

Rafael Bento Serpa

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOELETROQUÍMICAS DE  
FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PREPARADOS POR  
ELETROSSÍNTESE**

Tese de doutorado submetida ao Programa  
de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Santa Catarina.  
Orientadora: Profa. Dra. Françoise Toledo  
Reis.

Florianópolis – SC  
2017

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

Serpa, Rafael Bento  
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOELETROQUÍMICAS DE  
FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PREPARADOS POR  
ELETROSSÍNTESE / Rafael Bento Serpa ; orientadora,  
Françoise Toledo Reis, 2017.  
183 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

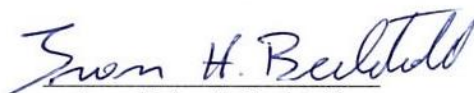
1. Física. 2. Filmes de dióxido de titânio. 3.  
Fotocatálise. 4. Energia fotovoltaica. 5. Análise  
de Mott-Schottky. I. Reis, Françoise Toledo. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Física. III. Título.

Rafael Bento Serpa

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOELETROQUÍMICAS  
DE FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PREPARADOS POR  
ELETROSSÍNTESE**


Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de  
DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria  
Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 7 de agosto de 2017.




Ivan Helmuth Bechtold  
(Coordenador do Programa)


**Banca Examinadora:**




Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Françoise Toledo Reis  
(presidente - UFSC)




Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Claudia Longo  
(membro externo -  
UNICAMP/IQ)



Dr.<sup>a</sup>. Muriel de Pauli  
(membro titular - UFSC/FSC)



Prof. Dr. Carlos Renato Rambo  
(membro titular - UFSC/EEL)



Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(membro titular - UFSC/FSC)



## AGRADECIMENTOS

Toda a elaboração deste trabalho não seria possível sem o apoio de algumas pessoas. Sem dúvida, as mais importantes fazem parte da minha família, por isso dedico todo o esforço empregado aos meus pais Bento Pedro Serpa e Maria Lenir Serpa, meu irmão Roberto Bento Serpa e sua mulher Andresa Coelho Brum Serpa, e um agradecimento todo especial a minha noiva Silvana de Souza Melo, que me presenteou com toda sua família: seus pais João Hidelbrando Borges e Rosinei de Souza Melo, sua irmã Sandra de Souza Melo e seu cunhado Vilson Domingo Martins, esses dois últimos também estão incluídos no terceiro parágrafo.

Tanto à minha orientadora, a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Françoise Toledo Reis, quanto à nossa chefe de laboratório, a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Luisa Sartorelli, que com muito conhecimento e dedicação auxiliaram muito na confecção deste trabalho, sugerindo, motivando, corrigindo e dando a direção a ser seguida. Nenhum valor seria suficiente para pagar pelo crescimento intelectual e moral que adquiri com vocês. Incluo aqui também os colegas de laboratório, fundamentais no dia a dia de trabalho, especialmente a Profa. Dra. Muriel de Pauli, que está incluída no próximo parágrafo. Falando dos integrantes da UFSC, não posso esquecer de um grande funcionário público, o Antonio Marcos Machado, chefe de expediente do Programa de Pós-Graduação em Física, sua competência faz muita diferença no programa.

Aos amigos de Itapema, Palhoça e Urupema. Vale a pena acordar todos os dias e saber que temos pessoas assim fazendo parte da nossa vida.



## RESUMO

A geração de hidrogênio combustível, concomitante com a degradação de rejeitos orgânicos, é um processo possível e sustentável através da propriedade fotocatalítica do  $TiO_2$ , em conjunto com a energia luminosa do sol. Contudo, o valor do *gap* deste semicondutor é superior a 3 eV, de forma que excitações eletrônicas são possíveis apenas com fótons da região ultravioleta do espectro eletromagnético, restringindo muito o espectro disponível do sol. A dopagem do  $TiO_2$  pode criar níveis energéticos dentro do seu *gap*, tornando possíveis excitações eletrônicas com fótons de menor energia. Neste trabalho, foram eletrossintetizados filmes de  $TiO(OH)_2$  sobre substrato de ITO que, após tratamento térmico, foram convertidos em  $TiO_2$  cristalino na fase anatase. Dependendo do potencial de eletrossíntese e da temperatura de tratamento térmico (400°C ou 600°C), o diâmetro médio dos cristalitos nos filmes de  $TiO_2$  variou entre 40 e 120 nm. O dióxido de titânio é conhecido por apresentar comportamento de semicondutor tipo “n”, devido às vacâncias de oxigênio, que inserem níveis energéticos rasos, próximo à banda de condução do  $TiO_2$ , ou seja, essas vacâncias funcionam como uma dopagem. Além dessa dopagem natural, foi observado neste trabalho que os filmes preparados pela técnica de eletrossíntese apresentaram dopagem adicional com outros elementos da tabela periódica. Esses dopantes adicionais criaram níveis energéticos profundos dentro do *gap* deste semicondutor. Não foi possível ter a convicção de quais elementos foram responsáveis pela criação destes níveis profundos, porém foram sugeridos três candidatos: o hidrogênio (presente no material eletrossintetizado), índio ou estanho (oriundos do processo de redução parcial do substrato de ITO durante a eletrossíntese). Através de análises de Mott-Schottky, cujo método foi avaliado e aprimorado neste trabalho, e medidas fotoeletroquímicas, investigou-se a influência e a estabilidade destes dopantes adicionais em função do potencial elétrico aplicado durante tais medidas. Os resultados indicaram que a criação de níveis energéticos profundos dentro do *gap* do  $TiO_2$  é efetivada durante o tratamento térmico, principalmente quando foi utilizada a temperatura de 600°C. Além disso, em alguns casos específicos, pôde-se observar a redução da quantidade de dopantes adicionais com o aumento do potencial aplicado durante as medidas de Mott-Schottky, contudo, aparentemente esta redução não afetou drasticamente a fotoatividade dos filmes, conforme observado nas medidas fotoeletroquímicas.

**Palavras-chave:** Filmes de  $TiO_2$ , anatase, ITO, *pinholes*, Análise de Mott-Schottky, Fotocatálise.



## ABSTRACT

The generation of hydrogen fuel, concomitant with the degradation of organic waste, is a possible and sustainable process through the photocatalytic properties of  $TiO_2$ , together with the light energy of the sun. However, the gap energy of this semiconductor is greater than 3 eV, so that electronic excitations are possible only with photons of the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum, thus restricting the available spectrum of the sun. The doping of  $TiO_2$  can create energy levels within its gap, making electronic excitations with lower energy photons possible. In this work,  $TiO(OH)_2$  films were electrosynthesized on ITO substrates, and after heat treatment, were converted to crystalline  $TiO_2$  in the anatase phase. Depending on the electrosynthesis potential and heat treatment (400°C or 600°C), the average diameter of the crystallites in the  $TiO_2$  films varied from 40 to 120 nm. Titanium dioxide are known to exhibit “n” type semiconductor behavior, due to oxygen vacancies, which insert shallow energy levels close to the conduction band of  $TiO_2$ , these vacancies acting as dopants. In addition to this natural doping, it was observed in this work that films prepared by the electrosynthesis technique present additional doping with other elements of the periodic table. These additional dopants have created deep energy levels within the gap of this semiconductor. At this point it is not obvious which element was responsible for the creation of these deep levels, but three candidates were suggested: hydrogen (present in the electrosynthesized material), indium or tin (originated from the partial reduction process of the ITO substrate during the electrosynthesis). Through Mott-Schottky analysis, whose method was evaluated and improved in this work, and photoelectrochemical measurements, the influence and stability of these additional dopants was investigated as a function of the electrical potential applied during such measurements. The results indicated that the creation of deep energy levels within the  $TiO_2$  gap is made effective during the heat treatment, especially when the 600°C treating temperature was used. Additionally, in some specific cases, the reduction of the number of additional dopants could be observed with the increase of the potential applied the Mott-Schottky measurements, however, apparently this reduction did not drastically affect the photoactivity of the films, as observed in the photoelectrochemical measurements.

**Key words:**  $TiO_2$  films, anatase, ITO, pinholes, Mott-Schottky analysis, photocatalysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Camadas de solvatação dos íons na água. ....	30
Figura 2 – Níveis de energia de um eletrólito contendo espécies oxidantes e redutoras. ....	30
Figura 3 – Ilustração da dupla camada de Helmholtz. IHP e OHP são o plano interno e externo de Helmholtz, respectivamente. ....	32
Figura 4 – Entortamento das bandas de semicondutores tipo “n” e tipo “p” na presença de um eletrólito. ....	34
Figura 5 - Célula eletroquímica de dois eletrodos. ....	36
Figura 6 – Partícula fotocatalisadora (círculo cinza) agregada a uma partícula co-catalisadora (círculo preto), ao serem excitadas com luz, provocam a degradação de uma substância X presente no eletrólito, gerando como produto final X' e H <sub>2</sub> . Retirado de [20]. ....	38
Figura 7 – Processo de fotodegradação, em que o material fotocatalisador (fotoânodo) fica separado espacialmente do co-catalisador, conectados apenas por um circuito externo. ....	40
Figura 8 – Processo de fotodegradação da água utilizando um fotocatalisador (fotoânodo) e um co-catalisador (cátodo), em uma configuração de célula eletroquímica, em quatro momentos diferentes: (a) antes do contato entre os materiais; (b) após o contato; (c) com o contato e incidência de luz no fotoânodo; (d) com incidência de luz e aplicação de um potencial externo entre o fotoânodo e o cátodo. ....	41
Figura 9 – Diferença entre o potencial senoidal aplicado (em azul) e a respectiva resposta em corrente (em vermelho). ....	43
Figura 10 – Figuras de Lissajous de corrente em função do potencial senoidal aplicado. A curva cheia representa um sinal sem perda de linearidade do sistema, formando uma elipse perfeita. A curva tracejada representa um sinal com perda de linearidade, formando uma elipse deformada. ....	45
Figura 11 – Circuito simplificado de Randles. ....	46
Figura 12 - Circuito que modela um sistema bloqueante (a) e um sistema reativo (b) com suas respectivas impedâncias totais e frequências características. ....	48
Figura 13 – Diagrama de Nyquist simulado com o circuito bloqueante (tracejado) e reativo (linha cheia). Nesta simulação $R_e=10 \Omega/cm^2$ , $C=20 \mu F/cm^2$ e $R_{CT}=100 \Omega/cm^2$ ....	49
Figura 14 – Diagrama de Bode com gráficos do módulo da impedância e fase em função da frequência. Curvas simuladas com o circuito bloqueante	

- (tracejado) e o reativo (linha cheia). Nesta simulação  $R_e=10 \Omega/cm^2$ ,  $C=20 \mu F/cm^2$  e  $R_{CT}=100 \Omega/cm^2$ .....50
- Figura 15 – Gráfico de capacitância efetiva em função da frequência. Curva simulada com o circuito bloqueante (tracejado) e o reativo (linha cheia). Nesta simulação  $R_e=20 \Omega/cm^2$ ,  $C=50 \mu F/cm^2$  e  $R_{CT}=1000 \Omega/cm^2$ . .....52
- Figura 16 - O gráfico de  $\log(Z'')$  em função do  $\log(F)$ , de onde são extraídas as curvas de  $\alpha_{GPE}(F)$  através da Equação 13. Os parâmetros utilizados para a simulação foram:  $R_e = 20 \Omega/cm^2$ ,  $R_{CT} = 1000 \Omega/cm^2$ , de forma que a capacitância resultante do CPE fosse  $C = 50 \mu F/cm^2$ . Cada curva foi simulada com valores de  $\alpha$  diferentes, apresentados na legenda. ....55
- Figura 17 - Espectros de capacitância efetiva (esquerda) e de capacitância generalizada (direita). Os parâmetros utilizados para as simulações foram:  $R_e = 20 \Omega/cm^2$ ,  $R_{CT} = 1000 \Omega/cm^2$ , de forma que a capacitância resultante do CPE fosse  $C = 50 \mu F/cm^2$ . Cada curva foi simulada com valores de  $\alpha$  diferentes, apresentados na legenda. ....56
- Figura 18 – Diagrama de níveis de energia de um semiconductor, com dois níveis de doadores discretos dentro do *gap*, um raso,  $E_{D1}$ , e um mais profundo,  $E_{D2}$ . Partindo do potencial de *flat-band* (a) o nível mais raso está totalmente ionizado enquanto que o nível mais profundo permanece totalmente ocupado. Com o crescimento do potencial externo, ocorre o entortamento das bandas do semiconductor (b), até que esse entortamento faz com que o nível de estados profundos ultrapasse o nível de Fermi, ionizando-o (c). .....58
- Figura 19 – (a) Efeito da variação da energia  $E_{D2}$  na capacitância em função do potencial. Nestas simulações temos  $M=2$ ,  $E_{D1}=-0,05 eV$ ,  $N_1/N_C=N_2/N_C=0,1$ ,  $E_{D2}=-0,05$  (1),  $-0,2$  (2),  $-0,35$  (3),  $-0,5$  (4),  $-0,8$  (5)  $eV$ . (b) curvas  $C^{-2}$  correspondentes aos dados apresentados em (a). .....60
- Figura 20 - (a) Efeito da variação da densidade de estados  $N_2/N_C$  na capacitância em função do potencial. Nestas simulações temos  $M=2$ ,  $E_{D1} = -0,05 eV$ ,  $E_{D2} = -0,5 eV$ ,  $N_{D1}/N_C = 0,1$ ,  $N_{D2}/N_C = -0,2$  (1),  $-0,1$  (2),  $-0,05$  (3),  $-0,025$  (4),  $-0,01$  (5)  $eV$ . (b) curvas  $C^{-2}$  correspondentes aos dados apresentados em (a). .....61
- Figura 21 – Diagrama de energias de duas camadas semicondutoras (ITO e  $TiO_2$ ) depletadas. Nesta figura  $L_D$  é a espessura da camada de depleção do ITO,  $d$  é a espessura do  $TiO_2$ ,  $\Phi_s$  é o potencial na superfície do  $TiO_2$ ,  $\Phi_i$  é o potencial na interface entre os semicondutores,  $\Phi_b=0$  é o potencial no *bulk* do ITO. ....62
- Figura 22 – Curvas  $C^{-2}$  (V) para filmes de  $TiO_2$  depositados sobre ITO em diferentes espessuras. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de KOH

(0,5 M), com pH=13,7. A medida foi feita em 10 kHz, com amplitude do sinal igual a 5 mV.....	63
Figura 23 – Níveis energéticos referentes ao topo da banda de valência e fundo da banda de condução do TiO <sub>2</sub> , em relação ao nível de vácuo e ao eletrodo de referência NHE. São apresentados alguns potenciais de oxirredução de substâncias inorgânicas e orgânicas.....	65
Figura 24 – Estrutura em forma de octaedros (átomo de titânio rodeado de 6 átomos de oxigênio) das fases cristalinas bruquita (superior esquerda), anatase (superior direita) e rutilo (inferior).....	66
Figura 29 - Potencial de <i>flat-band</i> para a fase anatase do TiO <sub>2</sub> em função do pH. Potenciais redox dos pares dimetilviologênio e ferro/ferricianeto vs NHE foram adicionados para comparação,.....	69
Figura 30 – Voltametria cíclica feita com o par redox Ferro/ferricianeto para o eletrodo de ITO “nu”. Solução aquosa contendo 0,5 mM de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 0,5 mM K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> e 0,5 M KCl, pH=2,5.....	70
Figura 25 – Condição de interferência construtiva de raios-X incidentes sobre uma família de planos cristalinos de um cristal. Os pontos representam os átomos desse cristal. ....	71
Figura 26 – Absorção de fótons em semicondutores com <i>gap</i> direto (esquerda) e indireto (direita). ....	73
Figura 27 – Aparato experimental utilizado para as medidas fotoeletroquímicas. ....	75
Figura 28 - Célula eletroquímica com capilar de Luggin. ....	76
Figura 31 – Esquema da configuração dos filmes de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizados. ....	79
Figura 32 – Caminho do feixe de luz da linha XRD2, saindo do dipolo do anel até colidir com a amostra. A escala em metros fornece a dimensão percorrida.....	81
Figura 33 –Fotografia das amostras recém-eletrossintetizadas.. As linhas diferenciam o potencial de eletrossíntese e as colunas diferenciam a carga depositada. ....	83
Figura 34 – Imagem de MEV da seção transversal de amostras eletrossintetizadas nos dois potenciais, -0,975 V vs SCE na esquerda e -1,05 V vs SCE na direita com carga de 2,56 C/cm <sup>2</sup> . Foram adicionadas cores para evidenciar as diferentes camadas presentes: a cor azul representa o vidro, a cor roxa o filme de ITO, a cor amarela o filme mais compacto de TiO <sub>2</sub> e a cor branca o filme menos compacto de TiO <sub>2</sub> .....	84
Figura 35 – Dados de perfilometria dos filmes de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizados. No eixo horizontal, entre -50 e 0 µm, o filme de ITO foi decapado. Os	

gráficos foram ajustados para que alturas acima de 0 nm fossem contabilizadas apenas para o filme de TiO <sub>2</sub> .	86
Figura 36 –Espessura média dos filmes de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizados em função da carga depositada, para os dois potenciais de eletrossíntese.	87
Figura 37 - Difratomogramas das amostras de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizadas sobre substratos de ITO e tratadas a 400°C. Foi adicionado também o difratograma do ITO tratado a 400°C, além do padrão correspondente à fase anatase do TiO <sub>2</sub> .	88
Figura 38 - Difratomogramas das amostras de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizadas sobre substratos de ITO e tratadas a 600°C. Foi adicionado também o difratograma do ITO tratado a 600°C, além do padrão correspondente à fase anatase do TiO <sub>2</sub> .	89
Figura 39 – Pico de difração (em preto) e seu ajuste com a função lorentziana (em vermelho), localizado em $2\theta=25,457^\circ$ ( $\theta=0,22215$ rad), das amostras de TiO <sub>2</sub> tratadas termicamente a 400°C. O padrão da fase anatase é mostrado em laranja.	90
Figura 40 - Pico de difração (em preto) e seu ajuste com a função lorentziana (em vermelho), localizado em $2\theta=25,457^\circ$ ( $\theta=0,22215$ rad), das amostras de TiO <sub>2</sub> tratadas termicamente a 600°C. O padrão da fase anatase é mostrado em laranja.	91
Figura 41 – Diâmetro médio dos cristalitos obtidos através dos valores médios e largura à meia altura dos picos de difração das amostras, localizados em $2\theta=25,457^\circ$ ( $\theta=0,22215$ rad), inseridos na equação de Scherrer.	92
Figura 42 - Voltametrias cíclicas feitas com o par redox ferro/ferricianeto em amostras de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizadas sobre ITO sem tratamento térmico. A linha tracejada é referente à voltametria feita com o ITO virgem.	94
Figura 43 - Voltametrias cíclicas feitas com o par redox ferro/ferricianeto em amostras de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizadas sobre ITO tratadas termicamente a 400°C. A linha tracejada é referente à voltametria feita com o ITO virgem.	95
Figura 44 - Voltametrias cíclicas feitas com o par redox ferro/ferricianeto em amostras de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizadas sobre ITO tratadas termicamente a 600°C. A linha tracejada é referente à voltametria feita com o ITO virgem.	96
Figura 45 – Coeficiente de absorção das amostras de TiO <sub>2</sub> eletrossintetizadas sobre ITO e tratadas termicamente a 400°C (linhas pretas) e a 600°C (linhas vermelhas). O potencial de eletrossíntese (V) e a carga depositada (Q) nas amostras estão na legenda.	99

- Figura 46 – Espectros de impedância (módulo e fase) do substrato de ITO tratado a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais, compreendidos dentro do intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV..... 101
- Figura 47 - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV. .... 102
- Figura 48 - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidas do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma em diferentes potenciais, no intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV. .... 103
- Figura 49 - Curvas de capacitância efetiva (círculos) e capacitância generalizada (quadrados) obtidas do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. As cores diferenciam os potenciais aplicados durante a medida, mostrados na legenda..... 104
- Figura 50 - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidos do filme de TiO<sub>2</sub> eletrossintetizado no potencial de -1,05 V SCE com carga de 1,28 C/cm<sup>2</sup> e tratado termicamente a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, em diferentes potenciais aplicados, no intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV. Os dois gráficos inferiores são ampliações das regiões de menor capacitância dos gráficos superiores. .... 105
- Figura 51 – Modelo simplificado do filme de TiO<sub>2</sub> contendo *pinholes* depositado sobre ITO..... 106
- Figura 52 – Curva de C<sup>-2</sup>(V) do substrato de ITO tratado a 400°C. Os valores foram retirados dos pontos marcados na Figura 47. Em preto os resultados obtidos a partir da capacitância generalizada e em vermelho a partir da capacitância efetiva..... 107
- Figura 53 - Curva de C<sup>-2</sup>(V) da amostra eletrossintetizada no potencial de -1,05 V SCE com carga de 1,28 C/cm<sup>2</sup> e tratada termicamente a 400°C. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. O ajuste linear foi utilizado para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky..... 108
- Figura 54 – Ilustração de uma curva C<sup>-2</sup>(V) de uma amostra contendo duas camadas semicondutoras. A primeira região em azul corresponde ao semicondutor externo no regime de acumulação; a segunda região em preto corresponde ao semicondutor externo em regime de depleção; a terceira

região corresponde a situação em que o semicondutor externo está totalmente depletado e inclusive o semicondutor interno apresenta uma camada de depleção. Quando há uma mudança súbita no número de estados ionizados do semicondutor externo a partir de  $V_M$ , a curva é deslocada para cima (quando  $N_{TiO_2}$  diminui) ou para baixo (quando  $N_{TiO_2}$  aumenta). ..... 110

Figura 55 - Curva de  $C^{-2}(V)$  do filme de  $TiO_2$  eletrossintetizado no potencial de  $-0,975$  V vs SCE, com carga de  $2,56$  C/cm<sup>2</sup> e tratado a  $600^\circ C$ . Os valores foram retirados dos pontos marcados na Figura 55. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. O ajuste linear foi utilizado para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky. .... 112

Figura 56 - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidos do filme de  $TiO_2$  eletrossintetizado no potencial de  $-0,975$  V vs SCE, com carga de  $2,56$  C/cm<sup>2</sup> e tratado a  $600^\circ C$ . Os gráficos integram 51 medidas, no intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde) V vs SCE, com passo de  $20$  mV. Os dois de baixo são ampliações das regiões de menor capacitância dos gráficos de cima. Os traços vermelhos evidenciam a região em que a capacitância apresenta uma pequena descontinuidade. 113

Figura 57 - Curva de  $C^{-2}(V)$  dos filmes de  $TiO_2$  tratados termicamente a  $400^\circ C$ . Os valores foram retirados dos pontos marcados nos gráficos de capacitância generalizada disponíveis no Apêndice I. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. Os ajustes lineares foram utilizados para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky. .... 114

Figura 58 - Curva de  $C^{-2}(V)$  dos filmes de  $TiO_2$  tratados termicamente a  $600^\circ C$ . Os valores foram retirados dos pontos marcados nos gráficos de capacitância generalizada disponíveis no Apêndice I. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. Os ajustes lineares foram utilizados para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky. .... 115

Figura 59 - Número de estados ionizados, obtidos através das linearizações feitas nos gráficos da Figura 56 e Figura 57 e com o auxílio da equação de Mott-Schottky. .... 116

Figura 60 - Potenciais de *flat-band* obtidos através das linearizações feitas nos gráficos da Figura 56 e Figura 57 e com o auxílio da equação de Mott-Schottky. .... 118

Figura 61 - Voltamogramas obtidos das amostras de  $TiO_2$  tratadas a  $400^\circ C$ , utilizando o mesmo eletrólito inerte das medidas de Mott-Schottky. As cores diferenciam os 15 ciclos voltamétricos de cada amostra, iniciando em vermelho e terminando em azul. .... 120

Figura 62 - Voltamogramas obtidos das amostras de  $TiO_2$  tratadas a  $600^\circ C$ , utilizando o mesmo eletrólito inerte das medidas de Mott-Schottky. As cores



diferenciam os 15 ciclos voltamétricos de cada amostra, iniciando em vermelho e terminando em azul.....	121
Figura 63 - Curva de $C^{-2}(V)$ das amostras eletrossintetizadas no potencial de -1,05 V vs SCE com carga de $640 \text{ mC/cm}^2$ , tratadas termicamente a $400^\circ\text{C}$ (superior) e $600^\circ\text{C}$ (inferior). Os valores foram estimados através das linhas de base dos gráficos de capacitância generalizada disponíveis no Apêndice I. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto.....	123
Figura 64 – Os gráficos da esquerda são voltamogramas obtidos das amostras de ITO virgens. Os gráficos da direita são voltamogramas feitos com os mesmos filmes após a etapa de polarização catódica. As cores diferenciam os 15 ciclos voltamétricos feitos de cada amostra, iniciando em vermelho e terminando em azul. ....	125
Figura 65 - Fotovoltamogramas das amostras de $\text{TiO}_2$ tratadas a $400^\circ\text{C}$ (em vermelho) e $600^\circ\text{C}$ (em preto). Durante a medida, os filmes foram intermitentemente iluminados com uma lâmpada de xenônio de 150W (ciclos de 10 s iluminando e 10 s no escuro). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 M).....	129
Figura 66 - Fotovoltamogramas das amostras de $\text{TiO}_2$ tratadas a $400^\circ\text{C}$ . Durante a medida, os filmes foram intermitentemente iluminados com uma lâmpada de xenônio de 150W (ciclos de 10 s iluminando e 10 s no escuro). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 M) e $\text{HCOONa}$ (0,1M). As medidas sem os ânions formato foram adicionadas em azul para comparação.....	132
Figura 67 - Fotovoltamogramas das amostras de $\text{TiO}_2$ tratadas a $600^\circ\text{C}$ . Durante a medida, os filmes foram intermitentemente iluminados com uma lâmpada de xenônio de 150W (ciclos de 10 s iluminando e 10 s no escuro). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 M) e $\text{HCOONa}$ (0,1M). As medidas sem os ânions formato foram adicionadas em azul para comparação.....	133
Figura 68 - Curva $J(V)$ de uma célula solar, com indicação dos parâmetros quantitativos que definem o fator de preenchimento (FF).....	136
Figura 69 - Estrutura geral das perovskitas $\text{ABX}_3$ .....	137
Figura 70 – Estrutura cristalina da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	138
Figura 71 – À esquerda o coeficiente de absorção do filme de perovskita em função do comprimento de onda. À direita a curva de $T_{auc}$ utilizada para se estimar o valor do <i>gap</i> do semiconductor.....	143
Figura 72 – Difratograma de raios X do filme de perovskita. O padrão de difração deste material foi adicionado com linhas vermelhas. ....	144
Figura 73 - Molécula de spiro-OMeTAD.....	145

- Figura 74 – À esquerda o diagrama de energias das camadas semicondutoras que compõem o dispositivo fotovoltaico construído, cuja estrutura é ilustrada no canto inferior direito da imagem. .... 147
- Figura 75 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do perfil do dispositivo fotovoltaico construído. As cores ressaltam as diferentes camadas: o vidro em azul, o ITO em roxo, o  $\text{TiO}_2$  em branco, a perovskita em vinho e o spiro-OMeTAD em verde. .... 148
- Figura 76 – Caracterização elétrica de dois dispositivos preparados sob as mesmas condições. À esquerda as curvas de corrente em função da tensão com os dispositivos sob iluminação. À direita a curva de IPCE em função do comprimento de onda incidente. .... 149

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A – área	FTO – óxido de estanho dopado com flúor
A – coeficiente linear	gpe – elemento de fase generalizada (do inglês, generalized phase element)
AC – corrente alternada	$h$ – constante de Planck
B – coeficiente angular	$h^+$ – buraco, ausência de elétron
BC – banda de condução	$H^+$ – íon hidrogênio, próton
BV – banda de valência	$H_2$ – molécula de hidrogênio
C – capacitância	$H_2O$ – água
$C_{eff}$ – capacitância efetiva	$H_2O_2$ – peróxido de hidrogênio
$C_H$ – capacitância da dupla camada de Helmholtz	$H_2SO_4$ – ácido sulfúrico
$C_{SC}$ – capacitância de carga espacial	$HCOO^-$ – íon formato
$CO_2$ – gás carbônico	$HCOONa$ – formato de sódio
CPE – elemento de fase constante	$h\nu$ – energia do fóton
$D(2\theta)$ – diâmetro do cristalito	$I$ – corrente
DC – corrente contínua	IHP – plano interno de Helmholtz
DRX – difração de raios X	ITO – óxido de estanho e índio
DSSC – célula solar sensibilizada por corante	$J$ – densidade superficial de corrente
E – energia	$j$ – número imaginário
e – elétron	$K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ – ferro/ferricianeto de potássio
$e^-$ – carga do elétron	$k_B$ – constante de Boltzmann
$E_C$ – energia da banda de condução	$KNO_3$ – nitrato de potássio
$E_{Dj}$ – energia do nível de estados j dentro da região do gap do semicondutor	$L$ – indutância
$E_F$ – energia de Fermi	LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
$E_G$ – energia de <i>gap</i> do semicondutor	LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
$E_V$ – energia da banda de valência	MEV – microscopia eletrônica de varredura
F – constante de Faraday	$N_a$ – número de estados ionizados aceitadores de elétrons
f – frequência	$N_d$ – número de estados ionizados doadores de elétrons
$f_e$ – frequência característica relacionada à resistência do eletrodo	

