



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA ELÉTRICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS
DE TITÂNIA PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
DOS TIPOS ETA E PEROVSKITA

GENEVIÈVE KREIBICH PINHEIRO

FLORIANÓPOLIS

2015

Geneviève Kreibich Pinheiro

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS
DE TITÂNIA PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
DOS TIPOS ETA E PEROVSKITA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina para a Obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Carlos Renato Rambo

Florianópolis

2015

Geneviève Kreibich Pinheiro

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS DE
TITÂNIA PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DOS TIPOS
ETA E PEROVSKITA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Elétrica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

Florianópolis, 12 de novembro de 2015.

Prof. Carlos R. Rambo, Dr.
Orientador

Prof. Carlos Montero Gallup, Dr.
Coordenador do PGEEL

Banca Examinadora:

Prof. Dachamir Hotza, Dr
EQA/UFSC

Prof. Françoise Toledo Reis, Dra
FSC/UFSC

Prof. Héctor Pettenghi Roldán, Dr
EEL/UFSC

Prof. Lucas Freitas Berti, Dr
UTFPR

Marcela Guiotoku, Dra
EMBRAPA

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Kreibich Pinheiro, Geneviève
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS DE TITÂNIA PARA
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DOS TIPOS ETA E PEROVSKITA /
Geneviève Kreibich Pinheiro ; orientador, Carlos Renato
Rambo - Florianópolis, SC, 2015.
142 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica.

Inclui referências

1. Engenharia Elétrica. 2. Sistemas fotovoltaicos. 3.
Aerogel de TiO₂. 4. Célula solar-ETA. 5. Célula solar
perovskita. I. Rambo, Carlos Renato. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica. III. Título.

**Ao meu grande amor Tiago,
Aos meus filhos amados Luísa e o bebê
que está na barriga da mamãe,
A um grande homem, meu pai Paulo,
A minha irmã, Stèphanie,
A família Silva que me acolheu com
tanto amor.**

AGRADECIMENTOS

Foram quase 5 anos de doutorado, interrompido pela maternidade que me deu ainda mais força para continuar, por isso quero agradecer primeiramente minha filha Luísa, por me dar essa coragem e força para enfrentar tudo e todos. E também ao pai da Lulu, meu marido e parceiro Tiago, obrigada pela paciência meu amor.

Ao meu pai Paulo que me ensinou os valores da vida, obrigada! Quero poder te proporcionar muitas e muitas coisas boas ainda.

A minha irmã, pessoa de muita inspiração, 3 faculdades, trabalha muito e já conheceu o mundo.

A família do meu marido que me adotaram como filha: Edna, Amilton, Julia e Helena, obrigada!

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Carlos Renato Rambo, por sempre ter acreditado em mim, as vezes até mais que eu mesma, admiro demais seu intelecto e principalmente a pessoa maravilhosa que é comigo e com sua família.

Ao professor Marcos Schiavon e toda sua equipe, por ter me recebido com tanto carinho em seu laboratório em Minas Gerais para sintetizar os pontos quânticos de telureto de cádmio, levo as pessoas que conheci lá pra sempre em meu coração, em especial Brenner e Patrícia.

A professora Dra. Françoise Toledo Reis e a prof. Dra. Maria Luisa, que me deram todo o suporte para realização das caracterizações das células solares junto com a sua equipe no LabSin, obrigada pela confiança.

Gostaria de agradecer ao aluno de doutorado Rafael Serpa, que me ajudou com as caracterizações das células, mesmo muito ocupado,

ele sempre estava disponível para me ajudar, você foi muito importante para a conclusão desse trabalho!

Aos meus amigos de laboratório LAMATE: Letícia, Luciana, Daliana, Mylena, Aline, Alberto, Magrão, Lohman, Erick, Bruno, Ribas, William, Fernanda, Roddy, pela amizade ajuda e carinho no dia a dia de convívio e aqueles que já seguiram outros caminhos.

Agradeço ao laboratório LCME pelas análises de microscopia realizada neste trabalho.

Ao PGEEL e ao CNPq pelo apoio técnico e financeiro neste trabalho.

*“O período de maior ganho em conhecimento
e experiência é o período mais difícil
da vida de alguém.”*

Dalai Lama

“e também o melhor período!”

RESUMO

Sistemas de conversão fotovoltaicos são considerados uma das opções mais promissoras de energia renovável. Um dos grandes problemas das tecnologias fotovoltaicas convencionais está no alto custo de processamento. Neste contexto as células solares sensibilizadas por corante têm atraído uma atenção considerável, porém em sua constituição há eletrólitos líquidos, o que torna essa célula instável devido à degradação do mesmo, e para superar esta instabilidade, as células solares no estado sólido estão sendo estudadas. Nesta tese, foram desenvolvidos dois tipos de células solares no estado sólido: 1°. Filmes de pontos quânticos de CdTe foram depositados sobre um filme de tinta de aerogel de TiO_2 e assim foi estudada sua atividade em células solares de absorventes extremamente finos (ETA); 2° Com o intuito de aumentar a eficiência dessas células produzidas, e diminuir o custo do processamento, foram desenvolvidas as células solares a base de perovskitas organometálicas (PVOM), onde é possível chegar a eficiências em torno de 20%. Uma tinta a base de aerogel de TiO_2 foi utilizada com o intuito de aumentar a superfície de contato e assim depositar sobre essa tinta, uma maior concentração de perovskita (PVOM). Essa tinta de aerogel de TiO_2 foi utilizada como camada transportadora de elétron, e para evitar o curto circuito existente pela presença de buracos nesse filme, uma fina camada de pasta de TiO_2 foi depositada. As células solares contendo aerogel de TiO_2 tiveram uma eficiência na conversão do fóton incidente em corrente em função do comprimento de onda (IPCE) superior comparadas a células solares contendo pasta de TiO_2 . Os aerogéis de TiO_2 e a tinta a base de aerogel foram caracterizadas a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET-100kV), Análise de área superficial (BET), Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimétrica (TG), Difração de raio-X (DRX), Espectrofotometria na região do UV-vis. A elevada superfície de contato no filme contendo a tinta de aerogel de TiO_2 foi detectada na análise de Perfilometria. Os pontos quânticos sintetizados foram caracterizados a partir da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectrofotometria na região do UV-vis e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL). Para caracterizar as células solares e avaliar sua eficiência, curvas $J \times V$ foram realizadas e assim foram determinados: tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF) e espectros de IPCE também foram realizados. A tinta a base de

aerogel mostrou-se bastante promissora para células solares ETA e perovskita, pois a mesma facilita o processo de interpenetração da camada a ser depositada.

Palavras-chave: Sistemas fotovoltaicos, aerogel de TiO_2 , tinta de aerogel de TiO_2 , CdTe, célula solar-ETA, célula solar perovskita.

ABSTRACT

Photovoltaic conversion systems are considered one of the most promising options of renewable energy. A major problem of conventional photovoltaic technologies is the high cost of processing. In this context solar cells dye-sensitized have attracted considerable attention, but its constitution comprises liquid electrolytes, which makes this cell unstable, due to its degradation, and to overcome this instability, solid state solar cells are being studied. In this thesis it was developed two types of solid state solar cells: 1. Films of CdTe quantum dots were deposited on a TiO₂ aerogel ink film and thus was studied solar cells extremely thin absorbers (ETA) activity; 2. In order to increase the efficiency of these cells produced, and decrease the cost of processing, researched solar cells at higher descent in the world, solar cells perovskites high performance where you can reach efficiencies of around 20%. A TiO₂ aerogel ink film was used in order to increase the contact surface and thus deposited on this ink, a higher concentration of perovskite (PVOM). This TiO₂ aerogel ink was used as the electron carrier layer, and to prevent existing short circuit by the presence of holes in the film, a thin layer of TiO₂ paste was deposited. The solar cells containing TiO₂ aerogel had a conversion efficiency of incident photon current as a function of wavelength (IPCE) higher compared to solar cells containing TiO₂ paste. The TiO₂ aerogels and TiO₂ aerogel ink, were characterized from transmission electron microscopy (TEM-100kV), surface area analysis (BET), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), thermogravimetry (TG), X-ray Diffraction (XRD), spectrophotometry in the UV-vis region. The high contact surface of the film containing the TiO₂ aerogel ink was detected in the profilometry analysis. The synthesized quantum dots were characterized from Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), spectrophotometry in the UV-vis region and photoluminescence spectroscopy (PL). To characterize solar cells and evaluate their efficiency, $J \times V$ curves were carried out and so were determined: open circuit voltage (V_{OC}), short circuit current (J_{SC}), fill factor (FF) and IPCE spectra were also conducted. TiO₂ aerogel ink proved to be very promising for solar cells ETA and perovskite, as it facilitates the interpenetration process the layer to be deposited.

Keywords: photovoltaic systems, TiO₂ aerogel, TiO₂ aerogel ink, CdTe quantum dots, ETA solar cell, perovskite solar cell.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. CAPACIDADE ACUMULATIVA GLOBAL INSTALADA EM GW.....	32
FIGURA 2. PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS EM 2010 EM MW-DC. A ÁREA TOTAL É DE 23.889MW.....	33
FIGURA 3. GRÁFICO DE RECORDES DE EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES.....	38
FIGURA 4. EVOLUÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES PEROVSKITAS ATÉ O SEU RECORDE DE EFICIÊNCIA.....	40
FIGURA 5. DSSC NANOESTRUTURADA: (A) OPERAÇÃO SOB ILUMINAÇÃO; (B) ESQUEMÁTICO. EM A, AS SETAS MOSTRAM O FLUXO DE ELÉTRONS ATRAVÉS DA CÉLULA. NA ABSORÇÃO DE UM FÓTON DE ENERGIA $h\nu$, O CORANTE É EXCITADO A PARTIR DO ESTADO FUNDAMENTAL (D) PARA DE MAIOR ENERGIA (D *), E TRANSFERE OS ELÉTRONS EXCITADOS DA TiO_2 . O CORANTE É REGENERADO POR UM ELÉTRON A PARTIR DO PAR REDOX, A/A- DO ELETRÓLITO, QUE RECEBE UM ELÉTRON A PARTIR DO CONTATO TRASEIRO.....	45
FIGURA 6. (A) ESQUEMA DA CÉLULA SOLAR-ETA. (B) DIAGRAMA DE BANDAS DE UMA CÉLULA QUE CONTÉM MATERIAIS SEMICONDUTORES DO TIPO P E N ADSORVIDOS DE FORMA IDEAL.....	47
FIGURA 7. FORMAS CRISTALINAS DO TiO_2 : RUTILO, BRUQUITA E ANATASE.....	50
FIGURA 8. CONFIGURAÇÕES DAS CÉLULAS SOLARES-ETA: A) CÉLULA SOLAR-ETA DE DOIS COMPONENTES; B) CÉLULA SOLAR-ETA DE TRÊS COMPONENTES.....	54
FIGURA 9. IMAGEM DE MEV DE UMA SEÇÃO TRANSVERSAL DE CDTE ELETRODEPOSITADO EM MACROPOROS DE TiO_2 . A INTERFACE É MARCADA NA LINHA PRETA.....	55

FIGURA 10. ESTRUTURA GENÉRICA DE UMA DSSC.....	59
FIGURA 11. DIAGRAMA DE ENERGIA DE UMA DSSC CLÁSSICA USANDO TITÂNIA MESOPOROSA (ETL), PEROVSKITA DE ORGANO-CHUMBO COMPOSTA ((CH ₃ NH ₃)PBI ₃) COMO CAMADA ATIVA E UM MATERIAL GENÉRICO DE TRANSPORTE DE BURACO (HTM).....	61
FIGURA 12. ILUSTRAÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR PEROVSKITA MESOPOROSA.....	62
FIGURA 13. (A) MODELO DE BOLAS DA ESTRUTURA PEROVSKITA BÁSICA E (B) A SUA ESTRUTURA DE REDE ESTENDIDA.....	65
FIGURA 14. ESTRUTURA BÁSICA 2D DE PEROVSKITA ORGÂNICA-INORGÂNICA COM BICAMADA (A) E MONOCAMADA INTERCALADAS DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	66
FIGURA 15. REDE 2D VARIANDO NÚMERO DE INTERCAMADAS INORGÂNICAS.....	67
FIGURA 16. ESTRUTURA MOLECULAR DO 2,2',7,7'-TETRAKIS-N,N-DI-PARA-METÓXIFENILAMINA9,9' SPIROBIFLUORENO SPIRO-MEOTAD).....	67
FIGURA 17. CURVA IXV DE UMA CÉLULA SOLAR NO ESCURO (I1) E ILUMINADO (I2).....	73
FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO DA CURVA IXV DA CÉLULA SOLAR.....	74
FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO DE UMA CURVA $J \times V$ PARA O CASO IDEAL (LINHA CHEIA) INDICANDO UM VALOR DE FF= 100% E PARA O CASO EM QUE A CÉLULA APRESENTA UMA RELAÇÃO LINEAR ENTRE A CORRENTE EA TENSÃO APLICADA (LINHA TRACEJADA), GERANDO UM VALOR DE 25% PARA O FATOR DE PREENCHIMENTO.....	76

FIGURA 20. FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DO AEROGEL DE TiO_2	78
FIGURA 21. DIAGRAMA DE FASES DO CO_2	80
FIGURA 22. FOTOGRAFIA DOS AEROGÉIS DE TiO_2 SINTETIZADOS.....	80
FIGURA 23. IMAGEM DA TINTA DE AEROGEL DE TiO_2	81
FIGURA 24. IMAGEM DA TINTA DE PASTA DE TiO_2	82
FIGURA 25. FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DO CDTE/MPA.....	84
FIGURA 26. IMAGEM DA TINTA DE CDTE, EM LUZ NATURAL E IRRADIADO EM UV (FOTOLUMESCENDO) RESPECTIVAMENTE.....	85
FIGURA 27. ARQUITETURA DA CÉLULA SOLAR-ETA: ITO/ TINTA DE AEROGEL DE TiO_2 /PASTA DE TiO_2 / CDTE/AU E ITO/ PASTA DE TiO_2 / CDTE/AU E SEU RESPECTIVO DIAGRAMA DE ENERGIA.....	89
FIGURA 28. ARQUITETURA DA CÉLULA SOLAR PEROVSKITA: ITO/ TINTA DE AEROGEL DE TiO_2 /PASTA DE TiO_2 /PVOM/SPIRO-MEOTAD/AU E ITO/ PASTA DE TiO_2 /PVOM/SPIRO-MEOTAD/AU E SEU RESPECTIVO DIAGRAMA DE ENERGIA.....	90
FIGURA 29. GRÁFICO GERADO NO PERFILÔMETRO USADO COM UM PADRÃO DE MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA COM 100 NM DE ALTURA E PERÍODO DE 5 MM (EM CIMA) E 100 NM DE ALTURA E PERÍODO DE 10 MM (EM BAIXO). A LINHA VERMELHA TRACEJADA INDICA UMA REFERÊNCIA NA ALTURA DE 100 NM.....	95

FIGURA 30. EQUIPAMENTO DE DETERMINAÇÃO DA CURVA JXV E TAMBÉM DAS MEDIDAS DE IPCE. O SISTEMA CONSISTE DE UM MONOCROMADOR ORIEL 260 ¼M, COMBINADO A UMA LÂMPADA DE XENÔNIO DE 150W (ORIEL APEX SOURCES MODELO 66453). A SAÍDA DO MONOCROMADOR É DIRECIONADA PARA O LOCAL EM QUE O PORTA AMOSTRAS É POSICIONADO COMO PODE SER VISTO NA FIGURA 31.....	97
FIGURA 31. SETUP MONTADO PARA CARACTERIZAÇÃO DAS CURVAS JXV DAS CÉLULAS SOLARES.....	98
FIGURA 32. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO MET DE AEROGEL DE TIO ₂ EM DIFERENTES MAGNITUDES.....	100
FIGURA 33. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO MET DA TINTA DE AEROGEL DE TIO ₂ EM DIFERENTES MAGNITUDES.....	100
FIGURA 34. ESPECTRO DE RAIO-X DE AEROGEL DE TIO ₂ CALCINADO A 500°C.....	101
FIGURA 35. PERFILOMETRIA DO: ITO/AEROGEL DE TIO ₂ /PASTA DE TIO ₂ (PRETO) E ITO/PASTA DE TIO ₂ (VERMELHO).....	102
FIGURA 36. CURVAS DE TGA E DTA DO AEROGEL DE TIO ₂	103
FIGURA 37. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DOS AEROGÉIS DE TIO ₂ OBTIDOS.	104
FIGURA 38. GRÁFICO DE (AHU) ² EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE EXCITAÇÃO (HU) PARA DETERMINAÇÃO DO “BAND GAP” DA TINTA DE AEROGEL DE TIO ₂	105
FIGURA 39. GRÁFICO DE (AHU) ² EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE EXCITAÇÃO (HU) PARA DETERMINAÇÃO DO “BAND GAP” DA TINTA DE PASTA DE TIO ₂	106

- FIGURA 40. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DOS PQS DE CDTE/GSH E APENAS DO LIGANTE GSH.....107
- FIGURA 41. A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS DOS PQS DE CDTE/GSH REALIZADOS EM DIFERENTES TEMPOS DE SÍNTESE. B) PL DE PONTOS QUÂNTICOS DE CDTE/GSH EM DIFERENTES TEMPOS DE SÍNTESE.....108
- FIGURA 42. GRÁFICO DE $(AHU)^2$ EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE EXCITAÇÃO (HU) PARA DETERMINAÇÃO DO “BAND GAP” DA TINTA DE CDTE/GSH1:30.....109
- FIGURA 43. ESPECTROS DE IPCE REFERENTE AOS MELHORES RESULTADOS DAS CÉLULAS SOLARES-ETA: ITO/TINTA DE AEROGEL DE TIO₂/PASTA DE TIO₂/ TINTA DE CDTE/AU E ITO/PASTA DE TIO₂/ TINTA DE CDTE/AU.....112
- FIGURA 44. CURVAS JXV NO ESCURO REFERENTE AOS MELHORES RESULTADOS DAS CÉLULAS SOLARES-ETA: ITO/TINTA DE AEROGEL DE TIO₂/PASTA DE TIO₂/ TINTA DE CDTE/AU E ITO/PASTA DE TIO₂/ TINTA DE CDTE/AU.....113
- FIGURA 45. CURVA JXV NO CLARO REFERENTE AO MELHOR RESULTADO DAS CÉLULAS SOLARES-ETA: ITO/TINTA DE AEROGEL DE TIO₂/PASTA DE TIO₂/ TINTA DE CDTE/AU E ITO/PASTA DE TIO₂/ TINTA DE CDTE/AU.....114
- FIGURA 46. IMAGEM DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DESENVOLVIDO.....116
- FIGURA 47. ESPECTRO DE IPCE REFERENTE AO MELHOR RESULTADO DAS CÉLULAS SOLARES PEROVSKITA: ITO/TINTA DE AEROGEL DE TIO₂/ PASTA DE TIO₂/PVOM/SPIROMEOTAD/AU E ITO/ PASTA DE TIO₂/ PVOM/SPIROMEOTAD/AU.....118
- FIGURA 48. CURVA JXV NO ESCURO REFERENTE AO MELHOR RESULTADO DAS CÉLULAS SOLARES PEROVSKITA: ITO/TINTA DE AEROGEL DE TIO₂/PVOM/SPIROMEOTAD/AU E ITO/ PASTA DE TIO₂/ PVOM/ SPIROMEOTAD/AU.....119

FIGURA 49. CURVA JXV NO CLARO REFERENTE AO MELHOR RESULTADO DAS CÉLULAS SOLARES PEROVSKITA: ITO/TINTA DE AEROGEL DE TIO₂/PVOM/SPIROMEOTAD/AU E ITO/ PASTA DE TIO₂/ PVOM/ SPIROMEOTAD/AU.....120

FIGURA 50. MEDIDAS DRX PARA VÁRIOS TEMPOS DE REAÇÃO, ENUNCIADOS NA LEGENDA. O GRÁFICO TAMBÉM INCLUI UM PADRÃO DO FILME DE PBI₂ (EM ROSA).121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros das células solares ETA.....	115
Tabela 2. Parâmetros das células solares Perovskita.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A _c	Área da célula solar
BET	Análise de área superficial
CdS	Seleneto de Cádmio
CdTe	Telureto de Cádmio
Células Solares-ETA	Células solares com uma camada de absorção extremamente fina
CO ₂	Dióxido de carbono
CuSCN	Tiocianato de cobre
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de Raio-X
DSSC	Células solares sensibilizadas por corante
E _g	“ <i>Band gap</i> ”
FF	Fator de forma
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
HCL	Ácido Clorídrico
I _{sc}	Corrente de curto circuito
I _L	Corrente fotogerada
I _L LUZ	Irradiância de Luz
IPCE	Eficiência na conversão do fóton incidente em corrente em função do comprimento de onda
I _s	Corrente de saturação
J _{sc}	Densidade de corrente de curto circuito

JxV	Curva densidade de corrente por tensão
ITO	Estanho dopado com óxido de índio
IV	Infravermelho
IxV	Curva Corrente-tensão
k	Constante de Boltzmann
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
Pedot:PSS	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poliestireno sulfônico
PL	Espectroscopia de Fotoluminescência
P_m	Potência Máxima
PPT	Propanotiol
PQ	Pontos quânticos
PVOM	Perovskita organometálica
q	Carga do elétron
SnO_2	Dióxido de estanho
Spiro-MeOTAD	(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)
T	Temperatura absoluta
TG	Análise Termogravimétrica
TiO_2	Titânia ou Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
Zn	Zinco metálico
ZnO	Óxido de zinco
η	Eficiência de conversão

SUMÁRIO

RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
LISTA DE FIGURAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS.....	XXIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XXV
1.INTRODUÇÃO.....	31
2. JUSTIFICATIVA.....	34
3. OBJETIVOS.....	43
3.1. OBJETIVOS GERAIS.....	43
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	44
4.1. CÉLULA SOLAR-ETA.....	44
4.2. CÉLULAS SOLARES PEROVSKITAS.....	56
4.3.CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTVOLTAICOS.....	70
4.3.1.EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA MONOCROMÁTICA (IPCE- (INCIDENT PHOTON TO CONVERTED ELECTRON EFFICIENCY).....	70
4.3.2. CURVAS CARACTERÍSTICAS JXV.....	72
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
5.1. MÉTODOS.....	77
5.1.1. SÍNTESE DE AEROGÉIS DE TiO ₂	77
5.1.2.PREPARAÇÃO DA TINTA DE AEROGEL DE TiO ₂	81
5.1.3. PREPARAÇÃO DA TINTA DE PASTA DE TiO ₂	82
5.1.4. SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe.....	82

5.1.5. PREPARAÇÃO DA TINTA DE CdTe.....	84
5.1.6. PREPARAÇÃO DA PVOM.....	86
5.1.7. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE Spiro-MeOTAD.....	87
5.1.8. DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS DE OURO (Au).....	87
5.1.9. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE ITO PARA ELABORAÇÃO DO DISPOSITIVO.....	88
5.1.10. FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES-ETA E PEROVSKITA.....	89
6. CARACTERIZAÇÃO.....	91
6.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	91
6.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO IV (FTIR).....	91
6.1.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	91
6.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	92
6.1.4. DIFRAÇÃO DE RAIO -X (DRX).....	92
6.1.5. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	93
6.1.6. ESPECTROSCOPIA DE ULTRA VIOLETA NA REGIÃO DO VISÍVEL, UV _{vis}	93
6.1.7. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	94
6.1.8. PERFILOMETRIA.....	94
6.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS CÉL. SOLARES....	96
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	99
7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGÉIS E TINTA DE AEROGEL DE TITÂNIA.....	99

7.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe.....	106
7.3. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES-ETA....	110
7.4. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES PEROVSKITAS.....	115
8. CONCLUSÕES.....	123
9. PUBLICAÇÕES.....	125
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

1. INTRODUÇÃO

A primeira vez que se ouviu o termo ‘fotovoltaico’ foi em 1883, quando o primeiro trabalho foi realizado através de um ‘sanduíche’ do selênio entre duas placas metálicas. A ideia era utilizar o efeito fotovoltaico para produzir energia elétrica, mas o mesmo não foi apresentado, então o selênio foi substituído por outros materiais. A era moderna do ‘fotovoltaico’ começou em 1954, quando os pesquisadores iniciaram o estudo da tecnologia de diodo. Durante o mesmo ano eles produziram uma célula de silício com uma eficiência de 6%. Daquele ponto em diante, graças também ao crescimento em aplicações espaciais, houve grande interesse por parte dos governos em melhorar a eficiência desta tecnologia. Neste cenário, o desempenho da tecnologia Si aumentou cerca de 30% e também começou a nascer nova classe de células fotovoltaicas, como as heterojunções de CdTe e GaAs. No final da década de 60, as tecnologias fotovoltaicas disponíveis, ofereciam eficiências superiores a 12%, mas por causa de seus altos custos de fabricação, eles foram utilizados apenas para aplicações espaciais. A virada foi em 1973, com Primeiro Embargo Mundial do Petróleo, instituída pelos produtores de petróleo do Golfo Pérsico. Isso mostrou a dependência do mundo industrializado pelos combustíveis fósseis, e acabou induzindo muitos governos a iniciar programas de incentivo em energias renováveis, especialmente em energia solar. Na década de 1980 nasceu outra tecnologia, a do Si policristalino e amorfo, com eficiências menores, mas com o processo de fabricação mais barato do que o clássico Si cristalino, e é o que domina o mercado hoje. Juntamente com a melhoria da tecnologia, os programas de subsídios, estão sendo adotados por muitos países para tornar os custos da tecnologia

fotovoltaica competitivos. Graças isso, na última década, a produção de células solares cresceu mais de 50% por ano e em 2011 a capacidade instalada acumulada atingiu 69GW (Ameli-Kammen, 2012).

