsequently annealed sol–gel anatase TiO<sub>2</sub> films," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 168, no. 2, pp. 221–228, Jun. 2000.
- [26] M. Kumar and D. Kumar, "The deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin film on silicon using Sol–Gel technique and its characterization," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 3, pp. 447–450, Mar. 2010.
- [27] M. Morozova, P. Kluson, J. Krysa, P. Dzik, M. Vesely, and O. Solcova, "Thin TiO<sub>2</sub> films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol–gel composition," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 371–378, Dec. 2011.

- [28] M. Arin, P. Lommens, N. Avci, S. C. Hopkins, K. De Buysser, I. M. Arabatzis, I. Fasaki, D. Poelman, and I. Van Driessche, "Inkjet printing of photocatalytically active TiO<sub>2</sub> thin films from water based precursor solutions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 6, pp. 1067–1074, Jun. 2011.
- [29] J. Kim, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Inkjet printing of transparent InZnSnO conducting electrodes from nano-particle ink for printable organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, no. 0, pp. 424–432, Mar. 2012.
- [30] A. A. Haidry, J. Puskelova, T. Plecenik, P. Durina, J. Gregus, M. Truchly, T. Roch, M. Zahoran, M. Vargova, P. Kus, A. Plecenik, and G. Plesch, "Characterization and hydrogen gas sensing properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, no. 0, pp. 270–275, Oct. 2012.
- [31] J. Winkler, *Titanium Dioxide*. Vincentz Network, 2003.
- [32] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *ChemInform*, vol. 38, no. 41, pp. 2891–2959, Oct. 2007.
- [33] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. ACADEMIC PressINC, 1990.
- [34] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson, "The Growth Kinetics of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 8, pp. 1734–1738, Feb. 2003.
- [35] Y. Li, T. J. White, and S. H. Lim, "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 4–5, pp. 1372–1381, Apr. 2004.
- [36] M. Hussain, R. Ceccarelli, D. L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, and F. Geobaldo, "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 45–51, Feb. 2010.
- [37] A. A. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>," *Am. Mineral.*, vol. 82, no. 7–8, pp. 717–728, 1997.
- [38] L. Zhang, A. J. Xie, Y. H. Shen, and S. K. Li, "Preparation of TiO<sub>2</sub> films by layer-by-layer assembly and their application in solar cell," *J. Alloys Compd.*, vol. 505, no. 2, pp. 579–583, Sep. 2010.
- [39] V. Shklover, M.-K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbé, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.-U. Nissen, and M. Grätzel, "Structure of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders and Precursor to Their Highly Efficient Photosensitizer," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 430–439, Feb. 1997.
- [40] D. L. Marchisio, F. Omegna, and A. A. Barresi, "Production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with controlled characteristics by means of a Vortex Reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 3, pp. 456–465, Feb. 2009.

- [41] D. L. Marchisio, F. Omega, A. A. Barresi, and P. Bowen, "Effect of Mixing and Other Operating Parameters in Sol-Gel Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 19, pp. 7202–7210, Oct. 2008.
- [42] E. Stathatos, P. Lianos, and C. Tsakiroglou, "Highly efficient nanocrystalline titania films made from organic/inorganic nanocomposite gels," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 75, no. 3, pp. 255–260, Nov. 2004.
- [43] M. Niederberger and N. Pinna, "Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry," in *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer London, 2009, pp. 7–18.
- [44] B. V. Kilikian, M. R. Bastazin, N. M. Minami, E. M. R. Gonçalves, and A. P. Junior, "Liquid-liquid extraction by reversed micelles in biotechnological processes," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, pp. 29–38, 2000.
- [45] W. G. Adams and R. E. Day, "The Action of Light on Selenium," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 167, pp. 313–349, 1877.
- [46] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, May 1954.
- [47] R. A. Sinton, Y. Kwark, S. Swirhun, and R. M. Swanson, "Silicon point contact concentrator solar cells," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 405–407, Aug. 1985.
- [48] R. A. Sinton, P. J. Verlinden, R. A. Crane, and R. N. Swanson, "Development of manufacturing capability for high-concentration, high-efficiency silicon solar cells," Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1996.
- [49] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 42)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, no. 5, pp. 827–837, Aug. 2013.
- [50] R. A. Messenger and J. Ventre, *Photovoltaic Systems Engineering, Second Edition*. Taylor & Francis, 2003.
- [51] V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morkoç, "Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications," *Superlattices Microstruct.*, vol. 49, no. 4, pp. 337–364, Apr. 2011.
- [52] N. Yeh and P. Yeh, "Organic solar cells: Their developments and potentials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, no. 0, pp. 421–431, May 2013.
- [53] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 65–70, Apr. 2002.
- [54] A. Smets, "ET3034TUX Solar Energy course," 2013.
- [55] G. Conibeer, "Third-generation photovoltaics," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, Nov. 2007.