$N_{Dj}$ – densidade de estados $j$	UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
$Na_2SO_4$ – sulfato de sódio	UV – ultravioleta
NHE – eletrodo normal de hidrogênio	$W$ – impedância de Warburg
$NO_2$ – íon nitrito	$X$ – molécula de uma substância orgânica
$NO_3$ – íon nitrato	$X'$ – molécula de uma substância orgânica oxidada
$O_2$ – molécula de oxigênio	$Z$ – impedância
$OH^-$ – hidroxilas	$Z_{img}$ – impedância imaginária
OHP – plano externo de Helmholtz	$Z_{real}$ – impedância real
$Ox$ – espécie oxidante	$\alpha$ – expoente do CPE
Q – concentração dos produtos e reagentes	$\alpha_{graf}$ – expoente gráfico do CPE
Q – parâmetro do CPE	$\beta$ – largura a meia altura
$Q_{graf}$ – parâmetro gráfico do CPE	$\varepsilon$ – permissividade elétrica de um material
R – constante universal dos gases ideais	$\varepsilon_0$ – permissividade elétrica do vácuo
R – radical orgânico	$\varepsilon_r$ – constante dielétrica de um material
R – resistência	$\theta$ – ângulo
$r_0$ – raio do eletrodo	$\kappa$ – condutividade do banho
$R_{CT}$ – resistência de transferência de carga	$\lambda$ – comprimento de onda do fóton
$R_e$ – resistência do eletrólito	$\phi$ – fase
$Re$ – espécie oxidada	$\Phi, V$ – potencial
SC – carga espacial	$\Phi_{FB}$ – potencial de <i>flat band</i>
SCE – eletrodo de calomelano saturado	$\Phi_{ox}$ – potencial de em que as espécies oxidantes tendem a ganhar elétrons
T – temperatura	$\Phi_{red}$ – potencial de em que as espécies redutoras tendem a perder elétrons
t – tempo	$\Phi_{redox}^0$ – potencial eletroquímico de um eletrólito contendo espécies redutoras e oxidantes
TCO – óxido condutor transparente	$\omega$ – frequência em radianos
$TiO(OH)_2$ – oxihidróxido de titânio	
$TiO_2$ – dióxido de titânio	
$TiOSO_4$ – oxissulfato de titânio	

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES.....</b>	<b>19</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>21</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E METODOLOGIAS ....</b>	<b>29</b>
2.1 Conceitos Básicos em Eletroquímica .....	29
2.1.1 <b>Dupla Camada de Elétrica.....</b>	<b>31</b>
2.1.2 <b>Potencial de <i>flat-band</i> .....</b>	<b>34</b>
2.1.3 <b>Célula Eletroquímica.....</b>	<b>35</b>
2.1.4 <b>Conceitos Básicos em Fotoeletroquímica - Fotocatálise .....</b>	<b>37</b>
2.1.5 <b>Conceitos Básicos em Impedância Eletroquímica .....</b>	<b>43</b>
2.1.5.1 Mott-Schottky .....	56
2.1.5.1.1 <i>Influência de Estados profundos</i> .....	58
2.1.5.1.2 <i>Influência de duas camadas semicondutoras</i> .....	61
2.1.6 <b>Dióxido de Titânio .....</b>	<b>64</b>
2.1.6.1 Filmes de Dióxido de Titânio .....	68
2.2 Difração de Raios X .....	71
2.3 Absorção ótica em semicondutores e método de tauc .....	73
<b>3 METODOLOGIAS .....</b>	<b>75</b>
3.1 Medidas Fotoeletroquímicas.....	75
3.2 Medidas de Impedância Eletroquímica – Mott-Schottky .....	76
3.3 Eletrossíntese dos Filmes de Dióxido de Titânio .....	77
3.4 Medidas de difração de raios X .....	80
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	81
3.6 Perfilometria .....	82
3.7 Espectrofotometria .....	82
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>83</b>

4.1	Dióxido de Titânio.....	83
4.1.1	<b>Perfilometria.....</b>	<b>85</b>
4.1.2	<b>Caracterização por Difração de Raios X .....</b>	<b>87</b>
4.1.3	<b>Caracterização Eletroquímica - <i>pinholes</i> .....</b>	<b>93</b>
4.1.4	<b>Absorbância.....</b>	<b>98</b>
4.1.5	<b>Caracterização por Impedância Eletroquímica (Mott-Schottky).....</b>	<b>100</b>
4.1.5.1	Medidas de Mott-Schottky.....	106
4.1.6	<b>Caracterização Eletroquímica - Voltametria Cíclica.....</b>	<b>118</b>
4.1.7	<b>Caracterização Fotoeletroquímica .....</b>	<b>126</b>
<b>5</b>	<b>TESTES PRELIMINARES COM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO .....</b>	<b>135</b>
5.1	Células Fotovoltaicas.....	135
5.2	Perovskita .....	137
5.2.1	<b>Preparação dos Filmes de Perovskita .....</b>	<b>139</b>
5.2.2	<b>Caracterização do filme de Perovskita.....</b>	<b>142</b>
5.3	Spiro-OMeTAD.....	144
5.4	Produção das Células Fotovoltaicas.....	145
5.5	Caracterização do Dispositivo Fotovoltaico .....	146
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>151</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>155</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento do senso crítico da população com relação às questões do meio ambiente, o interesse por técnicas “verdes” tem crescido muito nos últimos anos. Desperdício, geração de resíduos poluentes, degradação da natureza são assuntos cada vez menos tolerados pelo cidadão comum. O conceito “verde”, uma alusão à cor predominante das florestas, vem sendo muito difundido na mídia, em redes sociais, em anúncios publicitários, etc. Este conceito está relacionado a técnicas ambientalmente amigáveis que visam a sustentabilidade do planeta, tais como: processos de reciclagem, degradação de poluentes, geração de energia a partir de fontes renováveis, consumo eficiente de energia, geração mínima de resíduos durante a produção e consumo de produtos industrializados, entre outros processos. Todos estes itens afetam positivamente não somente a saúde do meio ambiente, como também a economia, pois muitas das técnicas citadas acima estão diretamente relacionadas a cortes de custos, tanto do produtor quanto do consumidor em geral, além de influenciarem a inserção de novos produtos no mercado [1], [2].

O meio acadêmico também vem sendo contaminado por este movimento “verde”. É notável que grande parcela dos trabalhos atuais de pesquisa, que incluem as mais diversas áreas do conhecimento, tem abordado este tema. Dentre os temas pesquisados, está o uso de hidrogênio como combustível. Sua queima gera apenas vapor de água como produto e, portanto, é totalmente inofensivo para a natureza [3]. Contudo, para que o uso do hidrogênio seja totalmente amigável para o meio ambiente, sua produção também deve estar baseada neste conceito. Um dos processos para obtenção do hidrogênio se dá a partir da quebra da molécula de água com o uso de eletricidade (eletrolise), porém o custo energético torna esta técnica totalmente inviável para a produção comercial deste gás.

Através da propriedade fotocatalítica de alguns materiais, a quebra da molécula de água pode ser favorecida sob a influência da energia luminosa do sol [4], o que possibilita a produção de combustível através de uma técnica totalmente sustentável. Dentre esses materiais está o dióxido de titânio, cujo comportamento fotocatalítico, vinculado à sua propriedade semicondutora, viabiliza energeticamente a produção de hidrogênio. Além disso, não somente a quebra da molécula de água pode ser favorecida com uso da propriedade fotocatalítica do dióxido de titânio, mas também a degradação de compostos orgânicos [4], [5]. Neste caso, além da obtenção de hidrogênio gasoso como produto, há o consumo de compostos orgânicos, muitas vezes

gerados como subprodutos nas indústrias e que, quando liberados na natureza sem o devido cuidado, são grandes causadores de poluição.

Porém, devido ao valor da banda de energia proibida (*gap*) do  $TiO_2$  ser superior a 3 eV, sua fotoatividade está restrita a uma região muito estreita do espectro solar, compreendendo apenas 3 % da energia disponível proveniente do sol [6]. Com isso, algumas técnicas desenvolvidas visam estender o aproveitamento do espectro solar. Dentre elas, a sensibilização do  $TiO_2$  utilizando corantes [7]. Outra técnica utilizada está direcionada à dopagem do  $TiO_2$  [4]. A inserção de dopantes em sua estrutura cristalina provoca a criação de níveis energéticos dentro do *gap* deste semicondutor, possibilitando excitações eletrônicas com fótons de menor energia [8]. Vários elementos da tabela periódica são utilizados como dopantes do  $TiO_2$ , entre eles, metais como: Sn [9], In [10], Zr [11], Fe [12], e alguns outros elementos, tais como H [8], N [13], C [14], etc.

A propriedade fotocatalítica do  $TiO_2$  está condicionada a um meio eletroquímico. Este material, em conjunto com os compostos a serem degradados, ficam imersos em um eletrólito. A estabilidade química do  $TiO_2$  em um meio eletroquímico é um tema bastante fundamentado [4]. Contudo, a estabilidade dos seus dopantes ainda é um tema pouco abordado em pesquisas acadêmicas da área. Um dos poucos trabalhos encontrados apresenta um estudo sobre a estabilidade de dopantes do  $TiO_2$  sob exposição de luz ultravioleta [15], porém, com o semicondutor não imerso em eletrólito.

Portanto, os objetivos deste trabalho foram:

1. Preparar filmes de  $TiO_2$  por eletrossíntese utilizando diferentes valores de potencial, diferentes espessuras e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

2. Avaliar a influência dos diferentes parâmetros de eletrossíntese e tratamento térmico nas propriedades elétricas e fotoeletroquímicas de filmes  $TiO_2$ , através das técnicas de MEV, difratometria de raios X, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e fotoamperometria.

3. Avaliar a presença e a estabilidade de dopantes no  $TiO_2$ , sejam vacâncias de oxigênio ou dopantes adicionais (devendo aparecer nas caracterizações elétricas, por exemplo, em análises de Mott-Schottky).

4. Avaliar a atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  eletrossintetizado e a influência dos parâmetros de síntese.

5. Avaliar uma nova técnica para obter valores de capacitância de um sistema eletroquímico através de medidas de impedância eletroquímica.



Há uma série de métodos de preparação de filmes finos de  $TiO_2$ . Alguns relativamente simples, como a preparação por *doctor blade* [16], até técnicas um pouco mais complicadas, como a síntese hidrotérmica [9] ou mesmo a deposição por camadas atômicas (ALD, sigla em inglês) [17]. Dentre as técnicas utilizadas para produção de filmes de  $TiO_2$ , destacamos a eletrossíntese [18], [19], por ser de baixo custo e permitir o controle da espessura dos filmes produzidos.

Nos últimos anos, o Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN/UFSC) vem se especializando em técnicas eletroquímicas, tanto com relação à síntese de filmes sobre substratos condutores (eletrodeposição metálica, eletropolimerização, eletrossíntese de oxi/hidróxidos), como também com relação às caracterizações eletroquímicas (voltametrias cíclicas, técnicas de impedância eletroquímica, técnicas fotoeletroquímicas, entre outras). Para este trabalho, foi utilizada a técnica de eletrossíntese para produzir filmes de  $TiO(OH)_2$  sobre substratos de ITO. Após tratamento térmico, esses filmes são convertidos em  $TiO_2$  nanocristalino na fase anatase, fato confirmado por resultados de difratometria de raios X apresentados neste trabalho. Esta técnica de produção de filmes de  $TiO_2$  já havia sido utilizada na minha dissertação de mestrado [20]. Os resultados fotoeletroquímicos dos filmes produzidos na época, relacionados à eficiência de quebra da molécula de água, se mostraram muito promissores. Por isso, houve um interesse muito grande na continuidade dos estudos baseados neste tema para esta tese de doutorado.

Conforme verificamos a partir das análises dos resultados deste trabalho, os filmes de  $TiO_2$  produzidos podem apresentar, além de vacâncias de oxigênio, dopagem com hidrogênio, vindos do material eletrossintetizado, além de índio e estanho, provenientes da difusão destes elementos a partir do substrato de ITO, durante a eletrossíntese do filme de  $TiO(OH)_2$ . A influência dos estados energéticos dentro da região de *gap* do  $TiO_2$  foi avaliada através de técnicas de impedância eletroquímica, especificamente, por análises de Mott-Schottky, em que a capacitância de carga espacial do semicondutor é obtida em função do potencial aplicado. Com estas análises, foram obtidos o número de estados eletricamente ativos dentro da região de *gap* e o potencial de *flat-band* do  $TiO_2$ , além de outras informações, tais como a diminuição de estados eletricamente ativos devido ao potencial aplicado durante a medida. Outras caracterizações foram feitas nos filmes, tais como imagens de microscopia eletrônica de varredura, medidas eletroquímicas com incidência de luz, voltametrias cíclicas e medidas de absorvância ótica.

Além do estudo das propriedades elétricas e fotoeletroquímicas de filmes de  $TiO_2$ , neste trabalho a técnica de impedância eletroquímica, incluindo as análises de Mott-Schottky, foi avaliada e aperfeiçoada. Com isso, este trabalho também apresenta um avanço técnico dentro da área de estudos em impedância eletroquímica.

No LabSiN/UFSC, o início dos trabalhos com os filmes de  $TiO_2$  teve como motivação a aplicação deste material em dispositivos fotovoltaicos. Neste trabalho, finalmente, se conseguiu atingir este objetivo. Ainda há um longo caminho que deve ser percorrido com o intuito de obter um bom grau de reprodutibilidade nos dispositivos preparados. Porém, desde o início, muitas barreiras foram vencidas. No final da década de noventa, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC, sigla em inglês) estavam em alta [21]. Posteriormente, devido à instabilidade observada nas DSSCs, devido à utilização de eletrólito líquido, se partiu para as células solares de estado sólido (SSDSSC, sigla em inglês) [22]. No LabSiN/UFSC alguns testes foram realizados com estes dispositivos, utilizando como camada fotoativa polímeros conjugados, como o P3HT. Contudo, como se tinha uma dependência muito grande de outros laboratórios parceiros, localizados em outros estados, como Paraná e São Paulo, a dificuldade logística impediu a continuidade dos trabalhos na época (2010). Enquanto isso, no LabSiN/UFSC, a bancada ótica vinha sendo montada e automatizada, diminuindo aquela dependência inicial, que se tornou quase inexistente quando, mais recentemente, o Departamento de Física da UFSC adquiriu uma evaporadora metálica em regime multiusuário, necessária para a confecção dos contatos elétricos dos dispositivos. O surgimento das células solares baseadas em perovskitas organometálicas halogenadas [23] possibilitou a implementação de todos os processos no próprio laboratório, desde a confecção até a caracterização dos dispositivos. Alguns resultados, ainda que preliminares, com dispositivos fotovoltaicos utilizando os filmes de  $TiO_2$  eletrossintetizados serão apresentados no último capítulo antes das considerações finais.

A tese foi dividida em seis capítulos. A presente introdução, em seguida, um capítulo de conceitos fundamentais que aborda a teoria necessária para a compreensão dos resultados. Este capítulo também apresenta os conceitos por trás das técnicas utilizadas, as quais foram divididas em subseções. Um capítulo dedicado à descrição da metodologia experimental utilizada para as técnicas utilizadas. Os resultados e discussões são apresentados no quarto capítulo. Em seguida, um capítulo apresentando os testes preliminares com dispositivos fotovoltaicos. Finalmente, são

apresentadas algumas conclusões e sugestões para trabalhos futuros no último capítulo de considerações finais.



## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E METODOLOGIAS

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para o entendimento deste trabalho.

### 2.1 CONCEITOS BÁSICOS EM ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é um ramo da Físico-Química que estuda a relação entre a eletricidade e os fenômenos químicos, de forma que, ora uma corrente elétrica induz uma reação química, ora uma reação química induz uma corrente elétrica [24]. Segundo Bard e Faulkner [25], estas reações químicas envolvem a transferência de cargas elétricas na interface entre um eletrodo (condutor eletrônico) e um eletrólito (condutor iônico).

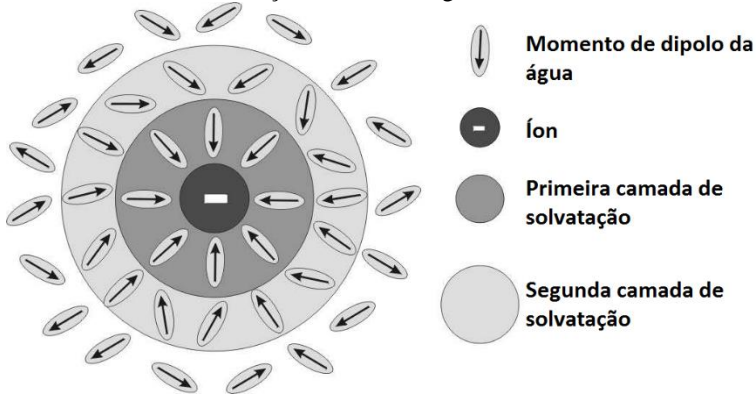
Nos processos chamados faradaicos, a transferência de carga causa a oxidação ou a redução de uma espécie química (molécula ou íon). Neste tipo de processo, a quantidade de reação química é proporcional à intensidade do fluxo de corrente elétrica.

Em uma reação de oxirredução, ocorrem processos eletroquímicos envolvendo a transferência de elétrons de uma espécie química para outra, mudando seu estado de oxidação. Este tipo de reação ocorre sob a aplicação de um potencial elétrico externo específico, ou através da liberação de energia química. Uma espécie química que cede seus elétrons para outra, aumenta seu estado de oxidação, enquanto a que recebe diminui seu estado de oxidação, ou seja, fica reduzida. Diz-se, então, que uma espécie oxidante (*Ox*) ganha *n* elétrons e se torna uma espécie redutora (*Re*) ou vice-versa, de acordo com a Equação 1:



Em um eletrólito aquoso, por exemplo a água, as moléculas formam dipolos elétricos, que tendem a se alinhar com o campo elétrico externo. Os íons, que são partículas carregadas, formam linhas de campo ao seu redor, conseqüentemente, as moléculas do solvente tendem a se organizar de forma alinhada com o campo ao redor dos íons, formando uma espécie de blindagem, denominada de primeira camada de solvatação. Esta estrutura de íons solvatados ou hidratados se movimenta de forma agregada através do eletrólito. Os dipolos que estão menos orientados formarão o segundo nível de solvatação e as moléculas que estão distantes do íon não são perturbadas, como é mostrado na Figura 1:

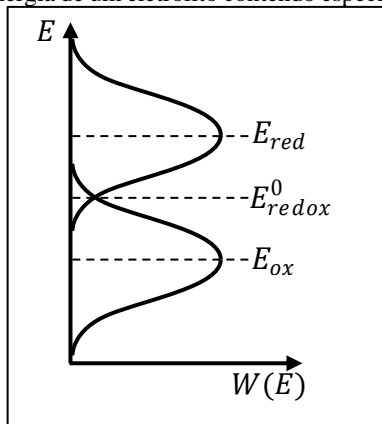
Figura 1 – Camadas de solvatação dos íons na água.



Fonte: Adaptada de [26].

Devido à solvatação dos íons, o modelo de níveis de energia de um eletrólito é mais complicado do que para o caso de semicondutores, pois o solvente afeta a distribuição de potencial elétrico em torno do íon. Conforme mostrado na Figura 2, os níveis de energia formam distribuições de probabilidade. As distribuições Gaussianas estão centradas em  $E_{ox}$  (energia da espécie oxidante) e  $E_{red}$  (energia da espécie redutora). A energia  $E_{redox}^0$ , é aquela na qual a taxa de espécies oxidando iguala-se à taxa de espécies reduzindo, sendo que o potencial elétrico correspondente é chamado de potencial eletroquímico do eletrólito ( $\Phi = E_{redox}^0/e$ ).

Figura 2 – Níveis de energia de um eletrólito contendo espécies oxidantes e redutoras.



Fonte: Adaptada de [26].

A equação de Nernst (2) relaciona o potencial eletroquímico das reações de oxirredução com a temperatura ( $T$ ) e as concentrações dos produtos e reagentes ( $Q$ ):

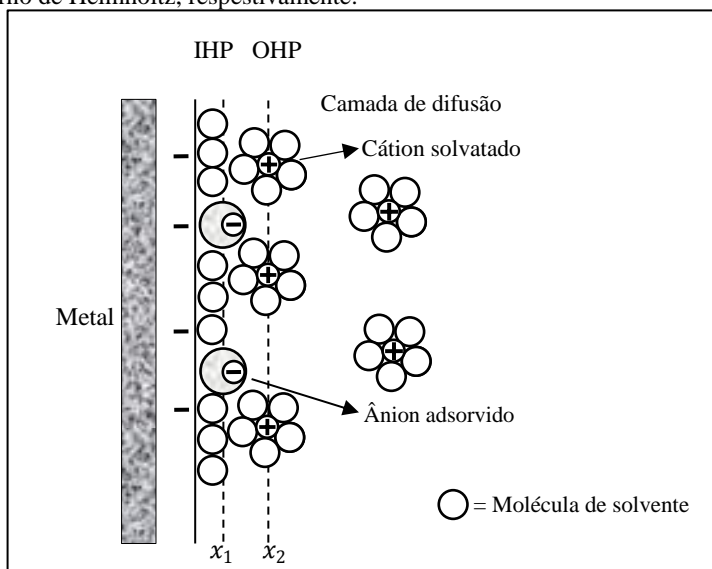
$$\Phi = \Phi_0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad 2$$

em que  $\Phi_0$  é o potencial de equilíbrio em condições padrão,  $R$  ( $= 8,315 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) é a constante universal dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta e  $F$  ( $= 96485 \text{ Cmol}^{-1}$ ) é a constante de Faraday. Se um sistema obedece à Equação de Nernst, então a reação é considerada termodinamicamente ou eletroquimicamente reversível (ou nerstiana). Em potenciais mais negativos que  $\Phi$  (potenciais catódicos), a reação de redução é favorecida. Em potenciais mais positivos que  $\Phi$  (potenciais anódicos), a reação de oxidação é favorecida.

### 2.1.1 Dupla Camada de Elétrica

Quando um metal ou semicondutor é imerso em um eletrólito, o nível de Fermi do metal ou semicondutor e o potencial eletroquímico do eletrólito tendem a se igualar. Isso ocorre graças à transferência de cargas nas interfaces, gerando uma polarização local. Ocorre, então, uma reorganização de cargas na superfície do eletrodo e uma reorientação dos íons solvatados na região do eletrólito próxima à interface. No eletrólito, a primeira camada de íons solvatados reorganizados atrai eletrostaticamente uma segunda camada de íons um pouco mais difusa com carga oposta, neutralizando a região. Esta estrutura se assemelha muito a um capacitor de placas paralelas, sendo conhecida na literatura como dupla camada elétrica. Uma ilustração desta estrutura é apresentada na Figura 3:

Figura 3 – Ilustração da dupla camada de Helmholtz. IHP e OHP são o plano interno e externo de Helmholtz, respectivamente.



Fonte: Adaptada de [25].

O modelo da dupla camada elétrica foi proposto inicialmente por Helmholtz e melhorado pelos pesquisadores Gouy, Chapman, Stern e Graham [25]. A polarização gerada quando um metal é imerso dentro de um eletrólito cria um campo elétrico, resultando na formação de uma camada de moléculas de solvente alinhadas e de íons adsorvidos ao redor do metal. Esta camada é denominada de plano interno de Helmholtz, cuja espessura ( $x_1$ ) é igual ao diâmetro das moléculas do solvente. Uma camada de íons solvatados também se aproxima, formando a camada externa de Helmholtz. A distância ( $x_2$ ) desta camada até o metal é dada pela máxima distância que os íons solvatados podem se aproximar, que é a soma do diâmetro das moléculas do solvente com o raio destes íons solvatados.

Portanto, a espessura da dupla camada de Helmholtz é da ordem do tamanho dos íons, desta forma, assim como num capacitor de placas paralelas, em que a capacitância cresce com o inverso da distância entre as camadas, os valores de capacitância tendem a ser bastante elevados. Esta capacitância será denominada como  $C_H$ .

Quando se tem um semicondutor imerso em um eletrólito, a mudança do nível de Fermi causa um deslocamento das cargas espaciais (SC, do



inglês: *space charge*) dentro do semicondutor próximo à interface com o eletrólito, resultando no entortamento local das bandas de condução e valência e, assim, a criação de uma zona de depleção. Da mesma forma que no caso da dupla camada elétrica, essa polarização resulta em outra estrutura também semelhante a um capacitor de placas paralelas, denominada capacitância de carga espacial ( $C_{SC}$ ). Como o entortamento das bandas penetra bastante dentro do semicondutor a partir da interface, a espessura efetiva deste capacitor é algumas ordens de grandeza maior do que  $C_H$ , e como a quantidade de cargas é a mesma, sua capacitância será bem menor. Num caso especial em que não há transferência de carga, tem-se uma estrutura de dois capacitores de placas paralelas ligados em série, a capacitância total desta estrutura é dada pela equação abaixo:

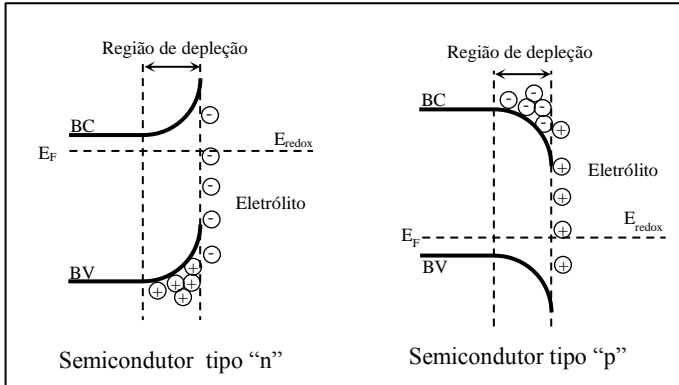
$$C = \left( \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \right)^{-1} \quad 3$$

Como  $C_{SC} \ll C_H$ , a capacitância total será dada pelo termo de menor valor, ou seja,  $C \approx C_{SC}$ .

O aparecimento desta segunda capacitância não ocorre quando imergimos um metal ao invés de um semicondutor em um eletrólito, pois, partindo do princípio que não deve haver gradiente de cargas dentro de um metal, quando houver o deslocamento de cargas, todas deverão ir para a interface. Essas cargas na interface farão parte da camada interna de Helmholtz e os íons do eletrólito se polarizarão de forma a criar a camada externa, dando origem à dupla camada.

O entortamento das bandas de um semicondutor dependerá tanto do módulo quanto do sinal da diferença energética entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial eletroquímico do eletrólito. Por exemplo, quando o semicondutor é do tipo “*n*”, cujo nível de Fermi é geralmente maior do que o potencial eletroquímico do eletrólito, os elétrons da banda de condução se afastam e os buracos na banda de valência se aproximam da interface, resultando no entortamento para cima (Figura 4 (a)), criando uma região de depleção.

Figura 4 – Entortamento das bandas de semicondutores tipo “n” e tipo “p” na presença de um eletrólito.



Fonte: Adaptada de [27].

Por outro lado, quando o semicondutor é do tipo “p”, cujo nível de Fermi é menor do que o potencial eletroquímico do eletrólito, os elétrons da banda de condução se aproximam e os buracos da banda de valência se afastam da interface, resultando no entortamento das bandas para baixo (Figura 4 (b)).

### 2.1.2 Potencial de *flat-band*

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre o semicondutor e o eletrólito, haverá uma mudança repentina no valor do potencial eletroquímico do eletrólito em relação ao nível de Fermi do semicondutor. Nesta nova condição, esses potenciais tendem a se igualar novamente e, para isso, deve haver um deslocamento tanto dos íons no eletrólito, quanto das cargas espaciais no semicondutor. Dependendo da polaridade do potencial aplicado, a região de depleção no semicondutor pode aumentar, atraindo mais portadores minoritários para a região de interface, ou diminuir, podendo até inverter sua polaridade, quando, em vez dos portadores minoritários, os portadores majoritários é que são atraídos para a região de interface. Neste caso, o entortamento das bandas do semicondutor é invertido com relação ao que é apresentado na Figura 4, dando origem à região de acumulação. No limite em que potencial anula tanto a região de depleção quanto a região de acumulação, as bandas do semicondutor se tornam novamente planas, assim

como quando o semicondutor está isolado. O potencial específico em que isso ocorre é chamado de potencial de banda plana, mais comumente conhecido como potencial de *flat-band*. De acordo com a equação de Nernst, o potencial de *flat-band* deve variar em função das concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  no eletrólito. Levando em conta estas concentrações no argumento do logaritmo de base 10 (definição de  $pH$ ), temperatura ambiente ( $25^\circ C$ ) e a transferência de um elétron para cada reação, a equação de Nernst se torna [28]:

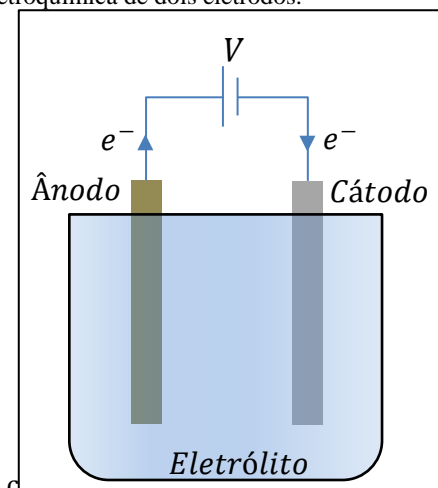
$$\Phi_{FB} = \Phi_{FB_0} - 0,0592 \cdot pH[V \text{ vs NHE}] \quad 4$$

em que  $\Phi_{FB_0}$  é o potencial de *flat-band* em  $pH = 0$ .

### 2.1.3 Célula Eletroquímica

Até então, foi exposto sobre o que acontece quando imergimos um metal ou semicondutor em um eletrólito, também foi comentado sobre a aplicação de uma diferença de potencial entre os dois materiais, porém, ainda não foi abordado como isso poderia ser feito. Para isto, utiliza-se uma célula eletroquímica, que no mais simples dos casos se trata da inserção de dois eletrodos dentro de uma solução contendo íons (eletrólito), como mostrado na Figura 5. Pode-se aplicar uma diferença de potencial externa nos eletrodos, de forma a fluir uma corrente iônica através do eletrólito, devido à transferência de elétrons entre os eletrodos e o eletrólito. Naturalmente, se um dos eletrodos retira elétrons do eletrólito, o outro devolve na mesma quantidade, de forma a estabelecer o equilíbrio de cargas. Quando a substância presente no eletrólito ganha elétrons do eletrodo, diz-se que ela está reduzindo e o respectivo eletrodo é denominado cátodo e, neste caso, o potencial elétrico do eletrodo deve ser menor do que o potencial do eletrólito. Por outro lado, se a substância presente no eletrólito perde elétrons, diz-se que ela está oxidando e o respectivo eletrodo é chamado de ânodo, neste caso, o potencial do eletrodo é maior do que o potencial elétrico do eletrólito.

Figura 5 - Célula eletroquímica de dois eletrodos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os problemas aparecem quando se deseja estudar os processos eletroquímicos que ocorrem em apenas um dos eletrodos, no caso, o **eletrodo de trabalho**, que geralmente contém o material a ser estudado. O outro, chamado de **contra eletrodo**, é colocado apenas para tornar possível a aplicação de uma diferença de potencial, regenerando as cargas do eletrólito. Portanto, como as reações eletroquímicas ocorrem em potenciais específicos, é importante conhecer a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito. Contudo, quando é aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, ocorrerão processos eletroquímicos nas interfaces e, portanto, o potencial elétrico aplicado será dividido ao longo do circuito em série: eletrodo de trabalho/eletrólito e eletrólito/contra eletrodo, impossibilitando o conhecimento do potencial intermediário, ou seja, o potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito, o qual se tem interesse.