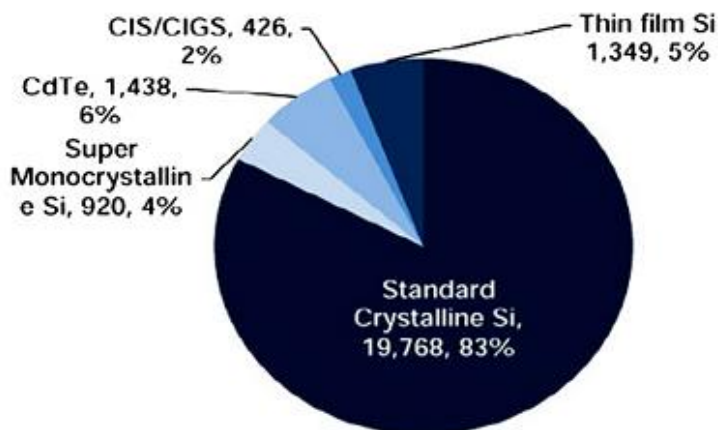
Figura 1. Capacidade acumulativa global instalada em GW.



Fonte: E.P.I.A. Association, editor. Global market outlook for photovoltaic until 2011.

Apesar do crescimento exponencial da capacidade fotovoltaica instalada, que ocorreu nos últimos anos, a contribuição total de sistemas fotovoltaicos para fornecimento de electricidade ainda é pequeno, é de apenas 0,5% da demanda mundial de electricidade. As tecnologias fotovoltaicas mais difundidas no mercado são à base de silício cristalino, mostrado na Figura 2, abrangendo 83% da produção total de dispositivos fotovoltaicos.

Figura 2. Produção de dispositivos fotovoltaicos em 2010 em MW-dc. A área total é de 23.889MW.



Fonte: E.P.I.A Global market outlook for photovoltaic until 2011.

Essa predominância inicialmente ocorreu por dois fatores, um tecnológico e um econômico. De fato, o avanço na tecnologia do silício usado na indústria da microeletrônica foi rapidamente adaptado na manufatura de sistemas fotovoltaicos. Além disso, foi fácil para adquirir materiais e equipamentos a um preço razoável. Esta situação foi mantida graças ao bom desempenho desta tecnologia que tem um preço relativamente mais competitivo do que outras tecnologias eficientes, tendo custos excessivos no mercado em grande escala. No entanto, os elevados preços da célula solares de Si cristalinos impulsionam a pesquisa para procura de novas tecnologias para reduzir assim, o custo desses dispositivos.

2. JUSTIFICATIVA

A demanda por formas alternativas de geração de energia limpa é crescente em todo o mundo, devido ao esgotamento de fontes não renováveis e renováveis. A energia solar é uma alternativa bastante evidenciada, pois é limpa e inesgotável. As células solares sensibilizadas por corante (DSSC) utilizando nanoestruturas de TiO_2 têm gerado uma eficiência energética superior a 11%, sendo uma candidata promissora na relação custo-benefício em dispositivos de conversão de energia solar (Tao, et al., 2015), em substituição ao silício. Entretanto, existem vários problemas, em nível comercial, relacionados à confiabilidade e, estabilidade em longo prazo, como a degradação fotoquímica de selantes, solventes e corantes, e assim, está provando ser uma desvantagem na estabilidade das DSSC (Hinsch, et al., 2001). Para solucionar esses problemas, uma alternativa seria substituir o eletrólito líquido orgânico por um semicondutor tipo p no estado sólido, levando à geração de células solares DSSC no estado sólido (Schimdt-Mende, et al., 2005). No entanto, até agora a maioria deles sofre de problemas de instabilidade semelhantes (Taguchi, et al., 2003). A fim de evitar problemas de instabilidade, uma nova variante da célula solar em estado sólido tem sido proposta, no qual o corante é substituído por um absorvedor de luz visível de semicondutores inorgânicos, e o eletrólito é substituído por um material do tipo p no estado sólido, tal como um semicondutor inorgânico transparente, com um “*band gap*” (E_g) elevado. Como resultado, surgiu um novo conceito de células solares com uma camada de absorção extremamente fina (ETA), baseada em um semicondutor inorgânico. ETA é um sanduíche entre dois

semicondutores nanoestruturados transparentes ($E_g > 3$ eV), altamente interpenetrado (Könenkamp, et al., 1996).

Células solares-ETA são produzidas em substratos nanoestruturados, apresentam estabilidade de uma célula solar de estado sólido, e utilizam camadas absorventes de materiais inorgânicos. O conceito de utilização de substratos nanoestruturados é originado das células solares sensibilizadas por corante, em que uma área superficial elevada permite a utilização de camadas muito finas de corante, para permitir maior capacidade de absorção de luz solar.

A pesquisa nesse modelo de célula solar é muito nova e, ainda não se tem uma teoria robusta sobre o seu funcionamento. Sua eficiência ainda é considerada relativamente baixa (tipicamente entre 2-5%) se comparada a células que utilizam eletrólitos líquidos. Esse desempenho baixo pode ser atribuído a uma rápida cinética de recombinação interfacial, a dificuldade de se obter uma infiltração perfeita do semicondutor do tipo p na matriz porosa de TiO_2 , e insuficiente mobilidade dos portadores de carga no interior do material do tipo p. Para isso, é preciso uma melhor compreensão da interface dos materiais componentes do sistema, responsáveis pela separação de cargas do processo. Mesmo com a carência em relação à teoria sobre o funcionamento da célula, este trabalho buscou utilizar como semicondutor mesoporoso do tipo n, pela primeira vez em células solares-ETA, aerogéis de TiO_2 , que são materiais que apresentam uma baixa densidade, elevada área superficial e homogeneidade. O uso de aerogéis em dispositivos fotovoltaicos justifica-se através do transporte de elétrons interpartículas que ocorre devido à existência de um espaço de poros bem definido. É previsível que um sistema nanoestruturado,

tipo aerogel, com elevados volume de poros e alta área superficial, possa assegurar uma eficiência superior do transporte interpartículas (Baia, et al., 2006).

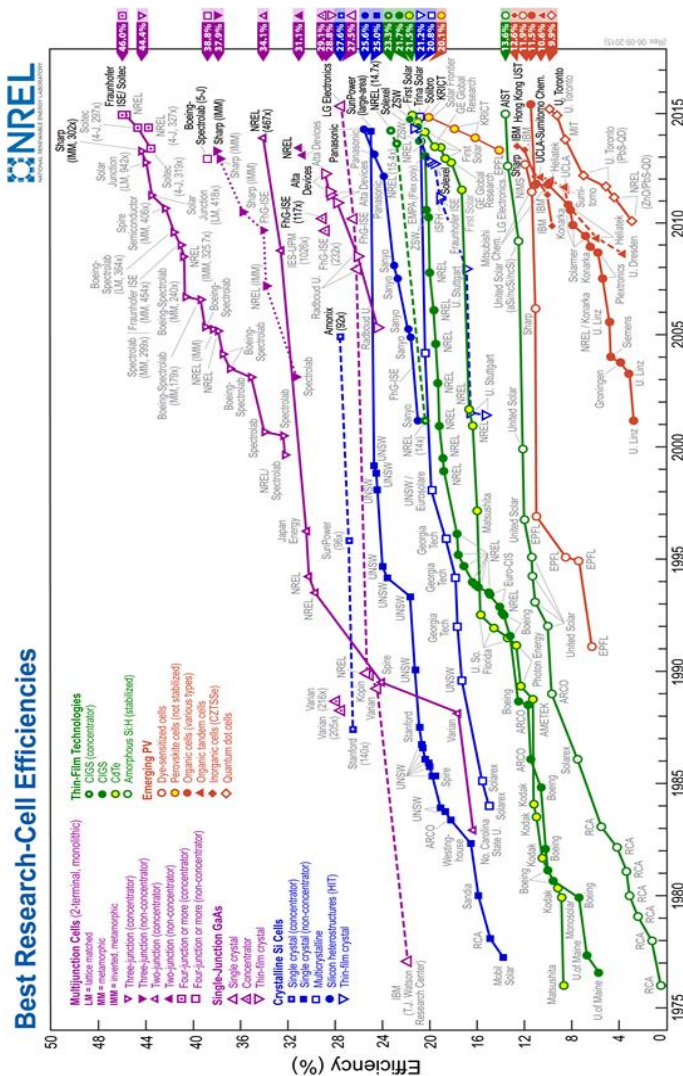
As células solares-ETA apresentam muitos parâmetros, o que justifica sua complexidade. Ao variar estas propriedades busca-se encontrar as combinações ideais para aumentar a eficiência, e também ganhar uma compreensão dos mecanismos por trás do desempenho. Com a entrada de parâmetros ótimos que será descrito na revisão bibliográfica, a gama de parâmetros testados poderão ser guiadas dentro de certos limites. O uso de mais materiais na célula também poderia ser benéfico no que se diz respeito à eficiência, apesar de que não existem muitos semicondutores do tipo p a serem usados, devido ao “*band gap*” que deve ser pré-estabelecido em uma faixa de trabalho. Já por outro lado, existe uma ampla escolha para materiais absorventes. Teoricamente, qualquer semicondutor com um gap apropriado para absorção de energia solar pode ser usado, e esta escolha é feita para semicondutores com o “*band gap*” menores, normalmente pontos quânticos. As nanopartículas podem ser úteis como precursores para a fina camada de absorção. Isso pode permitir uma maior utilização da luz incidente, por meio do ajuste da absorção da célula. (Briscoe, et al., 2011).

A célula solar-ETA exposta nessa tese contém a tinta de aerogel de TiO_2 como material tipo n, para evitar curto circuito foi depositada uma camada de tinta de pasta de TiO_2 e como material tipo p e absorvedor, uma tinta de pontos quânticos de CdTe, apesar da baixa eficiência mostrada, esse tipo de célula demonstrou um fato bastante

curioso como uma eficiência muito elevada em dados comprimentos de onda na região do ultravioleta.

Recentemente, novas tecnologias de células solares têm sido relatadas, como as células solares de perovskitas, mostrando um crescimento em relação a sua eficiência quase que exponencial, como evidencia a Figura 3.

Figura 3. Gráfico de registros de eficiência de células solares.



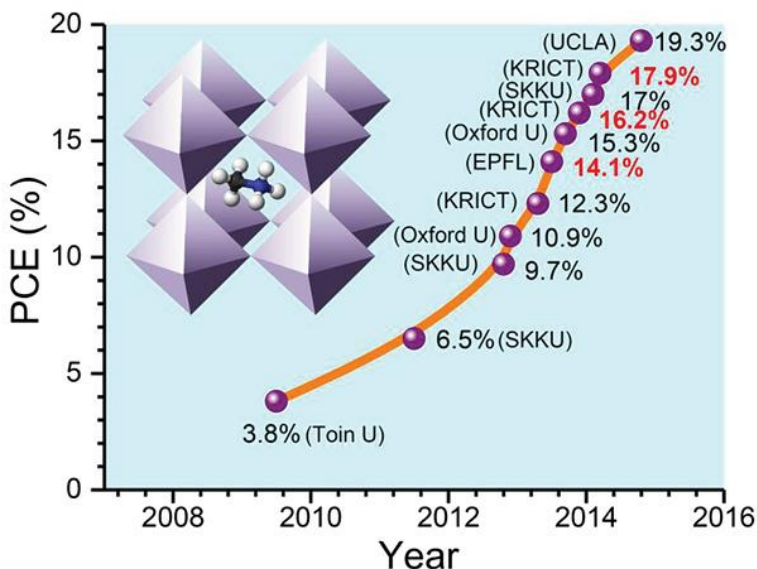
Fonte: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (acessado em setembro de 2015)

Como já foi relatado, sistemas de conversão fotovoltaicos são considerados uma das opções mais promissoras para energia renovável, e para suprir um dos seus maiores problemas que é o alto custo de processamento e as baixas eficiências de conversão, uma alternativa interessante é o desenvolvimento de dispositivos híbridos orgânico-inorgânico que utilizam materiais a base de perovskita organometálica como o componente de absorção de luz. Os primeiros trabalhos realizados com esse tipo de célula apresentaram uma eficiência de conversão (PCEs) baixa (Kojima, et al., 2009), entretanto avanços na arquitetura desse dispositivos estão sendo realizados para aumentar essa eficiência (Dianyi, et al., 2014).

O estado da arte em células solares perovskita utilizando: titânia mesoporosa, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (camada de absorção de luz) e 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-bifluorene (spiro-OMeTAD) (camada de transporte de buraco), tem atingido uma eficiência (PCEs) em torno de 19.0% (Jung, et al., 2015), atualmente todas as células solares perovskitas de alta performance utilizam um óxido metálico mesoporoso, pois esta estrutura porosa aumenta a quantidade do absorvedor de luz $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ que é crescida sobre o filme de óxido metálico, porém utilizando um aerogel desses óxidos ainda não foi relatado na literatura. Além de atuarem como um suporte de estrutura direta (scaffold), esse aerogel também será responsável por aceitar elétrons do absorvedor (PVOM) e transportá-los para a superfície do eletrodo (Burschka, et al., 2013) (Heo, et al., 2013).

Os recordes de eficiência de conversão das células solares perovskitas são evidenciados na figura 4.

Figura 4. Evolução das células solares perovskitas até o seu recorde de eficiência



Fonte: Jung, et al., 2015.

A estratégia é fabricar filmes nanocristalinos de TiO_2 de elevada área superficial e ultraporosos, para uso em células solares perovskita, com o objetivo de melhorar significativamente o desempenho dessas células fotoeletroquímicas. Para isso, aerogéis de TiO_2 foram utilizados para preparação desses filmes. Aerogéis são materiais altamente porosos (80-99% de porosidade), apresentam elevadíssima área superficial (100-1000 m^2/g), e uma rede contínua de poros (distribuição de poros entre 5-50 nm). Os aerogéis são geralmente produzidos através da rota sol-gel seguidos de um processo de secagem através de fluido supercrítico, geralmente CO_2 , este processo de secagem impede que os poros se colapsem, mantendo a estrutura do mesmo.

Devido a suas excelentes propriedades os aerogéis apresentam uma vasta gama de aplicações como utilização em catalisadores, capacitores e supercapacitores, sensores, células a combustível e agora também em dispositivos fotovoltaicos (Rolison, et al, 2014).

A elevada área superficial dos aerogéis permite a imobilização de grandes quantidades de corantes sensibilizados dentro do volume do poro, e oferece uma grande área superficial reativa. A rede mesoporosa contínua permite elevadas taxas de difusão dos reagentes na fase líquida para a superfície do fotoeletrodo, em ambos os fotoeletródos sensibilizados e não sensibilizados por corante (Rolison, et al, 2014).

Foi sintetizada uma tinta a base de aerogel, que apresentou uma elevada área superficial e uma rede contínua de poros, com isso ocorreu um aumento da concentração de perovskitas depositada sobre essa tinta de aerogel, aumentando assim a eficiência dessas células. Além de todos esses benefícios essa tinta pode ser depositada diretamente via spin coating em substratos de ITO, o que nos motiva ainda mais pela simplicidade do processo.

Neste trabalho, foi realizado um dispositivo que contém tinta de aerogel de titânia como um scaffold, bem como um coletor de elétrons, a perovskita de iodeto de chumbo como um absorvedor de luz e o spiro-OMeTAD como camada de transporte de buraco. A célula contendo aerogel deve promover um aumento significativo no IPCE, indicando uma futura aplicação em dispositivos fotovoltaicos de baixo custo, não apenas em células solares Perovskitas, mas também abrangendo em células solares no estado sólido.

Baseado no exposto anteriormente, este trabalho se propõe a responder as seguintes questões, que formam o conjunto de hipóteses a serem defendidas:

- ✓ É possível desenvolver uma tinta a partir do aerogel de TiO_2 e manter sua estrutura?
- ✓ É possível desenvolver células solares-ETA a partir de aerogéis de TiO_2 ?
- ✓ É possível desenvolver células solares Perovskitas a partir de aerogéis de TiO_2 ?
- ✓ O aerogel poderá promover um aumento da eficiência das células solares?

Dada à ausência de relatos na literatura a respeito das células solares: ETA e Perovskita contendo aerogel, elas serão investigadas pela primeira vez. Outra inovação será a preparação de tinta a partir de aerogéis de TiO_2 . Para isso, o aerogel foi desenvolvido e uma técnica de preparação de tinta foi realizada, e assim a melhor técnica de deposição foi testada para utilização na camada tipo n das células solares ETA e Perovskita.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

- ✓ Preparação e caracterização da primeira célula solar-ETA compostas de aerogel de TiO_2 e pontos quânticos de CdTe.
- ✓ Preparação e caracterização da primeira célula solar Perovskita composta de aerogel de TiO_2 .

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

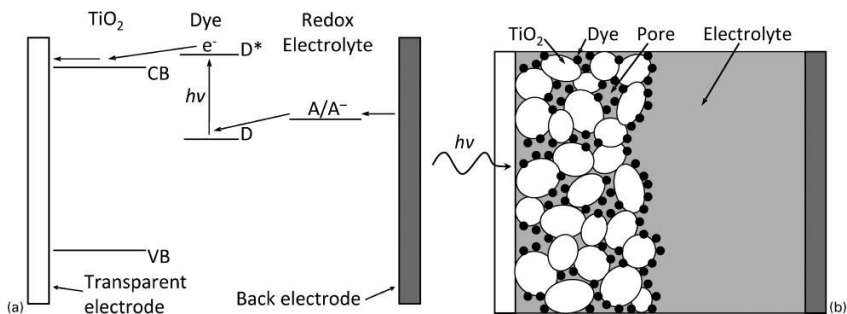
- ✓ Desenvolvimento do aerogel de TiO_2 , assim como avaliação de suas propriedades e estrutura
- ✓ Desenvolvimento da tinta de aerogel de titânia e verificar se à estrutura e as qualidades do aerogel se mantiveram.
- ✓ Desenvolver e avaliar as propriedade ópticas dos pontos quânticos de CdTe.
- ✓ Avaliar a melhor técnica de deposição das tintas para composição do dispositivo fotovoltaico.
- ✓ Desenvolvimento da célula solar-ETA e Perovskita.
- ✓ Verificar os parâmetros fotovoltaicos das células solares ETA e Perovskita a partir das curvas características $J \times V$, que serão determinadas a tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF).
- ✓ Verificar a influência do aerogel de titânia na Eficiência Quântica Externa Monocromática (IPCE) das células solares.

4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1. CÉLULA SOLAR-ETA

Em 1991, O'Regan e Gratzel publicaram um relatório de uma célula solar utilizando um semicondutor de dióxido de titânio (TiO_2), sensibilizadas com uma camada de corante orgânico (Shimdt-Mende, et al., 2005). O funcionamento desta célula é demonstrado na Figura 5. Esta célula demonstrou uma eficiência de conversão de energia de 7-12%, com luz solar simulada, o que foi uma grande avanço em relação as primeiras DSSCs, que apresentavam eficiências menores que 1% (O'Regan, et al., 1991). A razão para isto foi a natureza da camada de TiO_2 (que teve sua área superficial aumentada), que poderia absorver 780 vezes mais corante do que um eletrodo plano. Houve ainda um grande aumento na espessura óptica do corante em comparação com uma monocamada de uma célula planar. O aumento na espessura óptica permitiu que uma maior parte da luz incidente fosse absorvida pela célula, levando a um grande aumento na eficiência (Grätzel, 2001).

Figura 5. DSSC nanoestruturada: (a) operação sob iluminação; (b) esquemático. Em a, as setas mostram o fluxo de elétrons através da célula. Na absorção de um fóton de energia $h\nu$, o corante é excitado a partir do estado fundamental (D) para de maior energia (D^*), e transfere os elétrons excitados da TiO_2 . O corante é regenerado por um elétron a partir do par redox, A/A^- do eletrólito, que recebe um elétron a partir do contato traseiro.



Fonte: Grätzel, 2001.

Apesar da melhoria na eficiência obtida nas células DSSC utilizando a TiO_2 de alta área superficial, havia ainda uma limitação ligada à estabilidade do eletrólito. Um dos problemas seria como conter a evaporação do eletrólito em longo prazo (Taguchi, et al., 2003) e a perda da estabilidade em relação à condutividade iônica. A fim de resolver algumas destas limitações, foi realizado um trabalho para substituir o eletrólito líquido no DSSCs por materiais no estado sólido e, ao mesmo tempo, seguir com o uso do material semiconductor de elevada área superficial (Dittrich, et al., 2011).

Princípio de funcionamento de uma Célula Solar-ETA

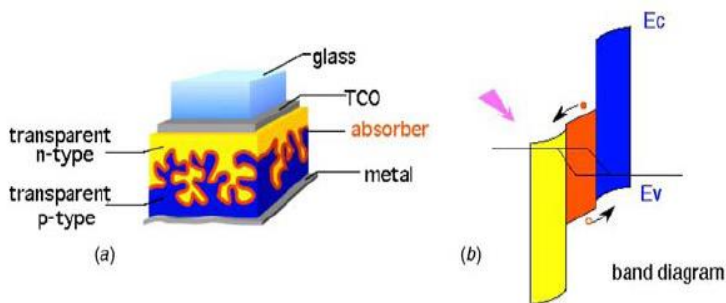
A célula solar-ETA consiste em uma camada nano ou microestruturada depositada sobre um substrato de vidro condutor, a qual servirá como uma camada do tipo n ($E_g > 3$ eV), e um absorvedor ($1,1 < E_g < 1,8$ eV) depositado sobre esta camada (semicondutor do tipo n). Sobre o mesmo é depositado um contato metálico como mostra a Figura 6. As bases físicas dessa célula solar são uma combinação da sensibilização (através do princípio de absorção de luz) e da junção p-n (através do princípio de separação de cargas).