- [56] S. M. Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [57] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Second. Oxford: OUP Oxford, 2012.
- [58] Q. Shan, “Hopping Conduction,” *Rensselaer Polytechnic Institute*, 2011. [Online]. Available: <http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-Teaching-modules/A063-Hopping-conduction.pdf>.
- [59] B. I. Šklovskij, B. I. Shklovskiĭ, and A. L. Èfros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors: Serge Luryi*. Springer London, Limited, 1984.
- [60] R. Mansfield, S. Abboudy, and P. Fozooni, “Hopping conduction in n-type indium phosphide,” *Philos. Mag. Part B*, vol. 57, no. 6, pp. 777–789, Jun. 1988.
- [61] D. Mardare, N. Iftimie, M. Crişan, M. Răileanu, A. Yildiz, T. Coman, K. Pomoni, and A. Vomvas, “Electrical conduction mechanism and gas sensing properties of Pd-doped TiO<sub>2</sub> films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 7, pp. 1774–1779, Apr. 2011.
- [62] J. W. O. and M. J. Powell, “The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 43, no. 11, p. 1263, 1980.
- [63] R. M. Rubinger, G. M. Ribeiro, A. G. De Oliveira, H. A. Albuquerque, R. L. Da Silva, C. P. L. Rubinger, W. N. Rodrigues, and M. V. B. Moreira, “Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, pp. 1681–1685, 2006.
- [64] T. Sekiya, T. Yagisawa, and S. Kurita, “Annealing of Anatase Titanium Dioxide under Hydrogen Atmosphere,” *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 109, pp. 672–675, 2001.
- [65] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- [66] Nanosurf, *Nanosurf easyScan 2. AFM Operating Instructions*. Liestal, 2011.
- [67] D. Mardare and G. I. Rusu, “The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films,” *Mater. Lett.*, vol. 56, no. 3, pp. 210–214, Oct. 2002.
- [68] M. T. Sarode, Y. B. Kholam, S. R. Jadkar, B. B. Kale, and K. C. Mohite, “Thickness dependent optical and eosin-Y sensitized solar cells characteristics of nc-a TiO<sub>2</sub> films,” *Sol. Energy*, Jan. 2014.
- [69] M. R. Mohammadi, R. R. M. Louca, D. J. Fray, and M. E. Welland, “Dye-sensitized solar cells based on a single layer deposition of TiO<sub>2</sub> from a new formulation paste and their photovoltaic performance,” *Sol. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 2654–2664, Sep. 2012.
- [70] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, “Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 38, pp. 8989–8994, Sep. 2000.

- [71] N. Arconada, Y. Castro, and A. Durán, “Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 385, no. 1–2, pp. 101–107, Sep. 2010.
- [72] K. V Baiju, S. Shukla, S. Biju, M. L. P. Reddy, and K. G. K. Warriar, “Morphology-Dependent Dye-Removal Mechanism as Observed for Anatase-Titania Photocatalyst,” *Catal. Letters*, vol. 131, no. 3–4, pp. 663–671, 2009.
- [73] M. Ojeda, M. Bizarro, and A. Campero, “Evaluation of the structural, optical and photocatalytic properties of nitrogen-fluorine co-doped TiO<sub>2</sub> thin films,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 60, no. 2, pp. 108–115, 2011.
- [74] NIST, “Carbon dioxide infrared spectrum,” 1964. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1>. [Accessed: 04-Feb-2014].
- [75] T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi, and S. Kurita, “Absorption spectra of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals heat-treated under oxygen atmosphere,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 8, pp. 1237–1242, Aug. 2000.
- [76] D. Eder and R. Kramer, “Stoichiometry of ‘titanium suboxide’ Part 2. Electric properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 6, pp. 1314–1319, 2003.
- [77] D. Jyoti, D. Mohan, and R. Dhar, “Investigation of Transport and Optical Properties of Mesoporous Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Films for Application in Dye-Sensitized Solar Cells,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 26, no. 19, p. 1250123, Jun. 2012.
- [78] C. P. L. Rubinger, L. C. Costa, R. Faez, C. R. Martins, and R. M. Rubinger, “Hopping conduction on PAni/PSS blends,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 5–6, pp. 523–527, Mar. 2009.
- [79] T. Takeuchi, “Densification and conductivity enhancement of Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-based solid electrolytes using TiO<sub>2</sub> as a sintering aid,” *Solid State Ionics*, vol. 120, no. 1–4, pp. 33–41, May 1999.
- [80] J. Strunk, W. C. Vining, and A. T. Bell, “A Study of Oxygen Vacancy Formation and Annihilation in Submonolayer Coverages of TiO<sub>2</sub> Dispersed on MCM-48†,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 40, pp. 16937–16945, Jun. 2010.