O problema descrito acima pode ser solucionado através da inserção de um **eletrodo de referência**, colocado apenas para medir o potencial do eletrólito. Esses eletrodos devem possuir impedância de entrada alta o suficiente para que quase nenhuma corrente o atravesse, impedindo que reações eletroquímicas ocorram na sua superfície. Há diversos tipos de eletrodos de referência, todos com potenciais específicos, os quais devem ser mantidos independentemente da mudança do pH ou temperatura. O padrão

entre os eletrodos de referência é o eletrodo normal de hidrogênio (NHE, do inglês: *normal hydrogen electrode*), que possui potencial convencionado em  $0\text{ V}$ , todos os outros eletrodos de referência são referenciados com relação a ele, por exemplo, o eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês: *saturated calomel electrode*), apresenta potencial deslocado de  $0,241\text{ V vs NHE}$ .

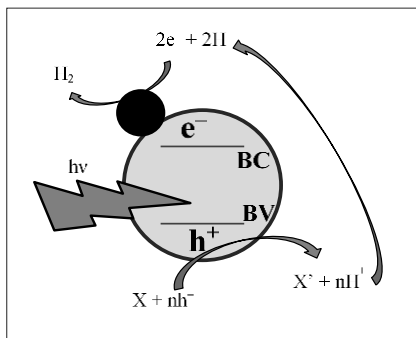
O uso de um metal nobre como contra eletrodo simplifica os experimentos eletroquímicos. A platina, por exemplo, possui a função trabalho mais alta entre os metais, ou seja, requer um potencial elétrico muito alto para podermos arrancar um elétron e, conseqüentemente, um íon. Inclusive, esse potencial é muito mais alto do que qualquer potencial em que as outras reações eletroquímicas ocorrem. Isso garante que este contra eletrodo não adicionará espécies estranhas ao eletrólito, aumentando o controle sobre a célula eletroquímica.

Assim, numa célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo) e um potenciostato, que é um sistema de controle, definimos no potenciostato o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Desta forma, o potenciostato aplicará uma certa diferença de potencial variável entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo mantendo a diferença de potencial definida constante entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

#### 2.1.4 Conceitos Básicos em Fotoeletroquímica - Fotocatálise

Um dos ramos da eletroquímica é a fotocatálise, que, dependendo do enfoque abordado, se insere dentro da subárea da fotoeletroquímica. A fotoeletroquímica é aplicada, na maioria dos casos, a semicondutores, os quais modificam suas propriedades elétricas quando excitados com luz. Um semicondutor é dito fotocatalisador quando imerso em um eletrólito contendo substâncias fotodegradáveis e iluminado com fótons com energia suficiente para excitá-lo favorece determinadas reações químicas. Esse processo é ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Partícula fotocatalisadora (círculo cinza) agregada a uma partícula co-catalisadora (círculo preto), ao serem excitadas com luz, provocam a degradação de uma substância  $X$  presente no eletrólito, gerando como produto final  $X'$  e  $H_2$ . Retirado de [20].



Fonte: Adaptada de [4].

Dentre as reações que podem ser favorecidas pela ação do fotocatalisador estão a quebra da molécula de água para formação de gás nitrogênio, oxidação de compostos orgânicos poluentes, entre outras [4]. Para apresentar alguma eficiência na fotodegradação de substâncias, um material fotocatalisador precisa necessariamente estar agregado a um co-catalisador. Esse co-catalisador deve ser um material com grande afinidade eletrônica, no caso um metal nobre, por possuir alta função trabalho. Quando absorve um fóton, o fotocatalisador imerso no eletrólito é excitado promovendo um elétron da sua banda de valência para sua banda de condução. Enquanto esse elétron é transferido ao co-catalisador, o buraco deixado na banda de valência pode oxidar alguma substância presente no eletrólito, transformando-a em outro produto. Por exemplo, quando a substância fotodegradável é a água em  $pH$  ácido, os produtos de sua oxidação são  $O_2$  e  $H^+$ . Os íons  $H^+$  difundem através do eletrólito até alcançarem o co-catalisador, realizando a redução destes íons por possuir excesso de elétrons, os quais vieram da banda de condução do fotocatalisador. A redução dos íons  $H^+$  forma como novo produto gás hidrogênio, que apresenta muito interesse tecnológico, por servir como combustível não poluente [4]. O processo de quebra da molécula de água favorecida por um semiconductor excitado com luz é diferente dependendo do  $pH$  do eletrólito [29], a Tabela 1 mostra as reações que ocorrem tanto em meios ácidos quanto em meios básicos:

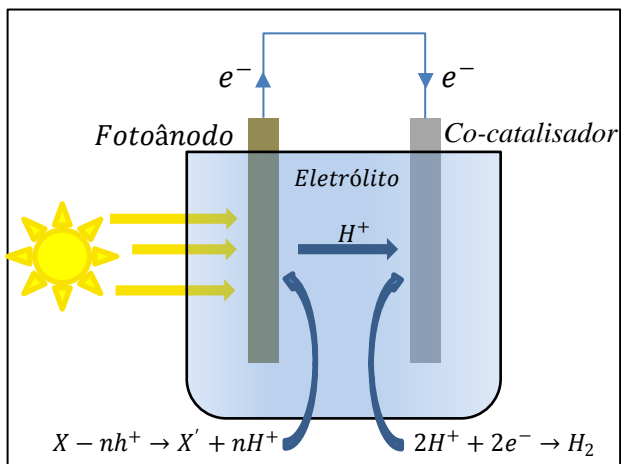
Tabela 1 – Reações de quebra da molécula de água em meio ácido ou básico favorecidas por um semiconductor excitado com luz.

	Meio ácido	Meio básico
Semiconductor	$4h\nu \rightarrow 4e^- + 4h^+$	
Anodo	$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$	$4h^+ + 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$
Catodo	$4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2$	$4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2$
Reação total	$4h\nu + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	

Fonte: adaptada de [29].

Naturalmente, o processo descrito acima não é o único, também ocorre a recombinação dos portadores de carga foto gerados. Um dos motivos para esse efeito indesejado é a proximidade entre os sítios de oxidação e redução. A solução para diminuir este efeito é aplicar o conceito de célula eletroquímica na fotoeletroquímica, ilustrado na Figura 7. Nesta nova estrutura tem-se dois eletrodos, um contendo o material fotocatalisador (fotoânodo), e outro contendo o material co-catalisador (cátodo). Os dois eletrodos são conectados por um circuito externo e podem ficar espacialmente distantes um do outro. O processo de fotodegradação acontece da mesma forma como anteriormente, a única diferença é que agora os elétrons atravessam um circuito externo para chegar ao co-catalisador, ao invés de serem transferidos diretamente do fotocatalisador. Esta estrutura apresenta um ganho técnico, pois agora se pode conhecer a taxa de fotodegradação das substâncias presentes no eletrólito, pela corrente que atravessa o circuito externo. Portanto, quanto maior a corrente que atravessa o circuito externo, maior é a taxa de fotodegradação das substâncias presentes no eletrólito.

Figura 7 – Processo de fotodegradação, em que o material fotocatalisador (fotoânodo) fica separado espacialmente do co-catalisador, conectados apenas por um circuito externo.

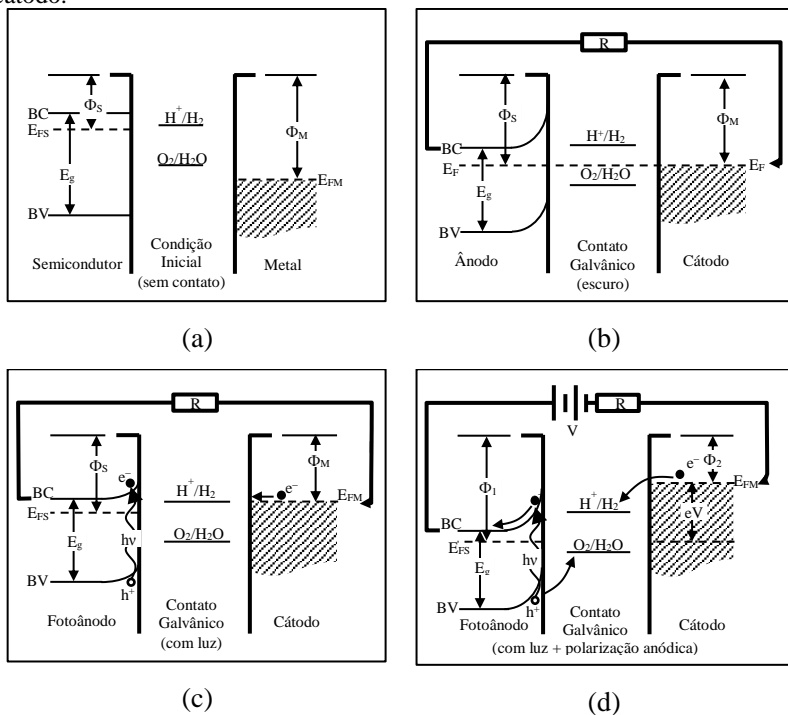


Fonte: Elaborada pelo autor.

A compreensão mais detalhada dos eventos que ocorrem durante a fotodegradação é fundamental para o entendimento dos resultados deste trabalho, por isso, será apresentada uma série de quatro imagens que ilustram os diagramas de energia de cada material, em quatro momentos diferentes (Figura 8), utilizando o exemplo da fotodegradação da molécula de água em eletrólito ácido. Essas imagens foram adaptadas do trabalho de Bak *et al.* (2002) [30].



Figura 8 – Processo de fotodegradação da água utilizando um fotocatalisador (fotoânodo) e um co-catalisador (cátodo), em uma configuração de célula eletroquímica, em quatro momentos diferentes: (a) antes do contato entre os materiais; (b) após o contato; (c) com o contato e incidência de luz no fotoânodo; (d) com incidência de luz e aplicação de um potencial externo entre o fotoânodo e o cátodo.

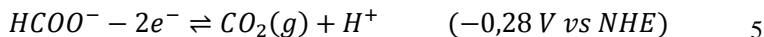


Fonte: Adaptada de [30].

Primeiramente, a Figura 8a traz uma situação em que os três materiais estão isolados e, portanto, a energia de Fermi do semicondutor ( $E_{FS}$ ), o potencial eletroquímico do eletrólito e o nível de Fermi do metal ( $E_{FM}$ ) são diferentes. Quando o semicondutor e o metal entram em contato com o eletrólito, Figura 8b, suas energias de Fermi tendem a se igualar com o potencial eletroquímico do eletrólito, há a formação de dupla camada nas interfaces e, conseqüentemente, o entortamento das bandas no semicondutor, conforme mencionado no início desta seção. A incidência de fótons com energia suficiente no semicondutor provoca a promoção de elétrons da banda

de valência para a banda de condução, Figura 8c. Novamente o equilíbrio é perdido, o carregamento das bandas reduz seu entortamento até o ponto de haver corrente elétrica entre o semiconductor e o metal, carregando-o. Por conta disto, o carregamento do metal aumenta seu nível de Fermi até o ponto em que esse nível ultrapassa algum nível de redução do eletrólito, por exemplo  $H^+/H_2$ . Neste momento, começa a haver a redução dos produtos na interface metal/eletrólito. É natural esperar que haja um limite para o processo descrito acima e, portanto, o nível de Fermi do metal não alcance nenhum nível de redução das substâncias presentes no eletrólito. Lianos (2011) [4] comenta em seu trabalho que, dependendo da substância a ser oxidada, o potencial elétrico em que o cátodo se encontra pode não ser suficiente para promover a redução/oxidação de espécies do eletrólito. Desta forma, a aplicação de um potencial externo pode contribuir para que as reações de oxirredução ocorram, Figura 8d. Esse potencial externo intensifica o entortamento das bandas do semiconductor, diminuindo seu nível de Fermi, enquanto o nível de Fermi do metal é elevado acima do potencial de redução dos produtos provenientes da meia reação de oxidação das substâncias presentes no eletrólito.

Um ânion muito interessante, cuja fotodegradação é estudada em células fotoeletroquímicas, é o formato ( $HCOO^-$ ). Sua reação de oxidação é mostrada na Equação 5 [31]:



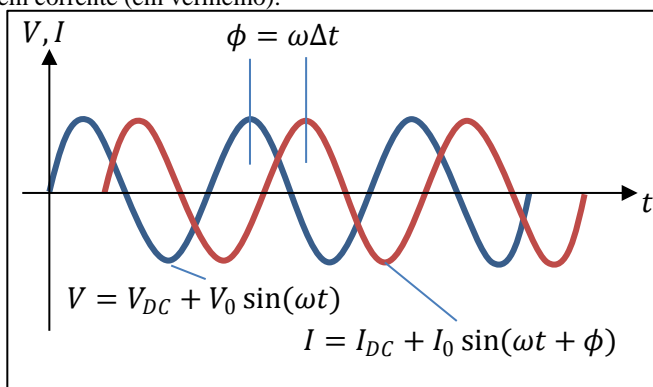
A degradação dos ânions formato tem como produto duas substâncias: o gás carbônico, que borbulha na interface do fotocatalisador (assim como o gás oxigênio, produto da degradação da água) e íons  $H^+$ , que difundem através do eletrólito, se reduzindo no co-catalisador, também da mesma forma que a degradação da água. Ou seja, não há a adição de produtos estranhos no eletrólito provenientes da reação acima. Além disso, o potencial de oxidação dos íons formato é ligeiramente menor que o potencial de redução dos íons  $H^+$  para formação de  $H_{2(g)}$ . Portanto, qualquer estado ionizado presente no fotocatalisador abaixo deste nível pode oxidar os ânions formato. Em outras palavras, se houver um buraco ( $h^+$ ) no fotocatalisador, em um nível inferior ao nível de oxidação do formato, a reação de oxidação pode ocorrer. Com isso, os ânions formato, quando utilizados como substância fotodegradável na célula fotoeletroquímica, inibem a recombinação dos fotoportadores gerados no fotocatalisador pela excitação com luz, pois antes que a recombinação ocorra, os íons do eletrólito já roubaram o buraco deixado pelo elétron.

De forma aproximada, a diferença entre o valor de fotocorrente com e sem formato na composição do eletrólito, é dada pela taxa de recombinação dos fotoportadores quando temos apenas água como substância fotodegradável. Ainda mais, quando o semiconductor utilizado como fotocatalisador possui níveis energéticos dentro de sua banda proibida (*gap*), os ânions formato podem ser oxidados por esses níveis quando ionizados. A ionização desses níveis pode ocorrer tanto pela aplicação de um potencial externo, quando o nível de Fermi do semiconductor atinge esses níveis dentro da banda proibida, ou pela incidência de fótons com energia próxima à diferença de energia entre a banda de condução e a energia dos níveis profundos localizados dentro do *gap* do semiconductor.

### 2.1.5 Conceitos Básicos em Impedância Eletroquímica

Esta seção foi escrita com base no livro de Mark E. Orazem (2008) [32], exceto parágrafos devidamente referenciados. A medida de Impedância Eletroquímica é geralmente feita em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é aplicada uma perturbação senoidal com uma dada amplitude  $V_0$  somada a um potencial elétrico DC de *off-set* ( $V_{DC}$ ). No caso de sistemas lineares, a resposta em corrente devido a essa perturbação também deverá ser senoidal, contudo, poderá haver uma adição de fase neste sinal de corrente com relação ao potencial senoidal aplicado, assim como na figura abaixo:

Figura 9 – Diferença entre o potencial senoidal aplicado (em azul) e a respectiva resposta em corrente (em vermelho).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em coordenadas polares, a perturbação em tensão e a respectiva resposta em corrente serão dadas por:

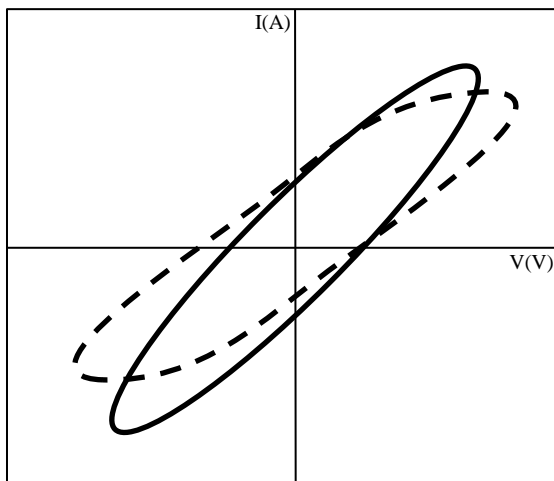
$$\begin{aligned} V &= V_0 e^{j\omega t} \\ I &= I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \end{aligned} \quad 6$$

Portanto, de acordo com a Lei de Ohm, a impedância devido a esta perturbação será dada pela equação abaixo, cuja resposta terá componente real e imaginária.

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{I} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = \frac{V_0}{I_0} e^{-j\phi} = Z_0 e^{-j\phi} = Z_0 (\cos \phi - j \sin \phi) \quad 7 \\ &= Z_{real} + Z_{img} \end{aligned}$$

Um parâmetro importante para o experimento é a amplitude do sinal de perturbação  $V_0$ . Essa amplitude deve ser escolhida de modo que não seja muito pequena, para que se obtenha uma boa relação sinal/ruído de corrente, nem muito grande para não perdermos a linearidade do sistema. Para avaliar a amplitude ideal, deve-se visualizar o gráfico de corrente em função da tensão durante o experimento. Como tanto tensão quanto corrente são senoidais, as curvas no gráfico serão figuras de Lissajous. Naturalmente, se a relação sinal/ruído estiver ruim, as curvas serão ruidosas devendo-se, portanto, aumentar a amplitude do sinal perturbativo. Por outro lado, se as curvas apresentarem um aspecto achatado, a amplitude da perturbação está muito alta, ou seja, o sistema está fora do regime linear. Para isto, deve-se diminuir a amplitude do sinal de perturbação. Uma ilustração desta perda de linearidade pode ser visualizada na Figura 10:

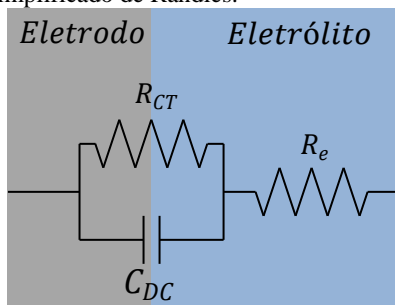
Figura 10 – Figuras de Lissajous de corrente em função do potencial senoidal aplicado. A curva cheia representa um sinal sem perda de linearidade do sistema, formando uma elipse perfeita. A curva tracejada representa um sinal com perda de linearidade, formando uma elipse deformada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica se torna amigável ao primeiro contato, pois grande parte das respostas de impedância dos fenômenos eletroquímicos podem ser modeladas com circuitos elétricos equivalentes, com componentes, na maioria das vezes, conhecidos, como: resistores, capacitores e indutores. Um circuito muito conhecido na literatura que ajusta uma série de sistemas eletroquímicos e que serve como partida para o ajuste de sistemas mais complexos é o circuito de Randles, mostrado na Figura 11:

Figura 11 – Circuito simplificado de Randles.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Neste sistema de três componentes elétricos tem-se:  $R_e$  que modela a resistência do eletrólito,  $C_{DC}$  que modela a capacitância de dupla camada, descrita na seção anterior e  $R_{CT}$  que modela a resistência de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito.

Quando existem processos eletroquímicos mais complexos, tais como reações limitadas pela difusão dos íons no eletrólito, os circuitos elétricos com componentes comuns não conseguem modelar as curvas experimentais. Neste caso específico, este sistema pode ser modelado com o elemento denominado impedância de Warburg, que será comentada posteriormente. Outro caso complexo, que está presente nos resultados deste trabalho, ocorre quando tem-se um eletrodo rugoso, poroso ou que apresenta diferentes composições ao longo da superfície. Neste caso, o sistema não apresentará uma constante de tempo bem definida, pois os elementos ficam distribuídos ao longo da porosidade do material ou ao longo dos diferentes materiais que o eletrodo possa apresentar. Para isto, considerando uma distribuição normal de tempos de relaxação, a adição de um elemento de fase constante (CPE, do inglês: *constant phase element*) possibilita a modelagem do sistema. Na Tabela 2 são apresentados os elementos que compõem os circuitos equivalentes usados para modelar os sistemas eletroquímicos:

Tabela 2 - Componentes utilizados nos circuitos equivalentes para modelar os sistemas eletroquímicos.



Elemento	Símbolo	Parâmetros	Impedância
<b>Resistência</b>	R	R	$R$
<b>Capacitância</b>	C	C	$\frac{1}{j\omega C}$
<b>Indutância</b>	L	L	$j\omega L$
<b>Warburg</b>	W	Q	$\frac{1}{Q(j\omega)^{1/2}}$
<b>CPE</b>	CPE	Q, $\alpha$	$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$ com $-1 \leq \alpha \leq 1$

Fonte: Elaborada pelo autor.

O expoente alfa do CPE pode variar continuamente ente -1 e 1. Com uma breve análise deste elemento, pode-se perceber que valores específicos do expoente alfa possibilitam o CPE mimetizar qualquer outro elemento anterior. Por exemplo, quando alfa é igual a zero tem-se simplesmente uma resistência, com  $R = 1/Q$ , quando alfa é igual a um tem-se um capacitor, com  $C = Q$ , e assim por diante.

Serão abordados dois casos especiais do circuito de Randles: quando há transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito devido à perturbação (classificado na literatura como sistema reativo), e quando não há transferência de carga e, portanto, quando a resistência de transferência de carga é infinita (classificado na literatura como sistema bloqueante). Os dois circuitos são mostrados na Figura 12 junto às suas respectivas impedâncias totais e frequências características.

Figura 12 - Circuito que modela um sistema bloqueante (a) e um sistema reativo (b) com suas respectivas impedâncias totais e frequências características.

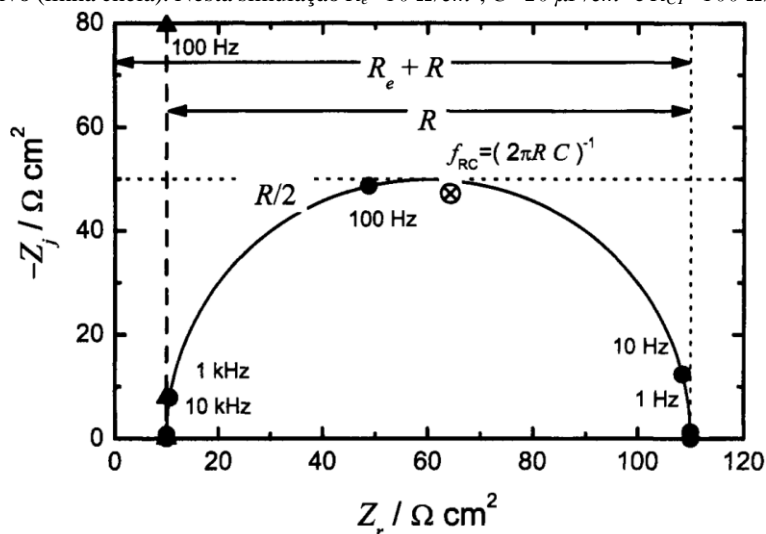
	(a)	(b)
<b>Circuito</b>		
<b>Classificação</b>	Bloqueante	Reativo
<b>Impedância complexa</b>		
$Z_{Real}$	$R_e$	$R_e + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$
$Z_{img}$	$-\frac{1}{\omega C}$	$-\frac{\omega C R^2}{1 + (\omega RC)^2}$
<b>Frequência característica</b>	$\frac{1}{2\pi R_e C}$	$\frac{1}{2\pi R_e C}$ e $\frac{1}{2\pi R_{CT} C}$

Fonte: Adaptada de [32].

Estes exemplos serão úteis para evidenciar as principais características nas diferentes formas de apresentar os dados experimentais de espectros de impedância eletroquímica, que serão mostrados nas figuras a seguir, nas quais as curvas do circuito bloqueante são apresentadas com linhas tracejadas e as curvas do circuito reativo são apresentadas com linhas cheias. A Figura 13 traz um diagrama de Nyquist que relaciona o negativo da impedância imaginária no eixo vertical e a impedância real no eixo horizontal.



Figura 13 – Diagrama de Nyquist simulado com o circuito bloqueante (tracejado) e reativo (linha cheia). Nesta simulação  $R_e=10 \Omega/cm^2$ ,  $C=20 \mu F/cm^2$  e  $R_{CT}=100 \Omega/cm^2$ .

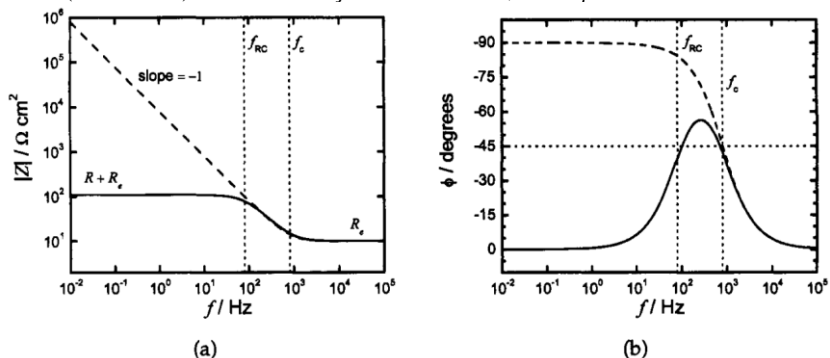


Fonte: Retirada de [32].

No diagrama de Nyquist, o sistema bloqueante aparece como uma reta vertical. Esta reta inicia no eixo real, exatamente no valor da resistência do eletrólito. Já para o sistema reativo, a curva é um semicírculo que inicia no eixo real, exatamente no valor da resistência do eletrólito ( $R_e$ ), e termina também no eixo real, no valor da resistência de transferência de carga somada à resistência do eletrólito ( $R_{CT} + R_e$ ). Neste diagrama, a dependência com a frequência não aparece explicitamente e, assim, sempre devem ser indicadas as frequências características do sistema, assim como na Figura 13. Também pode-se extrair deste gráfico o valor de capacitância, basta tomar a frequência em que  $Z_{img}$  é máximo, ou seja, no ponto mais alto do semicírculo, a capacitância será  $C = 1/2\pi f_{max} R_{CT}$ . Quando o sistema exibe diferentes tempos de relaxação e, conseqüentemente, outras frequências características, a curva no diagrama de Nyquist pode apresentar outros semicírculos centrados em regiões diferentes. Outro caso ocorre quando existem reações limitadas por difusão e, assim, uma impedância de Warburg. Neste caso a curva no diagrama deve apresentar uma reta com inclinação de  $45^\circ$  em altas frequências. Esses casos não serão detalhados, pois não estão presentes nos resultados deste trabalho.

Além do diagrama de Nyquist, outra representação muito utilizada é o diagrama de Bode. São dois gráficos em que um relaciona o módulo da impedância com a frequência e o outro relaciona a fase com a frequência. Novamente, são mostradas as curvas do sistema bloqueante (linha tracejada) e do sistema reativo (linha cheia) no diagrama de Bode na figura abaixo:

Figura 14 – Diagrama de Bode com gráficos do módulo da impedância e fase em função da frequência. Curvas simuladas com o circuito bloqueante (tracejado) e o reativo (linha cheia). Nesta simulação  $R_e = 10 \Omega/\text{cm}^2$ ,  $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  e  $R_{CT} = 100 \Omega/\text{cm}^2$ .



Fonte: Retirada de [32].

Com o crescimento da frequência, no diagrama de Bode, o sistema bloqueante se apresenta no gráfico do módulo da impedância (esquerda) como uma reta com coeficiente angular  $-1$ , seguida por um patamar com coeficiente angular zero. O coeficiente angular inicial da curva igual a  $-1$  é dado pelo expoente alfa do CPE quando este mimetiza um capacitor. Por conta disto, é de se esperar que, para um circuito bloqueante, se houver coeficientes angulares fracionários entre  $-1$  e  $1$ , tem-se um CPE no lugar do capacitor, cuja inclinação inicial da curva  $|Z|(f)$  é igual ao expoente alfa. Em altas frequências, a curva termina em um patamar na altura do valor de resistência do eletrólito. No gráfico de fase em função da frequência (direita), o sistema bloqueante exibe, em baixas frequências, um patamar inicial em  $-90^\circ$ , evoluindo para um patamar em  $0^\circ$  para altas frequências. Uma forma simples de compreender as características destes gráficos é pensar no comportamento de cada componente do circuito de Randles com a frequência. Um resistor, por exemplo, não deve variar sua impedância em função da frequência, já o capacitor é um circuito aberto (alta impedância) para baixas frequências, ou seja, pouca ou nenhuma carga o atravessa, e um circuito fechado (baixa impedância) para altas frequências, ou seja, muita

corrente pode atravessá-lo. Portanto, é de se esperar que para este elemento haja uma diminuição do módulo de sua impedância com o crescimento da frequência, até que a impedância se iguale ao valor da resistência do eletrólito e não varie mais com a frequência. Quanto à fase, em baixas frequências, onde a impedância capacitiva domina, a impedância é totalmente imaginária, portanto, com fase  $-90^\circ$ , assim como um capacitor. Já em altas frequências, quando a impedância capacitiva é pequena, a fase tende a zero e a impedância é totalmente real com valor igual à resistência do eletrólito. No sistema bloqueante tem-se apenas uma frequência característica,  $f_e = 1/2\pi R_e C$ , na qual a curva do módulo da impedância muda sua inclinação de  $-1$  para zero e a fase se encontra em  $45^\circ$ .