A fina espessura da camada absorvente preenche os requisitos da qualidade do material, pois assim os portadores fotogerados precisam apenas se transportar por poucos nanômetros até atingir a junção, tanto com o transporte de elétrons (tipo n) ou buracos (tipo p). A redução da espessura da camada de absorção aumenta significativamente a probabilidade de recolha, em função do menor caminho para o transporte de portadores. Ao mesmo tempo, dispersando as interfaces internas da estrutura aumenta-se o percurso óptico através da amostra, aumentando, assim, a absorção de fótons. Este fenômeno é conhecido como o efeito de captura de luz (Boccard, et al., 2012). Um estudo teórico de células-ETA calcula que, para atingir a eficiência de 10%, uma célula-ETA precisa de um absorvedor com uma vida útil de transporte 14 vezes menor do que uma célula de filme fino (Taretto, 2004). Este material de baixa exigência de qualidade permite uma maior flexibilidade em relação ao tipo de material e ao método de deposição (Herzog, et al., 2009). Em princípio, o material absorvedor, deve ser selecionado por suas propriedades relacionadas à maior absorção de luz e a facilidade de deposição, já as propriedades de transporte dos

materiais do tipo p e n podem ser avaliadas e otimizadas separadamente. O objetivo do conceito ETA é, portanto, para se produzir células de baixos custos, que utilizam materiais estáveis e com eficiências se aproximando de células solares de filme fino.

Além da geometria, a escolha de uma combinação adequada de semicondutores é também importante. Na interface do material tipo n o campo de junção e o alinhamento da banda devem ser de tal maneira que a transferência de elétrons possa ocorrer apenas a partir do absorvedor para o material do tipo n, enquanto a transferência de lacuna é bloqueada, devido ao grande desalinhamento da banda de valência. A banda de condução do semiconductor tipo p deve ser bem acima do que o semiconductor do tipo n. O transporte de lacunas pode ocorrer apenas a partir da absorção da camada do tipo p. Portanto, o dispositivo aplica a separação de excesso de carga, impulsionado pelo campo elétrico interno e pelo alinhamento banda (Lévy-Clément, et al., 2006).

Figura 6. (a) Esquema da célula solar-ETA. (b) Diagrama de bandas de uma célula que contém materiais semicondutores do tipo p e n adsorvidos de forma ideal.



Fonte: Lévy-Clément, et al., 2006.

No caso de uma célula solar-ETA, onde o absorvente também é um bom semicondutor tipo p (como, por exemplo, o CdTe), uma simples arquitetura pode ser construída, no qual semicondutor transparente do tipo p é omitido e uma nanoestrutura porosa é preenchida com um absorvente do tipo p.

Ainda existem muitos desafios no estudo de células solares-ETA, em termos de técnicas de deposição de camadas finas dentro das películas porosas, desenvolvimento de novos materiais, como semicondutores transparentes do tipo n e p, que absorvem a luz visível, considerando alinhamento de banda, estrutura, impurezas química, e resolução de problemas de transporte de carga com recombinação na interface.

Técnicas de deposição

Em todas as células solares-ETA deve-se ter a interface nanoestruturada, onde o passo inicial é a deposição de um semicondutor do tipo n ou do tipo p, de elevada área superficial. O semicondutor absorvedor e o semicondutor do tipo p devem ser depositados em todos os mesoporos ou na camada nanoestruturada do semicondutor do tipo n. Essa condição requer um método que permite a infiltração dos reagentes nos poros do semicondutor tipo n. As técnicas de deposição mais utilizadas são: Spin coating, Sputtering, Sol-Gel (Barbé, et al., 1997), Spray pirólise (Kavan, et al., 1995), Deposição em banho químico (Hodes, et al., 2003), Reação e absorção sucessiva de camada iônica (Nicolau, et al., 1990), Eletrodeposição (Lévy-Clément, et al., 2006).

Os materiais mais utilizados como semicondutores do tipo n em células solares-ETA são estruturas porosas de TiO₂ (Könenkamp, et al.,

2000) e nanofios de ZnO (Lévy-Clément, et al., 2005). Como os materiais de absorção inorgânicos, CdS (Larramona, et al., 2006), CdTe (Lévy-Clément, et al., 2002), CdHgTe, CdSe, CuInS₂. Como material do tipo p, CuSCN (Kaiser, et al., 2001) e Pedot: PSS (poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poliestireno sulfônico (PSS) (Groenendaal, et al., 2000; Dharmadasa, et al., 2010).

Componentes de uma Célula Solar-ETA

Semicondutor tipo n nanoestruturado

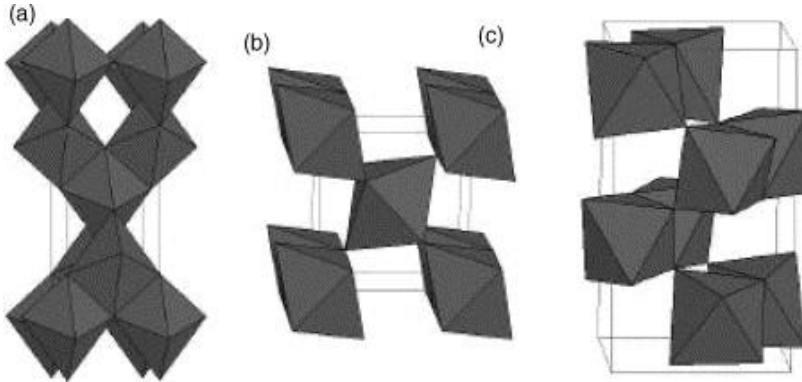
Os óxidos metálicos, tais como TiO₂, ZnO e SnO₂ são promissores aceitadores de elétrons, eles oferecem boas propriedades de transporte de elétrons, excelente estabilidade química e física, e é possível sintetizá-los por técnicas fáceis. Além disso, é possível controlar sua estrutura a fim de se obter uma grande área superficial.

Camada de TiO₂

A camada de TiO₂ consiste na forma cristalina anatase nanoestruturada (Figura 7). Dois tipos de morfologias são utilizados nas Células solares-ETA: O primeiro tipo corresponde a um material homogêneo e mesoporoso. É um filme mais espesso devido a sua elevada área superficial. Esse material é geralmente produzido pela técnica sol-gel utilizando precursores de alcóxido de titânio em etanol, o filme não permite que a luz disperse de forma eficiente. O segundo tipo corresponde a uma TiO₂ quem tem dupla estrutura: na escala nanométrica, o tamanho e a forma da TiO₂ são semelhantes ao material mesoporoso, mas na escala micrométrica o filme não é homogêneo

apresentando uma morfologia amplamente aberta. A luz visível é fortemente dispersas nesse tipo de filme (Briscoe, et al., 2011).

Figura 7. Formas cristalinas do TiO_2 : a) anatase, b) rutilo, c) bruquita.



Fonte: Chen, et al., 2007.

Aerogéis de TiO_2

Os aerogéis são materiais altamente porosos (80% a 99% de porosidade), sua área superficial é bastante elevada (100 a 1000 m^2/g). A rede de poros nesses materiais são bicontínuas, o que permite uma rápida difusão de transporte de gases, líquidos e solutos através de uma estrutura tridimensional nanoestruturada. A utilização dos aerogéis para o armazenamento e conversão de energia está sendo recentemente estudada (Iwai, et al., 2013). Aerogéis são bons candidatos para superar fatores que limitam o rendimento das células fotovoltaicas. A área de superfície específica elevada de aerogéis de titânia amplifica a concentração de materiais absorvedores no filme e, portanto, o número de centros de fotossensibilizadores, enquanto que a contínua rede de poros permitirá uma rápida transferência de massa difundida através do

filme. A formação de um aerogel de TiO_2 é basicamente a combinação de um processo sol-gel com um processo de secagem supercrítica (Shimoyama, et al., 2010). Essa síntese apresenta propriedades químicas e morfológicas que não são conseguidas por nenhum outro método, como por exemplo, sua elevada área superficial. (Chen, et al., 2007).

Camada absorvente de CdTe

A escolha do absorvedor é guiada pela sua capacidade de absorver a luz visível ($1,1 < E_g < 1,8$ eV) e elétrons de transferência para semicondutores de elevado “*band gap*”. Experimentos fotoeletroquímicos mostraram que CdTe com um “*band gap*” em torno de 1,5 eV são capazes de injetar elétrons em matrizes de TiO_2 (Nanu, et al., 2004; Tena-Zaera, et al., 2005). Os pontos quânticos (PQs) com o seus limites de banda sintonizáveis oferecem nova possibilidade para absorver energia na região do visível (Zou, et al., 2012). O grande desafio está na incorporação dessa camada absorvente na estrutura mesoporosa do material semiconductor tipo n (TiO_2). Algumas técnicas de deposição como CVD (deposição química por vapor) tem se obtido bons resultados (Tena-Zaera, et al., 2005).

Semicondutor do tipo p transparente

Os materiais candidatos para serem usados podem ser os semicondutores inorgânicos, tal como CuI, CuSCN, CuAlO_2 , NiO, ou os polímeros orgânicos, tais como Pedot: PSS (poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poliestireno sulfônico (PSS) e o polipirrol (PPy).

Camada de óxido compacta

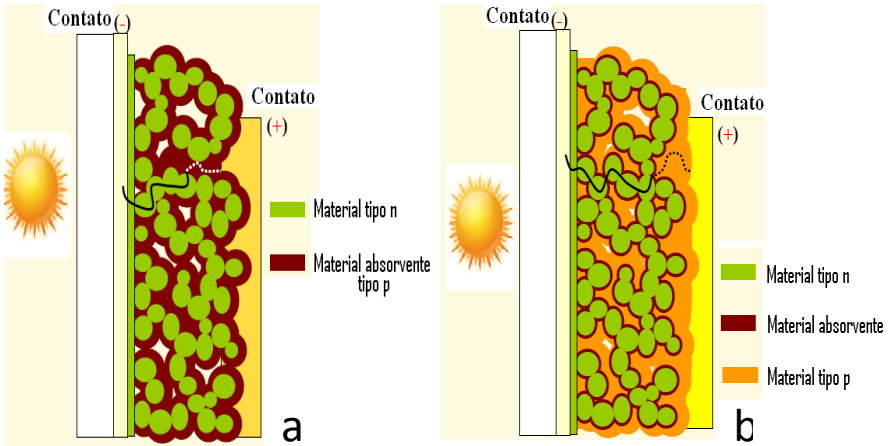
A camada do semicondutor tipo p pode formar um contato ôhmico com a camada condutora do vidro, permitindo que as cargas se recombinem nessa interface. A fim de evitar esse contato direto, é necessário depositar uma camada intermediária compacta. Essa camada é um semicondutor tipo n (óxido metálico), com espessura de aproximadamente 100nm. Os óxidos mais utilizados são: TiO_2 ou ZnO . A técnica de deposição do óxido é geralmente a spray pirólise, onde essa camada ficará entre o vidro condutor e a matriz porosa de TiO_2 .

Na interface é comum ocorrer um decaimento na taxa de recombinação dos portadores de carga, uma alternativa para isso seria a utilização de materiais de elevada área superficial, onde se espera aumentar consideravelmente a probabilidade de recombinação na interface das camadas das células. A superfície da TiO_2 pode também ser modificada através da introdução de uma camada isolante de óxido metálico (Al_2O_3 , ZnO , MgO) com adequação da configuração de bandas (Yum, et al., 2006). Revestimentos isolantes ultrafinos (< 2 nm) podem controlar ou diminuir a cinética na recombinação da interface ativa. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a eficiência de conversão de energia da célula podem até se duplicar na presença do Al_2O_3 (Kumara, et al., 2001). Esse efeito benéfico está relacionado a uma diminuição da taxa de recombinação na interface. Em células solares-ETA ($\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$) isso também foi confirmado (Lenzmann, 2004), onde estado da arte busca a minimização da recombinação e interações química e eletrostática na interface.

Tipos de células solares-ETA

As células ETA-solares desenvolvidas e descritas na literatura apresentam duas conformações básicas distintas, de materiais sanduichados entre dois contatos elétricos. Uma delas consiste em um sistema de dois componentes, formado de uma matriz mesoporosa TiO_2 (anatase) preenchido com um material de elevado “*band gap*” do tipo p, que é o material absorvente que gerará pares elétron-buraco e desempenha o papel de fornecedor de portadores majoritários. A outra configuração possível é um sistema de três componentes que consiste em uma matriz mesoporosa TiO_2 revestida por uma camada muito fina de absorvente, e também materiais tipo p de elevado “*band gap*”. Os níveis de energia das bandas eletrônicas devem ser avaliados, de modo que a banda de condução do material do tipo p deve ser bem acima do material do tipo n, que, por sua vez, deve ser inferior à do absorvedor. Além disso, as condições para a deposição dos componentes devem ser compatíveis. A Figura 8 apresenta as duas possíveis configurações de células solares-ETA.

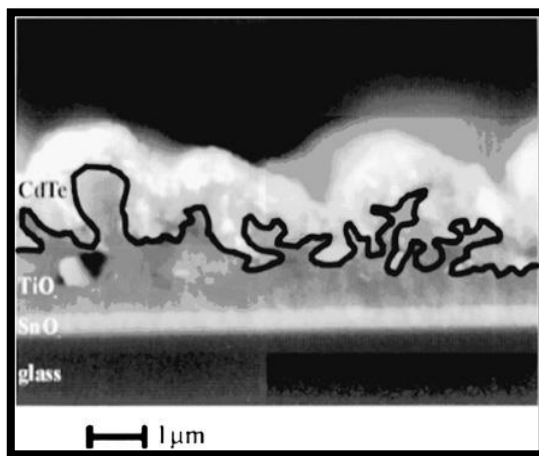
Figura 8. Configurações das células solares-ETA: a) Célula solar-ETA de dois componentes; b) Célula solar-ETA de três componentes.



Fonte: Adaptado de Könenkamp, et. al., 1999; O'Regan, et al., 1995.

Na célula da Figura 9 (células de dois componentes), o agente absorvente (CdTe) é depositado por spray-pirósile em um substrato poroso de TiO_2 sobre um suporte de vidro condutor (ITO). O contato elétrico inferior é feito por uma fina camada de ouro depositada sobre o CdTe.

Figura 9. Imagem de MEV de uma seção transversal de CdTe eletrodepositado em macroporos de TiO_2 . A interface é marcada na linha preta.



Fonte: Belaidi, et al., 2003.

As primeiras células solares-ETA com três componentes (Tennakone, et al., 1998) eram compostas de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{Se}/\text{CuSCN}$ com uma eficiência de conversão de energia de 0,13%. Três anos depois Kaiser e colaboradores (Kaiser, et al., 2001) propôs heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2/\text{CuSCN}$ como potenciais candidatas para servirem como células solares-ETA. Estudaram também a dependência da fotocorrente em função da espessura da camada absorvente e mostraram o comportamento retificado das suas amostras em ambientes escuros, mas não informaram sua eficiência de conversão de energia. Recentemente, várias células solares-ETA nessa configuração vêm mostrando uma eficiência de conversão de energia

maior do que 1%, dando uma clara demonstração na potencialidade desse conceito de células solares.

4.2. CÉLULAS SOLARES PEROVSKITAS

O material chave para as células solares perovskitas é o haleto organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{Pb}$ ou Sn , $\text{X} = \text{Cl}$, Br ou I), cuja estrutura e as propriedades físicas foram relatadas pela primeira vez por Weber em 1978.

Esses halletos à base de Sn-Pb foram estabilizados como estruturas de perovskitas cúbicas à temperatura ambiente. Para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, o parâmetro da célula unitária a aumenta 5,68-5,92 e 6,27 Å, com o aumento do haleto $\text{X} = \text{Cl-Br}$ e I , respectivamente. Parâmetros de rede na fase cúbica podem ser simplesmente ajustados através da mistura de halletos; por exemplo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{2,3}\text{Cl}_{0,7}$ mostrou $a = 5,98$ Å, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{2,07}\text{I}_{0,93}$ mostrou $a = 6,03$ Å, e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{0,45}\text{I}_{2,55}$ mostrou $a = 6,25$ Å. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x=0-3$) cristalizou para uma estrutura de perovskita cúbica com os parâmetros de célula unitária $a = 5,89$ Å ($x = 3$), $a = 6,01$ Å ($x = 2$) e $a = 6,24$ Å ($x = 0$). Ao contrário das perovskitas a base de Pb, algumas perovskitas de Sn apresentam propriedades de condução (Weber, 1978).

Perovskitas orgânica-inorgânicas têm recebido grande atenção devido à sua capacidade de sofrer uma transição de isolante para condutora através do aumento do número de camadas inorgânicas no $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ (Mitzi, et al., 1994).

Este resultado foi de mera importância porque materiais supercondutores poderiam ser sintetizados a partir destas perovskitas. Por esta razão, pouca atenção foi dada à capacidade fotovoltaica, para

essas perovskitas. Em 2009, foi realizada a primeira tentativa de usar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Br e I) como um sensibilizador em células solares sensibilizadas por corante (Kojima, et al., 2009). Esta tentativa levou uma eficiência de conversão de energia (PCE) de 3-4%, o que era, no entanto, uma eficiência muito baixa em comparação com o corante convencional de rutênio, que apresentava uma eficiência de 11% (Hagfeldt, et al., 2010) e até mesmo comparada com os pontos quânticos, que apresentam uma eficiência em torno de 5-6% (Chen, et al., 2013). Assim, pouca atenção foi dada para os iodetos de chumbo de metilamônio, devido a sua baixa eficiência de conversão e extrema instabilidade de eletrólitos líquidos. O grupo de Park relatou dois anos depois, uma eficiência de 6,5% em células solares perovskitas, com eletrólito ligeiramente mais estável (Im, et al., 2011). Este resultado relevante, foi mostrado utilizando a perovskita como um material sensibilizador e um filme fino de TiO_2 . No entanto, este resultado não foi publicável devido à instabilidade apresentada dessa célula, onde a primeira célula publicada com certa estabilidade foi em 2012 (Kim, et al., 2012), o problema de instabilidade ocorre devido ao problema de dissolução da perovskita em eletrólitos líquidos polares.

Estrutura de uma célula solar Perovskita (figura 10):

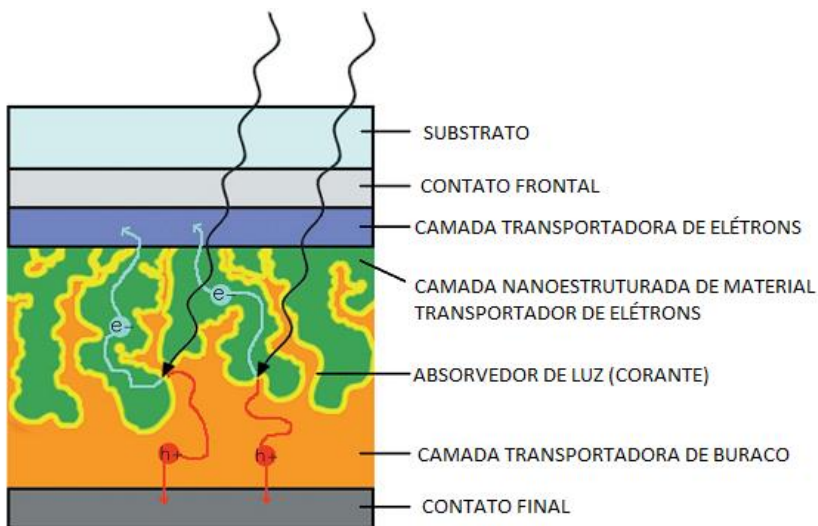
- ✓ Substrato: dá resistência mecânica ao dispositivo e ele age como apoio durante a fabricação. A maioria das células utilizam substrato de vidro, embora substratos de PET tenham mostrado resultados promissores, e também por se obter células solares flexíveis (Docampo, et al., 2013).

- ✓ Contato transparente: A fim de assegurar a transmissão de luz através do dispositivo, o contato superior deve ser transparente à radiação. Tipicamente são utilizados: Óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou óxido de estanho dopado com índio (ITO).
- ✓ Camada de transporte de elétrons (ETL): é um semicondutor de óxido, tendo uma banda de alinhamento que favorece a transferência de elétrons e, ao mesmo tempo bloquear os buracos fotogerados.
- ✓ Material de absorção de luz: O material que cria éxciton ou portadores livres que seguem para a absorção de fótons. Existem três categorias diferentes de absorvedor de luz para a tecnologia DSSC: pontos quânticos, complexos orgânicos ou organo-metálicos. Sensibilizantes orgânicos, muitas vezes limitam a capacidade de absorção de luz, porque seu coeficiente de absorção é baixo. Os pontos quânticos tais como, CdSe, PbS InP e InAs, apesar de ter uma absorção de luz intensa, não permitem alto desempenho porque tem perdas significativas na utilização da luz e pela separação de cargas na interface do semicondutor e do material sensibilizante. Nos últimos anos, a atenção tem sido dada a perovskita de haletos organo-metálicos, devido às suas excelentes características de absorção de luz (Kim, et al., 2012).
- ✓ Material de Transporte de buraco (HTM): pode ser um semicondutor de óxido ou um semicondutor orgânico, o material de transporte de buraco infiltra-se na estrutura mesoporosa do óxido metálico (camada de transporte de

elétrons), garantindo uma constante regeneração de moléculas de corante oxidadas.

- ✓ Contato: é sempre um metal, pois garante um contato ôhmico ideal, geralmente é adotado ouro ou prata.

Figura 10. Estrutura genérica de uma DSSC.



Fonte: Del Quarto, 2015.

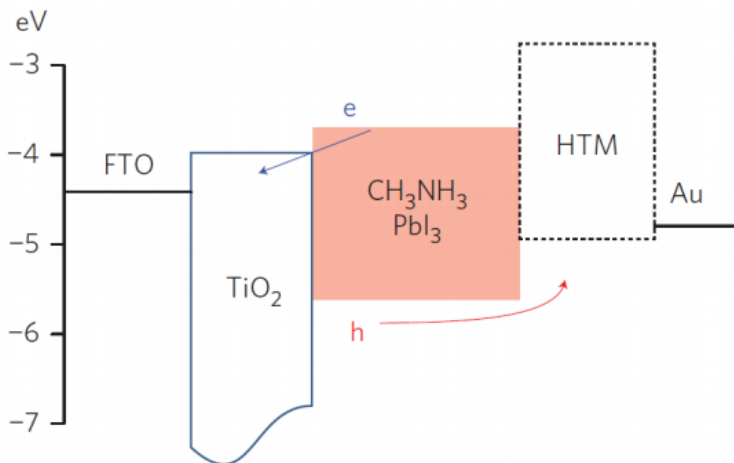
Modo de operação de uma célula Perovskita

Células Solares Perovskitas utilizam um material fotoativo (corante) que apresenta um amplo espectro de absorção, a fim de sensibilizar a luz visível em um semiconductor (óxido), que em células convencionais é a camada que transporta elétrons (ETL). O material fotoativo é utilizado apenas como pigmento, devido ao fato que os materiais absorvedores adotados para esta tecnologia têm elevada

absorbtividade molar, porém suas propriedades de condução são baixas. Quando um fóton é absorvido pelo corante, um éxciton é gerado e se propaga apenas até a interface corante/ ETL. Neste ponto, o exciton é separado em um elétron e um buraco, que serão coletados pelo ETL, e o material que transporta buraco (HTM), respectivamente. Desta forma, o transporte de carga é imediatamente confiado ao ETL e HTM, dando ao corante apenas a tarefa de fotogeração. Uma vez que a absorção da luz ocorrer apenas na monocamada do material sensibilizante, uma estrutura mesoporosa será utilizada, a fim de aumentar a área superficial da ETL consequentemente uma maior concentração de corante será depositada. Se por um lado a camada mesoporosa melhora a absorção de luz, consequentemente aumentará a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), por outro lado diminuirá a tensão de circuito aberto (V_{oc}) (Boix, et al., 2012). Além disso, a utilização da ETL nanoestruturada não gerará uma interface contínua e uniforme entre o corante e o HTM. Neste sentido foram feitos muitos estudos, cujo objetivo era descobrir a HTM ideal que garanta tanto uma boa condução desse material do tipo p e também um material que faça o preenchimento de poros do material de transporte de elétrons (Docampo, et al., 2012) (Malinkiewicz, et al., 2014).

A fim de incentivar a dissociação do éxciton em cargas livres, é necessário que o sistema composto por ETL/corante/HTM tenha um perfil de níveis de energia tais como mostrado na Figura 11.

Figura 11. Diagrama de energia de uma DSSC clássica usando titânia mesoporosa (ETL), Perovskita de organo-chumbo composta ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$) como camada ativa e um material genérico de Transporte de buraco (HTM).



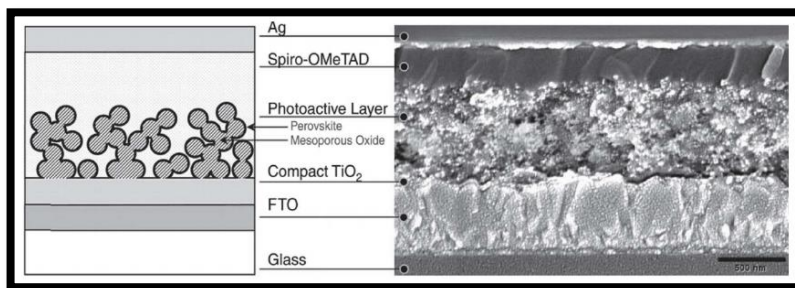
Fonte: Del Quarto, 2015.

Nessa figura é fácil visualizar que os elétrons no corante são energeticamente favorecidos para atravessar a TiO_2 , enquanto atendem uma barreira a fluir em direção a HTL, vice-versa para os buracos. Deste modo, evita-se a recombinação e é promovida a extração de uma corrente a partir do dispositivo iluminado.

Inicialmente uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) consiste de um eletrodo mesoporoso do tipo n (TiO_2) sensibilizado por um corante e colocado sob eletrólito líquido (tipicamente $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ par redox), que atuam como HTM. Uma vez que o material absorvedor de luz (corante) forma apenas uma monocamada, então os mesoporos apresentados devem ter 10-15 μm de espessura para garantir uma

completa absorção de luz. Pesquisadores trabalham para encontrar materiais absorvedores de luz alternativos (como por exemplo: pontos quânticos) para assim diminuir a espessura na camada mesoporosa de TiO_2 . Em 2009 foi feita a primeira célula solar perovskita utilizando $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ como absorvedores, e mesoporosos de TiO_2 imersos em eletrólitos de iodetos, mostraram uma eficiência significativa que rapidamente chegou à marca de 6,5%. Em 2012 buscaram um avanço em relação à eficiência e estabilidade, e isso foi possível graças utilização de um material transportador de buraco no estado sólido (2,20,7,70 -tetraquis (N, N-p-dimetoxi-fenilamino) -9,90-spirobifluorene (espiro-OMeTAD)), com $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ como materiais absorvedores de luz, e se obteve uma eficiência de 9,7%. A figura 12 mostra a fratura de uma célula solar perovskita.

Figura 12. Ilustração de uma célula solar Perovskita mesoporosa.



Fonte: Sum, et al., 2014.

A partir daí houve uma grande atenção para células solares perovskitas, onde os pesquisadores tentam encontrar uma arquitetura e materiais ideais para se obter uma célula com maiores eficiências e estabilidade.

Componentes de uma célula solar Perovskita

Camada de óxido metálico (TiO_2)

Os filmes de óxidos metálicos mesoporosos (aerogel de TiO_2) têm duas funções: servem como suporte para o material sensibilizador e de transporte de elétrons da superfície sensibilizada para o substrato condutor. Numa situação ideal, a área superficial do filme mesoporoso é coberta por uma monocamada de moléculas de corante. É importante maximizar o número de moléculas de corante no dispositivo fotovoltaico e, conseqüentemente a quantidade de fotocorrente gerada (para uma dada área ativa e espessura do filme de óxido metálico). Isto pode ser conseguido através do aumento da área superficial do filme de óxido metálico que é o caso dos aerogéis que apresentam uma estrutura mesoporosa com elevada área superficial específica (área superficial por unidade de massa). A área superficial de um material é determinada pelo tamanho médio de poros e de partículas. Um tamanho de partícula pequeno, geralmente conduz a uma maior área de superfície, e também um tamanho de poro pequeno. Mas o tamanho de poro deve ser suficientemente grande de modo a permitir uma infiltração eficiente do material coletor de buraco. Até agora, as mais altas eficiências de conversão de energia foram alcançados com filmes mesoporosos compostas de nanopartículas de óxido metálicos com um diâmetro médio de partícula de 20 nm. O diâmetro médio de poros é geralmente no mesmo intervalo ou ligeiramente maior (20-40 nm).

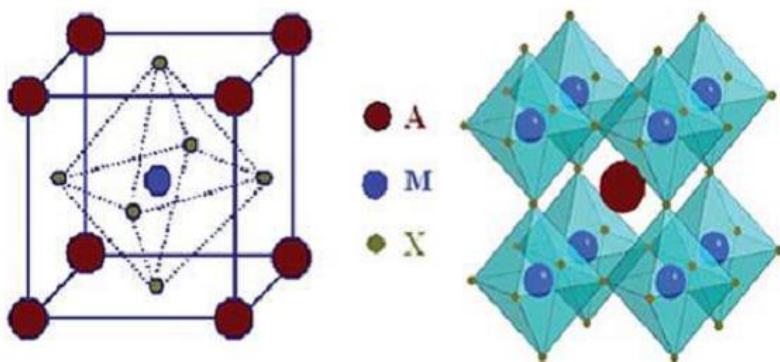
O TiO_2 é um semiconductor com um “*band gap*” alto (cerca de 3,2 eV), não apresenta toxicidade, é um material naturalmente abundante. Devido à presença de lacunas de oxigênio, o TiO_2 é um material tipo n. Se apresenta em três formas cristalinas: anatase, rutilo e

brookita. A fase que é mais termodinamicamente estável é rutilo. No entanto, tanto anatase e brookita são cineticamente estáveis, bastando converter para rutilo colocando-as em mufla a elevadas temperaturas ($> 600 \text{ }^\circ \text{C}$). Para aplicações em células solares, a fase anatase tem mostrado a melhor performance, embora as razões exatas não fossem ainda totalmente determinadas (Magne, et al., 2012). Outros semicondutores estão sendo investigados em células solares: ZnO e SnO₂. Ambos os materiais são interessantes devido à alta mobilidade dos portadores de carga (Lee, et al., 2011).

Perovskita de Haleto de Organo-Chumbo como material sensitizante

O nome ‘perovskita’, veio do mineralogista russo Perovsky, que foi o primeiro a caracterizar a estrutura de uma ampla família de materiais descrita pela fórmula genérica AMX₃; onde A = cátions (Ca, Mg, Cs,), B = cátions metálicos (Ti, Pb, Sn ...) e X= ânions (O₂⁻, Cl⁻, I⁻, Br⁻ etc). Entre o começo dos anos 80 e o final dos anos 90, a estrutura destes materiais tem sido intensamente estudada, por suas propriedades interessantes e uma vasta gama de aplicações, tais como: a magnetorresistência colossal, ferroeletricidade, supercondutividade, propriedades de transporte, etc. Nas últimas duas décadas compostos de perovskita, levantaram bastante interesse sobre as suas propriedades ópticas distintas, que estão relacionados com a sua estrutura cristalina única. Na figura 13 é mostrado o arranjo de uma estrutura básica de uma célula quadrada com cátions genéricos (A) contendo um octaedro (MX₆). O octaedro (MX₆) forma uma rede tridimensional estendida conectada por todo canto (Cheng, et al., 2010).

Figura 13. (a) Modelo de bolas da estrutura perovskita básica e (b) a sua estrutura de rede estendida.

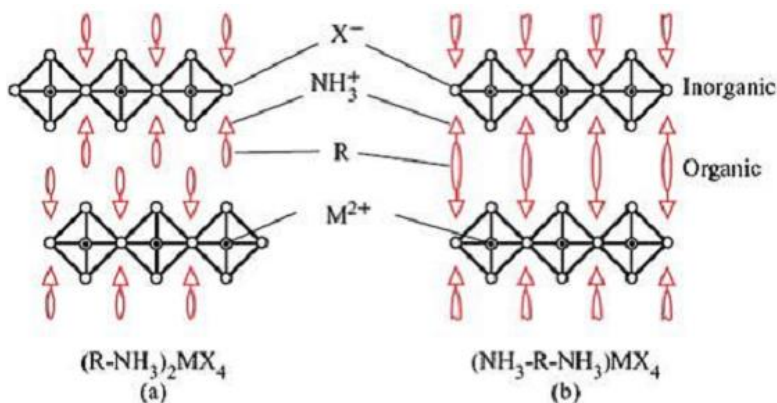


Fonte: Cheng, et al., 2010.

Perovskita de haleto Organometálico ((R-(CH₂)_nNH₃)₂PbX₄)

A Perovskita de haleto Organometálico é obtida quando o componente de uma perovskita clássica, A, é substituído por cátions orgânicos, em muitas vezes o metilamônio. Na maioria dos compósitos híbridos a agregação entre componentes orgânico-inorgânico ocorrem aleatoriamente, causando uma ordenação estrutural de curta distância. A Figura 14 mostra a estrutura em camadas, na qual as monocamadas da perovskita inorgânica são sanduichadas por as moléculas orgânicas do grupo amina. As moléculas orgânicas podem ser de dupla camada (a) ou de camada única (b), dependendo do grupo funcional R.

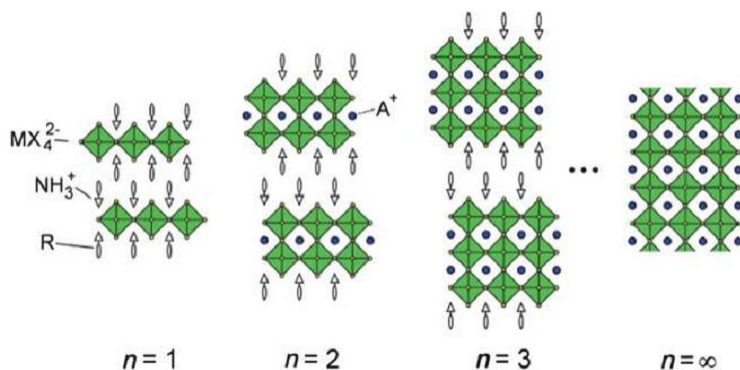
Figura 14. Estrutura básica 2D de perovskita orgânica-inorgânica com bicamada (a) e monocamada intercaladas de moléculas orgânicas.



Fonte: Cheng, et al., 2010.

Outra característica interessante destes compostos híbridos, que pode ser visualizada na figura 15, é a possibilidade de aumentar o número (n) da camada inorgânica, atuando no raio estequiométrico dos precursores ou adicionando outro cátion orgânico (pequeno) (Cheng, et al., 2010). Na estrutura, que mostram um alto n , ele apresenta uma mudança de comportamento, de semicondutor para condutor, e confirma que compostos perovskita apresentam boas propriedades de transporte.

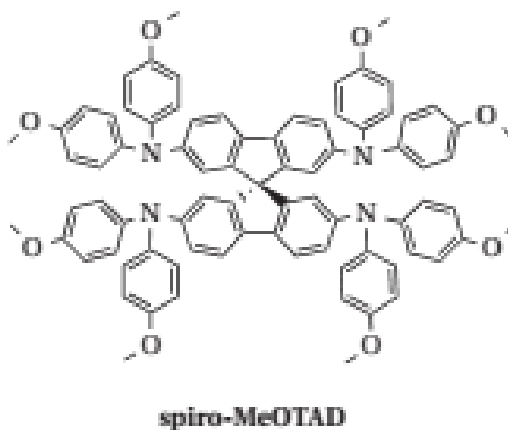
Figura 15. Rede 2D variando número de intercamadas inorgânicas.



Fonte: Del Quarto, 2015.

Material de transporte de buraco (SpiroMeOTAD)

Figura 16. Estrutura molecular do 2,2',7,7'-tetrakis-N,N-di-para-metóxfenilamina,9,9' spirobifluoreno spiro-MeOTAD)



Fonte: Bach, 2000.

Numa célula solar no estado sólido o material de transporte de buraco infiltra-se na estrutura mesoporosa do óxido metálico, garantindo uma constante regeneração de moléculas de corante oxidadas. Vários materiais têm sido estudados para transportar buraco em células solares no estado sólido, como por exemplo, o Poly(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P₃HT) e o spiro-MeOTAD.

A estrutura molecular do spiro-MeOTAD está representada na Figura 17. Em 1998, Bach et al. apresentaram o spiro-MeOTAD como uma HTM para células solares no estado sólido e desde então o spiro-MeOTAD manteve-se como um material de escolha quando a eficiência de conversão de alta potência é exigida (Bach, et al., 1998).

Spiro-MeOTAD é um material do tipo p, orgânico e amorfo. Ele tem uma temperatura de transição vítrea de 121 ° C e um ponto de fusão de 246 ° C (Bach, 2000). Spiro-MeOTAD tem um elevado “*band gap*” e produz filmes finos quase incolores quando depositados a partir da sua solução. Sua baixa transição eletrônica de energia resulta em uma forte banda de absorção em 389 nm (3,2 eV) com um coeficiente de extinção molar (absorbtividade molar) de $7,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O primeiro potencial de oxidação do spiro-MeOTAD encontrado foi de -5,1 eV, medido através de espectroscopia fotoeletrônica e medidas eletroquímicas.

Spiro-MeOTAD exibe uma mobilidade de buraco de 1×10^{-5} a $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A condutividade de filmes finos spiro-MeOTAD depende fortemente da presença (ou ausência) de aditivos e/ou de agentes dopantes.

O Spiro-MeOATD tem uma solubilidade muito alta em solventes orgânicos tais como tolueno ou clorobenzeno, e é geralmente depositada por spin coating, embora outras técnicas têm sido relatadas (Ding, et al., 2010). Vários aditivos são adicionados à formulação do spiro-MeOTAD, tais como: 4-terc-butilpiridina de lítio (TBP), lítio-bis(trifluormetanosulfonila)imida (Li-TFSI). Os principais efeitos dos dois aditivos em relação ao desempenho do dispositivo estão relacionados com a sua adsorção na superfície do óxido de metálico mesoporoso. Quando se adiciona TBP acredita-se que haja um deslocamento para cima da banda de condução do óxido de metálico e/ou um retardamento da taxa de recombinação de elétrons-buracos, o que leva a um aumento da V_{OC} (Dürr, et al., 2006), (Koops, et al., 2009). Já a adição de Li-TFSI, desloca a banda de condução do óxido metálico para baixo, expandindo a diferença de energia para o estado excitado do sensibilizador e, portanto, acelera a injeção de elétrons (Jennings, et al., 2010), o resultado é um aumento na J_{SC} (Cappel, et al., 2011). Além de influenciar as propriedades de superfície do óxido metálico, os aditivos podem ter um efeito no transporte de carga, Snaith et al. observou um efeito quando se adiciona Li-TFSI na mobilidade de buracos e na condutividade do spiro-MeOTAD (Snaith, et al. 2006), mais tarde verificou-se que Li-TFSI pode atuar como um dopante tipo p, acelerando a oxidação do spiro-MeOTAD através do oxigênio contido na atmosfera, esse processo é referido como foto-dopagem (Abate, et al., 2013). A influência de TBP no transporte de carga do spiro-MeOTAD não foi relatada, embora se saiba que a TBP ajuda a solubilizar Li-TFSI na matriz spiro-MeOTAD (Krüger, et al., 2001).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Algumas características são importantes na determinação da eficiência de um dispositivo fotovoltaico que permitem a comparação entre dispositivos fabricados com diferentes materiais.

A partir do espectro dinâmico, ou resposta espectral, e das curvas características $J \times V$ são determinadas quantidades como eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η)

4.3.1. EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA MONOCROMÁTICA (IPCE- (INCIDENT PHOTON TO CONVERTED ELECTRON EFFICIENCY)

A resposta espectral, ou espectro dinâmico é obtido pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de foto-corrente de curto circuito (J_{SC}). A razão entre a foto-corrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide na amostra, não se levando em conta a quantidade de fótons refletida pelo substrato, é dada pela eficiência quântica externa IPCE. Esta quantidade é o balanço entre o número de portadores de carga que contribui para a foto-corrente pelo número de fótons que incide na camada foto-sensível em cada comprimento de onda.

O número de cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$Nc = \frac{Jsc}{q}$$

onde J_{SC} é a densidade de corrente de curto circuito, ou seja, é a corrente gerada apenas pela absorção de fótons sem tensão aplicada, e q é o valor da carga elétrica elementar.

O número de fótons que incide sobre o dispositivo, por unidade de tempo e unidade de área é dado por:

$$Nf = \frac{I\lambda}{\frac{hc}{\lambda}}$$

onde I_λ é a intensidade da fonte, h a constante de Planck ($6,62607004 \times 10^{-34}$ m² Kg/s), c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Assim, fazendo a relação entre o número de cargas geradas Nc pelo número de fótons incidentes Nf , e substituindo os valores das constantes, tem-se:

$$IPCE(\%) = \frac{Nc}{Nf} = 1240A = \pi r^2 \times \frac{Jsc}{I\lambda \times \lambda}$$

Neste caso, o valor 1240 aparece pelo ajuste das grandezas J_{SC} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm, que são valores usuais quando se trabalha com dispositivos fotovoltaicos. Deve-se levar em conta também que a percentagem já está inclusa neste valor, assim, o IPCE é uma medida percentual de eficiência (Canestrado, 2010).

4.3.2. CURVAS CARACTERÍSTICAS JXV

A célula solar possui estrutura similar ao de um fotodiodo ideal, apresentando uma estrutura de junção p-n, que, quando polarizada, aplicando-se uma tensão DC, no escuro, apresenta uma curva $I \times V$ característica dada pela equação 1:

$$I_1 = I_s \left[e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right] \quad (1)$$

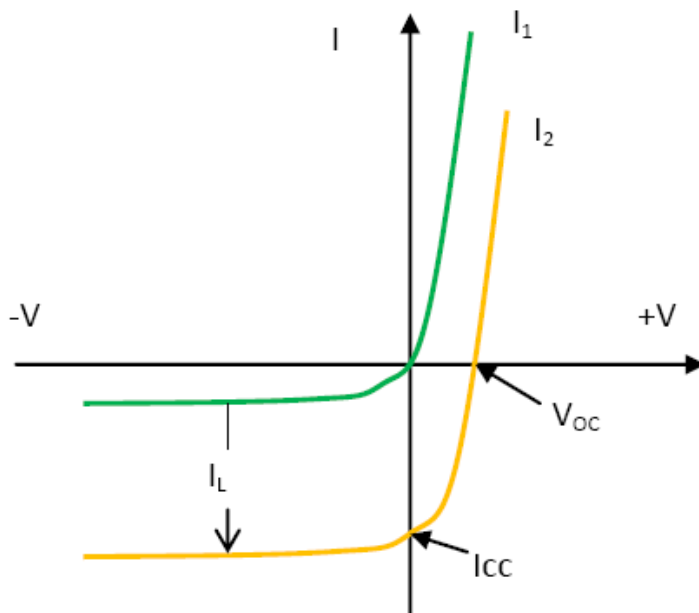
Onde I_s é a corrente de saturação, q o valor de carga do elétron, k a constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta. A Curva $I \times V$ está representada na Figura 17.

Quando a célula é iluminada, aparece uma corrente fotogerada (I_L), o que desloca a curva I_1 em uma magnitude I_L para baixo, descrito pela equação 2:

$$I_2 = I_s \left[e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right] - I_L \quad (2)$$

A corrente fotogerada I_L fornece informação sobre a eficiência quântica da célula solar, que depende do comprimento de onda usado (Carranza, 2004).

Figura 17. Curva IxV de uma célula solar no escuro (I_1) e iluminado (I_2).



Fonte: Rezende, 2004.

A corrente e a tensão máxima (Rezende, 2004) podem ser determinadas pelas equações 3 e 4:

$$I_m = I_s \frac{qV_m}{kT} e^{\frac{qV_m}{kT}} \quad (3)$$

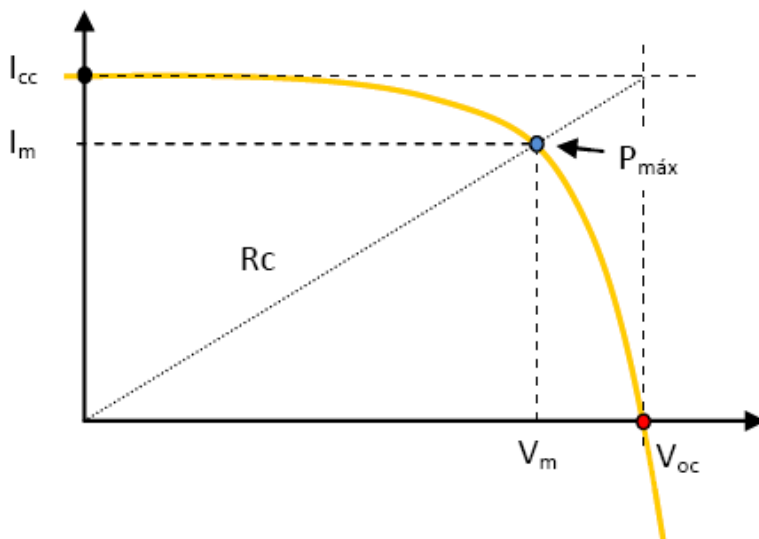
$$V_m = V_{OC} - \frac{kT}{q} \ln\left[1 + \frac{qV_m}{kT}\right] \quad (4)$$

De onde a corrente de curto circuito ocorre quando $V=0$ e temos $I_{cc}=I_L$. Tensão a circuito aberto V_{oc} temos quando $I=0$ e será representado pela equação 5:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left[1 + \frac{I_L}{I_s}\right] \quad (5)$$

A potência máxima será obtida através do produto $I_{max} \times V_{max}$, como representado na Figura 18.

Figura 18. Representação da Curva IxV da Célula Solar.



Fonte: Rezende, 2004.