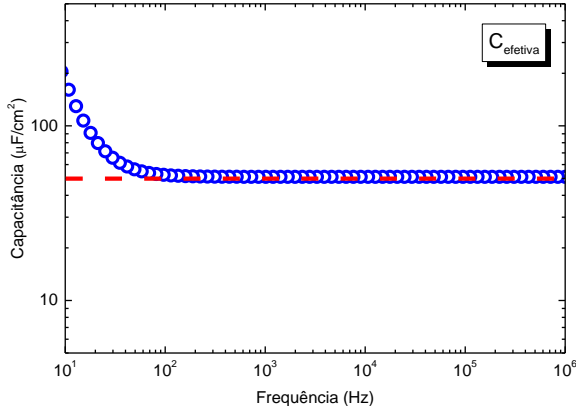
Considerando o sistema reativo no diagrama de Bode (linhas cheias nos gráficos da Figura 14), há agora dois caminhos para corrente, um pelo capacitor, como no sistema bloqueante, e outro pela resistência de transferência de carga. Para altas frequências o comportamento é muito similar ao sistema bloqueante, já que a impedância capacitiva é pequena com relação à resistência de transferência de carga. Desta forma, praticamente toda corrente atravessa o capacitor e o valor de impedância será dado pela resistência do eletrólito com fase igual a zero. Já em baixas frequências, a impedância capacitiva é muito maior do que a impedância resistiva, assim, praticamente toda corrente irá atravessar  $R_{CT}$ . Portanto, o valor de impedância será dado pela soma da resistência do eletrólito e a resistência de transferência de carga, novamente com fase igual a zero. Neste caso, o capacitor só irá interferir quando seu valor de impedância for da ordem das impedâncias resistivas. Isso ocorre próximo às duas frequências características,  $f_{RC} = 1/2\pi R_{CT} C$  e  $f_e = 1/2\pi R_e C$ , em que a fase é igual a  $45^\circ$ .

A análise de sistemas eletroquímicos com modelos de circuitos elétricos deve ser feita com muita cautela, pois, muitas vezes um mesmo espectro pode ser modelado por diferentes circuitos elétricos equivalentes e, desta forma, os parâmetros obtidos destes modelos podem estar equivocados. Por isso, um conhecimento prévio do material e das interfaces existentes no sistema se faz necessário, embora isto nem sempre seja possível. Uma abordagem diferenciada independente de modelos é feita através de métodos gráficos [33], através da análise dos dados de impedância imaginária, de onde pode-se obter os valores de capacitância efetiva das interfaces. Esta capacitância é definida da seguinte forma:

$$C_{eff} = -\frac{1}{\omega Z_{img}}$$

O gráfico da Figura 15 apresenta uma curva de capacitância efetiva em função da frequência para uma simulação do circuito de Randles (Figura 11), com  $R_e = 20 \Omega/cm^2$ ,  $C = 50 \mu F/cm^2$  e  $R_{CT} = 1000 \Omega/cm^2$ .

Figura 15 – Gráfico de capacitância efetiva em função da frequência. Curva simulada com o circuito bloqueante (tracejado) e o reativo (linha cheia). Nesta simulação  $R_e=20 \Omega/cm^2$ ,  $C=50 \mu F/cm^2$  e  $R_{CT}=1000 \Omega/cm^2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico acima, pode-se perceber que a curva de capacitância forma um grande patamar exatamente no valor de capacitância esperado ( $50 \mu F$ ), com isso, pode-se traçar uma linha de base e estimar o valor de capacitância do sistema a partir do gráfico. Para valores de frequência mais baixos, a impedância capacitiva se torna muito alta, com isso, há uma porção maior de corrente atravessando a resistência de transferência de carga ( $R_{CT}$ ), por isso, nesta região de frequência os valores de capacitância não coincidem com o valor esperado. Quanto maior o valor de  $R_{CT}$ , maior será o patamar de capacitância. Logicamente, a aplicação deste método pode não ser tão simples em sistemas mais complexos, em que as curvas podem exibir pequenos patamares ou mesmo que não os exibam, dificultando a estimativa das capacitâncias, porém, para a maioria dos casos, inclusive neste trabalho, este método se torna muito útil, uma vez que as capacitâncias são estimadas de maneira simples, sem lançar mão de modelos de circuitos elétricos equivalentes, os quais podem fornecer valores equivocados quando não se conhece muito bem o sistema em estudo.

Os espectros de impedância possuem um limite em frequência, a partir do qual o valor da capacitância efetiva de dupla camada perde seu sentido

físico. Este limitante está relacionado com formato do eletrodo de trabalho e a condutividade do banho eletroquímico. Huang *et al.* (2007) [34] mostraram que eletrodos com formato de disco, que é o caso deste trabalho, produzem distribuições de potenciais e correntes que, em alta frequência, geram artefatos na medida, desviando do comportamento real da amostra. Para eletrodos bloqueantes com comportamento CPE, esse desvio ocorre a partir de um valor crítico para uma frequência adimensional  $K$  definida como:

$$K = \frac{Q\omega^\alpha r_0}{\kappa} \quad 9$$

em que  $Q$  e  $\alpha$  são os coeficientes do CPE,  $r_0$  é o raio do eletrodo e  $\kappa$  é a condutividade do banho eletroquímico. O limite ocorre quando  $K$  é maior do que a unidade. Portanto, considerando  $K < 1$  e rearranjando a equação temos que:

$$Q < \frac{\kappa}{\omega^\alpha r_0} \quad 10$$

Considerando o pior dos casos em que  $\alpha = 1$  e, portanto, o CPE é um capacitor perfeito com  $C = Q$ , tem-se:

$$C < \frac{\kappa}{2\pi f r_0} \quad 11$$

Desta forma, pode-se notar que tanto aumentando a condutividade do banho quanto diminuindo o raio do eletrodo pode-se aumentar o valor confiável de capacitância medida.

Detalhando mais sobre as origens do comportamento CPE de alguns eletrodos, pode-se supor que seja devido a heterogeneidades presentes na superfície. Como dito anteriormente, essas heterogeneidades são atribuídas a rugosidades, porosidades, adsorção de íons, geometria do eletrodo, etc., resultando, em todos os casos, em mudanças nas propriedades elétricas ao longo da superfície (caso 2D) ou ao longo da direção normal à superfície (caso 3D) do eletrodo. Tanto para o caso 2D quanto para o caso 3D o resultado é um comportamento CPE, pois, em nenhum dos efeitos temos uma constante de tempo bem definida, mas sim uma distribuição de constantes de tempo [35]. O problema está no significado físico dos parâmetros  $\alpha$  e  $Q$  do CPE. Brug *et al.* [36] apresentam um modelo simples para explicar o comportamento CPE dos eletrodos, em que consideram uma distribuição de capacitâncias de dupla camada ao longo da superfície, gerando uma distribuição de constantes de tempo. Com isso, a partir da equação abaixo, é possível estimar uma capacitância, que neste caso é a capacitância de dupla camada do eletrodo ( $C_0$ ):

$$C_0 = [Q(R_e^{-1} + R_{CT}^{-1})^{\alpha-1}]^{1/\alpha} \quad 12$$

Nesta equação  $R_e$  e  $R_{CT}$  são, respectivamente, a resistência do eletrólito e a resistência de transferência de carga. Logicamente, se  $R_{CT}$  é muito maior do que  $R_e$  a equação acima se torna:

$$C_0 \cong [QR_e^{1-\alpha}]^{1/\alpha} \quad 13$$

O enfoque de Córdoba *et al* [35] está em, assim como  $Q$ , considerar  $\alpha$  como uma função da frequência, obtida a partir dos dados de impedância imaginária ( $Z_{img}$ ) da seguinte forma:

$$\alpha_{GPE}(f) = -\frac{d \log|Z_{img}(f)|}{d \log f} \quad 14$$

Desta forma, é aplicado o conceito de elemento de fase generalizado (GPE). O parâmetro  $Q$  é obtido da composição da função  $\alpha_{GPE}(f)$  e de  $Z_{img}(f)$  através da equação abaixo:

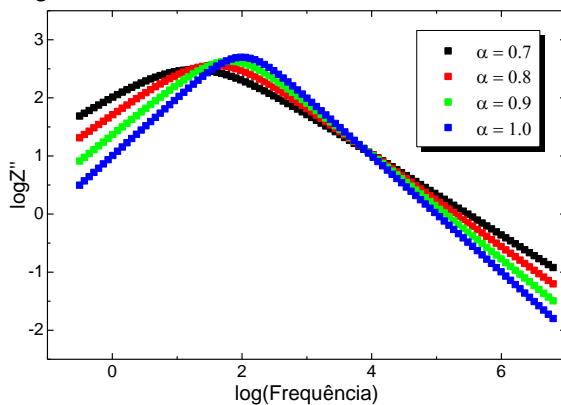
$$Q_{GPE}(f) = \sin \left[ \frac{\alpha_{GPE}(f)\pi}{2} \right] - \frac{1}{Z_{img}(f)(2\pi f)^{\alpha_{GPE}(f)}} \quad 15$$

Neste trabalho, expande-se ainda mais o conceito de função generalizada no cálculo de capacitância do sistema, com isso, ao invés de utilizar a resistência do eletrólito como na Equação 13, foi utilizada a componente de impedância real,  $Z_{real}$ , como descrito na equação abaixo:

$$C_{GPE} \cong [Q_{GPE}Z_{real}^{1-\alpha_{GPE}}]^{1/\alpha_{GPE}} \quad 16$$

Com isso, são construídos os gráficos de capacitância generalizada em função da frequência ( $C_{GPE}(f)$ ), de forma que os valores de capacitância são extraídos onde as curvas exibirem patamares horizontais, ou seja, regiões invariantes com a frequência. Nas duas figuras a seguir são apresentadas algumas simulações do circuito de Randles utilizando, ao invés de um capacitor, um elemento de fase constante (CPE). Os parâmetros utilizados foram:  $R_e = 20 \Omega/cm^2$ ,  $R_{CT} = 1000 \Omega/cm^2$  e de forma que a capacitância resultante do CPE fosse  $C = 50 \mu F/cm^2$ . Cada curva foi simulada com valores de  $\alpha$  diferentes, apresentados na legenda. O gráfico da Figura 16 apresenta as curvas de  $\log(Z'')$  em função do  $\log(F)$ , de onde são extraídos as curvas de  $\alpha_{graf}(F)$  através da Equação 14.

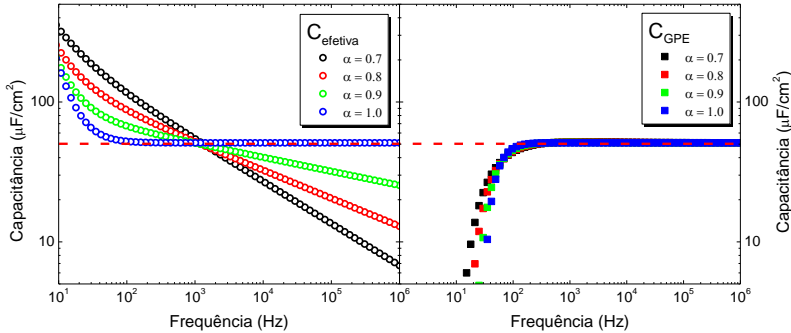
Figura 16 - O gráfico de  $\log(Z'')$  em função do  $\log(F)$ , de onde são extraídas as curvas de  $\alpha_{\text{CPE}}(F)$  através da Equação 13. Os parâmetros utilizados para a simulação foram:  $R_e = 20 \Omega/\text{cm}^2$ ,  $R_{CT} = 1000 \Omega/\text{cm}^2$ , de forma que a capacitância resultante do CPE fosse  $C = 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Cada curva foi simulada com valores de  $\alpha$  diferentes, apresentados na legenda.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 17 apresenta dois gráficos de capacitância em função da frequência, referente à simulação da Figura 16. O gráfico da esquerda foi obtido através da equação de capacitância efetiva (Equação 8), gráfico da direita foi obtido através da equação de capacitância generalizada (Equação 14).

Figura 17 - Espectros de capacitância efetiva (esquerda) e de capacitância generalizada (direita). Os parâmetros utilizados para as simulações foram:  $R_e = 20 \Omega/cm^2$ ,  $R_{CT} = 1000 \Omega/cm^2$ , de forma que a capacitância resultante do CPE fosse  $C = 50 \mu F/cm^2$ . Cada curva foi simulada com valores de  $\alpha$  diferentes, apresentados na legenda.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando a expressão de capacitância efetiva para obter o gráfico de capacitância (Figura 17, esquerda), pode-se notar que apenas quando  $\alpha = 1$  é que o valor de capacitância coincide com o valor esperado, formando um grande patamar em frequência. Para outros valores de  $\alpha$ , fica impossível estimar o valor de capacitância do sistema, pois as curvas não formam uma linha de base no valor de capacitância esperado. Por outro lado, através do método de capacitância generalizada (Figura 17, direita), a estimativa do valor de capacitância se torna muito simples, pois os espectros formam um grande patamar exatamente no valor de capacitância esperado, independente da frequência e do valor de  $\alpha$  utilizado na simulação. Este será o método utilizado para obter os valores de capacitância de carga espacial de nossas amostras para efetuar as análises de Mott-Schottky.

### 2.1.5.1 Mott-Schottky

A análise de Mott-Schottky é uma técnica de impedância eletroquímica aplicada a semicondutores, que relaciona o nível de dopagem, o potencial de *flat-band* e a constante dielétrica do material, com a capacitância estimada através dos dados de experimentais de impedância eletroquímica [32]. Geralmente, trata-se de uma medida feita em uma única frequência de excitação, a qual deve ser escolhida de forma a minimizar fenômenos secundários que possam vir a perturbar as análises. Neste



trabalho, por exemplo, a escolha de regiões de mais altas frequências diminui valores de impedâncias capacitivas, aumentando os níveis de corrente que atravessam estes componentes, cuja impedância é puramente imaginária. Conseqüentemente, há uma diminuição da proporção da corrente que atravessa componentes de impedância real, relacionadas a regiões de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito. Isso é importante, pois a análise de Mott-Schottky é feita sobre a capacitância de carga espacial do semiconductor, que é calculada através dos dados de impedância imaginária, como visto anteriormente. Portanto, termos devido à transferência de carga devem ser minimizados.

A equação de Mott-Schottky é dada pela expressão abaixo [33]:

$$C_{SC}^{-2} = - \frac{2(\Phi - \Phi_{FB} - K_B T/e)}{\epsilon e (N_d - N_a)} \quad 17$$

em que  $C_{SC}$  é a capacitância específica de carga espacial (SC, do inglês: *space charge*),  $\Phi$  é o potencial aplicado,  $\Phi_{FB}$  é o potencial de *flat-band*,  $K_B T/e$  é a constante de Boltzmann vezes a temperatura absoluta sobre a carga elementar ( $K_B T/e \approx 25,7 \text{ mV}$  a  $25^\circ\text{C}$ ),  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do material  $\epsilon = \epsilon_r * \epsilon_0$ , onde  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do material e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $8,8542 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ ).  $N_d$  e  $N_a$  são, respectivamente, as concentrações de sítios ionizados doadores e aceitadores de elétrons, ou seja, o nível de dopantes [32]. A dedução desta equação é feita desconsiderando estados energéticos profundos. A ocupação destes estados é função do potencial aplicado [37], que passam a se ionizar quando este potencial é mais distante do potencial de *flat-band*. Portanto, no caso de semicondutores com número considerável de estados profundos, o cálculo da estimativa do nível de dopagem deve ser feito próximo do seu potencial de *flat-band*. Outra restrição é que o semiconductor deve estar idealmente polarizado, o que significa que não deve haver corrente de fuga ou reações faradaicas através da interface semiconductor/eletrólito, ou seja, transferência de carga. Este efeito é bastante reduzido em frequências suficientemente altas, em que efeitos faradaicos são suprimidos.

Quando o semiconductor está em contato com o eletrólito, sua carga espacial é balanceada pela difusão de cargas no eletrólito, gerando a dupla camada, que induz um entortamento das bandas do semiconductor próximo à interface, criando uma camada de depleção. Conforme mencionado na seção 2.1, tem-se uma estrutura muito similar a dois capacitores em série, um devido à capacitância de carga espacial e outro devido à capacitância de dupla camada. Nesta associação, o termo de menor valor irá se sobressair, ou seja, a capacitância de carga espacial  $C_{SC}$ . Considerando as restrições citadas

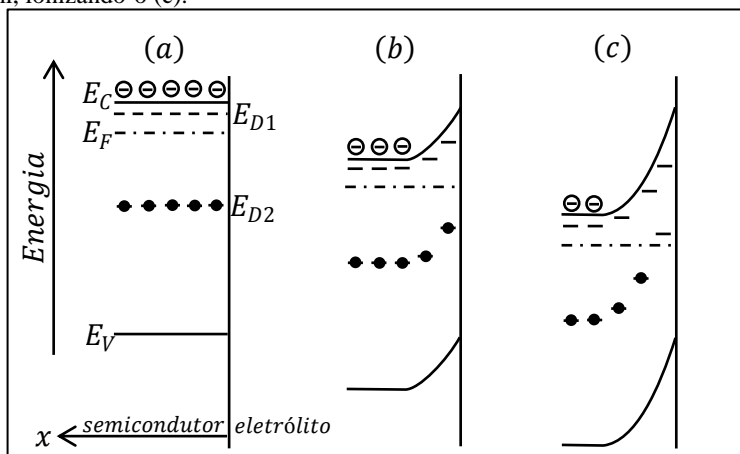
anteriormente e a teoria apresentada na subseção anterior, esta capacitância pode ser extraída da parte imaginária dos dados experimentais de impedância eletroquímica. Com isso, o ajuste linear de  $C_{SC}^{-2}(\Phi)$  próximo ao potencial de *flat-band* fornece o coeficiente linear ( $A$ ) e o coeficiente angular ( $B$ ) e, comparando com a Equação 17, tem-se:

$$N_d - N_a = \frac{2}{\epsilon e B} \quad \Phi_{FB} = - \left( \frac{\epsilon e (N_d - N_a) A}{2} + \frac{K_B T}{e} \right) \quad 18$$

### 2.1.5.1.1 Influência de Estados profundos

Como mencionado anteriormente, estados profundos podem se tornar ionizados com o crescimento do potencial aplicado em relação ao potencial de *flat-band*. Deve-se observar que o crescimento do potencial aplicado desloca o nível de Fermi do semiconductor, causando o entortamento das bandas próximo à interface, tal como na Figura 18.

Figura 18 – Diagrama de níveis de energia de um semiconductor, com dois níveis de doadores discretos dentro do *gap*, um raso,  $E_{D1}$ , e um mais profundo,  $E_{D2}$ . Partindo do potencial de *flat-band* (a) o nível mais raso está totalmente ionizado enquanto que o nível mais profundo permanece totalmente ocupado. Com o crescimento do potencial externo, ocorre o entortamento das bandas do semiconductor (b), até que esse entortamento faz com que o nível de estados profundos ultrapasse o nível de Fermi, ionizando-o (c).



Fonte: Adaptada de [37].

Quando o entortamento das bandas é tal, que o nível dos estados profundos ultrapassa o nível de Fermi, ocorre a ionização destes estados, aumentando a densidade de estados ativos do semiconductor ( $N_d$ ). O interessante é que quanto maior é o potencial aplicado, mais intenso é o entortamento das bandas, tornando possível a ionização de um número maior de estados profundos, o que resulta numa dependência contínua com o potencial.

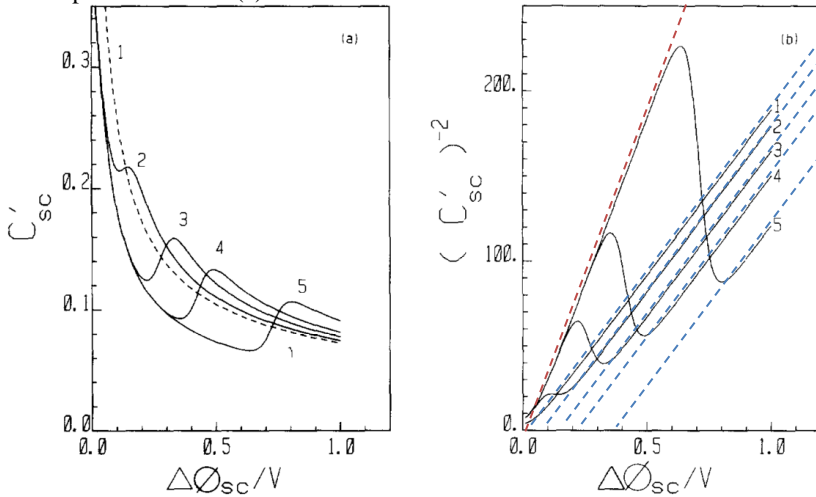
Dean and Stimming (1987) [37] publicaram um trabalho teórico em que deduzem a expressão de capacitância de carga espacial ( $C_{SC}$ ) em função do potencial aplicado, considerando  $M$  estados profundos dentro do *gap*. A expressão deduzida é dada pela equação:

$$C_{SC} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 e}{2}\right)^{1/2} \left\{ \sum_{j=1}^M N_{Dj} \left[ 1 - \exp\left(\frac{[E_F - E_{Dj} - e\Delta\phi_{SC}]}{K_B T}\right) \right]^{-1} - N_C \exp([E_F - E_C - e\Delta\phi_{SC}]/K_B T) \right\} \\ \times \left\{ \left( \int_0^{\Delta\phi_{SC}} \sum_{j=1}^M N_{Dj} \left[ 1 - \exp\left(\frac{[E_F - E_{Dj} - e\Delta\phi]}{K_B T}\right) \right]^{-1} - N_C \exp\left(\frac{[E_F - E_C - e\Delta\phi]}{K_B T}\right) d\Delta\phi \right)^{\frac{1}{2}} \right\}^{-1} \quad 19$$

Além dos parâmetros presentes na equação de Mott-Schottky tem-se:  $E_F$  é a energia de Fermi,  $E_C$  é a energia do nível mais baixo da banda de condução, cuja densidade de estados é  $N_C$ ,  $j$  representa o  $j$ -ésimo nível entre os  $M$  níveis presentes dentro do *gap* do semiconductor, este  $j$ -ésimo possui energia  $E_{Dj}$  e densidade de estados  $N_{Dj}$ ,  $\Delta\phi_{SC}$  é a diferença de potencial entre o volume (*bulk*) e a superfície do semiconductor. Quando se tem apenas um nível de estados próximo à banda de condução ( $M = 1$ ), considerando todos os estados deste nível ionizados, a equação acima se reduz à de Mott-Schottky mostrada na Equação 17. Embora, a Equação 18 seja uma expressão muito extensa, inviabilizando, em um primeiro momento, sua aplicação no ajuste dos dados experimentais, ainda é possível extrair alguma informação através de simulações. Os autores apresentam duas figuras contendo gráficos de capacitância em função do potencial, cada uma com 5 simulações, utilizando a Equação 18. As simulações são feitas considerando, além do nível de dopantes próximo à banda de condução ( $j = 1$ ), um nível mais

profundo ( $j = 2$ ), ou seja,  $M = 2$ . Na primeira figura (Figura 19) os autores variam a energia  $E_{D2}$  do nível  $j = 2$  e, portanto, sua profundidade. Na segunda figura (Figura 20), os autores variam o número de cargas ionizadas  $N_{D2}$  do nível  $j = 2$ , mantendo sua posição em energia fixa.

Figura 19 – (a) Efeito da variação da energia  $E_{D2}$  na capacitância em função do potencial. Nestas simulações temos  $M=2$ ,  $E_{D1}=-0,05$  eV,  $N_1/N_C=N_2/N_C=0,1$ ,  $E_{D2}=-0,05$  (1),  $-0,2$  (2),  $-0,35$  (3),  $-0,5$  (4),  $-0,8$  (5) eV. (b) curvas  $C^{-2}$  correspondentes aos dados apresentados em (a).

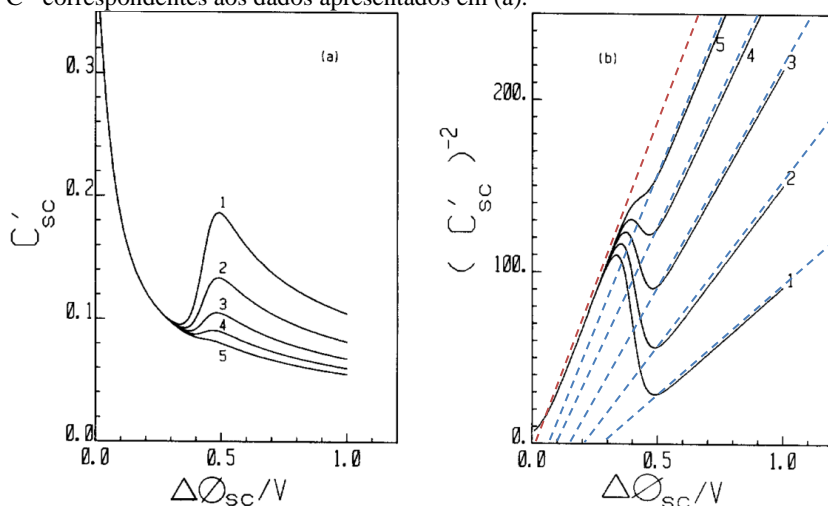


Fonte: Adaptada de [37].

Nota-se na Figura 19 que a presença de um segundo nível de estados mais profundo dentro do *gap* do semiconductor cria um pico na curva de capacitância. Quanto mais profundo é o segundo nível energético, mais alto é o potencial em que este pico ocorre. Uma consideração importante que o artigo traz é que a partir da linearização inicial das curvas de  $C^{-2}(V)$  (linha tracejada em vermelho na Figura 19), ainda é possível, mesmo com a presença de estados profundos, estimar tanto o potencial de *flat-band* (relativo à intersecção da reta assintótica com o eixo  $x$ , Equação 18 direita) quanto a densidade de estados rasos ativos (proporcional ao inverso da inclinação da reta assintótica, Equação 18 esquerda). Quando o potencial atinge o nível de estados mais profundo dentro do *gap*, todas as curvas passam a apresentar a mesma inclinação; nessa nova condição tem-se a soma da densidade de estados rasos ( $j = 1$ ) com a densidade de estados profundos ( $j = 2$ ), resultando numa inclinação menor. Contudo, agora não é mais

possível estimar o potencial de *flat-band*, percebe-se que os ajustes lineares das curvas após o pico, embora apresentem o mesmo coeficiente linear, não interceptam o eixo  $x$  no mesmo ponto (linhas azuis tracejadas na Figura 19).

Figura 20 - (a) Efeito da variação da densidade de estados  $N_2/N_C$  na capacitância em função do potencial. Nestas simulações temos  $M=2$ ,  $E_{D1}=-0,05$  eV,  $E_{D2}=-0,5$  eV,  $N_{D1}/N_C=0,1$ ,  $N_{D2}/N_C=-0,2$  (1),  $-0,1$  (2),  $-0,05$  (3),  $-0,025$  (4),  $-0,01$  (5) eV. (b) curvas  $C^2$  correspondentes aos dados apresentados em (a).



Fonte: Retirada de [37].

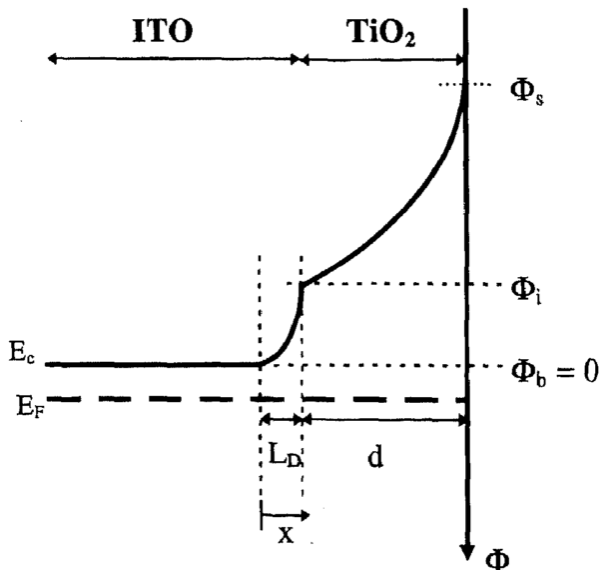
Para as simulações apresentadas na Figura 20 pode-se concluir que quanto maior a densidade de estados profundos, mais intenso é o pico no gráfico de capacitância (esquerda) e, além disso, o potencial em que ele ocorre não é alterado. Outra característica importante, visível no gráfico à direita, é que o aumento da densidade de estados profundos diminui o coeficiente angular do ajuste linear da curva após o pico, evidenciando a proporcionalidade da densidade de estados com o inverso do coeficiente angular (linhas azuis).

### 2.1.5.1.2 Influência de duas camadas semicondutoras

Quando o semiconductor em estudo se apresenta sob a forma de filme fino, e este filme está depositado sobre outro semiconductor, a camada de depleção criada pela diferença de potencial aplicada entre o eletrodo e o eletrólito pode atingir o semiconductor localizado mais internamente. Por

exemplo, quando se tem um filme de  $TiO_2$  depositado sobre ITO. A Figura 21 ilustra o diagrama de energias desta estrutura com a camada de depleção atingindo, além do  $TiO_2$ , o substrato de ITO.

Figura 21 – Diagrama de energias de duas camadas semicondutoras (ITO e  $TiO_2$ ) depletadas. Nesta figura  $L_D$  é a espessura da camada de depleção do ITO,  $d$  é a espessura do  $TiO_2$ ,  $\Phi_s$  é o potencial na superfície do  $TiO_2$ ,  $\Phi_i$  é o potencial na interface entre os semicondutores,  $\Phi_b=0$  é o potencial no *bulk* do ITO.



Fonte: Retirada de [38].