A eficiência de conversão será então determinada através da equação 6:

$$\eta = \frac{P_{Máx.Célula}}{A_C \cdot I_{LUZ}} \quad (6)$$

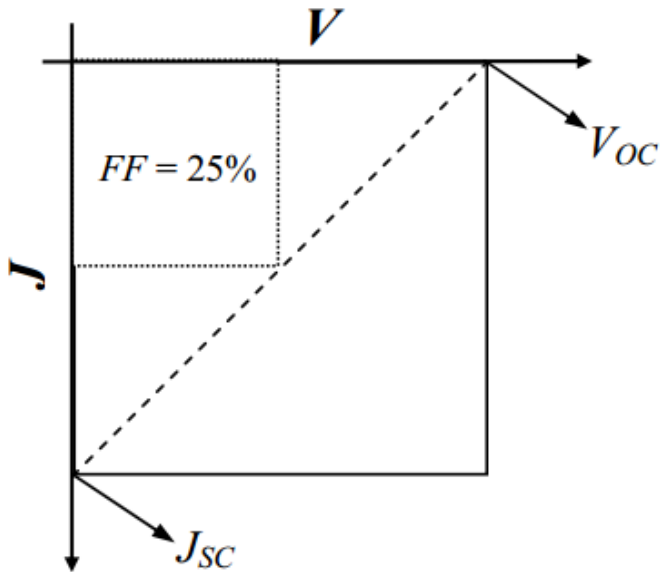
Em que A_C área da célula solar, I_{LUZ} irradiância de Luz à qual foi submetida à célula solar para obter a $P_{Máx.Célula}$.

Pode-se também estimar a qualidade da célula solar através do fator de preenchimento (equação 7):

$$FF = \frac{P_{máx}}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (7)$$

O fator de preenchimento, e então a eficiência de conversão de potência, podem ser vistos como dependentes da forma das curvas $J \times V$. No caso de um dispositivo ideal, sem considerarmos perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e no interior da camada ativa, a potência máxima que o dispositivo pode extrair é o produto de J_{SC} por V_{OC} , fornecendo assim um $FF= 1$ (ou 100%). Esta situação está representada pela linha cheia na figura 20. O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa (aumento da resistência interna) leva a um aumento da resistência em série do dispositivo. Assim, a célula sob iluminação comporta-se como um resistor e apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada (linha tracejada na figura 20). Neste caso, o FF é igual a 0,25 ou 25%. Por exemplo, se a eficiência de conversão de potência de uma célula solar é de 5% quer dizer que apenas 5% da luz solar incidente é convertida em energia elétrica (Green, et al., 2008).

Figura 19. Representação de uma curva $J \times V$ para o caso ideal (linha cheia) indicando um valor de $FF= 100\%$ e para o caso em que a célula apresenta uma relação linear entre a corrente ea tensão aplicada (linha tracejada), gerando um valor de 25% para o fator de preenchimento.



Fonte: Green, et al., 2008.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MÉTODOS

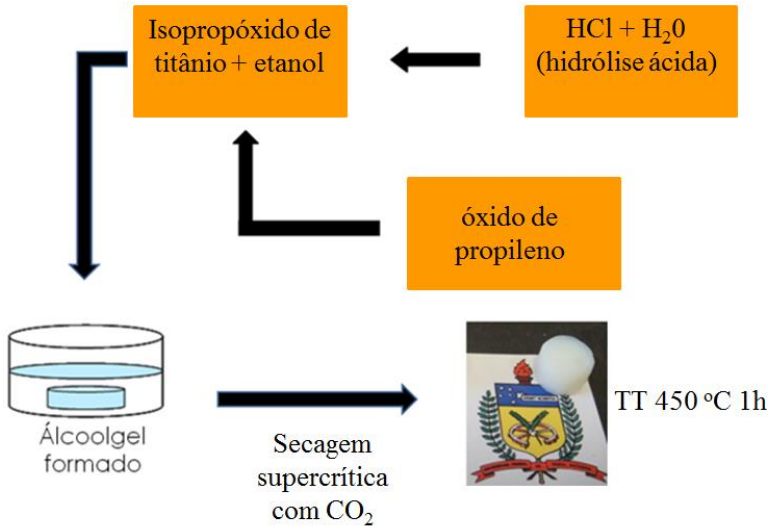
5.1.1. SÍNTESE DE AEROGÉIS DE TiO₂

Os aerogéis de titânia foram preparados através da rota sol-gel, na qual o isopropóxido de titânio (97%, Sigma Aldrich) foi solubilizado em etanol absoluto (99,5% Synth). Essa solução foi mantida em banho de gelo e levada a agitação magnética até homogeneidade. A essa solução inicial foi adicionada uma solução aquosa de ácido clorídrico (36,5 -38% Vetec) (hidrólise ácido-catalítica). A mesma foi mantida sob agitação e, então, óxido de propileno (Sigma Aldrich) foi gotejado vagarosamente sob esta solução, mantida em banho de gelo. A solução foi vertida em moldes para formação de um alcoolgel transparente.

Os alcoolgéis obtidos foram mantidos em etanol por 24 h e logo após foram realizadas trocas do solvente de etanol para acetona (99,5% Lafan), durante 5 dias consecutivos para assim dar início ao processo de secagem supercrítica com CO₂ e para obtenção dos aerogéis (Figura22). Os aerogéis obtidos passaram por um tratamento térmico de 450 °C durante 1h.

O fluxograma de preparação do aerogel é apresentado na figura 20.

Figura 20. Fluxograma de preparação do aerogel de TiO_2 .



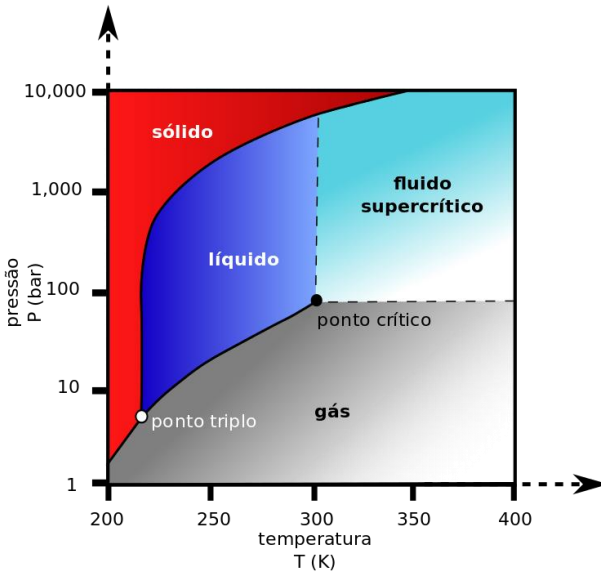
Fonte: Autoria própria.

Processo de secagem supercrítica

Após os procedimentos de preparação, envelhecimento e lavagem das amostras descritas anteriormente, os géis foram transferidos para uma Autoclave (SPI-DRY Critical Point Dryer) e seu volume foi preenchido com acetona. E, com auxílio do banho térmico, a temperatura foi reduzida a 10 °C. Atingida essa temperatura, transferiu-se CO_2 líquido. Após a transferência, a pressão da autoclave se estabiliza em aproximadamente 40 bar. Então, abriu-se lentamente a válvula de escape permitindo que fosse realizada a troca de acetona por CO_2 líquido. A troca foi realizada lentamente, pois qualquer variação brusca na pressão poderia comprometer a monoliticidade do gel. Este procedimento foi executado continuamente até que toda a acetona presente na autoclave fosse trocado por CO_2 líquido.

Estabelecida às condições descritas, iniciou-se o processo de aquecimento da autoclave, com a ajuda de um banho térmico. Com a elevação da temperatura para 36 °C, a pressão atingiu rapidamente 100bar (ponto supercrítico, visualizado na figura 21), essa pressão foi mantida por 24 horas. Posterior a isso, mantendo a temperatura do sistema (36°C), a válvula de escape foi aberta lentamente. Em seguida, desligou-se o banho térmico permitindo que o sistema retornasse à temperatura ambiente, e assim o aerogel foi obtido. Este procedimento é perfeitamente dominado em nosso laboratório e nos leva à obtenção de Aerogéis monolíticos com elevadas áreas superficiais. A figura 22 apresenta amostras de aerogéis de titânia obtidas no LAMATE.

Figura 21. Diagrama de fases do CO_2 .



Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Fluido_supercr%C3%ADtico

Figura 22. Fotografia dos aerogéis de TiO_2 sintetizados (diâmetro médio dos aerogéis: 2cm).



Fonte: Autoria própria.

5.1.2. PREPARAÇÃO DA TINTA DE AEROGEL DE TiO_2

Para preparação da tinta, apresentada na figura 23, 0,1 g do aerogel calcinado foi disperso em 1mL de etanol (99,5% Synth) e mantido sob agitação magnética por 1 hora. 0,042g de isopropóxido de titânio (97% Sigma Aldrich) foram adicionados à solução inicial e a mesma foi mantida sob agitação por 24 horas, e assim foi obtida uma suspensão branca. A tinta de aerogel foi depositada por spin coating a 3000 r.p.m. por 30 segundos.

Figura 23. Imagem da tinta de aerogel de TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

5.1.3. PREPARAÇÃO DA TINTA DE PASTA DE TiO₂

A tinta de pasta de titânia, apresentada na figura 24, foi depositada por spin coating a 4000 r.p.m. por 30 segundos usando uma pasta de titânia (Sigma Aldrich) diluída em etanol (99,5% Synth) na razão de 2:7 (peso). Depois de seco, os filmes foram levados a mufla a 450 °C por 1 hora (Burschka, et al., 2013).

Figura 24. Imagem da tinta de pasta de TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

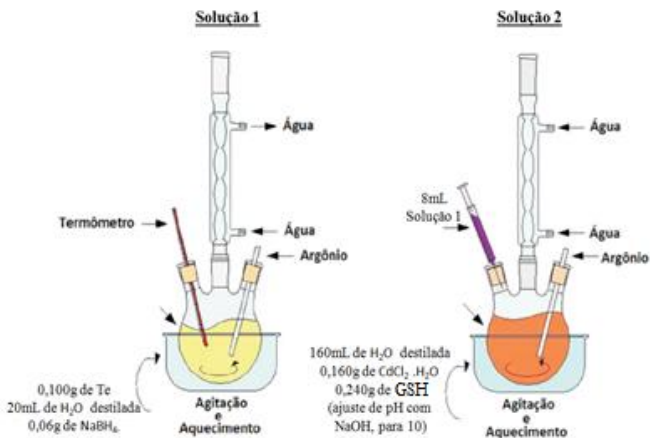
5.1.4. SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe

A síntese dos PQs de CdTe foi realizada em meio coloidal aquoso, como descrito por Viol e colaboradores (Viol, et al., 2011) em um processo de duas etapas (como ilustrado na Figura 25). A primeira etapa consiste no preparo de uma solução de NaHTe (hidrogenotelureto

de sódio), precursora de telúrio, e a segunda etapa na adição da solução recém-preparada de telúrio (99,8% Sigma Aldrich) a uma solução precursora de cádmio, seguida de contínua agitação e aquecimento a 80°C. Para o preparo da solução precursora de telúrio utilizou-se o telúrio em pó; NaBH₄ (boroidreto de sódio) (97% Nuclear), como agente redutor e água pura, como solvente. A reação processou-se sob atmosfera de argônio e à temperatura ambiente. Para o preparo da solução precursora de cádmio, foi utilizado o CdCl₂.H₂O (cloreto de cádmio hidratado) (99% Vetec), Glutathione (GSH) (Sigma), como ligante de superfície das nanopartículas e água destilada e deionizada como solvente. O pH da dispersão foi acertado a 10, utilizando uma solução de NaOH (hidróxido de sódio) (97% Synth) 1,0 mol L⁻¹, e a reação foi mantida sob atmosfera de argônio e agitação por 30 min (o tempo de reação determinou o tamanho dos nanocristais, portanto a mesma síntese será realizada em diferentes tempos: 30, 60, 90, 120 e 150 minutos). Utilizou-se a razão molar de Cd:Te:GSH de 1,00:0,50:2,40, respectivamente.



Figura 25. Fluxograma de obtenção do CdTe/GSH.



A solução 1 foi mantida a 80 °C por 15 min e se adicionou 8 mL da solução 1 em 2 (apenas quando a solução 2 atingiu 100 °C). Essa solução foi mantida em agitação e aquecimento por 30/30/120/150/180 min.

Fonte: Viol, et al., 2011.

5.1.5. PREPARAÇÃO DA TINTA DE CdTe

A tinta de CdTe foi preparada utilizando 1×10^{-2} mol/L de pontos quânticos estabilizados com GSH (glutaciona) homogêneos em uma solução contendo 2% de etilenoglicol (Puro Synth) (para evitar o efeito ‘borra de café’) e 1% de PVA, álcool polivinílico (Massa molar numérica 4.060g/mol VETEC) em água. A solução foi mantida em banho ultrassônico por 1 hora para posterior utilização. 60 μ L da tinta foram gotejadas sobre a camada da tinta de aerogel de TiO₂ e seca a

temperatura ambiente por 24 horas, uma segunda camada foi depositada seguindo o mesmo procedimento da 1ª. camada (TEKIN et al., 2007).

A figura 26 apresenta a tinta de CdTe, à esquerda a solução apresenta-se em luz natural e a direita está irradiada através de uma lâmpada UV, mostrando a sua fotoluminescência.

Figura 26. Imagem da tinta de CdTe, em luz natural e irradiado em UV (fotoluminescendo) respectivamente.



Fonte: A autoria própria.

5.1.6. PREPARAÇÃO DA PEROVSKITA ORGANOMETÁLICA

Os filmes de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foram preparados em três passos. Primeiramente foi sintetizado iodeto de metil amônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) (Chen *et al.*, 2014), reagindo 24mL de metilamina (33 wt% em etanol absoluto, Sigma Aldrich) e 10 mL de ácido iodídrico (57 wt% em água, Aldrich) em um balão de fundo redondo de 250 mL, a 0 °C, durante 2 h, com agitação. Os solventes foram retirados aquecendo a solução a 50°C, em vácuo. Após secagem total um pó branco se formou, o qual foi redissolvido em etanol (99,5% Synth), precipitado com dietil éter (99,5% Vetec) e filtrado. Esse procedimento foi realizado duas vezes. O sólido recuperado foi seco por 24 h em vácuo e estocado em atmosfera de N_2 .

O segundo passo foi produzir filmes de PbI_2 sobre o substrato plano desejado. Para isto, 400 mg de iodeto de chumbo (PbI_2) (Puro Biotec) foram dissolvidos em N, N-dimetilformamida (DMF) (99,8% Aldrich), com aquecimento e agitação. Essa solução foi depositada, sob o filme de TiO_2 através da técnica de spin coating a 3000 r.p.m. durante 30 s. Logo após, os filmes foram secos a 110°C por 15 minutos.

No terceiro passo foi utilizado o procedimento semelhante ao proposto por Chen (Chen, et al., 2014), denominado *Vapor-Assisted Solution Process* (processo em solução assistido por vapor). Neste procedimento, o processo deve ser realizado dentro de uma glove box (caixa seca). Os filmes de PbI_2 são posicionados sobre uma chapa com aquecimento controlado. Ao redor dos filmes espalha-se o pó de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ e cobre-se todo o conjunto com uma placa de Petri. A chapa é então aquecida a 130°C durante 2 h. Durante o processo, nota-se a

formação da perovskita pela mudança de cor do filme, de amarelo (PbI_2) para a coloração marrom escura (perovskita). Neste trabalho, não foi realizado a deposição por spin coating instalado dentro de uma glove box, portanto, em vez de utilizar atmosfera controlada, o terceiro passo foi realizado dentro de uma estufa a vácuo e a 130°C .

5.1.7. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE Spiro-MeOTAD

A camada de Spiro-MeOTAD foi feita pela mistura de: 80mg spiro-MeOTAD (99% Sigma), 28,5 μL 4-tertbutilpiridina (Sigma) e 17,5 μL lítio-bis(trifluormetanosulfonila)imida (Li-TFSI) solução (520 mg Li-TFSI em 1mL de acetonitrila, Sigma) tudo foi solubilizado em 1mL de clorobenzeno (Anidro 99,8%, Sigma). Essa solução foi depositada por spin coating a 4.000 r.p.m. por 30 segundos (Liu, et al., 2014).

5.1.8. DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS DE OURO (Au)

Os filmes de ouro e prata foram depositados através de uma evaporadora Thermionics VE-160-PVD (equipamento multiusuário do Departamento de Física da UFSC). A taxa de deposição de 2Å/s , e a espessura dos filmes depositados foram de 80 nm. O método de deposição foi o E beam.

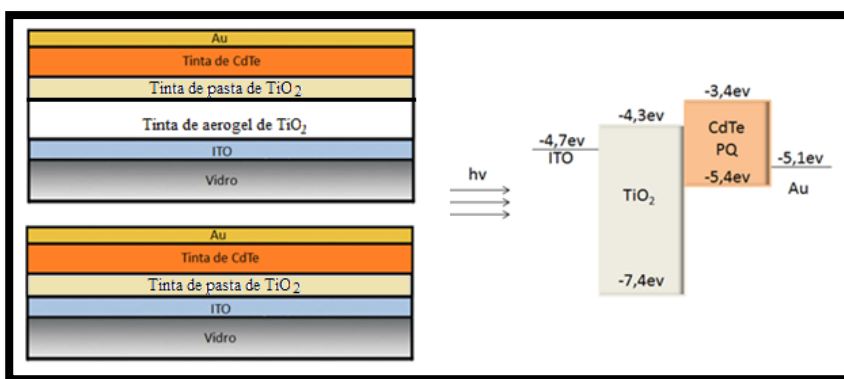
5.1.9. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE ITO PARA POSTERIOR MONTAGEM DO DISPOSITIVO

Substratos de óxido de estanho dopado com índio ($\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$, $4\text{-}8\text{ohms.cm}^2$) foram quimicamente estruturados com zinco em pó fino (Zn) (Puro Synth) e ácido clorídrico concentrado (HCl, 37% v/v). A área do ITO a ser mantida como contato foi preservada por meio da sua cobertura com fita isolante. A área a conter apenas vidro sofre corrosão química quando em contato com o HCl, cuja reação é catalisada pela presença de Zn. Após 3 minutos de reação, os substratos são lavados com água MiliQ e a fita isolante é removida. Os substratos devidamente estruturados foram purificados em banho ultrassônico em diversos solventes (acetona; álcool etílico; água MiliQ) 30 minutos cada. Após o último solvente os substratos foram secos em $\text{N}_{2(g)}$ e utilizados nas próximas etapas de preparação dos dispositivos.

5.1.10. FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES-ETA E PEROVSKITA

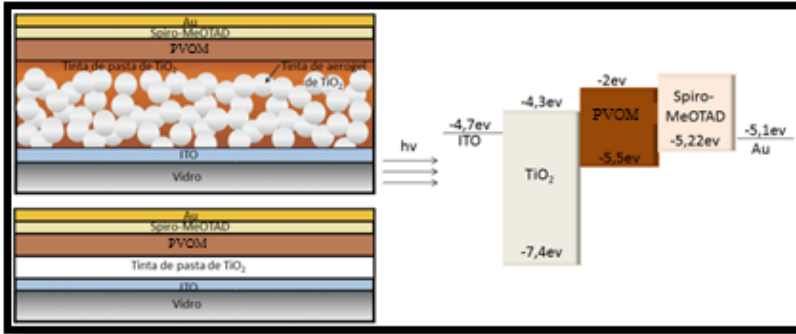
A arquitetura e o diagrama de energia das células solares- ETA e Perovskita estão descritas nas figuras 27 e 28 respectivamente.

Figura 27. Arquitetura da célula solar-ETA: ITO/ Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 /CdTe/Au e ITO/ Pasta de TiO_2 /CdTe/Au e seu respectivo diagrama de energia.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28. Arquitetura da célula solar Perovskita: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 /PVOM/Spiro-MeOTAD/Au e ITO/ Pasta de TiO_2 /PVOM/Spiro-MeOTAD/Au e seu respectivo diagrama de energia.



Fonte: Autoria própria.

6. CARACTERIZAÇÃO

6.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

6.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Para comprovar a formação do aerogel de TiO_2 e possíveis contaminantes, as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Tensor 27 (Bruker) na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com uma resolução de 16 cm^{-1} , localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras de aerogel de TiO_2 foram analisadas na forma de pó e os PQs serão prensados com brometo de potássio (KBr).

6.1.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A análise termogravimétrica é um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura, sendo bastante utilizada para o estudo da estabilidade térmica de materiais poliméricos. A TG dos aerogéis de TiO_2 foi realizada em um analisador térmico STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch), do Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram ensaiadas em uma faixa de temperatura de 35 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

6.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para avaliar a nanoestrutura do aerogel e sua distribuição fractal, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Também foi realizada a análise da tinta de aerogel de TiO_2 para verificar se sua nanoestrutura se manteve.

Para a realização da análise microscópica eletrônica de transmissão os aerogéis de titânia foram macerados e depositados sobre um *grid* de carbono para posterior análise, já a tinta de aerogel de titânia foi solubilizada em etanol, a mesma foi mantida em banho ultrassônico por 30 minutos e então foi gotejada sobre um *grid* de carbono para posterior análise.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET, JEM-1011) foram realizadas a 80 kV no equipamento disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram depositadas nos porta amostras como mencionado, a temperatura ambiente e sua superfície foi analisada.

6.1.4. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas presentes nos aerogéis de TiO_2 , e para comprovar a formação da Perovskita, foi utilizado um difratômetro de raios -X modelo Philips PW 3710, do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens da UFSC, utilizando um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$), potência de 40 kV e 30

mA. As condições de ensaio foram: passo de $1^\circ/1\text{min}$ e intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 80° .

6.1.5. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

As análises segundo o método BET foram realizadas nos aerogéis de TiO_2 , na tinta de aerogel de TiO_2 e na tinta de pasta de TiO_2 , para determinação da área superficial dos mesmos. O equipamento utilizado é da marca Quantachrome, modelo NOVA-1200 do Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) da UFSC. A degaseificação da amostra submetida a vácuo foi realizada a uma temperatura constante de 300°C , por duas horas, para eliminação de possíveis contaminantes presentes. A amostra foi submetida a um fluxo de nitrogênio gasoso. Durante a determinação da área superficial específica, a célula que contém a amostra foi imersa em nitrogênio líquido (-196°C).

6.1.6. ESPECTROSCOPIA DE ULTRA VIOLETA NA REGIÃO DO VISÍVEL, UV_{vis}

Os espectros UV-Vis dos pontos quânticos de CdTe foram obtidos por um espectrômetro *SHIMADZU UV-2550 UV-Vis Espectrofotometer*, do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) da Universidade Federal de São João del-Rei, usando uma lâmpada de xenônio de alta intensidade fornecendo iluminação na faixa do UV ao infravermelho próximo. As lâminas foram dispostas perpendicularmente ao feixe de luz dentro do equipamento, usando uma

lâmina limpa como referência. Os espectros foram obtidos na faixa entre 200 - 900 nm. Para determinar o “*band gap*” das tintas de aerogel de TiO₂, pasta de TiO₂ e de CdTe foi utilizado um espectrofotômetro Biospectro, do Laboratório Materiais Elétricos-LAMATE-UFSC.

6.1.7. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Os espectros de emissão dos pontos quânticos de CdTe foram obtidos em um espectrofluorímetro RF-5301PCShimadzu do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) da Universidade Federal de São João del-Rei. As medidas foram realizadas na região de 270 a 770 nm em células de quartzo de 1 cm de caminho óptico (Hellma). Uma lâmpada de xenônio foi empregada como fonte de excitação (355nm).

6.1.8. PERFILOMETRIA

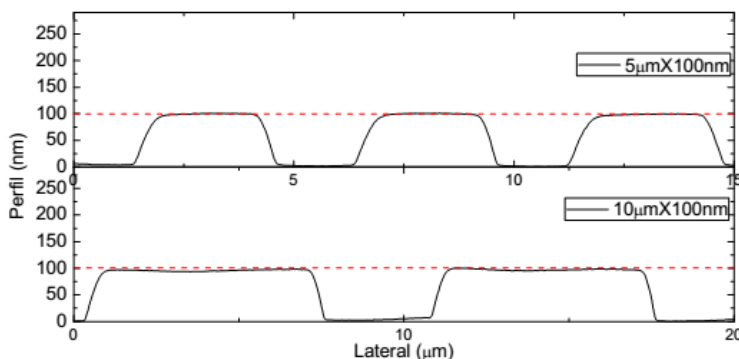
A espessura do filme desempenha um importante papel na eficiência da célula. Por isso, a perfilometria foi uma das análises utilizadas para determinar a espessura dos filmes de tinta de aerogel e pasta de TiO₂.