Com esta nova estrutura, a equação de Mott-Schottky tradicional não se aplica. Uma nova equação foi deduzida no trabalho de Van de Krol, R. Goossens, A. Schoonman (1997) [38], que parte da equação de Gauss, calculando o campo elétrico ao longo da coordenada  $x$  para as duas regiões semicondutoras. Devem-se considerar as condições de contorno do campo normais à interface para as duas camadas, cujas permissividades elétricas são  $\epsilon_{ITO}$  e  $\epsilon_{TiO_2}$ . O potencial  $\Phi(x)$  é obtido pela integração do campo nas duas regiões, obedecendo à continuidade do potencial na interface. Com a equação do potencial, obtém-se a função  $L_D(\Phi)$ , que é substituída na equação de carga total da estrutura  $Q_T = eN_{TiO_2} + eN_{ITO}L_D$ . A partir da derivada com relação ao potencial da equação de carga total ( $Q_T(\Phi_{sc})$ ), obtém-se a capacitância e, com isso, a nova equação de Mott-Schottky/van de Krol [38].

$$C^{-2} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{TiO_2} N_{TiO_2}}{\varepsilon_{ITO} N_{ITO}}\right) \left(\frac{d}{\varepsilon_{TiO_2}}\right)^2 + \left(\frac{2}{e \varepsilon_{ITO} N_{ITO}}\right) \Phi_{SC}$$

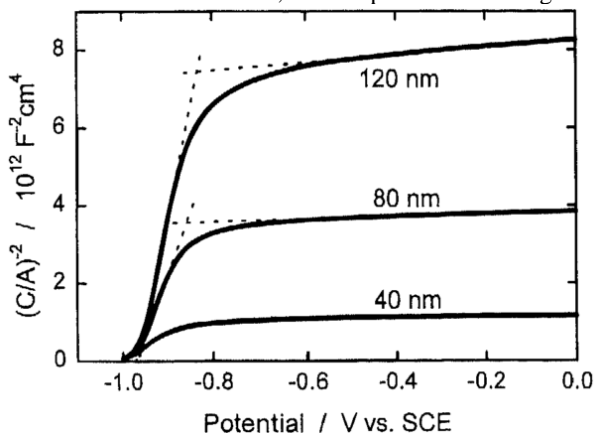
20

$$\Phi_{SC} = \Phi - \Phi_{fb} - K_B T / e$$

Pode-se perceber que, assim como a equação de Mott-Schottky tradicional, esta nova equação também é linear com o potencial. Além disso, o coeficiente angular depende apenas do nível de sítios ionizados do semiconductor interno,  $N_{ITO}$ , no caso o ITO. Ou seja, o coeficiente angular independe das propriedades do semiconductor externo, em contato com o eletrólito. Nota-se que se o número de sítios ionizados  $N_{ITO}$  e  $N_{TiO_2}$  e os coeficientes dielétricos  $\varepsilon_{ITO}$  e  $\varepsilon_{TiO_2}$  forem iguais ou mesmo se  $d$  for igual a zero, a Equação 20 recai na de Mott-Schottky tradicional (Equação 18).

Enquanto o potencial aplicado é suficientemente pequeno para restringir a região de depleção do semiconductor em contato com o eletrólito, a equação de Mott-Schottky tradicional se aplica. Agora, quando o potencial aplicado depleta todo o semiconductor externo e, inclusive, uma camada do semiconductor interno, a expressão utilizada deve ser a Equação 20. O artigo mostra um exemplo experimental, apresentado na Figura 22, que deixa claro as duas regiões com coeficientes angulares distintos.

Figura 22 – Curvas  $C^{-2}$  (V) para filmes de  $TiO_2$  depositados sobre ITO em diferentes espessuras. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de KOH (0,5 M), com pH=13,7. A medida foi feita em 10 kHz, com amplitude do sinal igual a 5 mV.



Fonte: Retirada de [38].

Pode-se perceber que o coeficiente angular das curvas no intervalo  $[-1,0, -0,9] V$  vs  $SCE$  é bem maior do que o coeficiente angular das curvas no intervalo subsequente. A primeira região considera apenas as características do  $TiO_2$ , que possui  $N_{TiO_2}$  algumas ordens de grandeza menor do que o  $N_{ITO}$  do ITO, cujas características se sobressaem na segunda região, a partir de  $-0,9 V$  vs  $SCE$  e, por isso, possui coeficiente angular menor.

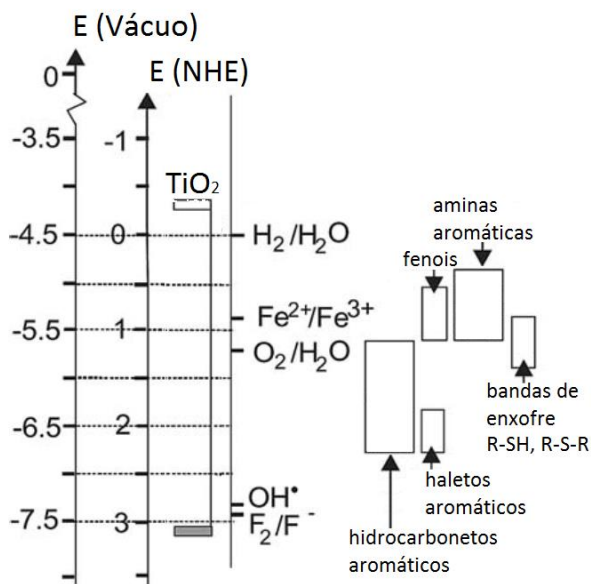
### 2.1.6 Dióxido de Titânio

Uma busca rápida na literatura pelo termo  $TiO_2$ , ou dióxido de titânio traz milhares de publicações em diversas áreas do conhecimento, em um intervalo de tempo que compreende algumas décadas. Isso indica a importância que este material tem adquirido na comunidade científica. Este vasto número de publicações se dá pelas diversas áreas em que esse material pode ser aplicado, entre elas, como bloqueador de UV em protetores solares, como excipientes em remédios e como material abrasivo em cremes dentais. Na maioria dos casos, a importância deste material está vinculada à sua propriedade semicondutora, cujo valor do  $gap$  ( $E_G$ ) fica em torno de  $3,2 eV$  [39]. Por exemplo, na área de tintas, o  $TiO_2$  atua como pigmento branco, pois não absorve fótons com comprimentos de onda na região do visível. Naturalmente, a aplicação na indústria também está atrelada à sua alta estabilidade diante dos mais variados ambientes químicos [40]. Outro exemplo, mais intimamente ligado a este trabalho, é a sua aplicação em células solares, tanto fotoeletroquímicas como fotovoltaicas.

Em células fotoeletroquímicas, o  $TiO_2$  atua como material fotocatalisador. Seu alto valor de  $gap$  e sua alta estabilidade química possibilitam a fotodecomposição das mais variadas substâncias, tanto inorgânicas como orgânicas, inclusive organismos patogênicos, tais como: bactérias, fungos, protozoários, vírus e até mesmo células cancerígenas [5]. O. Carp e C.L. Huisman (2004) [5] trazem em seu artigo de revisão um gráfico das posições relativas das bandas de valência e de condução do  $TiO_2$  em relação ao NHE e ao nível de vácuo, Figura 23. Neste mesmo gráfico, mostram os potenciais de oxirredução de algumas substâncias inorgânicas e também a localização de regiões características de potenciais redox de grupos fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, haletos aromáticos, aminas aromáticas e bandas sulfurosas (R-SH, R-S-R, com R sendo radical orgânico), que na sua grande maioria, são substâncias tóxicas e poluentes.



Figura 23 – Níveis energéticos referentes ao topo da banda de valência e fundo da banda de condução do  $TiO_2$ , em relação ao nível de vácuo e ao eletrodo de referência NHE. São apresentados alguns potenciais de oxirredução de substâncias inorgânicas e orgânicas.



Fonte: Adaptada de [5].

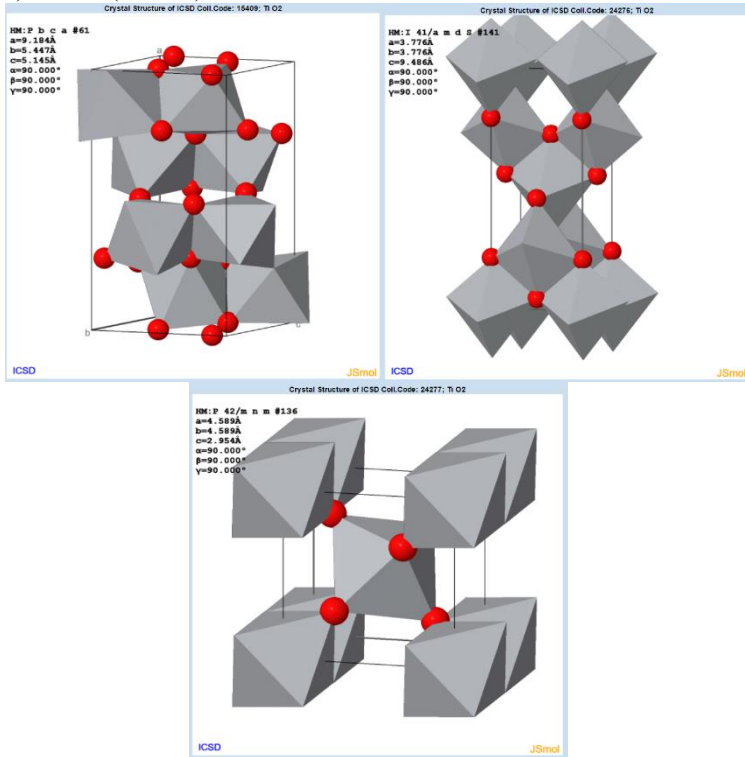
Percebe-se que todos os grupos orgânicos apresentam seus potenciais redox entre as bandas de valência e de condução do dióxido de titânio, o que o habilita como agente fotodegradante destas substâncias. Além disso, os potenciais de oxirredução da água também ficam dentro desta região, ou seja, o  $TiO_2$  é capaz de provocar a quebra da molécula de água quando excitado com luz e, portanto, gerar gás oxigênio e hidrogênio, este último aplicado como combustível não poluente [4], [5].

Já em células fotovoltaicas, mais precisamente, em células de terceira geração, o dióxido de titânio é aplicado como camada transparente aceitadora de elétrons. Estas células utilizam filmes finos de camadas orgânicas e inorgânicas [21]. Nestes dispositivos, a aplicação do  $TiO_2$  se deve ao fato de sua banda de condução estar, na maioria dos casos, ligeiramente abaixo do nível orbital molecular mais baixo (LUMO, do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*) dos corantes orgânicos e híbridos utilizados em tais

células, entre eles: complexos de porfirinas [41], P3HT [42] e perovskitas organometálicas [43].

O dióxido de titânio é um composto cristalino que exibe uma série de polimorfos. As fases cristalinas mais comuns na natureza são bruquita, anatase e rutilo. Nestas fases, cada átomo de titânio fica rodeado de seis átomos de oxigênio formando octaedros. A diferença estrutural de cada fase está em como os octaedros ficam organizados dentro da estrutura cristalina. A Figura 24 mostra a conformação dos octaedros em cada uma das três fases citadas:

Figura 24 – Estrutura em forma de octaedros (átomo de titânio rodeado de 6 átomos de oxigênio) das fases cristalinas bruquita (superior esquerda), anatase (superior direita) e rutilo (inferior).



Fonte: Retirada da base de dados ICSD [44].

Algumas propriedades estruturais e elétricas das fases cristalinas mostradas na Figura 24 são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades estruturais e elétricas das principais fases cristalinas do  $TiO_2$ .

	BRUQUITA	ANATASE	RUTILO
<b>Estrutura e parâmetros da rede cristalina [nm] [45]</b>			
Estrutura	Ortorrômbica	Tetragonal	Tetragonal
<i>a</i>	0,916	0,3784	0,4593
<i>b</i>	0,543	-	-
<i>c</i>	0,513	0,9515	0,2958
<b>Densidade [<math>g/cm^3</math>] [5]</b>			
	4,17	3,83	4,24
<b>Gap [eV] [39]</b>			
	3,4	3,2	3,0
<b>Constante dielétrica [38]</b>			
	55		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em semicondutores, defeitos na estrutura cristalina são responsáveis pela criação de níveis energéticos localizados dentro do *gap*. Os níveis energéticos considerados rasos são os que ficam próximos à banda de condução ou à banda de valência e contribuem para a condutividade do material. Quando próximos à banda de condução, o semicondutor é chamado do tipo “*n*”. Já quando a dopagem é do tipo “*p*”, os níveis ficam próximos à banda de valência. Quando há a presença de níveis profundos, mais afastados das bandas do semicondutor, sua aplicação deve ser avaliada com cuidado. Por exemplo, em células fotovoltaicas, os níveis energéticos dentro do *gap* acabam se comportando como sítios de recombinação de fotoportadores, o que diminui a eficiência dos dispositivos [42]. Já no caso de células fotoeletroquímicas para degradação de poluentes e geração de combustível, a presença de níveis profundos pode aumentar a eficiência da célula, pois estes níveis comportam-se como sítios de oxidação quando ionizados [46]. Naturalmente, este aumento de eficiência depende tanto da localização dos níveis profundos quanto do potencial de oxidação de tais substâncias.

Vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do  $TiO_2$  conferem a este material a característica de semicondutor do tipo “*n*”, ou seja, estas vacâncias geram níveis energéticos dentro do *gap* do  $TiO_2$ , próximos à sua banda de

condução [47] [48], funcionando como uma espécie de dopagem. Como os níveis energéticos criados por estas vacâncias de oxigênio ficam muito próximos à banda de condução, eles são denominados níveis rasos. Portanto, como é característica dos semicondutores do tipo “*n*”, o nível de Fermi do  $TiO_2$  fica localizado mais próximo à banda de condução do que da banda valência. Miyagi et al. (2006) [46] relacionam em seu trabalho outros níveis energéticos localizados dentro do *gap* do  $TiO_2$ , os quais são criados pela dopagem com outros elementos da tabela periódica. Os níveis citados ficam um pouco mais abaixo da banda de condução em comparação com os níveis gerados por vacâncias de oxigênio e, desta forma, são denominados como níveis profundos, de forma que não se ionizam facilmente, por exemplo, pelo efeito da temperatura ambiente. Dentre os níveis profundos citados no trabalho, os autores provam que o nível que fica a 0,52 eV abaixo da banda de condução, está relacionado com dopagem com hidrogênio [46]. Outro trabalho cita a dopagem do  $TiO_2$  com índio [10], que insere um nível profundo mais próximo à banda de valência deste material, podendo lhe conferir característica de semicondutor do tipo “*p*”. O estanho também é citado como fonte de dopagem do  $TiO_2$  na referência [9], onde a performance fotocatalítica de amostras de  $TiO_2$  com e sem dopagem com estanho é comparada. O trabalho apresenta um gráfico de absorbância, em que a amostra dopada com estanho exibe uma banda de absorção na região do espectro visível, naturalmente inexistente para a amostra não dopada com o elemento citado.

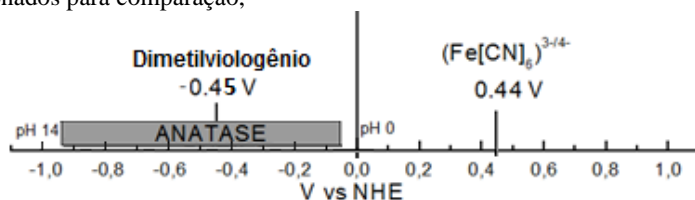
#### 2.1.6.1 Filmes de Dióxido de Titânio

A aplicação do dióxido de titânio em células fotovoltaicas e em alguns tipos de células fotoeletroquímicas requer sua preparação sob a forma de filmes finos sobre substratos de óxidos condutores transparentes (*transparent conducting oxide*, TCO), tais como óxido de estanho e índio (*indium tin oxide*, ITO) ou óxido de estanho e flúor (*fluorine tin oxide*, FTO). Os TCOs são depositados em vidro e possuem duas características importantes: permitem a passagem de luz na região de interesse do espectro eletromagnético e são bons condutores de eletricidade.

Um processo indesejado que ocorre em células fotovoltaicas é a recombinação dos portadores fotogerados. Isto pode ocorrer nas porções expostas do TCO que não tenham sido totalmente recobertas pelo  $TiO_2$ , resultando no curto-circuito entre a camada absorvedora de luz e o TCO. Kavan *et al* [17] comentam que esse problema é reduzido em DSSCs de

eletrólito líquido, no entanto, é muito prejudicial em DSSCs de estado sólido. Para avaliar a proporção em área do TCO não recoberta pelo filme de  $TiO_2$ , Kavan *et al* [17] fizeram caracterizações eletroquímicas com o par redox ferro/ferricianeto ( $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ ). Este par foi escolhido por possuir potencial redox independente do  $pH$  e por apresentar uma reação simples de um elétron [17]. Portanto, voltametrias cíclicas feitas com esse par redox apresentam apenas um pico de oxidação e um pico de redução em torno de  $0,44 V$  vs  $NHE$ , valor que é suficientemente afastado do potencial de *flat-band* do  $TiO_2$ , que no caso da fase anatase fica entre  $-0,44$  e  $-0,57 V$  vs  $NHE$  em  $pH = 7$  [49]. A Figura 25 mostra o potencial de *flat-band* da anatase em função do  $pH$ , considerando  $\Phi_0 = -0,063 V$  vs  $NHE$  para nanopartículas de anatase pura [50].

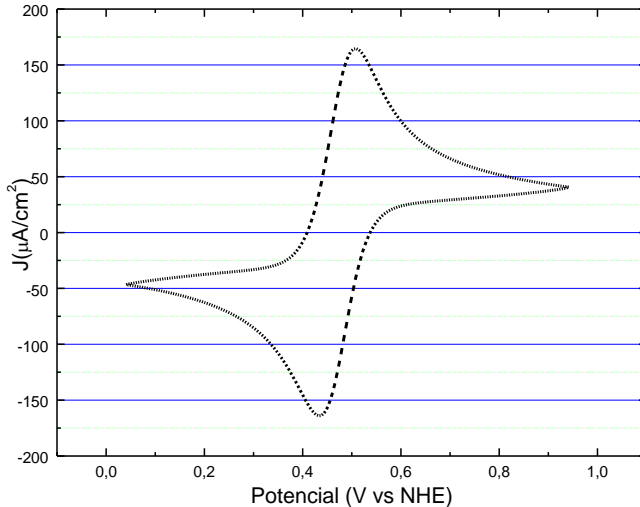
Figura 25 - Potencial de *flat-band* para a fase anatase do  $TiO_2$  em função do  $pH$ . Potenciais redox dos pares dimetilviologênio e ferro/ferricianeto vs  $NHE$  foram adicionados para comparação,



Fonte: Adaptada de [17].

Pode-se notar que os potenciais de *flat-band* do  $TiO_2$  são suficientemente afastados do potencial redox do ferro/ferricianeto, o que o torna eletroquimicamente inerte a esse par redox. Já o potencial redox do dimetilviologênio está dentro da região acessível de potenciais de *flat-band* do  $TiO_2$ , tornando-o um pseudo-eletrodo metálico na presença desta substância. Desta forma, voltametrias feitas com filmes de  $TiO_2$  sobre ITO, utilizando solução de ferro/ferricianeto como eletrólito, apresentarão corrente de oxidação/redução apenas se regiões do substrato de ITO estiverem descobertas. Estas regiões são conhecidas na literatura como *pinholes* (buracos), onde o eletrólito tem contato direto com o ITO. A Figura 26 mostra uma voltametria para o par redox ferro/ferricianeto quando o eletrodo de trabalho é simplesmente uma lâmina de ITO.

Figura 26 – Voltametria cíclica feita com o par redox Ferro/ferricianeto para o eletrodo de ITO “nu”. Solução aquosa contendo 0,5 mM de  $K_4Fe(CN)_6$  + 0,5 mM  $K_3Fe(CN)_6$  e 0,5 M KCl, pH=2,5.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos casos em que a corrente é proporcional à raiz quadrada da taxa de varredura (modelo de Randles-Sevcik) [17], a densidade de corrente máxima observada nos picos fornece um valor de referência quando o eletrodo está totalmente descoberto. Portanto, com certa aproximação, a fração de área não coberta pelo  $TiO_2$  ( $A_d$ ) relativa à área total do eletrodo ( $A_0$ ) deve obedecer à seguinte equação [17]:

$$\frac{A_d}{A_0} = \frac{J_d}{J_0} \quad 21$$

onde  $J_0$  é a densidade de corrente para o ITO totalmente descoberto e  $J_d$  é a densidade de corrente para o filme de  $TiO_2$  sobre ITO.

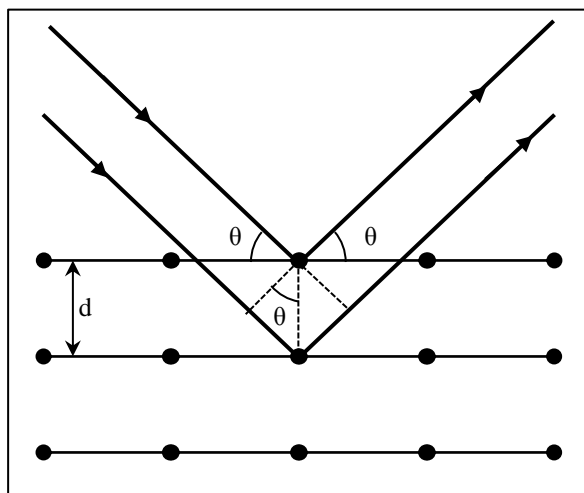
Além da informação a respeito da área de ITO exposta, a distância relativa entre os picos de oxidação e redução informa sobre a dificuldade que os íons sofrem para chegar até a superfície do ITO. Pode-se pensar em termos de resistência elétrica, quanto mais afastados os picos, menor é a inclinação da curva de corrente por potencial. Como neste caso a inclinação é o inverso da resistência elétrica, quanto mais afastados são os picos, mais resistivo é o caminho que os íons têm de percorrer.

Desta forma, a ausência de picos de oxidação/redução em medidas de voltametria, na presença do par redox ferro/ferricianeto, indicam uma boa cobertura do substrato pelo filme de  $TiO_2$ . O aparecimento de picos, de baixa corrente e bem afastados, por outro lado, indica presença de baixa porosidade, garantindo filmes de qualidade razoável.

## 2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) por cristais, descoberta pelo físico Max Von Laue em 1912, se trata de uma técnica não destrutiva, que, quando aliada a ajustes teóricos, possibilita a quantização de fases cristalinas, diâmetro médio dos cristalitos, presença de anisotropias, deformações criadas por tensão nos cristalitos, etc. O fenômeno de difração ocorre quando ondas passam por obstáculos ou objetos cujas dimensões são comparáveis com o seu comprimento de onda ( $\lambda$ ). A organização dos átomos dentro de um cristal cria planos sucessivos que se distanciam entre 1 e 2 Å. Se um feixe de raios X, que possui comprimentos de onda dessa ordem, incide num cristal, o feixe pode ser difratado. A condição de interferência construtiva, ilustrada na Figura 27, é expressa através da Equação 22, que é a chamada lei de Bragg, formulada ainda em 1912 por W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg.

Figura 27 – Condição de interferência construtiva de raios-X incidentes sobre uma família de planos cristalinos de um cristal. Os pontos representam os átomos desse cristal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

A condição de interferência construtiva depende, principalmente, das distâncias interplanares dentro de um cristal. Estas distâncias são atributos singulares de cada estrutura cristalina. Então, a incidência de um feixe monocromático de raios X sobre um material cristalino resultará em uma série de feixes difratados, cada um formando um ângulo diferente com relação ao feixe incidente ( $2\theta$ ), específico das distâncias interplanares do cristal incidido, obedecendo a Equação 22.

Um difratograma de uma amostra é construído através da varredura em ângulo de um feixe de raios X monocromáticos incidentes e um detector. A soma do ângulo formado do feixe incidente e do detector com o plano da amostra será  $2\theta$ . A varredura pode ser feita variando tanto o ângulo do detector como também o ângulo do feixe incidente. No caso em que a varredura mantém o ângulo do feixe incidente igual ao ângulo do detector, o sistema é mantido na condição especular e o detector recebe o máximo de fótons difratados. O gráfico formado será dado pela contagem de fótons difratados que chegaram no detector, em função do ângulo  $2\theta$ .

Conforme mencionado anteriormente, podem-se obter várias informações acerca dos cristalitos de uma amostra policristalina. Neste trabalho, as informações contidas nos difratogramas de raios X das amostras foram utilizadas para identificar as fases cristalinas e obter uma estimativa do diâmetro médio dos cristalitos presentes. O diâmetro médio ( $D$ ) é obtido pelo ajuste dos picos de difração com funções gaussianas ou lorentzianas. Neste trabalho, foi utilizada a função Lorentziana para realizar o ajuste dos picos:

$$I = I_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\beta}{4(\theta - \theta_c)^2 + \beta^2} \quad 23$$

Dos ajustes, tomam-se a largura à meia altura ( $\beta$ ) e a posição angular ( $\theta$ ), em radianos, dos picos, e com o comprimento de onda do raio X ( $\lambda$ ), obtém-se uma estimativa do diâmetro médio dos cristalitos ( $D$ ), através da equação de Scherrer:

$$D(2\theta) = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 24$$

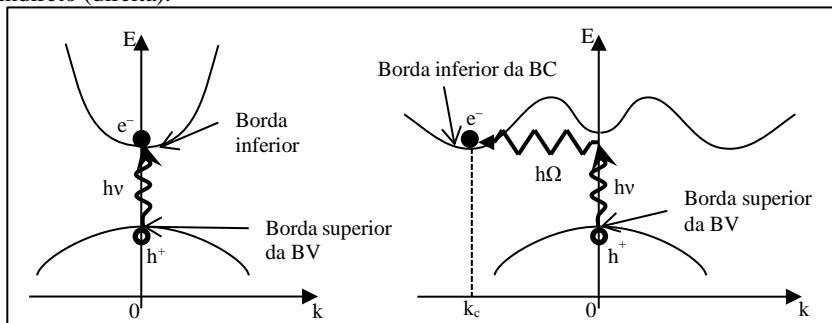
A constante de Scherrer igual a 0,9 é utilizada nos casos em que os cristalitos possuem simetria aproximadamente esférica. A partir da equação acima, pode-se perceber que o diâmetro médio dos cristalitos é inversamente proporcional à largura à meia altura dos picos. Em outras palavras, quanto maiores os cristalitos, mais definidos serão seus picos de difração.



## 2.3 ABSORÇÃO ÓTICA EM SEMICONDUTORES E MÉTODO DE TAUC

Quando um semiconductor absorve um fóton com energia igual ou superior à sua energia de *gap*, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução. No caso de semicondutores, cuja borda superior da banda de valência é localizada exatamente abaixo da borda inferior da banda de condução, o limite mínimo de energia do fóton, que pode produzir transições eletrônicas, é igual a  $E_G$ , neste caso tem-se uma transição direta. Contudo, alguns semicondutores possuem a borda superior da banda de valência separada da borda inferior da banda de condução por um vetor de onda  $K_C$ . Portanto, um fóton com energia  $E_G$  não pode provocar excitações eletrônicas diretas como anteriormente. Neste caso, quando há a presença de fônons na rede cristalina, estes fônons podem transferir momento ao elétron excitado com um fóton com energia  $E_G$ , possibilitando transições indiretas. A Figura 28 ilustra os dois processos descritos anteriormente.

Figura 28 – Absorção de fótons em semicondutores com *gap* direto (esquerda) e indireto (direita).



Fonte: Adaptada de [51].

O método de Tauc pode ser utilizado para estimar  $E_G$  do semiconductor através do seu coeficiente de absorção espectral  $\alpha(\lambda)$ :

$$\alpha(\lambda) = K \frac{(hc/\lambda - E_G)^\gamma}{hc/\lambda}$$

Para transições diretas,  $\gamma = 1/2$ , e para transições indiretas,  $\gamma = 2$ . Na equação,  $K$  é apenas uma constante,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda do fóton. A partir da linearização da equação acima, pode-se construir um gráfico de  $(\alpha hc/\lambda)^{1/\gamma}$  em função de  $hc/\lambda$ . O valor de  $E_G$  é obtido através do ajuste linear da curva

a partir da região espectral em que o semicondutor começa a absorver. Com isso, tendo o coeficiente linear  $A$  e o coeficiente angular  $B$  do ajuste,  $E_G = -A/B$ .

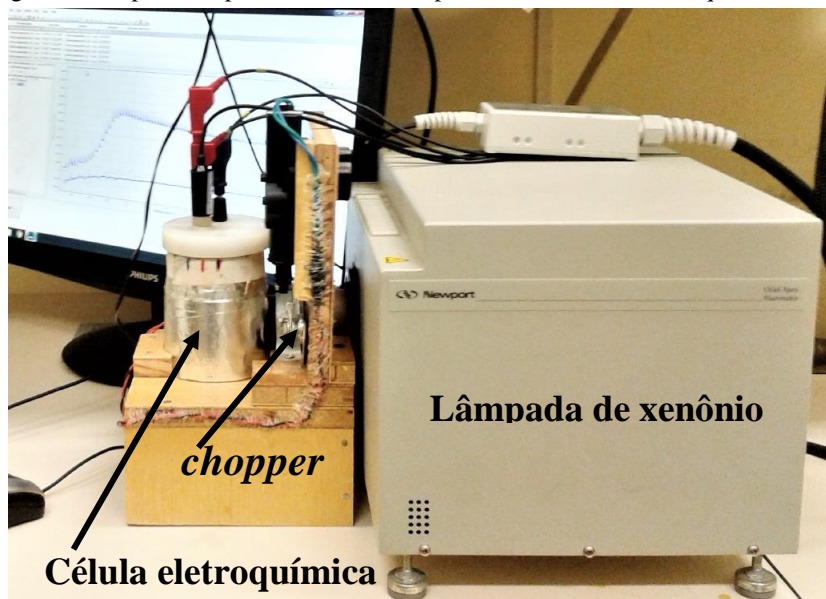
### 3 METODOLOGIAS

Neste capítulo serão apresentados os métodos de produção e caracterização dos materiais utilizados.

#### 3.1 MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS

O aparato experimental utilizado para as medidas fotoeletroquímicas pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 – Aparato experimental utilizado para as medidas fotoeletroquímicas.



Fonte: elaborada pelo autor.

A célula fotoeletroquímica fica dentro de um recipiente feito em Teflon®, munido de uma janela de quartzo, material transparente à luz ultravioleta. O *chopper* faz a obstrução do feixe luminoso, controlando o tempo de exposição da célula à luz. Uma trava de porta automotiva aciona um obturador feito com uma placa de alumínio, abrindo-o e fechando-o toda vez que recebe um sinal proveniente de um circuito amplificador controlado por um microcontrolador (Arduino). O potenciostato define a tensão aplicada e mede a fotocorrente. No início do experimento, o potenciostato envia um

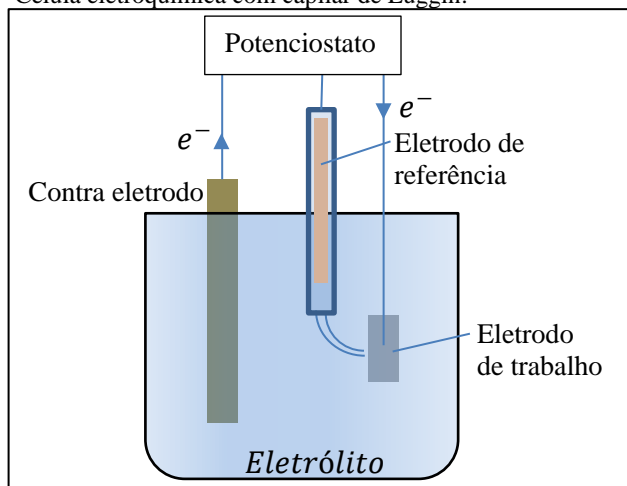
sinal ao microcontrolador. Esse sinal funciona como um disparador (*trigger*) para que o microcontrolador inicie sincronizadamente os ciclos de abertura e fechamento do obturador. Uma lâmpada de Xenônio (Oriel, 150 W) é posicionada antes do obturador, incidindo na janela de quartzo da célula. Assim, as amostras recebem pulsos de luz em forma de onda quadrada com período de 20 s e *duty cycle* de 50 %, ou seja, 10 s iluminadas e 10 s no escuro. O uso do *chopper* possibilita, em uma mesma medida, que se tenha informações tanto da fotocorrente (quando o obturador está aberto) quanto da corrente no escuro (quando o obturador está fechado).