As medidas de perfilometria das amostras foram feitas com o perfilômetro Dektak XT da Bruker, que é um equipamento multiusuário do Departamento de Física da UFSC. Uma agulha é arrastada sobre a superfície da amostra, enquanto o deslocamento vertical da agulha é capturado por um sensor de força com sensibilidade entre 1 e 15 mg. Para nossas medidas, o equipamento foi configurado como força máxima de 3 mg e o intervalo de medidas foi de 150 µm, com um passo

de 8,33 nm entre cada amostragem. A calibração do equipamento foi realizada com padrões usados na calibração de microscópios de força atômica. Os dados são apresentados na Figura 29.

Na realização da medida a amostra deve estar bem fixada ao substrato, para não ser arrastada pela agulha do perfilômetro durante a medida. Para se realizar uma medida de espessura, a amostra é primeiramente riscada com uma ponta fina de forma a remover completamente o depósito sem riscar ou deformar o substrato. A varredura da agulha do perfilômetro é realizada na direção perpendicular à risca.

Figura 29. Gráfico gerado no perfilômetro usado com um padrão de microscópio de força atômica com 100 nm de altura e período de 5 μm (em cima) e 100 nm de altura e período de 10 μm (em baixo). A linha vermelha tracejada indica uma referência na altura de 100 nm.

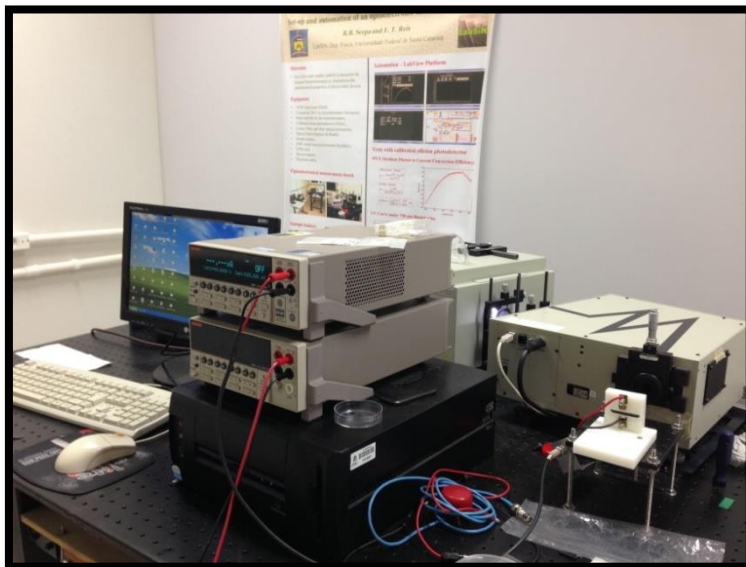


Fonte: Serpa, R. B., Dissertação de Mestrado, UFSC, 2013.

6.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS CÉLULAS SOLARES

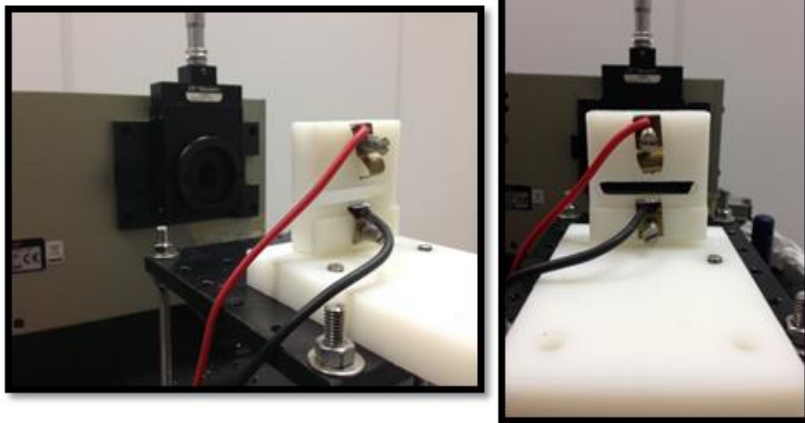
Para a caracterização espectral das células produzidas neste trabalho, utilizamos uma bancada ótica pertencente ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) do Departamento de Física da UFSC, apresentado na figura 30. Esta bancada é equipada com uma lâmpada de xenônio de 150 W (Oriental), um monocromador 1/4m (Newport), uma fonte/eletrômetro (Keithley 2400), um fotodiodo calibrado (Oriental), um computador para aquisição dos dados, cabos elétricos e acessórios óticos. Todo esse aparato está montado sobre uma mesa ótica dentro de uma sala escura. Tanto as medidas $J \times V$ sob iluminação, como no escuro, bem como as medidas de IPCE foram feitas nesta bancada. Na figura 31, apresentamos o setup (para fazer os contatos das células solares) desenvolvido para determinar as medidas de IPCE e as curvas características de $J \times V$.

Figura 30. Equipamento de determinação da curva $J \times V$ e também das medidas de IPCE. O sistema consiste de um monocromador Oriel 260 $\frac{1}{4}$ m, combinado a uma lâmpada de xenônio de 150W (Oriel Apex Sources modelo 66453). A saída do monocromador é direcionada para o local em que o porta amostras é posicionado como pode ser visto na figura 31.



Fonte: Autoria própria.

Figura 31. Setup montado para caracterização das curvas JxV das células solares.



Fonte: Autoria própria.

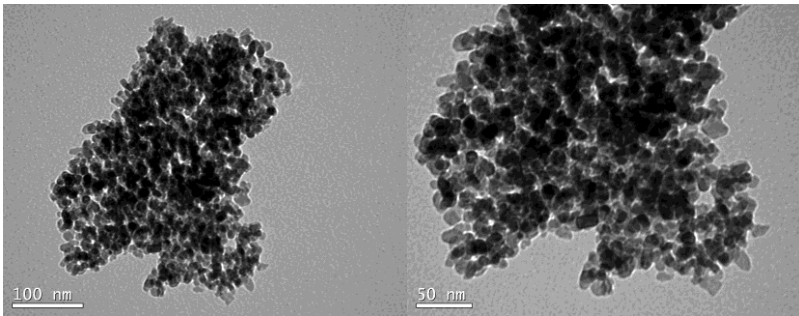
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.4. CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGÉIS E TINTA DE AEROGEL TITÂNIA

Os aerogéis sintetizados apresentaram uma área superficial de 286 m²/g, a tinta de aerogel apresentou uma área superficial 68,2 m²/g e a tinta de pasta de TiO₂ 7,2 m²/g. Esses resultados implicaram diretamente na estrutura da célula solar, onde a tinta de aerogel (por possuir uma maior área superficial, comparada a tinta de pasta de titânia) levará a formação de um filme com uma maior superfície de contato, resultando em uma maior quantidade de perovskita e CdTe a ser depositada, aumentando assim os valores de IPCE das células solares.

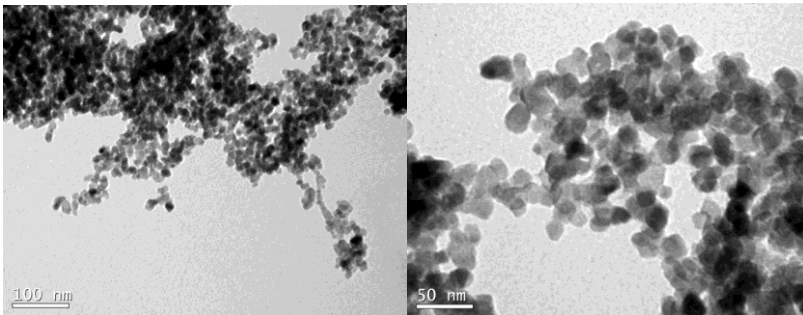
A Figura 32 apresenta micrografias de MET dos aerogéis, pode-se observar uma estrutura de rede ordenada e porosa, composta de partículas esféricas interligadas com diâmetro de aproximadamente 10 nm. A tinta de aerogel (Figura 33) apresenta uma estrutura de rede parecida com a do aerogel, inclusive com as mesmas dimensões. A área superficial da tinta de aerogel foi inferior a do aerogel, pois a estrutura foi compactada para formação do filme.

Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão MET de aerogel de TiO_2 em diferentes magnitudes.



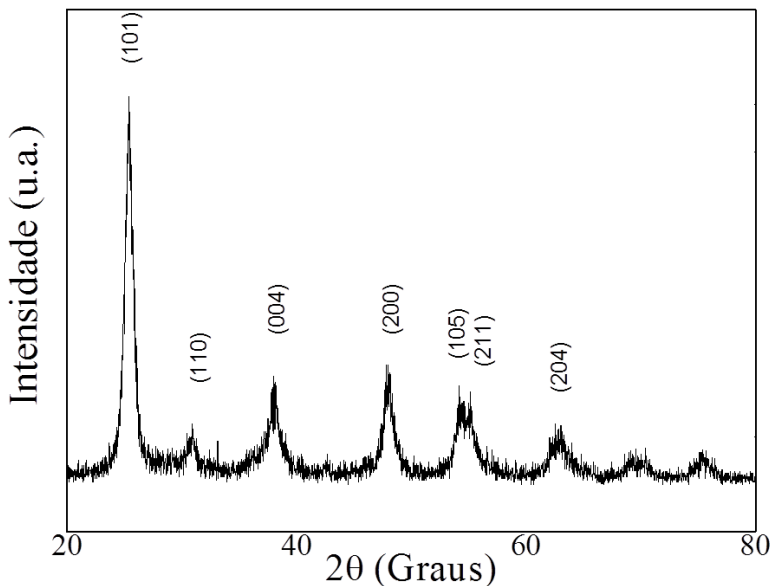
Fonte: Autoria própria.

Figura 33. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão MET da tinta de aerogel de TiO_2 em diferentes magnitudes.



Fonte: Autoria própria.

Figura 34. Espectro de Raio-X de aerogel de TiO_2 calcinado a 500°C .



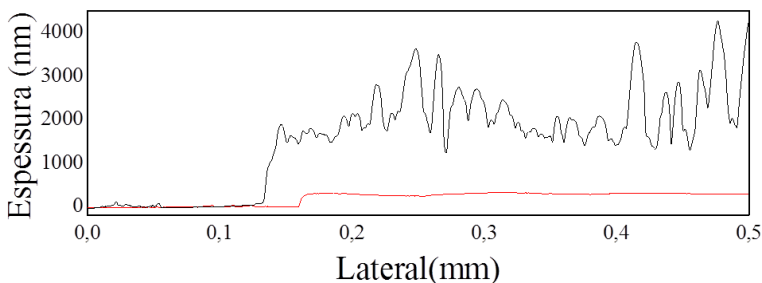
Fonte: Autoria própria.

A figura 34 mostra os resultados de difração de Raio -X dos aerogéis de TiO_2 tratados termicamente a 450°C , todos os picos apresentados são equivalentes a TiO_2 na sua forma cristalina anatase (JCPDS).

A perfilometria foi realizada para confirmar que o filme de tinta de aerogel coberto com a pasta de TiO_2 apresenta rugosidade suficiente para se obter uma maior quantidade de perovskita e CdTe depositada sobre o mesmo, e como se pode observar na figura 35, o filme de pasta de titânia apresenta uma estrutura mais homogênea, com uma espessura em torno de 280 nm, já o filme de tinta de aerogel coberto com a tinta de

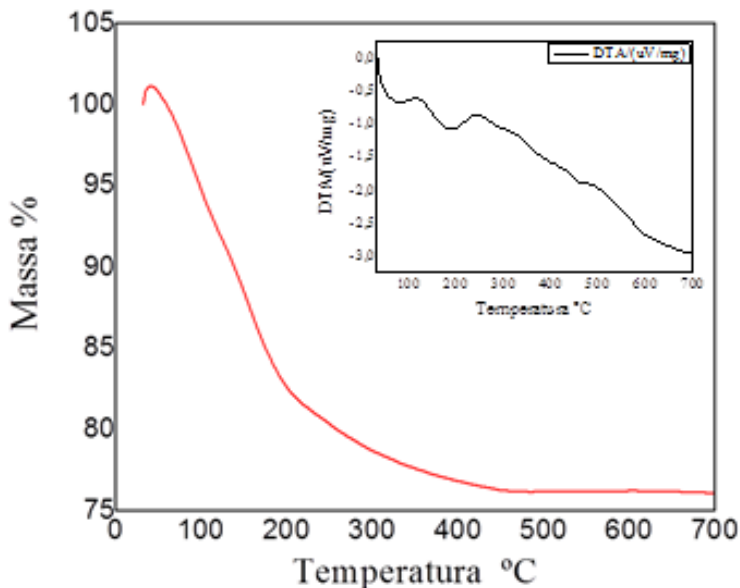
pasta de TiO_2 apresenta uma estrutura totalmente irregular com uma espessura em torno de $1,5\mu\text{m}$, o que comprova que a pasta de TiO_2 foi utilizada apenas para recobrimento dos buracos existentes no aerogel a fim de impedir um curto circuito no dispositivo confeccionado.

Figura 35. Perfilometria do: ITO/aerogel de TiO_2 /pasta de TiO_2 (preto) e ITO/pasta de TiO_2 (vermelho).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 mostra a curva de TGA, onde há uma perda de água em aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ e ao máximo em $300\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde à quebra de ligações OH. A máxima temperatura (pico exotérmico) foi de $450\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à transição da fase anatase, sendo o limite de temperatura para utilização em dispositivos fotovoltaicos (S'tengl, et al., 2006).

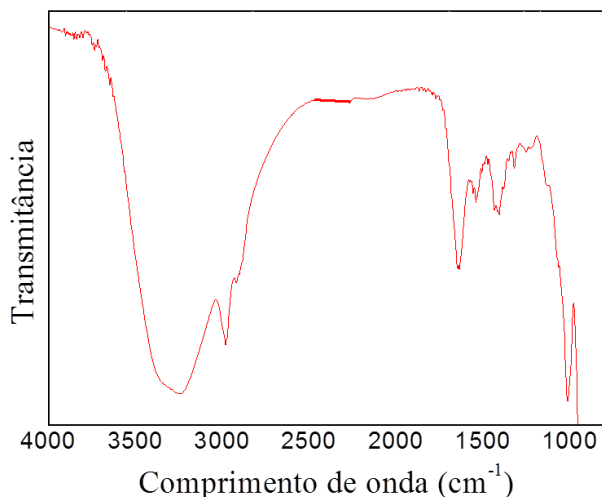
Figura 36. Curvas de TGA e DTA do aerogel de TiO_2 .

Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 mostra o espectro de FTIR dos aerogéis de TiO_2 obtidos. O largo pico de absorção em 3.400 cm^{-1} refere-se à vibração do grupo Ti-OH. As bandas em torno de 3.000 cm^{-1} , correspondentes às ligações CH, CH_2 e CH_3 alifáticos, devido ao óxido de propileno contido no mesmo. A banda em torno de 1640 cm^{-1} corresponde à água adsorvida (vibração do grupo O-H). Pequenos picos a 1400 e 1124 cm^{-1} podem ser atribuídos ao CO_2 adsorvido durante o processo de secagem supercrítica. O pico em torno de 1050 cm^{-1} , correspondente a unidades de óxido de propileno (estiramento C-O). O aerogel obtido contém

resíduos de matéria orgânica, por isso foi feito um tratamento térmico no mesmo (Wu, et al., 2010; Velazquez-Morales, et al., 1998).

Figura 37. Espectros de absorção no infravermelho dos aerogéis de TiO_2 obtidos.

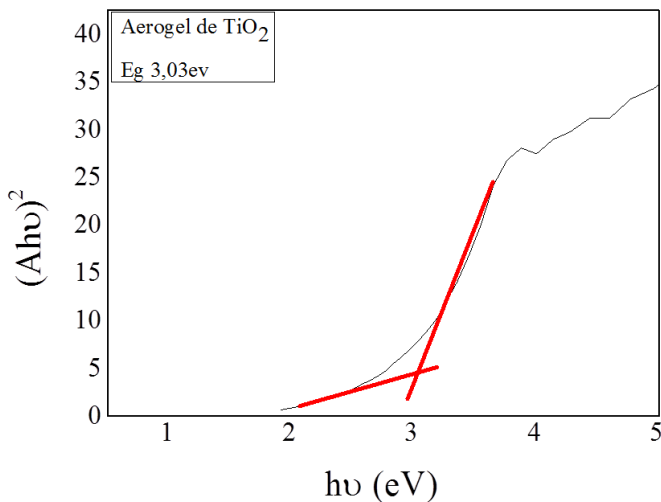


Fonte: Autoria própria.

O “*band gap*” da tinta de aerogel de TiO_2 e da tinta de pasta de TiO_2 foram determinados através do espectro de absorção na região do UV-vis, apresentados na figura 38 e 39. Os valores determinados para os “*band gaps*” foram de 3,03 e 3,47 eV respectivamente. O “*band gap*” da titânia na sua forma anatase está em 3,20 eV (Kucheyev, et al., 2004), a tinta de aerogel de TiO_2 teve um “*band gap*” 0,2 eV menor (mostrando a presença da forma cristalina rutilo), Kucheyev revela que essa diminuição também pode ser atribuída à presença de sólidos

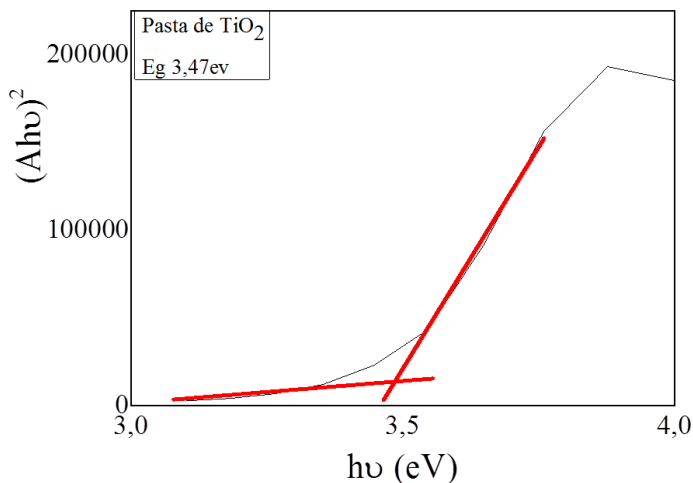
amorfos na estrutura do aerogel. Devido a esse fato a tinta de aerogel de TiO_2 sofre um tratamento térmico de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora para garantir que a forma anatase tenha sido formada. A pasta de TiO_2 possui um “*band gap*” ligeiramente maior, o fornecedor (Sigma) instrui que depois de depositada a camada, deve-se realizar um tratamento térmico por volta de $450\text{ }^\circ\text{C}$ para que se confirme a presença da forma cristalina anatase.

Figura 38. Gráfico de $(A\text{h}\nu)^2$ em função da energia de excitação ($\text{h}\nu$) para determinação do “*band gap*” da tinta de aerogel de TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

Figura 39. Gráfico de $(Ah\nu)^2$ em função da energia de excitação ($h\nu$) para determinação do “band gap” da tinta de pasta de TiO_2 .

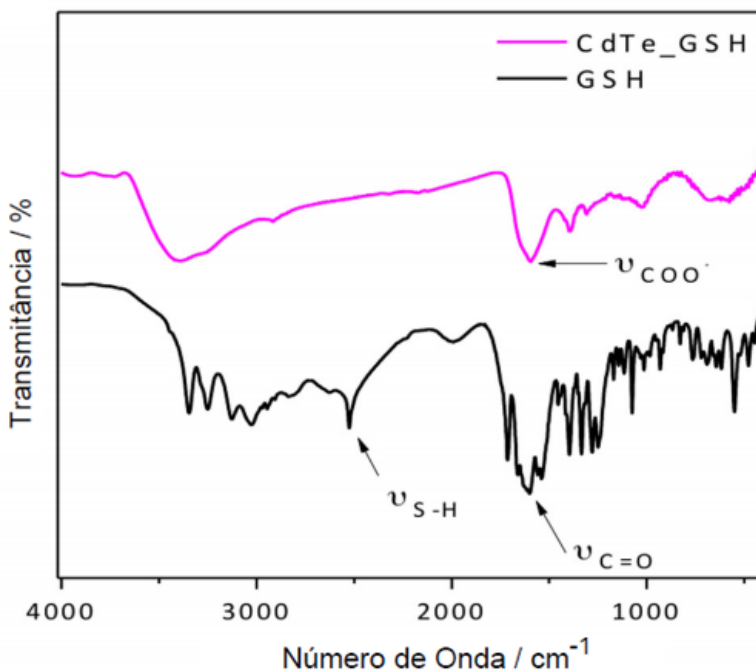


Fonte: Autoria própria.

6.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe

A Figura 40 apresenta os espectros de FTIR dos nanocristais de CdTe estabilizados com o ligante GSH. As bandas de absorção de IV mais pronunciadas ocorreram em 3500 e 3000 cm^{-1} (ν_{OH}), 2950 cm^{-1} (ν_{CH_2}), 2574 cm^{-1} (ν_{SH}), 1707 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1222 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$), e 680 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-S}}$). As vibrações S-H (2574 cm^{-1}) não são detectáveis nos espectros, como esperado para tióis ligados covalentemente à superfície de nanocristais (Silva, et al., 2012).

Figura 40. Espectros de absorção no infravermelho dos PQs de CdTe/GSH e apenas do ligante GSH.

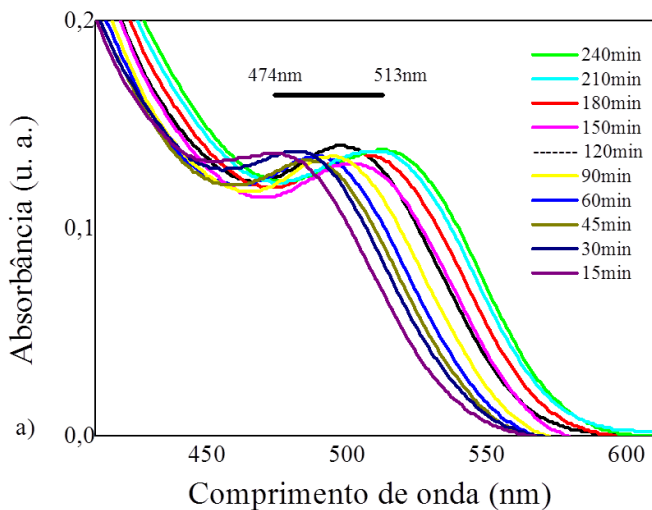


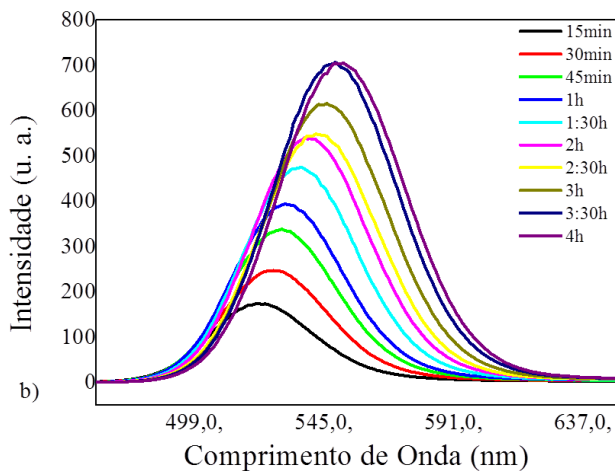
Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 ilustra a evolução temporal dos espectros de absorção do UV-vis (Figura 41a) e PL (Figura 41b) em PQs de CdTe/GSH. Observa-se no gráfico da Figura 41a que o comprimento de onda emitido desloca-se para menores energias (infravermelho) à medida que o tempo de síntese aumenta. O aumento do tempo de refluxo durante a síntese desloca a absorção de éxcitons e os picos de emissão luminescente para maiores comprimentos de onda (Figura 41b) o que é uma indicação de crescimento dos nanocristais (Silva, et al., 2012).