Foram utilizados dois eletrólitos diferentes para este tipo de experimento: uma solução aquosa contendo  $Na_2SO_4$  (0,1 M) (substância fotodegradável é a água) e uma solução aquosa contendo  $Na_2SO_4$  (0,1 M) e  $HCOONa$  (0,1 M) (substâncias fotodegradáveis são a água e os ânions formato).

### 3.2 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – MOTT-SCHOTTKY

As medidas de Mott-Schottky foram feitas com a montagem experimental descrita na Seção 2.1.3, ilustrada na Figura 30.

Figura 30 - Célula eletroquímica com capilar de Luggin.



Fonte – Elaborada pelo autor.

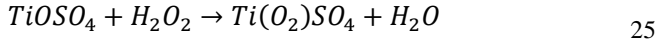
O potenciostato é provido de um módulo analisador de impedância, fundamental para tais medidas. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de  $Na_2SO_4$  (1 M) com *pH* estabelecido em 2 através da adição de  $H_2SO_4$ . A alta concentração de  $Na_2SO_4$  foi necessária para que o banho apresentasse boa condutividade, devido aos motivos elencados na Seção 2.1.5, ficando em  $76,5\text{ mS/cm}$ . As medidas consistem de uma varredura em potencial no intervalo entre  $-0,5$  e  $0,5\text{ V vs SCE}$  ( $-0,259$  e  $0,741\text{ V vs NHE}$ ) com passo de  $20\text{ mV}$ . Para cada passo de potencial foi varrido um intervalo de frequência entre  $50\text{ kHz}$  e  $100\text{ Hz}$ , esse intervalo foi dividido em 27 passos logarítmicos. Antes de cada medida foi borbulhado gás nitrogênio para diminuir significativamente a concentração de oxigênio na solução, cujo potencial de redução fica em torno de  $-0,5\text{ V vs SCE}$  [20]. O fluxo de gás foi mantido na superfície do eletrólito durante todo o procedimento, além de que antes do início, foi mantido o potencial de  $-0,5\text{ V vs SCE}$  durante 100 s para que o oxigênio remanescente fosse reduzido e não interferisse nas medidas. Após cada mudança de potencial, aguardou-se 10 s para estabilização, para que então a medida em frequência pudesse começar. O eletrodo de referência foi o calomelano saturado acoplado a um capilar de Luggin.

O manual do equipamento alerta para o efeito de filtro passa baixa que a impedância do eletrodo de referência, em conjunto com a impedância de entrada do equipamento, tem sobre as medidas em frequência. Como solução para isto, foi acoplado em paralelo com o eletrodo de referência um capacitor de  $1\text{ }\mu\text{F}$  ligado a um fio de prata, que entra dentro do capilar de Luggin até a sua ponta. Esta estrutura é basicamente um filtro passa alta, que ligado em paralelo com o eletrodo de referência, não atenuam o sinal no intervalo de frequência medido. Importante salientar que, além de todos os cuidados tomados anteriormente, o equipamento deve estar conectado à rede através de um *no-break* de boa qualidade, além de que a célula eletroquímica deve estar dentro de uma gaiola de Faraday aterrada para que sinais externos não interferissem nas medidas.

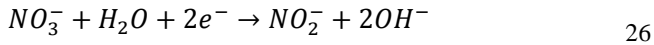
### 3.3 ELETROSSÍNTESE DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Para a produção dos filmes de  $TiO_2$  sobre ITO, seguiu-se o procedimento proposto por Karupuchamy *et al* [18]. Este procedimento consiste na eletrossíntese de  $TiO(OH)_2$  sobre ITO, que posteriormente, sob tratamento térmico, é convertido em  $TiO_2$  policristalino. Para isto, uma solução aquosa contendo de  $TiOSO_4$  (oxissulfato de titânio) ( $0,02\text{ M}$ ),  $H_2O_2$

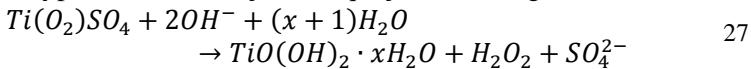
(peróxido de hidrogênio) (0,03 M) e  $KNO_3$  (nitrato de potássio) (0,1 M) é utilizada como eletrólito ( $pH = 1,8$ ). As substâncias  $TiOSO_4$  e  $H_2O_2$  reagem entre si da seguinte forma:



A eletrossíntese consiste em aplicar um potencial catódico entre o eletrodo de ITO e o volume do eletrólito, para que a seguinte reação de redução ocorra na interface entre os dois materiais:



Pode-se perceber a formação hidroxilas na superfície do eletrodo de trabalho pela redução dos íons de nitrato. Estas hidroxilas reagem com o  $Ti(O_2)SO_4$  produzido na reação da Equação 25, da seguinte forma:



A redução dos íons nitrato devido ao potencial catódico aplicado no eletrodo de trabalho é responsável por aumentar o  $pH$  na sua interface, propiciando a precipitação e, conseqüente, formação do filme de oxi-hidróxido de titânio ( $TiO(OH)_2$ ) sobre o substrato de ITO.

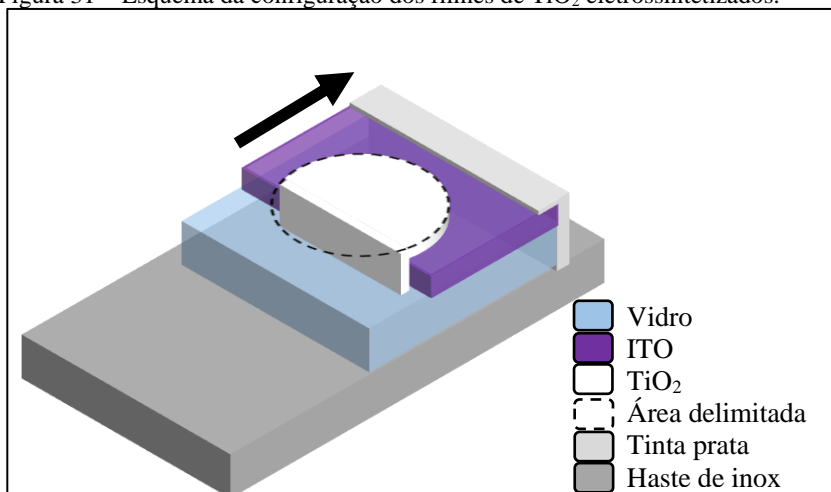
Na Figura 31 pode-se observar um esquema do eletrodo de trabalho utilizado para a eletrossíntese dos filmes de  $TiO_2$ . Primeiramente, o filme de ITO (em roxo) é parcialmente decapado do vidro (em azul). Em seguida, as lâminas de ITO decapadas passam pelo seguinte processo de limpeza:

- Lavagem com detergente neutro para vidraria e enxague com água Milli-Q;
- Banho ultrassônico com acetona durante 15 min;
- Banho ultrassônico com etanol durante 15 min;
- Enxague com água Milli-Q seguido por secagem com jatos de nitrogênio.

As lâminas de ITO limpas são coladas uma a uma em hastes de aço inox (cinza escuro) e, então, é feito o contato elétrico com tinta prata (cinza claro) entre a borda superior da lâmina de ITO e a superfície da haste. Com um pedaço de fita adesiva à prova de água é delimitada uma área circular (tracejada) que fica em contato com o eletrólito, onde o filme é eletrossintetizado. O restante da superfície fica isolado eletricamente, inclusive o contato elétrico de tinta prata. Esta estrutura ilustrada na Figura 31, denominada de eletrodo de trabalho, é mergulhada no eletrólito descrito anteriormente (com a seta virada para baixo) em conjunto com o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado. A eletrossíntese é iniciada após realizados os contatos elétricos com o

potenciostato e a definição do potencial de eletrossíntese e da carga a ser depositada. Durante este processo, não ocorre nenhuma reação na região do vidro onde o ITO foi decapado e que fica em contato com o eletrólito. A eletrossíntese ocorre apenas na região de ITO exposto, resultando assim num depósito com formato semicircular (branco), como mostrado na Figura 31. Importante salientar que este depósito cobre, inclusive, a borda na fronteira entre o vidro e o ITO, evitando assim qualquer tipo de curto-circuito no dispositivo a ser preparado com essa estrutura.

Figura 31 – Esquema da configuração dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os filmes produzidos neste trabalho foram utilizados dois potenciais de eletrossíntese,  $-0,975$  e  $-1,05 \text{ V vs SCE}$  e, para cada potencial, três densidades de cargas diferentes,  $-640$ ,  $-1280$  e  $-2560 \text{ mC/cm}^2$ . Uma vez eletrossintetizados vários grupos com as mesmas características, cada grupo foi submetido a dois tipos de tratamentos térmicos diferentes,  $400^\circ\text{C}$  ou  $600^\circ\text{C}$ , em cada caso por duas horas. Logo após, foi esperado o resfriamento natural do forno, sendo que os filmes foram retirados apenas  $24 \text{ h}$  após o tratamento térmico. Esses potenciais, cargas e temperaturas foram escolhidos por fornecerem amostras com os melhores resultados como fotocatalisadores em células fotoeletroquímicas para a decomposição da água, estudo que foi realizado durante meu mestrado [20].

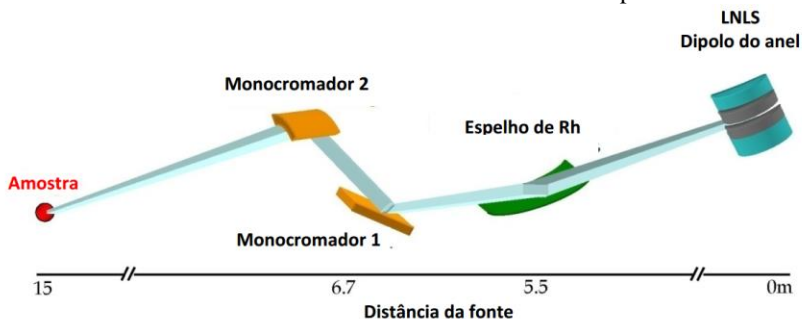
### 3.4 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram obtidos em dois equipamentos diferentes. Os difratogramas referentes à perovskita foram obtidos no difratômetro de raios X Pan-Analytical modelo X'Pert PRO MPD, multiusuário do Departamento de Física da UFSC. O feixe de raios X monocromático ( $K\alpha_1$  do cobre),  $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ) foi obtido através da combinação de um espelho de raios X parabólico com um monocromador de germânio (Ge) (220), que elimina outros comprimentos de onda, incluindo linhas  $K\alpha_2$  do espectro produzido. As medidas foram obtidas em condição especular. O substrato utilizado para os filmes foi o silício monocristalino (100). Este substrato possibilitou medidas sem *background* no intervalo até  $2\theta = 60^\circ$ . O detector utilizado foi o X-Celerator, com uma CCD de 100 pixels.

Os difratogramas referentes aos filmes de  $TiO_2$  foram obtidos na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, São Paulo. A energia utilizada do feixe foi de  $8 \text{ keV}$  resultando num comprimento de onda de  $1,5498 \text{ \AA}$ . O feixe que sai do anel é refletido por um espelho de Ródio (Rh) e passa por um monocromador, composto por dois cristais de silício (111), onde é feita a definição da energia. Em seguida, o feixe passa por fendas para delimitar o tamanho que colide com a amostra, ficando em  $2 \text{ mm}$  (horizontal)  $\times$   $0,7 \text{ mm}$  (vertical). A amostra fica montada no porta-amostras de um difratômetro de  $4 + 2$  círculos, que permite uma série de movimentos, entre eles a movimentação  $\theta - 2\theta$  da amostra e do detector em condição especular, utilizada nas medidas. Após a fixação de cada amostra, foi feita a calibração de sua posição. Um esquema ilustrando o *set-up* ótico da linha de luz XRD2 é visto na figura abaixo.



Figura 32 – Caminho do feixe de luz da linha XRD2, saindo do dipolo do anel até colidir com a amostra. A escala em metros fornece a dimensão percorrida.



Fonte: Retirada de [52].

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A incidência de um feixe de elétrons sobre um dado material, tem como resultado a emissão de uma série de radiações, entre elas: elétrons secundários, que fornecem informações sobre a topologia; elétrons retroespalhados, que trazem informações sobre a composição; raios X característicos, que também fornecem informações sobre a composição química, entre outros.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza estas radiações para construir uma imagem, pela varredura de um feixe de elétrons em uma dada região da amostra. Os sinais emitidos de cada ponto varrido pelo feixe de elétrons são utilizados para construir cada pixel da imagem. Desta forma, quanto mais colimado é o feixe de elétrons, melhor poderá ser a definição da imagem obtida. O contraste de cada pixel pode ser devido tanto às variações da topologia, quando se utiliza o detector de elétrons secundários, que resolve o sinal em intensidade, quanto às variações na composição química do local, quando se utiliza o detector de elétrons retroespalhados, que resolve o sinal em energia. Além disso, com o sinal de raios X característicos, pode-se estimar qualitativamente a quantidade de cada elemento químico presente em certa região.

As imagens de MEV apresentadas ao longo deste trabalho foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, com o microscópio JEOL modelo JSM-6390LV, cuja emissão de elétrons é obtida pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. Antes de serem realizadas as imagens, foi evaporada uma camada fina de ouro ( $\sim 40\text{ nm}$ ) na

superfície de cada amostra, para facilitar o escoamento dos elétrons e, assim, evitar o carregamento superficial.

### 3.6 PERFILOMETRIA

O princípio de funcionamento de um perfilômetro é bastante simples. Uma agulha varre a superfície de uma amostra, aplicando sobre ela uma força extremamente baixa. Quando a agulha percorre um vale ou um pico, um sensor detecta a intensidade deste deslocamento vertical e, com isso, através de uma interface com um computador, é construído o perfil de alturas ao longo da superfície da amostra. Este perfil pode ser em duas dimensões (2D), quando a agulha percorre apenas uma linha, ou em três dimensões (3D), quando a agulha percorre várias linhas, formando um retângulo.

As medidas de perfilometria apresentadas neste trabalho foram obtidas em um perfilômetro DEKTAK multiusuário, pertencente ao Departamento de Física da UFSC. A força peso exercida pela agulha sobre a amostra foi de  $2\text{ mg}$  (unidade utilizada no equipamento, equivalente à força  $F \approx 19,6\ \mu\text{N}$ ), cujo deslocamento horizontal formou uma linha com comprimento de  $150\ \mu\text{m}$  (2D).

### 3.7 ESPECTROFOTOMETRIA

As medidas de absorção ótica apresentadas neste trabalho foram obtidas no espectrofotômetro Ocean Optics USB4000, do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do Departamento de Física da UFSC. Neste equipamento, a luz incidente caminha através de uma fibra ótica até a amostra, posicionada perpendicularmente. O feixe transmitido é coletado por outra fibra ótica, seguindo até uma grade de difração que o separa em comprimentos de onda monocromáticos, que em seguida incidem numa CCD. Com isso, o espectro transmitido é observado por completo durante as medidas. A calibração do equipamento é feita primeiramente no escuro (com a luz desligada) e em seguida no branco (com a luz ligada). O segundo passo foi feito com uma lâmina de *ITO*, tratada na temperatura correspondente às amostras. Isso foi feito para desconsiderar o efeito do substrato nas medidas de absorbância.

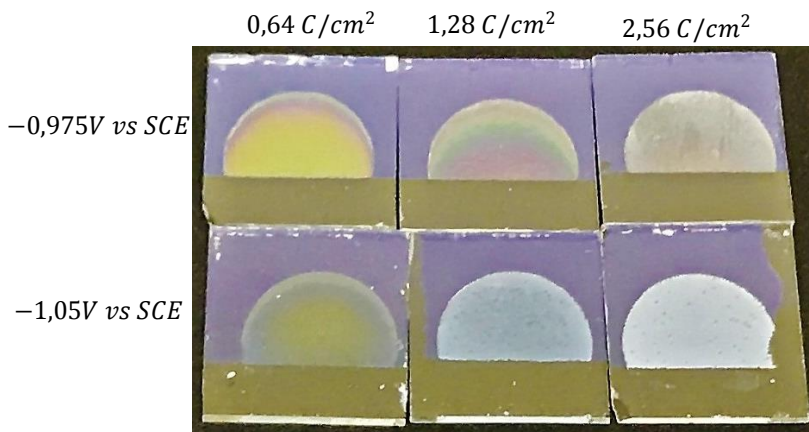
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho além das discussões com base na teoria descrita no Capítulo 2, correspondente aos resultados obtidos com filmes de dióxido de titânio.

### 4.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

As fotografias dos filmes recém-eletrossintetizados são apresentadas na Figura 33. Nesta figura as linhas diferenciam os potenciais de eletrossíntese ( $-0,975 V$  vs SCE na linha superior e  $-1,05 V$  vs SCE na linha inferior) e as colunas diferenciam as cargas depositadas durante a eletrossíntese ( $0,64 C/cm^2$  na esquerda,  $1,28 C/cm^2$  no meio e  $2,56 C/cm^2$  na direita). Após o tratamento térmico a aparência dos filmes se modifica pouco, ocorre apenas um encurvamento do substrato quando o tratamento térmico é realizado a  $600^\circ C$ .

Figura 33 – Fotografia das amostras recém-eletrossintetizadas. As linhas diferenciam o potencial de eletrossíntese e as colunas diferenciam a carga depositada.

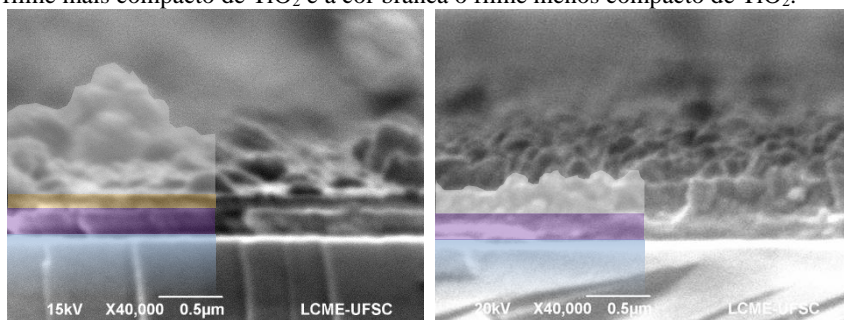


Fonte: Elaborada pelo autor.

Como comentado na Seção 2.1.6, o dióxido de titânio possui *gap* em torno de  $3,2 eV$ . Esta energia corresponde a fótons com comprimentos de onda iguais a  $387 nm$ , portanto, este material deve absorver fótons com comprimentos de onda menores ou iguais a este valor. Contudo, pode-se

perceber uma coloração inesperada nos filmes eletrossintetizados, apresentados na Figura 33, essa coloração permanece após o tratamento térmico quando o filme é cristalizado em  $TiO_2$ . Esta característica parece estar relacionada com o efeito de interferência construtiva e destrutiva da luz que reflete sobre as camadas da amostra, semelhante ao efeito de óleo na água, ou seja, os filmes devem apresentar uma camada relativamente lisa, de forma a possibilitar o efeito de interferência na região visível de fótons que incidem sobre o filme. Este efeito está presente principalmente nas amostras eletrossintetizadas no potencial mais baixo em módulo ( $-0,975 V vs SCE$ ). Outro efeito visível é que com o aumento da carga depositada, as amostras se tornam cada vez mais esbranquiçadas, indicando o aumento da rugosidade. Pode-se notar que para as amostras eletrossintetizadas no potencial mais alto em módulo ( $-1,05 V vs SCE$ ), exceto a amostra com carga de  $0,64 C/cm^2$ , o efeito de difração não é tão claro, devido à alta rugosidade destas amostras. A fim de confirmar estas características, foram feitas imagens de microscopia eletrônica da seção transversal das amostras mais espessas ( $Q = 2,56 C/cm^2$ ) de cada potencial de eletrossíntese, apresentadas na Figura 34.

Figura 34 – Imagem de MEV da seção transversal de amostras eletrossintetizadas nos dois potenciais,  $-0,975 V vs SCE$  na esquerda e  $-1,05 V vs SCE$  na direita com carga de  $2,56 C/cm^2$ . Foram adicionadas cores para evidenciar as diferentes camadas presentes: a cor azul representa o vidro, a cor roxa o filme de ITO, a cor amarela o filme mais compacto de  $TiO_2$  e a cor branca o filme menos compacto de  $TiO_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A imagem da seção transversal da amostra eletrossintetizada no potencial menor,  $-0,975 V vs SCE$  (Figura 34, esquerda), mostra claramente que o filme eletrossintetizado no potencial mais baixo em módulo apresenta duas morfologias distintas: um filme mais liso, destacado em amarelo, que confere a propriedade de interferência à amostra, e uma série de grãos relativamente grandes destacados em branco, que conferem a característica

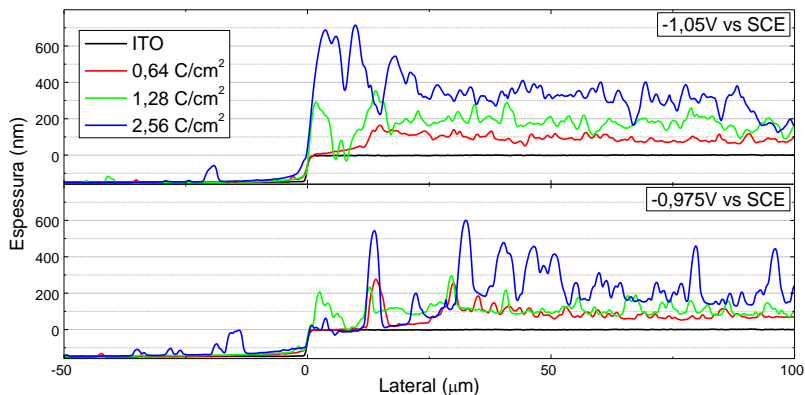
esbranquiçada ao filme. Já a imagem da seção transversal da amostra eletrossintetizada no potencial mais alto,  $-1,05\text{ V vs SCE}$ , 0B3 (Figura 34, direita), é totalmente diferente. O filme apresenta apenas uma morfologia, altamente rugosa que, como comentado anteriormente, ofusca o efeito de interferência.

Uma característica peculiar, observada na imagem da direita da Figura 34, é a ausência de definição na interface  $\text{ITO}/\text{TiO}_2$ , que pode ser atribuída ao aumento da rugosidade interfacial do substrato, que aumenta a área de contato entre o substrato e o filme de  $\text{TiO}_2$ . Em um trabalho realizado anteriormente no LabSiN/UFSC, observou-se que amostras de ITO submetidas a um potencial de cerca de  $-1,0\text{ V vs SCE}$  (dependendo do pH), sofrem redução catódica, formando uma camada porosa metálica na superfície [53]. Essa característica será abordada com mais detalhamento nas próximas seções.

#### 4.1.1 Perfilometria

A morfologia dos filmes de dióxido de titânio foi avaliada também através da técnica de perfilometria. O caminho que a agulha do perfilômetro percorreu partiu da região decapada do vidro em direção ao depósito de  $\text{TiO}_2$ . Desta forma, a altura do degrau observado quando a agulha atinge os filmes, é a soma da espessura da camada de ITO com a espessura da camada de  $\text{TiO}_2$ . A Figura 35 apresenta as perfilometrias das amostras de  $\text{TiO}_2$ , eletrossintetizadas nos potenciais e cargas mencionados anteriormente. É importante salientar que nestes gráficos foi convencionalizada a superfície do ITO como altura zero, ou seja, a espessura do ITO, de  $145\text{ nm}$ , foi subtraída de cada medida.

Figura 35 – Dados de perfilometria dos filmes de  $TiO_2$  eletrossintetizados. No eixo horizontal, entre  $-50$  e  $0$   $\mu m$ , o filme de ITO foi decapado. Os gráficos foram ajustados para que alturas acima de  $0$  nm fossem contabilizadas apenas para o filme de  $TiO_2$ .

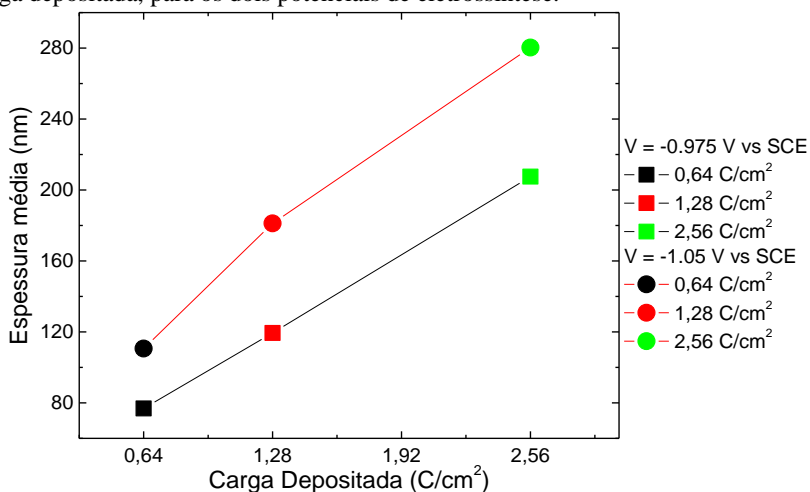


Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando os gráficos da Figura 35, é possível notar que logo nos primeiros micrômetros depois do degrau de ITO, o filme de  $TiO_2$  é muito fino, em torno de  $10$  nm de espessura. Somente cerca de  $15$   $\mu m$  (gráfico superior) ou  $25$   $\mu m$  (gráfico inferior) após o degrau, o filme se torna mais espesso, entre  $100$  e  $400$  nm. Esta região de menor espessura aumenta a chance de curto circuito ao montarmos um dispositivo fotovoltaico, podendo inutilizá-lo.

A Figura 36 apresenta um gráfico contendo as espessuras médias dos filmes de  $TiO_2$  em função da carga depositada. Pode-se perceber um aumento contínuo da espessura média dos filmes, tanto para as amostras eletrossintetizadas em  $-0,975$  V vs SCE, quanto em  $-1,05$  V vs SCE. Outra característica é que as amostras eletrossintetizadas em um potencial mais catódico levam a filmes mais espessos, ou seja, este potencial é mais eficiente.

Figura 36 –Espessura média dos filmes de  $TiO_2$  eletrossintetizados em função da carga depositada, para os dois potenciais de eletrossíntese.

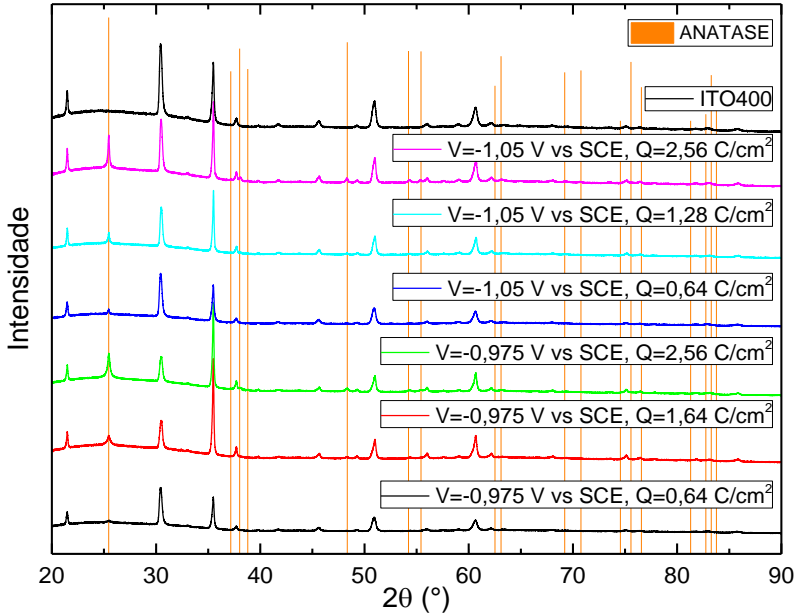


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.2 Caracterização por Difração de Raios X

Os filmes de  $TiO_2$  eletrossintetizados e tratados termicamente, foram submetidos a medidas de difração de raios X na linha XRD2 do LNLS. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 37, relativa às amostras tratadas a  $400^\circ C$ , e na Figura 38, relativa às amostras tratadas a  $600^\circ C$ . O difratograma do substrato de ITO tratado na respectiva temperatura também foi adicionado como referência, além do padrão da fase cristalina anatase do  $TiO_2$  em laranja.