O tempo de síntese escolhido para preparação da célula solar-ETA, foi o de 1,5 h, foi à solução que apresentou maior estabilidade e fotoluminescência, para tempos de sínteses menores, a solução ficou extremamente instável (floculava).

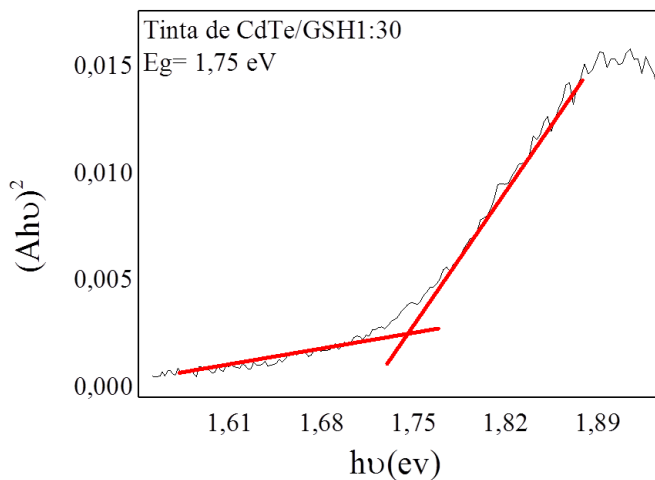
Figura 41. a) Espectro de absorção óptica UV-vis dos PQs de CdTe/GSH realizados em diferentes tempos de síntese. b) PL de pontos quânticos de CdTe/GSH em diferentes tempos de síntese.





Fonte: Autoria própria.

Figura 42. Gráfico de $(Ah\nu)^2$ em função da energia de excitação ($h\nu$) para determinação do “band gap” da tinta de CdTe/GSH1:30



Fonte: Autoria própria.

O “*band gap*” da tinta de CdTe/GSH com o tempo de síntese em 1:30 foi determinado através do espectro de absorção na região do UV-vis, apresentado na figura 42, o valor do “*band gap*” foi de 1,75eV. Terzis revelou um estudo em 2006, onde correlacionava o “*band gap*” com o tamanho dos pontos quânticos de CdTe, e mostrou que o “*band gap*” de 1,75eV, tem o raio 3,4 nm (Terzis, 2006).

6.6. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES- ETA

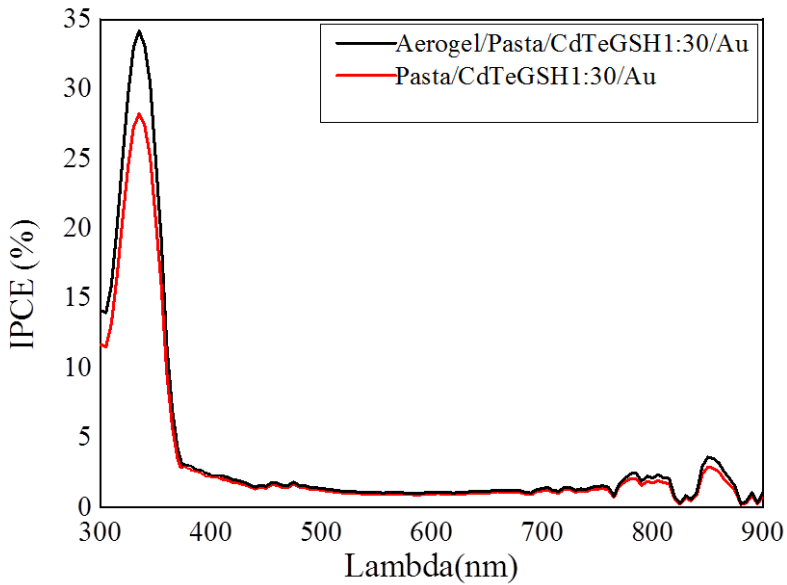
A figura 43 mostra o Espectro de IPCE referente aos melhores resultados das células solares-ETA: ITO/Tinta de aerogel de TiO₂/Pasta de TiO₂/ Tinta de CdTe/Au e ITO/Pasta de TiO₂/ Tinta de CdTe/Au, a célula solar-ETA contendo aerogel tem um desempenho 20% superior em relação a célula sem aerogel, mostrando uma eficiência (IPCE) de 33% na região do ultravioleta e uma média de 3% de eficiência nos outros comprimentos de onda. O aerogel utilizado mostrou um melhoramento na interface das camadas da célula solar, aumentando assim seu IPCE.

Pelo tamanho dos pontos quânticos, há um distanciamento energético da sua banda proibida, fazendo com que exista uma diferença maior entre os seus níveis de energia. Neste caso, mais energia é necessária para excitar o ponto quântico e mais energia é liberada (por isso uma eficiência bastante significativa foi apresentada), quando ele retorna ao seu estado inicial. Isso afeta a maneira que os pontos emitem os fótons e podem oferecer grandes aplicações em dispositivos fotovoltaicos (Santos, et al., 2002).

O uso dos PQs em células solares se dá por possuírem propriedades intrínsecas que colaboram com o desempenho de uma célula solar, como o elevado coeficiente de absorção óptico, às suas lacunas de bandas adequadas que facilitem a separação de carga e também por conterem uma lacuna de banda estreita de aproximadamente 1,75 eV, que geralmente, coincide com o intervalo do espectro da radiação solar (Xiaohui, et al., 2013). Esse tipo de célula tem uma grande vantagem em relação ao baixo custo de produção e estabilidade na região do UV.

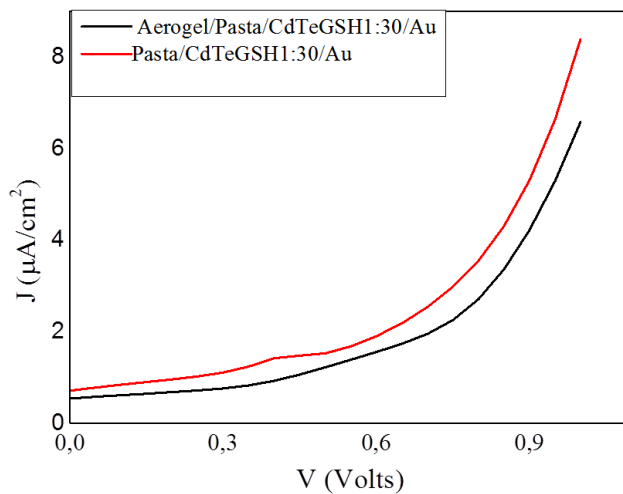
As células solares-ETA, ainda apresentam uma baixa eficiência (<http://www.nrel.gov/> - Acesso em Setembro de 2015). Diante disso, o grande desafio dos pesquisadores está em inibir a taxa de recombinação de carga na superfície do semicondutor, para assim aumentar a eficiência da mesma (Chang, et al., 2014).

Figura 43. Espectros de IPCE referente aos melhores resultados das células solares-ETA: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au e ITO/Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au.



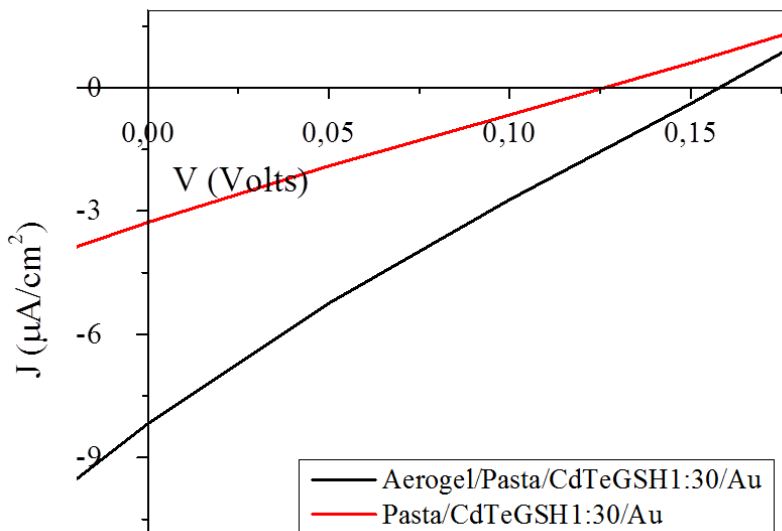
Fonte: Autoria própria.

Figura 44. Curvas JxV no escuro referente aos melhores resultados das células solares-ETA: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au e ITO/Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au .



Fonte: Autoria própria.

Figura 45. Curvas JxV no claro referente ao melhor resultado das células solares-ETA: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au e ITO/Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au .



Fonte: Autoria própria.

As curvas características de JxV no escuro e no claro dos dispositivos: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 /CdTe/Au e ITO/ Pasta de TiO_2 /CdTe/Au, estão representadas na Figura 44 e 45 respectivamente. As curvas foram obtidas sob iluminação de intensidade luminosa de 150w (lâmpada de xenônio). Os parâmetros fotovoltaicos obtidos no dispositivo de ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 /CdTe/Au foram: fator de preenchimento (FF) de 22%, tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 0,16 V e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) de 8,14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Já os valores para o dispositivo de ITO/Pasta de TiO_2 /CdTe/Au foram: fator de preenchimento (FF) de

22%, tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 0,13 V e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) de $3,23 \mu A/cm^2$, as comparações dos parâmetros fotovoltaicos são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros das células solares ETA.

Dispositivo	V_{OC}	J_{SC}	FF
ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 /CdTe/Au	0,16 V	$8,14 \mu A/cm^2$	22%
ITO/ Pasta de TiO_2 /CdTe/Au	0,13 V	$3,23 \mu A/cm^2$	22%

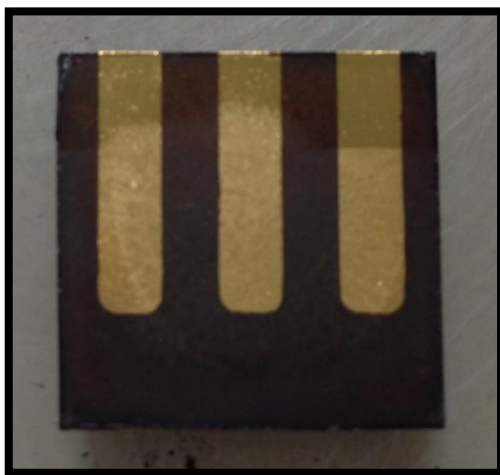
As curvas $J \times V$ no escuro referente aos melhores resultados das células solares-ETA: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au e ITO/Pasta de TiO_2 / Tinta de CdTe/Au foram apresentadas na figura 44, elas mostraram um comportamento típico de diodo, seguindo a equação 1, mostrando uma variação na curva quando irradiado através da luz (figura 45).

6.7. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES PEROVSKITAS

Para células solares perovskita, apresentada na figura 46, foi confeccionado um dispositivo que contém: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 / Pasta de TiO_2 /PVOM/SpiroMeOTAD/Au e para comparar essa estrutura foi removida a tinta de aerogel de TiO_2 e obtém-se a estrutura de: ITO/ Pasta de TiO_2 / PVOM/ SpiroMeOTAD/Au. Pôde-se observar através do espectro de IPCE que o aerogel, por possuir uma estrutura mesoporosa, aumentou a área superficial da camada. Assim, foi depositada uma maior concentração de Perovskita sobre a mesma,

dobrando sua eficiência se compararmos ao dispositivo que não contém aerogel. A eficiência média no comprimento de onda entre (400-800nm) ficou em 29% em células que contém aerogel, e 12% em células que não possuíam o aerogel, como é mostrado na figura 47. Não há dados na literatura sobre células solares que contém como camada uma estrutura de aerogel. A estrutura mesoporosa e alta área superficial específica do aerogel facilita o transporte eletrônico existente na interface dos filmes dos dispositivos construídos. A elevada área superficial dos aerogéis promove um aumento na mobilidade dos elétrons, além facilitar a penetração dos sensibilizantes.

Figura 46. Imagem do dispositivo fotovoltaico desenvolvido.



Fonte: Autoria própria.

As curvas características de JxV no escuro e no claro dos dispositivos: ITO/Tinta de aerogel de TiO₂/Pasta/PVOM/SpiroMeOTAD/Au e ITO/ Pasta de TiO₂/ PVOM/

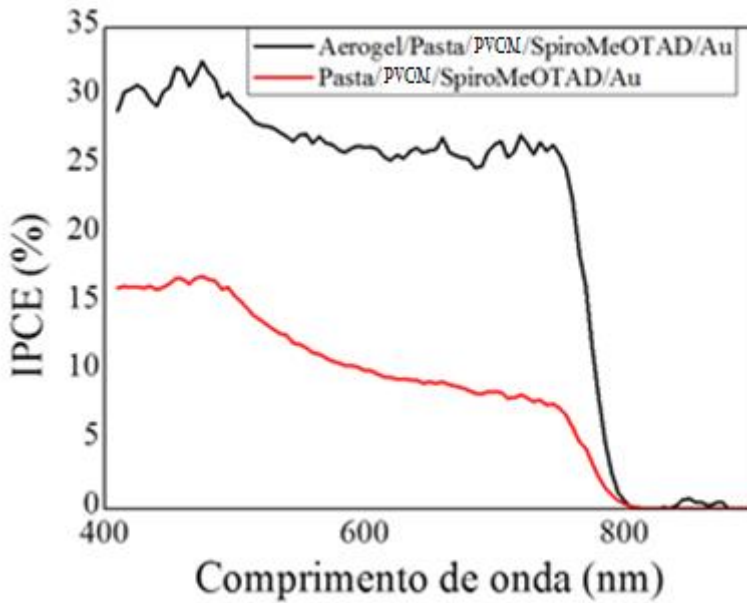
SpiroMeOTAD/Au, estão representadas na Figura 48 e 49, respectivamente. As curvas foram obtidas sob iluminação de intensidade luminosa de 150w (lâmpada de xenônio). Os parâmetros fotovoltaicos obtidos no dispositivo de ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta/PVOM/SpiroMeOTAD/Au foram: fator de preenchimento (FF) de 25%, tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 65 mV e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) de $1,45 \text{ mA/cm}^2$. Já os valores para o dispositivo de ITO/ Pasta de TiO_2 / PVOM/ SpiroMeOTAD/Au foram: fator de preenchimento (FF) de 24%, tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 7 mV e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) de $0,18 \text{ mA/cm}^2$, as comparações dos parâmetros fotovoltaicos são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das células solares Perovskitas.

Dispositivo	V_{OC}	J_{SC}	FF
ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /Pasta/PVOM/SpiroMeOTAD/Au	65 mV	$1,45 \text{ mA/cm}^2$	25%
ITO/ Pasta de TiO_2 / PVOM/ SpiroMeOTAD/Au	7 mV	$0,18 \text{ mA/cm}^2$	24%

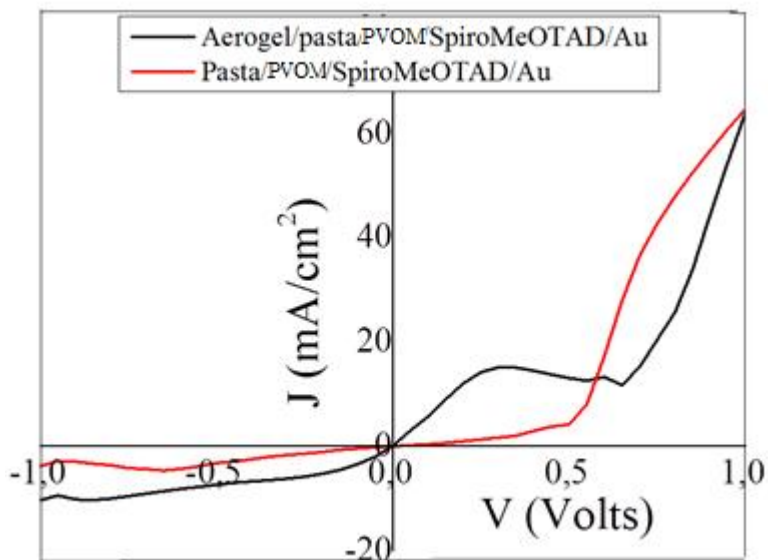
A curva $J \times V$ apresenta um comportamento típico de diodo, seguindo a equação 1, mostrando uma variação na curva quando irradiado através da luz, mostrado na figura 48 e 49.

Figura 47. Espectro de IPCE referente ao melhor resultado das células solares Perovskita: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 / Pasta de TiO_2 /PVOM/SpiroMeOTAD/Au e ITO/ Pasta de TiO_2 / PVOM/ SpiroMeOTAD/Au.



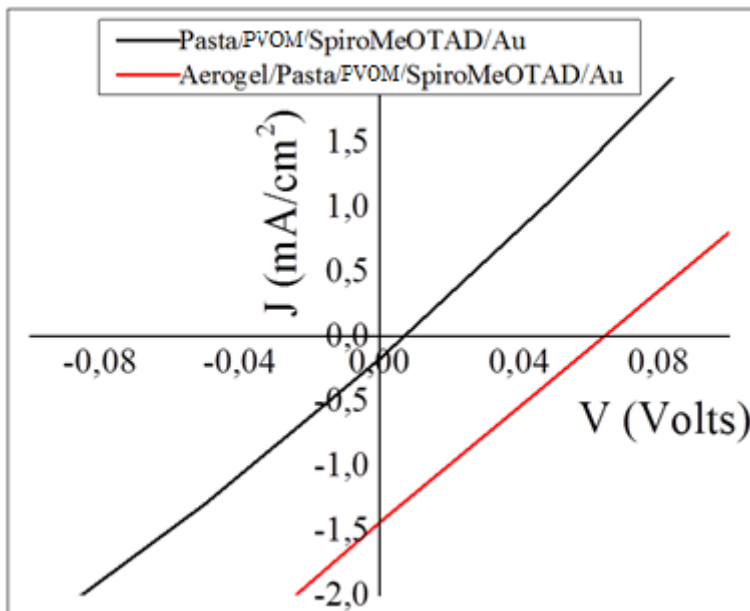
Fonte: Autoria própria.

Figura 48. Curvas JxV no escuro referente ao melhor resultado das células solares Perovskita: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /PVOM/SpiroMeOTAD/Au e ITO/ Pasta de TiO_2 / PVOM/ SpiroMeOTAD/Au.



Fonte: Autoria própria.

Figura 49. Curvas JxV no claro referente ao melhor resultado das células solares Perovskita: ITO/Tinta de aerogel de TiO_2 /PVOM/SpiroMeOTAD/Au e ITO/ Pasta de TiO_2 / PVOM/SpiroMeOTAD/Au.

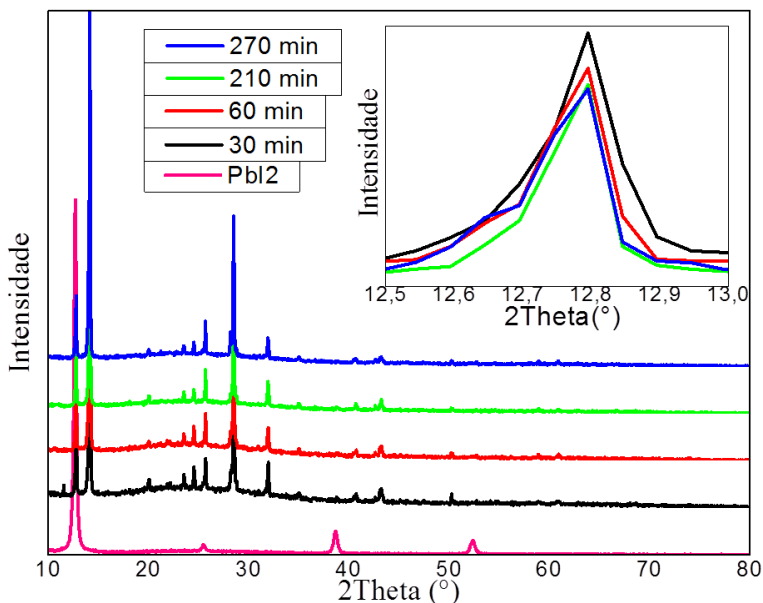


Fonte: Autoria própria.

Os valores de eficiência média do IPCE no estado da arte estão próximos de 85% (Jeon, et al., 2015), um dos fatores que ocasionaram em uma eficiência inferior, é que durante a preparação da PVOM, o primeiro passo é a preparação do filme de PbI_2 , que foi bem sucedida. Em seguida, ocorre a sublimação do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ criando uma nuvem de vapor, que reage com os filmes de PbI_2 formando a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Em princípio, o tempo de reação deveria garantir o consumo total do PbI_2 e para verificar isso, foram efetuadas medidas de

DRX nos filmes formados utilizando diversos tempos de reação, conforme mostrado na figura 50.

Figura 50. Medidas DRX para vários tempos de reação, enunciados na legenda. O gráfico também inclui um padrão do filme de PbI_2 (em rosa).



Fonte: Serpa, R. B. Qualificação de doutorado, 2015.

Os padrões DRX dos filmes estão coerentes com a fase tetragonal da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Baikie, et al., 2013). Contudo, o pico em $12,8^\circ$ corresponde ao composto PbI_2 e está presente em todas as amostras, indicando que ele não foi totalmente consumido. Nota-se uma pequena redução deste pico com o tempo de reação, no entanto, sua intensidade se estabiliza a partir de 200 minutos de reação. Isso ocorre, provavelmente, porque todo PbI_2 presente na superfície do filme reage

com o vapor de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, formando, assim, uma camada densa de perovskita, isolando o PbI_2 que está mais profundo no volume do filme.

7. CONCLUSÕES

- ✓ Foram obtidos os aerogéis de TiO_2 , eles apresentaram uma elevada área superficial, uma estrutura de rede ordenada e porosa, a sua estrutura cristalina estava na forma de anatase.
- ✓ Foi possível desenvolver uma tinta a partir do aerogel de TiO_2 , e manter a estrutura do mesmo. A partir da mesma técnica poderá ser sintetizadas tintas de outros aerogéis de diferentes óxidos metálicos.
- ✓ Tintas a base de aerogel mostraram-se bastante promissoras para realização de células solares no estado sólido. A sua estrutura mesoporosa facilita o transporte eletrônico existente na interface dos filmes dos dispositivos construídos. Com a elevada área superficial dos aerogéis foi possível sintetizar uma maior quantidade de PVOM sobre o mesmo, aumentando assim os valores de IPCE da célula solar.
- ✓ A perfilometria confirmou que a fina camada de pasta de titânia depositada sobre a camada de tinta de aerogel de titânia foi utilizada apenas para fechar os buracos que ainda existiam na camada de tinta de aerogel de TiO_2 (evitando assim o curto circuito). A rugosidade da camada ainda permaneceu, para que assim, uma maior quantidade de CdTe e PVOM fosse depositada sobre essa camada.
- ✓ Os pontos quânticos de CdTe apresentaram uma estrutura nanocristalina e fotoluminescente.