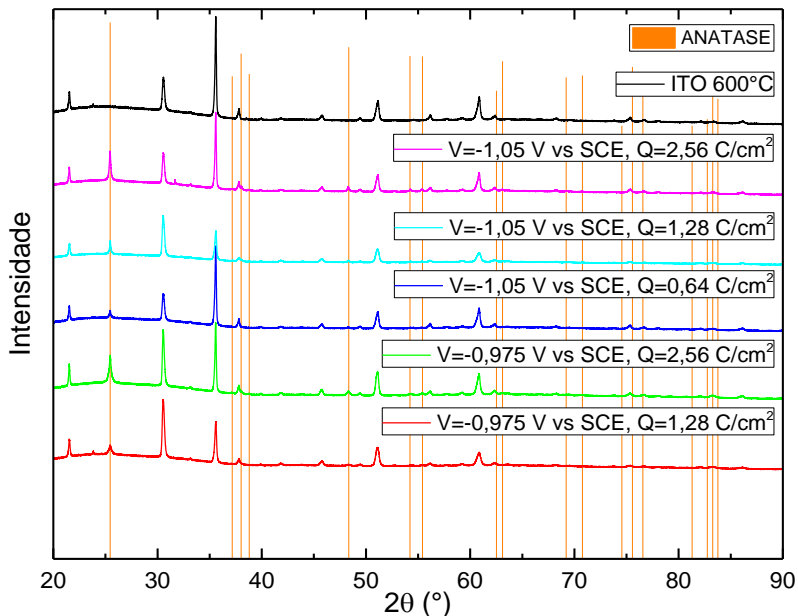
Figura 37 - Difratogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizadas sobre substratos de ITO e tratadas a  $400^\circ\text{C}$ . Foi adicionado também o difratograma do ITO tratado a  $400^\circ\text{C}$ , além do padrão correspondente à fase anatase do  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 38 - Difratogramas das amostras de  $TiO_2$  eletrossintetizadas sobre substratos de ITO e tratadas a  $600^\circ C$ . Foi adicionado também o difratograma do ITO tratado a  $600^\circ C$ , além do padrão correspondente à fase anatase do  $TiO_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

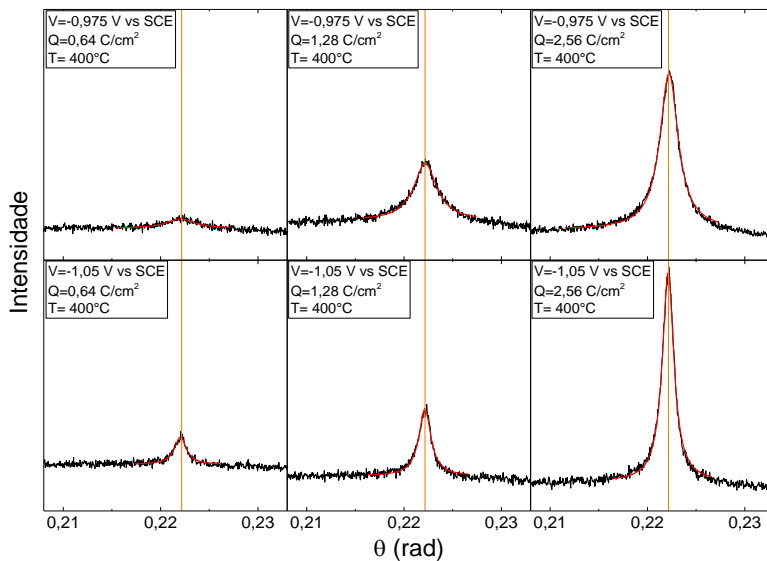
Devido ao tempo de linha restrito disponibilizado no LNLS, não foi possível obter o difratograma da amostra eletrossintetizada no potencial de  $-0,975 \text{ V vs SCE}$  com carga de  $0,64 \text{ C/cm}^2$  e tratada a  $600^\circ C$ . Com a análise visual dos difratogramas, pode-se notar que todos os picos presentes correspondem ou ao substrato de ITO ou à fase anatase do  $TiO_2$ , ou seja, nenhuma outra fase cristalina foi observada nas amostras.

Nos difratogramas dos filmes mais espessos, é possível encontrar cinco ou seis picos de difração correspondentes à fase anatase, porém, com exceção do pico localizado em  $2\theta = 25,457^\circ$ , todos os outros estão muito próximos de picos associados ao substrato de ITO. Por isso, o ajuste realizado nesses picos para obter uma estimativa do valor de tensão a que os cristalitos estão submetidos não rendeu bons resultados, pois o erro gerado no ajuste ficou da ordem do próprio valor obtido.

O pico de difração de cada amostra, localizado em  $2\theta = 25,457^\circ$  ( $\theta = 0,22215 \text{ rad}$ ), é mostrado em escala na Figura 39, relativa às amostras

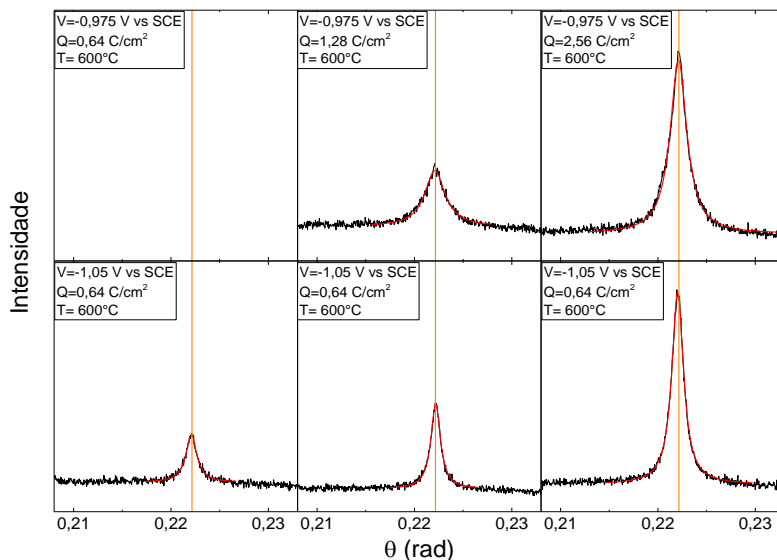
tratadas a  $400^{\circ}\text{C}$ , e na Figura 40, relativa às amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$ , juntamente com o seu respectivo ajuste em vermelho (função lorentziana) e o padrão correspondente à fase anatase em laranja.

Figura 39 – Pico de difração (em preto) e seu ajuste com a função lorentziana (em vermelho), localizado em  $2\theta=25,457^{\circ}$  ( $\theta=0,22215$  rad), das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente a  $400^{\circ}\text{C}$ . O padrão da fase anatase é mostrado em laranja.



Fonte: Elaborada pelo autor.

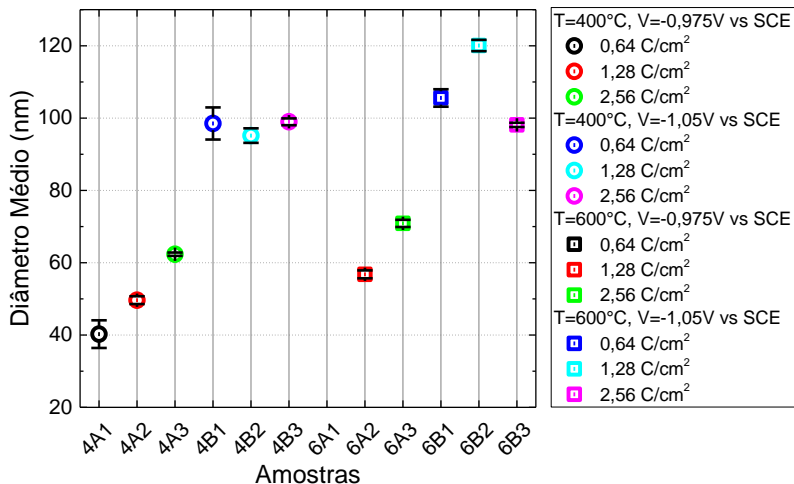
Figura 40 - Pico de difração (em preto) e seu ajuste com a função lorentziana (em vermelho), localizado em  $2\theta=25,457^\circ$  ( $\theta=0,22215$  rad), das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente a  $600^\circ\text{C}$ . O padrão da fase anatase é mostrado em laranja.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como esperado, quanto maior a quantidade de carga depositada durante a eletrossíntese, melhor é a relação sinal/ruído dos difratogramas. Com o auxílio da equação de Scherrer (Equação 24) e dos ajustes dos picos, foi possível obter o diâmetro médio dos cristalitos, que são apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Diâmetro médio dos cristalititos obtidos através dos valores médios e largura à meia altura dos picos de difração das amostras, localizados em  $2\theta=25,457^\circ$  ( $\theta=0,22215$  rad), inseridos na equação de Scherrer.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que o diâmetro médio dos cristalititos apresenta uma dependência mais acentuada com a quantidade de carga depositada somente em amostras preparadas no potencial de eletrossíntese mais baixo em módulo,  $-0,975 V vs SCE$  (símbolos preto, vermelho e verde). Para estas amostras, quanto maior a carga depositada, maior o diâmetro médio dos cristalititos, com valores entre 40 e 70 nm. Já para as amostras preparadas no potencial mais alto em módulo,  $-1,05V vs SCE$  (símbolos azul, ciano e magenta), a quantidade de carga não influencia tanto no diâmetro dos cristalititos, principalmente no caso das amostras tratadas a 400°C. Por outro lado, este potencial de eletrossíntese mais alto resulta em cristalititos consideravelmente maiores, em torno de 100 nm para amostras tratadas a 400°C, e entre 100 e 120 nm para amostras tratadas a 600°C. Estes valores são consideravelmente mais altos do que os valores encontrados na literatura, abaixo de 20 nm, para filmes nanocristalinos de  $TiO_2$  aplicados com sucesso em dispositivos fotovoltaicos [54]. Enquanto diâmetros de cristalititos altos apresentam a vantagem de uma maior mobilidade dos elétrons, com menor armadilhamento eletrônico, perde-se em porosidade e, conseqüentemente, em área superficial ativa. Outro ponto a ser destacado é quanto ao tratamento

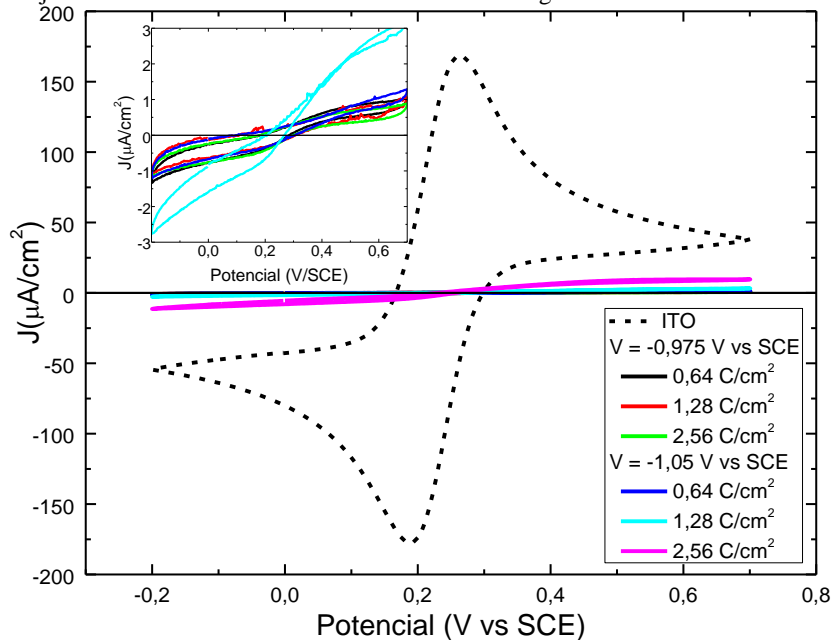
térmico, o diâmetro médio dos cristalitos cresce ligeiramente com o aumento da temperatura utilizada no tratamento.

#### 4.1.3 Caracterização Eletroquímica - *pinholes*

O grau de cobertura do substrato de ITO pelo filme de  $TiO_2$ , e a existência de *pinholes* (buracos), foram avaliados por meio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, utilizando o par redox ferro/ferricianeto. Conforme mencionado na Seção 2.1.6.1, na presença do par redox ferro/ferricianeto, o filme de  $TiO_2$  se comporta como um dielétrico, enquanto o filme de ITO se comporta como um eletrodo metálico. Portanto, voltametrias feitas com esse par redox no filme de  $TiO_2$  eletrossintetizado sobre o filme ITO irão apresentar picos de corrente de oxirredução apenas se o filme de  $TiO_2$  contiver *pinholes*, o que deixaria o eletrólito em contato direto com o filme de ITO. De acordo com a equação 21, a área exposta relativa à área total do eletrodo será aproximadamente igual à razão entre a densidade de corrente no pico da voltametria utilizando o filme de  $TiO_2$ , e a densidade de corrente no pico utilizando apenas o filme de ITO virgem.

Os gráficos das próximas três figuras mostram voltametrias cíclicas realizadas com o eletrólito contendo íons de ferro/ferricianeto, utilizando como eletrodo as amostras de  $TiO_2$  eletrossintetizadas sobre ITO. Foram feitos cinco ciclos seguidos em cada amostra, a curva mostrada consiste da aquisição do quinto ciclo voltamétrico. Os ciclos anteriores foram descartados, pois apresentaram regiões transientes que dificultam a estimativa da quantidade de *pinholes*. A Figura 42 é referente às amostras sem tratamento térmico, a Figura 43 é referente às amostras tratadas a  $400^\circ C$  e a Figura 44 é referente às amostras tratadas a  $600^\circ C$ .

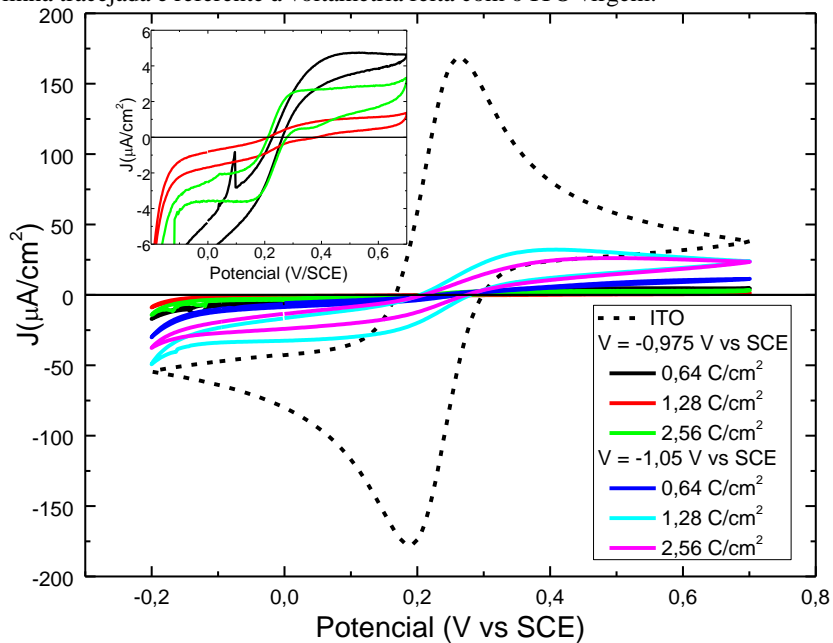
Figura 42 - Voltametrias cíclicas feitas com o par redox ferro/ferricianeto em amostras de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizadas sobre ITO sem tratamento térmico. A linha tracejada é referente à voltametria feita com o ITO virgem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

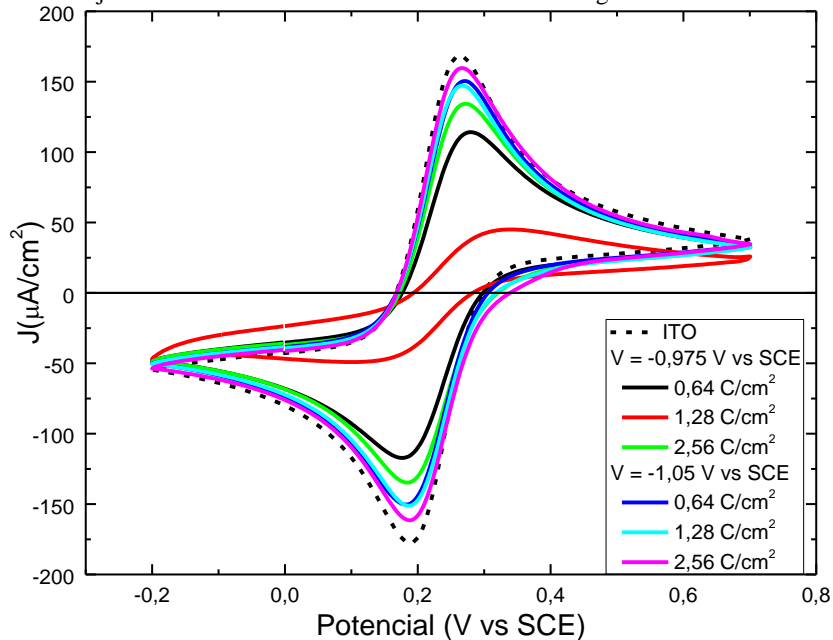
É notável a boa cobertura que as amostras sem tratamento térmico apresentam, isso é indicado pelo baixíssimo nível de corrente observado nos voltamogramas, em comparação com o nível de corrente observado para o filme de ITO virgem. No entanto, essas amostras são constituídas pelo gel amorfo  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  e, portanto, necessitam de tratamento térmico para se cristalizarem em  $\text{TiO}_2$ .

Figura 43 - Voltametrias cíclicas feitas com o par redox ferro/ferricianeto em amostras de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizadas sobre ITO tratadas termicamente a  $400^\circ\text{C}$ . A linha tracejada é referente à voltametria feita com o ITO virgem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44 - Voltametrias cíclicas feitas com o par redox ferro/ferricianeto em amostras de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizadas sobre ITO tratadas termicamente a  $600^\circ\text{C}$ . A linha tracejada é referente à voltametria feita com o ITO virgem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4 apresenta o percentual de área descoberta do substrato ( $A_d/A_0$ ), para todas as amostras.



Tabela 4 – Percentual de área descoberta do substrato para as amostras de  $TiO_2$  eletrossintetizado e tratadas termicamente na temperatura indicada.

Tratamento	Sem tratamento	400°C (X=4)	600°C (X=6)
	$A_d/A_0$	$A_d/A_0$	$A_d/A_0$
<b>Amostra</b>			
<b>V = -0,975 Vs SCE</b>			
Q = 0,64 C/cm <sup>2</sup>	0,54%	2,8%	69,1%
Q = 1,28 C/cm <sup>2</sup>	0,48%	0,7%	27,2%
Q = 2,56 C/cm <sup>2</sup>	0,44%	1,7%	81,2%
<b>V = -1,05 Vs SCE</b>			
Q = 0,64 C/cm <sup>2</sup>	0,61%	5,4%	90,9%
Q = 1,28 C/cm <sup>2</sup>	1,59%	19,5%	89,1%
Q = 2,56 C/cm <sup>2</sup>	5,92%	17,0%	96,4%
<b>ITO</b>	100%	100,0%	100%

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filmes eletrossintetizados no potencial de  $-0,975 V vs SCE$  e carga de  $1280 mC/cm^2$  apresentaram os menores níveis de corrente em todos os tratamentos térmicos. Outro ponto é que o aumento da temperatura de tratamento térmico resulta na elevação do nível de corrente observado, indicando que o filme de  $TiO_2$  passa a apresentar cada vez mais fissuras. Porém, o tratamento térmico feito a  $400^\circ C$  não danifica de forma tão contundente os filmes, ao contrário do tratamento realizado a  $600^\circ C$ , que resulta em altos níveis de corrente próximos aos do filme de ITO virgem.

Este tipo de comportamento condiz com resultados obtidos por Kavan *et al.* [17] em amostras de  $TiO_2$  eletrossintetizados anodicamente sobre substratos de FTO. Os autores observaram que os filmes sem tratamento térmico apresentaram excelente grau de cobertura do substrato, menos de 1 % da área ativa correspondente a *pinholes*. Na Tabela 4 verifica-se que as amostras eletrossintetizadas em  $-0,975 V vs SCE$ , sem tratamento térmico, apresentaram em média 0,5 % de área correspondente a *pinholes*. As amostras eletrossintetizadas em  $-1,05 V vs SCE$  apresentaram uma porcentagem progressivamente maior, entre 0,6 e 6 %. Kavan *et al* [17] também observaram que amostras submetidas a um tratamento térmico a  $500^\circ C$ , apresentaram um aumento da área correspondente a *pinholes*, que

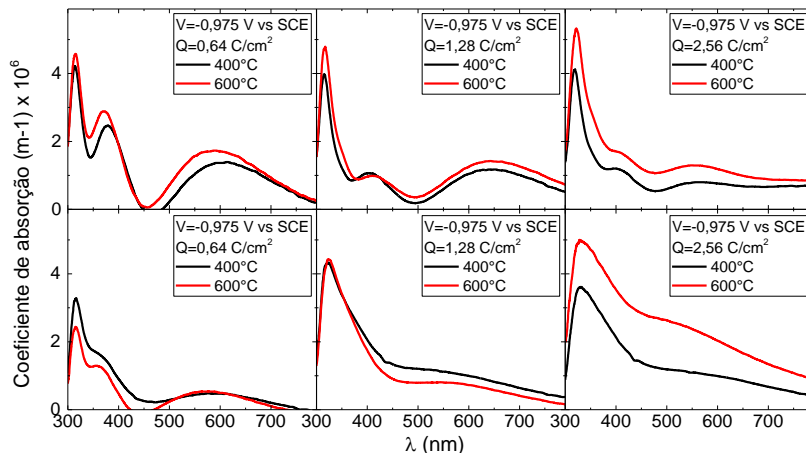
passou para 75 %. Neste trabalho de doutorado, as amostras eletrossintetizadas em  $-0,975V$  vs SCE apresentaram em média 2 % de área correspondente a *pinholes* quando tratadas a  $400^{\circ}C$  e 59 % quando tratadas a  $600^{\circ}C$ . Já as amostras eletrossintetizadas em  $-1,05V$  vs SCE apresentaram em média 14 % de área correspondente a *pinholes* quando tratadas a  $400^{\circ}C$  e 92 % quando tratadas a  $600^{\circ}C$ .

Esta piora na cobertura dos filmes se deve, provavelmente, a rachaduras geradas no processo de cristalização, quando os grãos tendem a diminuir seu volume. A grande diferença observada entre os filmes tratados a  $400^{\circ}C$  e  $600^{\circ}C$  pode ser um indício de que os filmes tratados a  $400^{\circ}C$  ainda não foram totalmente cristalizados e, portanto, ainda apresentam uma grande quantidade de material amorfo. Outra possibilidade é que, durante o tratamento térmico, o substrato de ITO tende a se encurvar, aumentando a quantidade de rachaduras nos filmes e, conseqüentemente, sua área superficial, ou seja, essa grande quantidade de *pinholes* pode ser devido ao aumento na área superficial do filme de ITO. Além disso, deve-se ter em mente a modificação da morfologia do ITO quando submetido a um potencial catódico mais alto, assim como mostrado na Figura 34. Em todos os tratamentos térmicos, inclusive nas amostras sem tratamento térmico, a quantidade de *pinholes* é relativamente mais alta para as amostras eletrossintetizadas no potencial mais alto em módulo ( $-1,05 V$  vs SCE). Portanto, o grande aumento na quantidade de *pinholes*, chegando a valores em torno de 90 % de área descoberta para os filmes tratados a  $600^{\circ}C$ , pode ser devido principalmente ao aumento da área superficial dos filmes como um todo, com contribuições dos três processos descritos acima.

#### 4.1.4 Absorbância

O comportamento da luz quando atravessa um material semiconductor pode revelar propriedades oriundas de sua organização cristalina e que interferem nas suas propriedades elétricas. A Figura 45 apresenta espectros de absorção dos filmes de dióxidos de titânio produzidos neste trabalho. As cores diferenciam as temperaturas de tratamento térmico dos filmes,  $400^{\circ}C$  em preto e  $600^{\circ}C$  em vermelho.

Figura 45 – Coeficiente de absorção das amostras de  $TiO_2$  eletrossintetizadas sobre ITO e tratadas termicamente a  $400^\circ C$  (linhas pretas) e  $600^\circ C$  (linhas vermelhas). O potencial de eletrossíntese ( $V$ ) e a carga depositada ( $Q$ ) nas amostras estão na legenda.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como esperado, todos os filmes apresentam uma banda de absorção na região do ultravioleta, relativo às excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do semiconductor. Outra banda de absorção presente compreende a região visível do espectro. Este comportamento está presente principalmente nas amostras eletrossintetizadas no potencial mais baixo ( $-0,975 V vs SCE$ ) e somente na primeira amostra eletrossintetizada no potencial mais alto ( $V = -1,05 V vs SCE$  e  $Q = 0,64 C/cm^2$ ) incluindo as duas temperaturas de tratamento ( $400$  e  $600^\circ C$ ). Essa banda, na realidade, é relativa ao efeito de interferência comentado anteriormente na Seção 4.1, que ocorreu principalmente nas amostras citadas acima. Um ponto importante a ressaltar nestes gráficos é a intensidade de absorção na região entre  $390$  e  $450$  nm. Este comportamento não condiz com o esperado para este semiconductor. Comportamentos semelhantes são observados em trabalhos que estudam a dopagem do  $TiO_2$  com ferro [12] e com zircônio [11]. Sun *et al.* (2009) [12] concluem em seu trabalho que bandas de absorção, diferentes das esperadas para o semiconductor intrínseco, têm origem em excitações eletrônicas entre níveis eletrônicos dentro do *gap* do semiconductor, as quais foram criadas por dopagem, no caso do trabalho

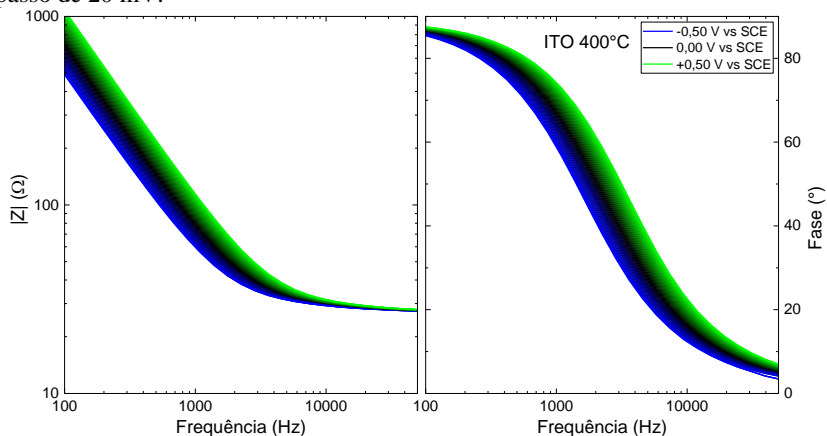
citado, com átomos de ferro. Portanto, a presença desta banda de absorção na região entre 390 e 450 nm pode indicar que nosso material está dopado.

#### 4.1.5 Caracterização por Impedância Eletroquímica (Mott-Schottky)

Frequentemente, os trabalhos da literatura apresentam medidas de Mott-Schottky feitas em frequências únicas, e mais raramente em uma ou mais frequências. Em todos os casos, são escolhidas frequências mais altas, de forma a minimizar termos de impedância real, os quais são relativos à transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito, quando a transferência de carga é significativa, a teoria de Mott-Schottky não se aplica.

Neste trabalho, optou-se em trabalhar com vários valores de frequência, compreendidos entre 100 e 50.000 Hz, com dez pontos por década, para cada variação de potencial dentro do intervalo entre  $-0,5$  e  $0,5$  V vs SCE (em  $pH = 2,0$ ), com passos de  $20$  mV. Em outras palavras, foi adquirido um espectro de impedância para cada passo de potencial aplicado. Naturalmente, são medidas de longa duração, em torno de  $1,5$  h cada, porém, isso só foi possível pois tanto o substrato de ITO quanto o filme de  $TiO_2$  mantêm sua estabilidade dentro do intervalo de potencial acima. A adição de uma dimensão a mais nas medidas possibilitou conhecer de forma mais clara as características dos filmes e os limites em frequência em que se podem adquirir os pontos que compõem os gráficos de Mott-Schottky ( $C^{-2}(V)$ ). Um conjunto de espectros relativo ao substrato de ITO tratado a  $400^\circ C$  é mostrado na representação de Bode na Figura 46 como exemplo:

Figura 46 – Espectros de impedância (módulo e fase) do substrato de ITO tratado a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais, compreendidos dentro do intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.



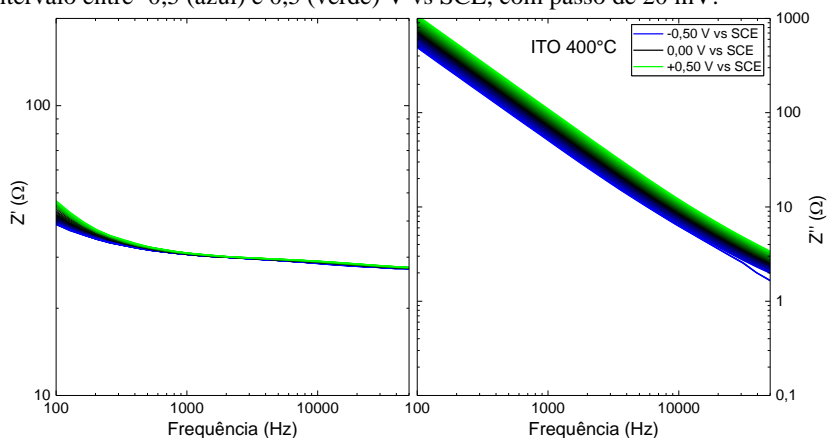
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros apresentados formam um gradiente praticamente contínuo de cores, compreendendo cada passo de potencial aplicado, iniciando em  $-0,5\text{ V vs SCE}$  com tom azul, passando por  $0\text{ V vs SCE}$  em preto e terminando em  $0,5\text{ V vs SCE}$  com tom verde.

Pode-se notar que para esta amostra há apenas uma leve translação em frequência com o crescimento do potencial aplicado. Todos os espectros apresentam características de circuito bloqueante, como visto na Seção 2.1.5, ou seja, a resistência de transferência de carga ( $R_{CT}$ ) é muito alta em todo o intervalo de frequência medido e, como consequência, as curvas de Mott-Schottky podem, em princípio, ser obtidas em qualquer valor de frequência dentro do intervalo medido.

Os gráficos da Figura 47 trazem os mesmos dados da figura anterior, porém agora colocados na representação de espectros de impedância real (esquerda) e impedância imaginária (direita):

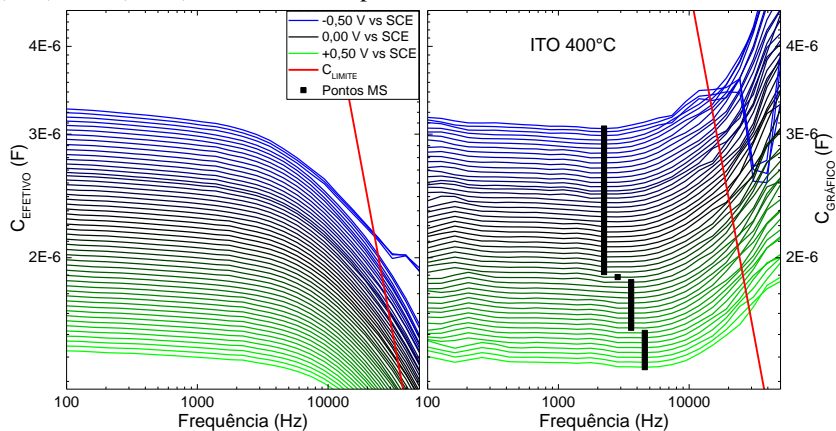
Figura 47 - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos espectros de impedância imaginária e com o auxílio da Equação 8, pôde-se obter as curvas de capacitância efetiva em função da frequência. Também, a partir dos mesmos dados, foram obtidas as curvas de capacitância generalizada através das equações 13, 14 e 15. Os gráficos de capacitância efetiva e capacitância generalizada em função da frequência são apresentados na Figura 48, onde também foi adicionado o limite superior teórico de capacitância dado pela Equação 11:

Figura 48 - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidas do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma em diferentes potenciais, no intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.