- ✓ As células solares ETA e Perovskita foram desenvolvidas a partir de aerogéis de TiO_2 . Os resultados mostraram que a tinta de aerogel de TiO_2 foi promissora na montagem de dispositivos fotovoltaicos, mas é preciso ter um estudo ainda mais acentuado em relação a interface existente nas camadas das células assim como a síntese da Perovskita organometálica.
- ✓ As células solares contendo aerogel de TiO_2 mostraram resultados de eficiência de IPCE superiores se comparadas as células contendo a pasta de titânia.
- ✓ Os primeiros protótipos de células montadas, apresentaram um comportamento de um fotodiodo representado pela curva JxV. As células solares ETA contendo aerogel apresentaram valores de IPCE em torno de 20% mais altos se comparados a células que não continham aerogel. As células solares Perovskitas contendo aerogel tiveram valores de IPCE 2 vezes maior se comparadas a células que não continham aerogel.
- ✓ A perovskita organometálica obtida contém PbI_2 , observado através da DRX, indicando que ele não foi totalmente consumido durante a reação. Esse é um dos motivos para as células não apresentarem valores de IPCE no estado da arte (90%).
- ✓ As células solares foram preparadas para provar a hipótese de que o aerogel melhora a interface das camadas das células solares, aumentando assim seu IPCE. Benefícios ainda devem ser realizados para aumentar os valores de eficiências dessas células.

8. PUBLICAÇÕES

8.1. PERIÓDICOS

1. D. Muller, G.K. Pinheiro, L.T. Scarabelot, J.F. França, D. Hotza and C.R. Rambo. *Ceramic tiles with photovoltaic properties*, Mat. Sci. Forum. v. 798-799, p. 312-316, 2014.
2. D. Muller, G. K. Pinheiro, T. Bendo, A. J. G. Aguayo, G. M. O. Barra, C. R. Rambo. *Synthesis of Conductive PPy/SiO₂ Aerogels Nanocomposites by In Situ Polymerization of Pyrrole*, Journal of Nanomaterials, v. 2015, 6 pages, 2015.

8.2. CONGRESSOS

1. G. K. Pinheiro, C. R. Da Cunha. *TiO₂ aerogels for dye-sensitized solar cells*. In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011, Gramado.
2. G. K. Pinheiro, B. Vale, K.O. Vieira, C. R. Da Cunha, M. A. Schiavon and C. R. Rambo. *CdTe Quantum Dots Sensitized TiO₂ Aerogels*. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis.
3. J. F. Cardoso, G. K. Pinheiro, C. R. Rambo. *Water immersion precipitation of polarizable PVDF films*. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis.
4. D. Muller, G. K. Pinheiro, M. A. Schiavon, L.M. Porto and C. R. Rambo. *Incorporation of CdTe quantum dots in bacterial cellulose membranes*. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis.
5. D. Muller, G. K. Pinheiro, T. Bendo, J. F. França, G. M. O. Barra, C. R. Rambo. *Polimerização in situ do Polipirrol em aerogel de Sílica*. In:

12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol), 2013, Florianópolis.
(apresentação oral)

6. D. Müller, G. K. Pinheiro, J. F. Cardoso, J. F. França, D. Hotza, C. R. Rambo. *Cerâmicas de revestimento externo com propriedades fotovoltaicas*. In: 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal.

7. G. K. Pinheiro, D. Muller, L. T. Scarabelot, M. Schiavon, C. R. Rambo. *Nanostructured TiO₂/CdTe/PVA ETA-type solar cells*. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2013, Campos do Jordão.

8. A. M. Barreiro, G.K. Pinheiro, D. Hotza, C.R. Rambo. *Life Cycle Assessment of Thin Film Photovoltaic Devices*. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2013, Campos do Jordão.

9. G. K. Pinheiro, L. V. Souza, A. B. Manteiga, L. T. Scarabelot, A. G. J. Aguayo, R. B. Serpa, M. A. Schiavon, C. R. Rambo. *Nanostructured TiO₂ aerogel/CdTe ETA-type solar cells*. In: Fourth Hybrid Materials Conference, 2015, Sitges, Espanha.

10. C. R. Rambo, G. K. Pinheiro, R. B. Serpa, M.L. Sartorelli, F. T. Reis *Perovskite/ TiO₂ aerogel structure solar cells with high incident photon-to-current efficiency*. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2015, Rio de Janeiro.

11. A. M. Barreiro, L. V. de Souza, G. K. Pinheiro, D. Hotza, C. R. Rambo. *Nanostructure TiO₂ Inks for Inkjet Printed Solar cell*. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2015, Rio de Janeiro.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.F. Terzis, **Size-dependent band gap of colloidal quantum dots**, J. Appl. Phys., v. 99, p. 1-4, 2006.

Abate, A.; Leijtens, T.; Pathak, S.; Teuscher, J.; Avolio, R.; Errico, M. E.; Kirkpatrick, J.; Ball, J. M.; Docampo, P.; McPherson, I.; Snaith, H. **Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells** J. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 15, p. 2572–2579, 2013.

Ameli, N.; Kammen, D. M.; **Clean energy deployment: addressing financing cost**, Environ. Res. Lett., v.7, p.1-12, 2012.

Bach, U. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Switzerland 2000, 1–168.

Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. **Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies**. Nature, v. 395, p. 583–585, 1998.

Baia, L.; Peter, A.; Cosoveanu, V.; Indrea, E.; Baia, M.; Popp, J.; Danciu, V. **Synthesis and nanostructural characterization of TiO₂ aerogels for photovoltaic devices**. Thin Solid Films, v.511–512, p.512–516, 2006.

Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Graetzel, M.; White, T. J. **Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications**, *J. Mater. Chem. A*, v. 1, p. 5628, 2013.

Barbé, C.J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. **Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications**. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, p.3157–3171, 1997.

Belaïdi, A.; Bayon, R.; Dloczik, L.; Ernst, K.; Lux-Steiner, M.C.; Könenkamp, R. **Comparison of different thin film absorbers used in eta-solar cells**. *Thin Solid Films*, v.431–432, p.488–491, 2003.

Boccard, M.; Battaglia, C.; Haug, F.; Despeisse, M.; Ballif, C. **Light trapping in solar cells: Analytical modeling**. *Appl. Phys. Lett.*, v.101, p.151105-151109, 2012.

Boix, P. P.; Lee, Y. H.; Fabregat-Santiago, F.; Im, S. H.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Seok, S. **From Flat to Nanostructured Photovoltaics: Balance between Thickness of the Absorber and Charge Screening in Sensitized Solar Cells**. *ACS Nano*, v. 6, pp 873–880, 2012.

Briscoe, J.; Dunn, S. **Extremely thin absorber solar cells based on nanostructured semiconductors**. *Materials Science and Technology*, v.27, p.1741-1756, 2011.

Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. **Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.** *Nature*, v. 499, p.316–319, 2013.

Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. **Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.** *Nature*. v. 499, p. 316-325, 2013.

Campbell, L. K.; Na, B. K.; KO, E. I. **Synthesis and Characterization of Titania Aerogels.** *Chem. Mater.*, v.4, p.1329-1333, 1992.

Canestrado, Carla Denise. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos. Curitiba, 2010. 193p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Cappel, U. B.; Smeigh, A. L.; Plogmaker, S.; Johansson, E. M. J.; Rensmo, H.; Hammarström, L.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. **Characterization of the Interface Properties and Processes in Solid State Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Perylene Sensitizer.** *J. Phys. Chem. C.*, v. 115, p. 4345–4358, 2011.

Carranza, F. D. **Proceso de caracterización V-I de celdas solares con labview.** Tese (Licenciado en Física y Matemáticas)- Escuela superior de Física y Matemática, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, 2004.

Chang, C.; Meidan, Y.; Miaoqiang, L.; Cheng, G.; Wenxi, G.; Changjian, L.; **Ultralong Rutile TiO₂ Nanorod Arrays with Large Surface Area for CdS/CdSe Quantum Dotsensitized Solar Cells.** *Electrochimica Acta.*, v. 121, p. 175-182, 2014.

Chen, X.; Mao, S. S. **Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications.** *Chem. Rev.*, v.107, p. 2891-2959, 2007.

Chen, G.; Seo, J.; Yang, C.; Prasad, P. N. **Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics.** *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, p.8304-8338, 2013.

Cheng, Z.; Lin, J. **Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering.** *Cryst Eng Comm*, v.12, p. 2646-2662, 2010.

Del Quarto, Andrea. **Meso-Superstructured Solar Cell based on Organo-Metalic Halide Perovskite.** Tese de Mestrado. Politecnico di Milano. p. 73, 2015.

Dharmadasa, R.; Upul Wijayantha, K.G.; Tahir, A. A. **ZnO-SnO₂ composite anodes in extremely thin absorber layer (ETA) solar cells.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 646, p. 124-132, 2010.

Ding, I.-K.; Melas-Kyriazi, J.; Cevey Ha, N.-L.; Chittibabu, K. G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. **Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading**. *Organic Electronics*. V. 11, p. 1217–1222, 2010.

Dittrich, T.; Belaidi, A.; Ennaoui, A. **Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells**. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 1527–1536, 2011.

Docampo, P.; Ball, J. M.; Darwich, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. **Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates**. *Nature Communications*, v. 4, p. 1-6, 2013.

Docampo, P.; Hey, A.; Guldin, S.; Gunning, R.; Steiner, U.; Snaith, H. J. **Pore Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Determined Via Optical Reflectometry**. *Advanced Functional Materials*. v. 22, p. 5010–5019, 2012.

Dürr, M.; Yasuda, A.; Nelles, G. **On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte**. *Applied Physics Letters*, v. 89, p.1-3, 2006.

El-Adawi, M. K.; Al-Nuaim, I. A. **A method to determine the solar cell series resistance from a single I–V. Characteristic curve considering its shunt resistance -new approach**. *Vacuum*, London, v. 64, n. 1, p. 33-36, 2001.

Grätzel, M. **Photoelectrochemical cells**. Nature, v. 414, (6861), p.338–344, 2001.

Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. **Solar cell efficiency tables (Version 31)**. Prog. Photovolt: Res. Appl., v. 16, p. 61–67, 2008.

Groenendaal, L.B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R. **Poly(3,4 ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future**. Adv. Mater., v.12, p.481–494, 2000.

Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. **Dye-sensitized solar cells**. Chem. Rev., v. 110, p. 6595-6663, 2010.

Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. **Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors**. Nature Photon. v. 7, p.486–491, 2013.

Herzog, C.; Belaidi, A.; Ogacho, A.; Dittrich, T. **Inorganic Solid State Solar Cell with Ultra-thin Nanocomposite Absorber based on Nanoporous TiO₂ and In₂S₃**. Energy and Environmental Science, v.2, p.962–964, 2009.

Hinsch, A.; Kroon, J.M.; Kern, R.; Uhlendorf, I.; Holzbock, J.; Meyer, A.; Ferber, J. **Long term stability of dye-sensitised solar cells**. Prog. Photovoltaics, v.9, p.425–438, 2001.

Im, J. H.; Lee, C.R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N.G. **6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell**, *Nanoscale*, v. 3, p. 4088-4093, 2011.

Iwai, Y.; Nakashima, T.; Yonezawa, S. **Preparation of dye sensitized solar cell by using supercritical carbon dioxide drying**. *J. of Supercritical Fluids*, v. 77, p. 153–157, 2013.

Jennings, J. R.; Wang, Q. **Influence of Lithium Ion Concentration on Electron Injection, Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells**. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p.1715–1724, 2010.

Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. **Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells**, *Nature*, v. 517, p. 476–480, 2015.

Jung, H. S.; Park, N. G. **Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices**. *Material Views*, v. 11, p. 10–25, 2015.

Kaiser, I.; Ernst, K.; Fischer, C.H.; Lux-Steiner, M.C.; Könenkamp, R. **The eta-solar cell with CuInS₂: A photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta)**. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, v.67, p.89–96, 2001.

Kavan, L.; Grätzel, M.; **Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis**. *Electrochim. Acta*, v.40, p.643–652, 1995.

Kim, H.; Lee, C.; Im, J.; Lee, K.; Moehl, T.; Moon, A. M. S.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N. **Lead Iodide Perovskite Sensitized All solid State Submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%**. Scientific reports, v. 2, p. 1-7, 2012.

Kim, H.S.; Lee, C.R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N.G. **Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%**. Sci. Rep., v. 2, p. 591, 2012.

Kojima, K.; Teshima, Y.; Shirai, T.; Miyasaka, T. **Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells**. J. Am. Chem. Soc., v. 131, p. 6050-6051, 2009.

Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. **Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells**. J. Am. Chem. Soc., v. 131, p. 6050–6051, 2009.

Könenkamp, R.; Ernst, K.; Fisher, C.H.; Lux-Steiner, M.C.; Rost, C. **Semiconductor growth and junction formation within nano-porous oxides**. Phys. Stat. Sol. A, v.182, p.151–155, 2000.

Könenkamp, R.; Hoyer, P.; Wahi, A. **Heterojunctions and devices of colloidal semiconductor films and quantum dots**. J. Appl. Phys., v.79, p.7029–7035, 1996.

Könenkamp, R.; Rost, C.; Sieber, I.; Siebentritt, S.; Lux-Steiner, M.C. **Spatially distributed p-n heterojunction based on nanoporous TiO₂ and CuSCN.** Applied Physics Letters, v. 75, p. 692-694, 1999.

Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. **Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells.** J. Am. Chem. Soc., v.131, p. 4808-4818, 2009.

Krüger, J.; Plass, R.; Cevey, L.; Piccirelli, M.; Grätzel, M.; Bach, U. **High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination.** Applied Physics Letters, v. 79, p. 2085-2087, 2001.

Kucheyev, S. O.; van Buuren, T.; Baumann, T. F.; Satcher, J. H.; Willey, T. M. J.; Meulenberg, R. W.; Felter, T. E.; Poco, J. F.; Gammon, S. A.; Terminello, L. J. **Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy.** Phys. Rev., v. 69, p. 1-7, 2004.

Kumara, G.R.R.A.; Tennakone, K.; Perera, V.P.S.; Konno, A.; Kaneko, A.; Okuya, M. **Suppression of recombinations in a dye-sensitized photo electrochemical cell made from a film of tin IV oxide crystallites coated with a thin layer of aluminium oxide.** J. Phys. D: Appl. Phys., v.34, p.868-873, 2001.

Kwon, J.; Kim, P.; Keum, J.; Kim J. **Polypyrrole/titania hybrids: synthetic variation and test for a photovoltaic material.** Solar energy material and solar cells, v.83, p.311-321, 2004.

Larramona, G., Choné, C.; Jacob, A.; Sakakura, D.; Delatouche, B.; Péré, D.; Cieren, X.; Magino, N.; Bayon, R. **Nanostructured Photovoltaic Cell of the Type Titanium Dioxide, Cadmium Sulfide Thin Coating, and Copper Thiocyanate Showing High Quantum Efficiency.** Chem. Mater., v.18, p.1688–1696, 2006.

Lee, H. J.; Kim, D.; Yoo, J.; Bang, J.; Kim, S.; Park, S. **Anchoring Cadmium Chalcogenide Quantum Dots (QDs) onto Stable Oxide Semiconductors for QD Sensitized Solar Cells.** Bull. Korean Chem. Soc., v. 28, p. 953-958, 2007.

Lee, T.; Sue, H.; Cheng, X. **Solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO nanoparticle and nanorod array hybrid photoanodes.** Nanoscale Research Letters, v. 6, p. 1-8, 2011.

Lenzmann, F.; Nanu, M.; Kijatkina, O.; Belaïdi, A. **Substantial improvement of the photovoltaic characteristics of TiO₂/CuInS₂ interfaces by the use of recombination barrier coating.** Thin Solid Films, v.451–452, p.639–643, 2004.

Lévy-Clément, C.; Katty, A.; Bastide, S.; Zenia, F.; Mora I.; Muñoz-Sanjosé, V. **A new CdTe/ZnO columnar composite film for *Eta*-solar cells.** Physica E, v.14, p.229–232, 2002.

Lévy-Clément, C.; Tena-Zaera, R.; Ryan, M.A.; Katty A.; Hodes, G. **CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions.** Adv. Mater., v.17, p.1512–1515, 2005.

Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.** *J. Chem. ReV.*, v.95, p.735, 1995.

Liu, D.; Kelly, T. L. **Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques.** *Nature Photonics*, v. 8, p. 133-138, 2014.

Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T. **Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties.** *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, v. 232, p. 22–31, 2012.

Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J. **Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers.** *Nature Photonics*. v. 8, p. 128–132, 2014.

Martin, M.N.; Basham, J.I.; Chando, P.; Eah, S. **Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly.** *Langmuir*, v.26, p. 7410–7417, 2010.

Mitzi, D. B.; Field, C. A.; Harrison, W. T. A.; Guloy, A. M. **Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure.** *Nature*, v. 369, p. 467-469, 1994.

Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. **Inorganic Nanocomposites of n- and p-Type Semiconductors: A New Type of Three-Dimensional Solar Cell.** *Adv. Mater.*, v.16, p.453 -456, 2004.

Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. **Solar-energy conversion in TiO₂/CuInS₂ nanocomposites**. *Adv. Funct. Mater.*, v.15, p.95–100, 2005.

Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Gratzel, M. G. J. **Influence of the Sensitizer Adsorption Mode**. *Am. Chem.Soc.*, v. 127, p.16835–16847, 2005.

Nicolau, Y.F.; Menard, J.C. **Procedure for solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by successive ionic-layer adsorptions and reactions**. *J. Appl. Electrochem.*, v.20, p.1063–1066, 1990.

Niitsoo, O.; Sarkar, S.K.; Pejoux, C.; Rühle, S.; Cahen, D.; Hodes, G. **Chemical Bath Deposited CdS/CdSe- Sensitized Porous TiO₂ Solar Cells**. *J. Photochem. And Photobiology a-Chemistry*, v.181, p.306–313, 2006.

O'Regan, B.; Grätzel, M. **A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films**. *Nature*, v.353, p.737–740, 1991.

O'Regan, B.; Schwartz, D. T. **Efficient Photo-Hole injection from adsorbed cyanine dyes into electrodeposited copper (I) thiocyanate thin-films**. *Chemistry Materials*, v.7, p. 1349–1354, 1995.

O'Regan, B.; Schwartz, D.T.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M. **Electrodeposited Nanocomposite n-p Heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics**. *Adv. Mater.*, v.12, p.1263-1267, 2000.

Rezende, S. M. **Materiais e dispositivos eletronicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 547 p. ISBN 85-88325-27-6.

Rolison, D. R., Pietron, J. J., Patent Application Publication, **TiO₂ Aerogel based photovoltaic electrodes and solar cells**. Pub. No.: US 2014/0199805 A1, 2014. 2-11.

S'tengl, V.; Bakardjieva, S. ; S'ubrt J.; Szatmary L. **Titania aerogel prepared by low temperature supercritical drying**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, p. 1–6, 2006.

Saetre, T. O.; Midtgard, O.M.; Yordanov, G. H. **A new analytical solar cell IxV curve model**. *Renewable Energy*, v. 36, p. 2171-2176, 2011.

Santos, B. S.; Donegá, C. M. ;Petrov, D. V. ; Pereira, G. A. L.; **Size and band-gap dependences of the first Hyperpolarizability of CdxZn1-xS**. *Journal of Physical Chemistry. B.*, v. 106, p. 5325-5334, 2002.

Schimdt-Mende, L.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M. **Optical description of solid-state dye sensitized solar cells. II. Device optical modeling with implications for improving efficiency**. *Appl. Phys. Lett.*, v.86, p.13504–13506, 2005.

Shimoyama, Y.; Ogata, Y.; Ishibashi, R.; Iwai, Y. **Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide.** Chemical Engineering Research and Design, v. 88, p. 1427–1431, 2010.

Silva, F. O.; Carvalho, M. S.; Mendonça, R.; Macedo, W. A.; Balzuweit, K.; Reiss, P.; Schiavon, M. A. **Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots.** Nanoscale Research Letters, v. 7, p. 536-540, 2012.

Snaith, H. J.; Grätzel, M. **Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells.** Applied Physics Letters, v. 89, p. 262114, 2006.

SUM, T. C.; MATHEWS, N. **Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics.** Energy Environ. Sci., v. 7, p. 2518-2534, 2014.

Taguchi, T.; Zhang, X.; Sutanto, I.; Tokuhira, K.I.; Rao, T.N.; Watanabe, H.; Nakamori, T.; Uragami, M.; Fujishima, A. **Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO-coated TiO₂ nanoporous film.** Chem. Commun., v.19, p.2480–2481, 2003.

Taretto, K.; Rau, U. **Modeling extremely thin absorber solar cells for optimized design.** Prog. Photovoltaics: Res. Appl., v.12, p.573–591, 2004.

Tekin, E.; Smith, P.J.; Hoepfner, S.; van den Berg, A.M.J.; Susha, A.S.; Rogach, A.L.; Feldmann, J.; Schubert, U.S. **Inkjet Printing of Luminescent CdTe Nanocrystal-Polymer Composites**. *Adv. Funct. Mater.*, v. 17, p.23-28, 2007.

Tena-Zaera, R.; Katty, A.; Bastide, S.; Lévy-Clément, C.; O'Regan, B.; Muñoz-Sanjosé, V. **ZnO/CdTe/CuSCN, a promising heterostructure to act as inorganic eta-solar cell**. *Thin Solid Films*, v.483, p.372–377, 2005.

9.1. TENNAKONE, K.; KUMARA, G.R.R.A.; KOTTEGODA, I.R.; PERERA, V.P.S.; APONSU, G. M.L. NANOPOROUS N-TIO₂/SELENIUM/P-CUCNS PHOTOVOLTAIC CELL. J. PHYS. D: APPL. PHYS., V.31, P.2326–2330, 1998.

Velazquez-Morales, P.; Nest, J.L.; Gandini, A. **Polymer electrolytes derived from Chitosan/polyether networks**. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 1275–1279, 1998.

Viol, L.C.S.; Silva, F.O.; Ferreira, D.L.; Alves, J.L.A.; Schiavon, M.A. **Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-VIS**. *Quím. Nova*, v.34, p.4, 2011.

Wu, K; Wang, Y.; Zhitomirsky, I. **Electrophoretic deposition of TiO₂ and composite TiO₂-MnO₂ films using benzoic acid and phenolic molecules as charging additives**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 352, p. 371-378, 2010.

Xiaohui, S.; Minqiang, W.; Hao, Z.; Jianping, D.; Zhi, Y.; Chenxin, R.; Xi, Y.; **Morphologically controlled electrodeposition of CdSe on mesoporous TiO₂ film for quantum dot-sensitized solar cells.** *Electrochimica Acta.*, v. 108, p. 449- 457, 2013.

Yum, J.H.; Nakade, S.; Kim, D.Y.; Yanagida, S. **Improved performance in dye-sensitized solar cells employing TiO₂ photoelectrodes coated with metal hydroxides.** *J. Phys. Chem. B.*, v.110, p.3215–3219, 2006.

Zhang, S.; Lanty, G.; Lauret, J.; Deleporte, E.; Audebert, P.; Galmiche, L. **Synthesis and optical properties of novel organic–inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors.** *Acta Materialia*, v. 57, p. 3301–3309, 2009.

Zhang, X.T.; Liu, H.W.; Taguchi, T.; Meng, Q.B.; Sato, O.; Fujishima, **A Slow Interfacial Charge Recombination in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Using Al₂O₃-Coated Nanoporous TiO₂ Films.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v.81, p.197–203, 2004.

Zou, Y.; Li, D.; Sheng, X.; Wang, L.; Yang, D. **Fabrication of TiO₂ nanorod array/semiconductor nanocrystal hybrid structure for photovoltaic applications.** *Solar Energy*, v. 86, p. 1359–1365, 2012.