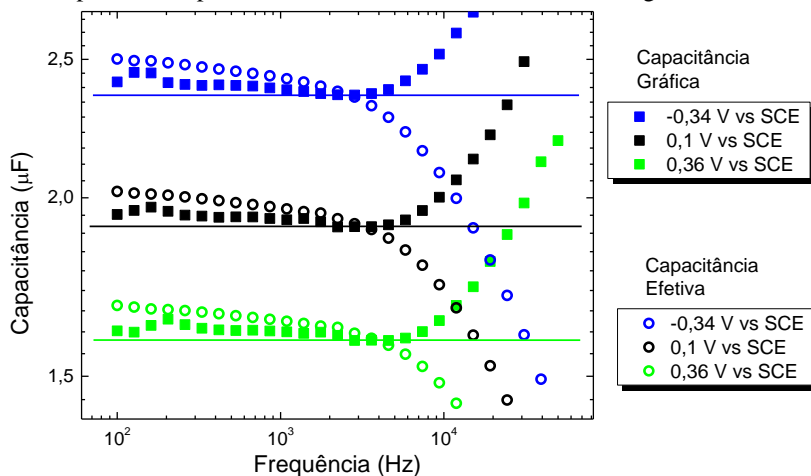


Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme mencionado na Seção 2.1.5, os valores tanto de capacitância efetiva quanto de capacitância generalizada fazem sentido apenas em regiões em que os espectros formam patamares relativamente constantes em função da frequência. Um comportamento característico em todas as medidas é que acima do limite superior teórico de capacitância (linha vermelha), descrito na Seção 2.1.5, todas as curvas perdem seu comportamento de patamar praticamente constante com a frequência, indicando que este limite teórico apresenta significado experimental. Acima deste limite, enquanto os valores de capacitância efetiva tendem a diminuir, os valores de capacitância generalizada tendem a aumentar.

Dentro do limite teórico (abaixo da linha vermelha), pode-se perceber que utilizando ambos os métodos, o requisito de haver patamares de capacitância em função da frequência é razoavelmente satisfeito. Contudo, os espectros de capacitância efetiva não apresentam patamares constantes como os obtidos com os espectros de capacitância generalizada, que exibem um grande patamar no intervalo de frequência, em torno de 2 kHz. Esta observação fica mais clara no gráfico da Figura 49, onde são apresentados apenas três espectros de cada método, compreendendo apenas três potenciais diferentes.

Figura 49 - Curvas de capacitância efetiva (círculos) e capacitância generalizada (quadrados) obtidas do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. As cores diferenciam os potenciais aplicados durante a medida, mostrados na legenda.

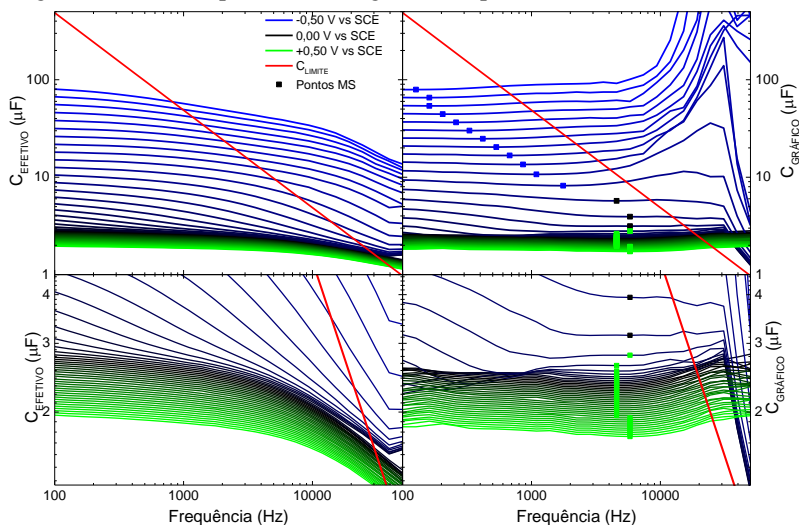


Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido à grande dispersão em frequência das curvas de capacitância efetiva, há muita dificuldade em se escolher a frequência de excitação para construir os gráficos de  $C^{-2}(V)$ , para as análises de Mott-Schottky. Já no caso dos espectros de capacitância generalizada, uma escolha bastante razoável seria as linhas de base mostradas na Figura 49, cujos valores foram marcados com símbolos na Figura 48 direita. Esta diferença se justifica pois, enquanto na estimativa de capacitância efetiva se considera que a amostra apresenta um comportamento de capacitor de placas paralelas perfeito, o cálculo de capacitância generalizada considera não-uniformidades ao longo da superfície da amostra e, inclusive, ao longo da direção perpendicular, que incluem não-uniformidades relacionadas à rugosidade. Esta discordância ainda não é tão evidente em filmes de ITO, que apresentam relativa baixa rugosidade, porém em filmes porosos, tais como  $TiO_2$  eletrossintetizados, em que a rugosidade é significativamente mais alta, o comportamento dos espectros de capacitância efetiva e capacitância generalizada são bem diferentes. Um exemplo disto é mostrado nos gráficos da Figura 50, relativos ao filme de  $TiO_2$  eletrossintetizado no potencial de  $-1,05 V vs SCE$  com carga de  $1,28 C/cm^2$  e tratado a 400°C.



Figura 50 - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidos do filme de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizado no potencial de  $-1,05 \text{ V SCE}$  com carga de  $1,28 \text{ C/cm}^2$  e tratado termicamente a  $400^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, em diferentes potenciais aplicados, no intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde)  $\text{V vs SCE}$ , com passo de  $20 \text{ mV}$ . Os dois gráficos inferiores são ampliações das regiões de menor capacitância dos gráficos superiores.



Fonte: Elaborada pelo autor.

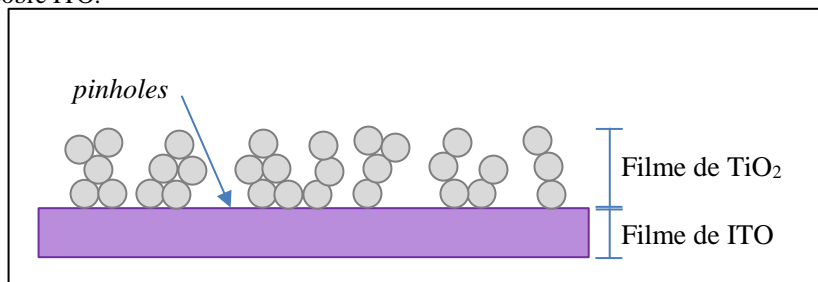
Assim como no caso anterior, novamente tem-se o mesmo comportamento anômalo para os valores de capacitância acima do limite teórico. Com relação à formação de patamares, esta característica está presente apenas nas curvas de capacitância generalizada. Os valores de capacitância efetiva apresentam uma grande dispersão em frequência.

Outra característica, que só é visível nas curvas de capacitância generalizada, é que há um deslocamento dos patamares com a mudança do potencial aplicado, principalmente para os potenciais abaixo de  $0 \text{ V vs SCE}$  (curvas com tom azulado). Novamente, os valores em que os patamares formam uma linha de base foram destacados com símbolos no gráfico acima (a diferenciação entre as cores dos símbolos será explicada na próxima subseção). A percepção do deslocamento dos patamares só foi possível porque as medidas foram obtidas num intervalo maior em frequência em conjunto com o cálculo de capacitância generalizada.

É importante ressaltar aqui a influência dos *pinholes* no filme de  $\text{TiO}_2$  sobre as medidas de capacitância. A Figura 51 ilustra um modelo

simplificado do filme de  $TiO_2$  depositado sobre ITO contendo *pinholes*. Pode-se perceber que a área efetiva do filme de ITO é muito menor do que o filme de  $TiO_2$ . A capacitância é uma função proporcional à área, consequentemente, a capacitância do filme de  $TiO_2$  será muito maior do que a capacitância do filme de ITO. Isto fica evidente quando se observa os gráficos das Figuras 51 e 52. Na situação da ilustração abaixo, essas duas capacitâncias estão ligadas em paralelo e, portanto, se somam. Com isso, o termo de maior valor se sobressai que, no caso, é a capacitância do filme de  $TiO_2$ .

Figura 51 – Modelo simplificado do filme de  $TiO_2$  contendo *pinholes* depositado sobre ITO.

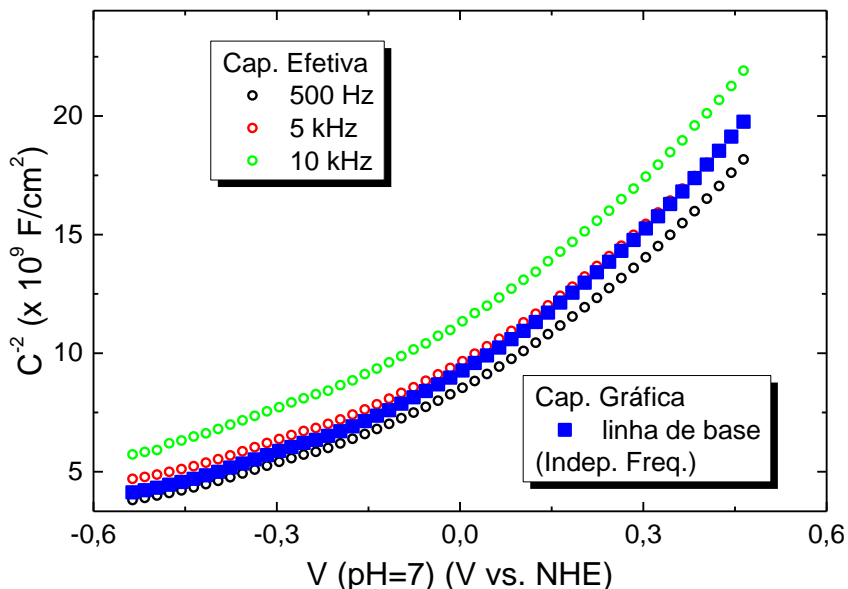


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.5.1 Medidas de Mott-Schottky

A Figura 52 apresenta um gráfico característico de Mott-Schottky obtidas das curvas de capacitância da Figura 48, correspondente ao filme de ITO tratado a  $400^{\circ}C$ . Os símbolos cheios correspondem aos valores em que as curvas de capacitância generalizada formam uma linha de base e, portanto, independentes da frequência. As curvas de símbolos vazios foram obtidas do gráfico de capacitância efetiva em três valores de frequências diferentes.

Figura 52 – Curva de  $C^{-2}(V)$  do substrato de ITO tratado a  $400^{\circ}\text{C}$ . Os valores foram retirados dos pontos marcados na Figura 48. Em preto os resultados obtidos a partir da capacitância generalizada e em vermelho a partir da capacitância efetiva.



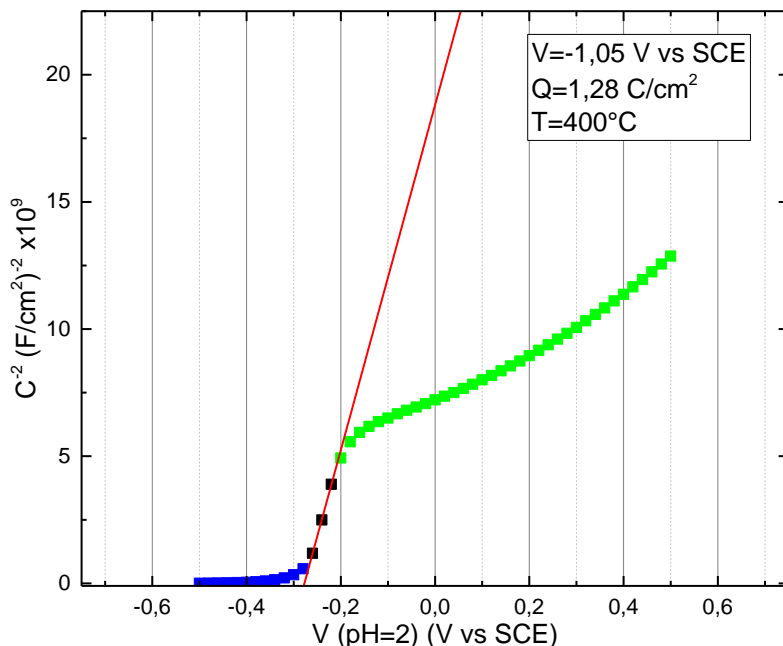
Fonte: Elaborada pelo autor.

Há uma grande dispersão de frequência das curvas correspondentes aos dados capacitância efetiva, além de uma diferença significativa com relação a coeficiente angular entre as curvas correspondentes aos dados de capacitância efetiva e generalizada. Deve-se mencionar que este coeficiente é inversamente proporcional ao número de estados doadores de carga. Como a técnica de capacitância generalizada é independente da frequência, pois os valores são estimados através da linha de base dos espectros de capacitância, ela acaba sendo muito mais robusta para obter os valores de capacitância utilizados para efetuar as análises de Mott-Schottky.

Para um semiconductor infinito, com níveis energéticos rasos totalmente ionizados pela temperatura ambiente, seria esperado um comportamento linear para as curvas  $C^{-2}(V)$ . Contudo, como se pode observar, a curva relativa ao filme de ITO apresenta uma inclinação crescente com o potencial. Este comportamento será melhor discutido mais adiante nesta seção. Por enquanto, essa curva servirá apenas como referência para as curvas de Mott-Schottky obtidas para os filmes de  $TiO_2$ , cujo um exemplo é

mostrado na Figura 53, relativo à amostra eletrossintetizada no potencial de  $-1,05\text{ V SCE}$  com carga de  $1,28\text{ C/cm}^2$  e tratada termicamente a  $400^\circ\text{C}$ .

Figura 53 - Curva de  $C^{-2}(V)$  da amostra eletrossintetizada no potencial de  $-1,05\text{ V SCE}$  com carga de  $1,28\text{ C/cm}^2$  e tratada termicamente a  $400^\circ\text{C}$ . As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. O ajuste linear foi utilizado para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico acima, foram destacadas três regiões com cores diferentes. As duas primeiras (azul e preta) são majoritariamente relativas às propriedades do filme de  $TiO_2$ . A terceira região (verde) corresponde majoritariamente ao comportamento do ITO. Para explicar cada uma delas, deve-se lançar mão da teoria exposta no capítulo de Fundamentos Teóricos, mais precisamente nas seções 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.5.1. A região azul, que compreende os potenciais mais negativos, corresponde à capacitância da camada de acumulação criada pelo potencial aplicado abaixo do potencial de *flat-band*. Quando o potencial aplicado atravessa o potencial de *flat-band*, o semiconductor estará no regime de depleção. Neste regime, a capacitância medida corresponde à capacitância da camada de depleção criada no

semicondutor, devido ao potencial aplicado. De acordo com a equação de Mott-Schottky, a curva  $C^{-2}(V)$  deve apresentar comportamento linear, assim como era esperado para o ITO. Com o ajuste linear desta região da curva, pode-se obter o potencial de *flat-band* e o número de estados ionizados que contribuem para a condutividade do semicondutor.

Quando há duas camadas semicondutoras, no caso,  $TiO_2$  e ITO, e o potencial aplicado depleta toda a primeira camada semicondutora ( $TiO_2$ ), atingindo, inclusive, a segunda camada semicondutora (ITO), a equação de Mott-Schottky simples não mais se aplica. Agora, o comportamento do inverso do quadrado da capacitância em função do potencial aplicado deve obedecer à Equação 20, lembrada abaixo. Esta é uma versão mais generalizada da equação de Mott-Schottky, para quando se tem duas camadas semicondutoras, em que a primeira, que fica em contato com o eletrólito, não é infinita, possuindo espessura  $d$ .

$$C^{-2} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{TiO_2} N_{TiO_2}}{\varepsilon_{ITO} N_{ITO}}\right) \left(\frac{d}{\varepsilon_{TiO_2}}\right)^2 + \left(\frac{2}{e \varepsilon_{ITO} N_{ITO}}\right) \Phi_{SC}$$

$$\Phi_{SC} = \Phi - \Phi_{fb} - K_B T/e$$

Nesta nova expressão, o coeficiente angular do ajuste linear da curva  $(2/e\varepsilon_{ITO}N_{ITO})$  está relacionado apenas com o número de estados ionizados da camada semicondutora mais interna ( $N_{ITO}$ ), que não está em contato com o eletrólito (ITO). A terceira região da Figura 53 (destacada com símbolos verdes) corresponde a esta situação, quando a camada de depleção atravessou todo o semicondutor externo ( $TiO_2$ ) e já atingiu o semicondutor interno (ITO). Percebe-se que esta região apresenta um comportamento similar ao da curva da Figura 52, a menos de um coeficiente linear dado pelo termo abaixo:

$$\left(1 - \frac{\varepsilon_{TiO_2} N_{TiO_2}}{\varepsilon_{ITO} N_{ITO}}\right) \left(\frac{d}{\varepsilon_{TiO_2}}\right)^2$$

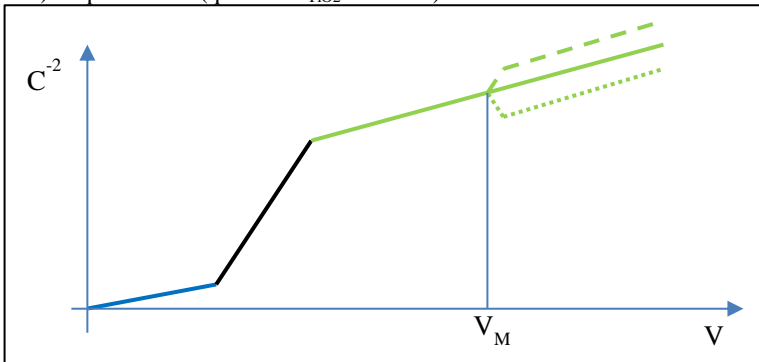
que, como pode-se notar, é afetado tanto pelas propriedades do semicondutor externo ( $TiO_2$ ) quanto pelas propriedades do semicondutor interno (ITO).

De posse das informações acima, supõe-se que durante a medida de Mott-Schottky ocorra uma mudança súbita no número de estados ionizados ( $N_{TiO_2}$ ) do semicondutor externo ( $TiO_2$ ). Se o sistema ainda estiver na segunda região (símbolos pretos), onde a camada de depleção criada pelo potencial está apenas no semicondutor externo e, portanto, a equação de Mott-Schottky tradicional se aplica, espera-se que ocorra uma mudança na inclinação da curva  $C^{-2}(V)$ , assim como apresentado na Seção 2.1.5.1.1. Se

$N_{TiO_2}$  aumentar, a inclinação diminui e se  $N_{TiO_2}$  diminuir, a inclinação da curva aumenta.

Por outro lado, se devido ao potencial aplicado o sistema já estiver na terceira região (símbolos verdes), governado pela Equação 20, e se ocorrer uma mudança no valor de  $N_{TiO_2}$ , essa variação deve afetar apenas o coeficiente linear da curva. A curva  $C^{-2}(V)$  deve apresentar um deslocamento vertical, somente a partir do potencial em que ocorre esta mudança súbita no valor de  $N_{TiO_2}$ . O valor  $N_{TiO_2}$  é subtrativo no coeficiente linear, portanto, se  $N_{TiO_2}$  aumenta subitamente, a curva  $C^{-2}(V)$  será deslocada para baixo, por outro lado, se  $N_{TiO_2}$  diminui subitamente, a curva  $C^{-2}(V)$  será deslocada para cima a partir do potencial que a mudança ocorre, assim como ilustrado na imagem abaixo, em que  $V_M$  é o potencial em que  $N_{TiO_2}$  varia abruptamente, assim como ilustrado na Figura 54.

Figura 54 – Ilustração de  $C^{-2}(V)$  de uma amostra contendo duas camadas semicondutoras. A região em azul corresponde ao semicondutor externo no regime de acumulação; a região em preto corresponde ao semicondutor externo em regime de depleção; a região verde corresponde à situação em que o semicondutor externo está totalmente depletado e inclusive o semicondutor interno apresenta uma camada de depleção. Quando há uma mudança súbita no número de estados ionizados do semicondutor externo a partir de  $V_M$ , a curva é deslocada para cima (quando  $N_{TiO_2}$  diminui) ou para baixo (quando  $N_{TiO_2}$  aumenta).



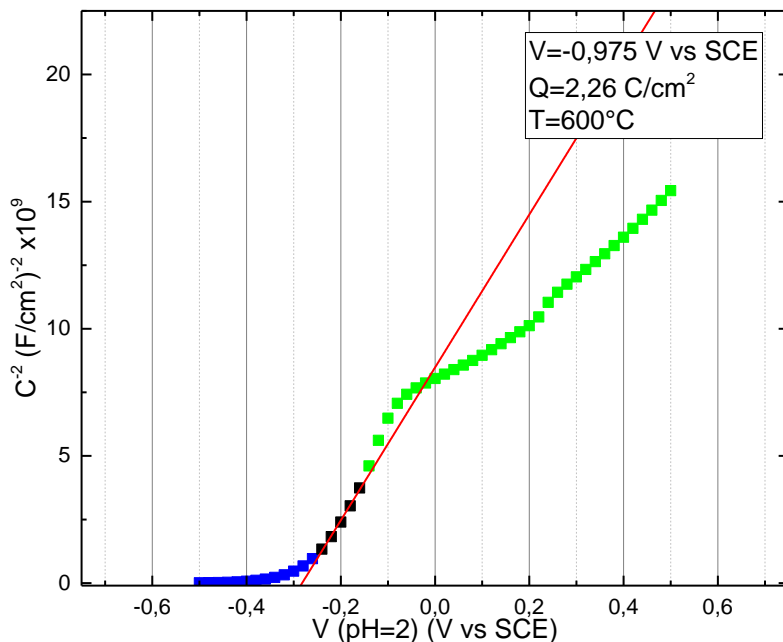
Fonte: Elaborada pelo autor.

A primeira pergunta que se deve fazer é: o que poderia modificar o número de estados ionizados durante uma medida de Mott-Schottky? Naturalmente, se isto acontecer, deverá haver alguma relação com o potencial aplicado, ou com o tempo de exposição da amostra ao eletrólito, pois são estas as duas variáveis que se modificam durante o experimento.

Como foi abordado na Seção 2.1.5.1.1, quando um semicondutor apresenta níveis profundos dentro do seu *gap*, o aumento do potencial aplicado pode, de fato, ionizar estes estados [37]. Contudo, esta ionização ocorre de forma contínua com o potencial, tornando a curva cada vez menos inclinada [55], indicando o aumento do número de estados ionizados. Outra mudança que pode ocorrer é quando o semicondutor possui uma distribuição não uniforme de estados ionizados ao longo da direção perpendicular ao filme. A espessura da camada de depleção aumenta com o potencial aplicado. Se a quantidade de estados ionizados diminui ao longo da espessura, a curva  $C^{-2}(V)$  perde sua linearidade, resultando num aumento contínuo de sua inclinação com o aumento do potencial [55]. Observando a curva  $C^{-2}(V)$  referente ao filme de ITO (Figura 52), pode-se perceber que há exatamente a característica relatada acima e, portanto, tudo indica que o filme de ITO apresenta uma redução de estados ao longo de sua espessura.

A terceira possibilidade de mudança do número de estados ionizados durante uma medida de Mott-Schottky ocorre quando estes estados não são eletroquimicamente estáveis. Neste caso, o potencial aplicado, em conjunto com o tempo de medida, pode diminuir a quantidade de dopantes, os quais criam estados dentro da região do *gap* do semicondutor. Como citado anteriormente, estados são gerados por defeitos na estrutura cristalina, por exemplo, no caso do  $TiO_2$ , por vacâncias de oxigênio [47], incorporação de hidrogênio [8], incorporação de metais como zircônio [11], ferro [12], índio [10], etc. No caso do exemplo da referência [8], os autores utilizaram uma célula eletroquímica para polarizar catodicamente um eletrodo de  $TiO_2$  e, conseqüentemente, incorporar hidrogênio em sua estrutura cristalina, causando sua dopagem. Portanto, é de se esperar que, da mesma forma que um potencial catódico pode inserir dopantes na estrutura cristalina do  $TiO_2$ , um potencial anódico pode arrancar esses dopantes. Esses processos eletroquímicos ocorrem em potenciais específicos, portanto, a partir do potencial necessário para arrancar os dopantes do semicondutor, espera-se que haja uma diminuição considerável no número de estados ionizados. Com isso, se houver tempo suficiente entre cada mudança de potencial, durante a aquisição de dados das curvas de capacitância, poderá ser visível a diminuição de estados ionizados do semicondutor. A curva de  $C^{-2}(V)$  mostrada abaixo evidencia um comportamento muito similar com o que foi relatado acima, a medida corresponde à amostra eletrossintetizada no potencial de  $-0,975 V$  vs SCE, com carga de  $2,56 C/cm^2$  e tratada a  $600^\circ C$ .

Figura 55 - Curva de  $C^{-2}(V)$  do filme de  $TiO_2$  eletrossintetizado no potencial de -0,975 V vs SCE, com carga de 2,56 C/cm<sup>2</sup> e tratado a 600°C. Os valores foram retirados dos pontos marcados na Figura 56. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. O ajuste linear foi utilizado para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky.

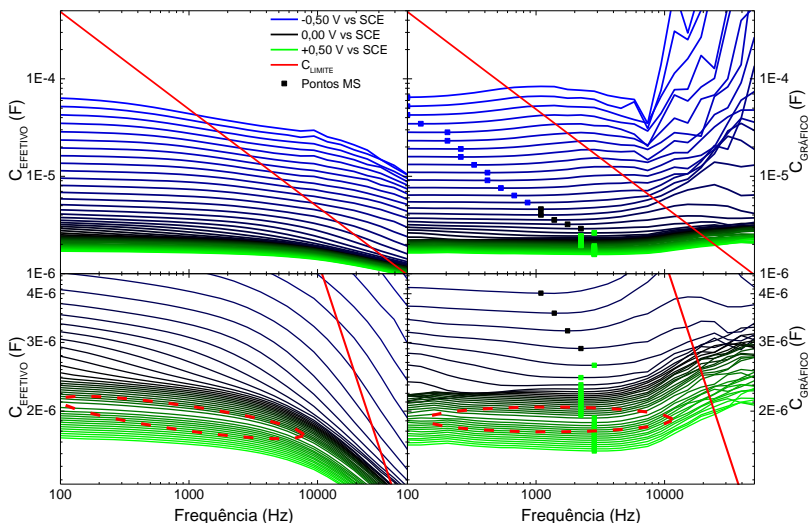


Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se perceber uma leve descontinuidade pouco depois de 0,2 V vs NHE, exatamente como seria esperado para o caso em que há uma diminuição no número de estados ionizados ( $N_{TiO_2}$ ) devido ao potencial aplicado. Quando se observa o gráfico de capacitância, tanto efetiva quanto generalizada, pode-se perceber que o efeito ocorre para todo o intervalo de frequência medido. Essa região foi destacada com uma elipse tracejada vermelha no gráfico da Figura 56:



Figura 56 - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidos do filme de  $TiO_2$  eletrossintetizado no potencial de  $-0,975$  V vs SCE, com carga de  $2,56$  C/cm<sup>2</sup> e tratado a  $600^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, no intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde) V vs SCE, com passo de  $20$  mV. Os dois de baixo são ampliações das regiões de menor capacitância dos gráficos de cima. Os traços vermelhos evidenciam a região em que a capacitância apresenta uma pequena descontinuidade.

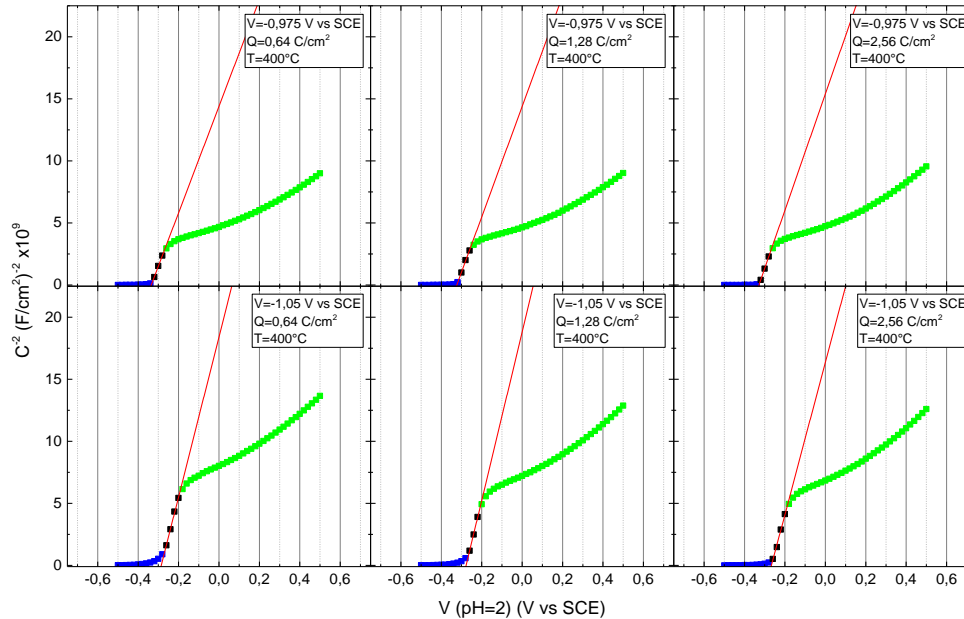


Fonte: Elaborada pelo autor.

A visualização deste efeito só foi possível pois, antes de cada mudança de potencial foi aguardado um tempo de  $10$  s para estabilização, com passos de  $20$  mV, ou seja, foram medidas de longo tempo de duração. Medidas de outras amostras também exibiram o mesmo efeito nas curvas  $C^{-2}(V)$ , porém de forma mais contínua e apenas para amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$ .

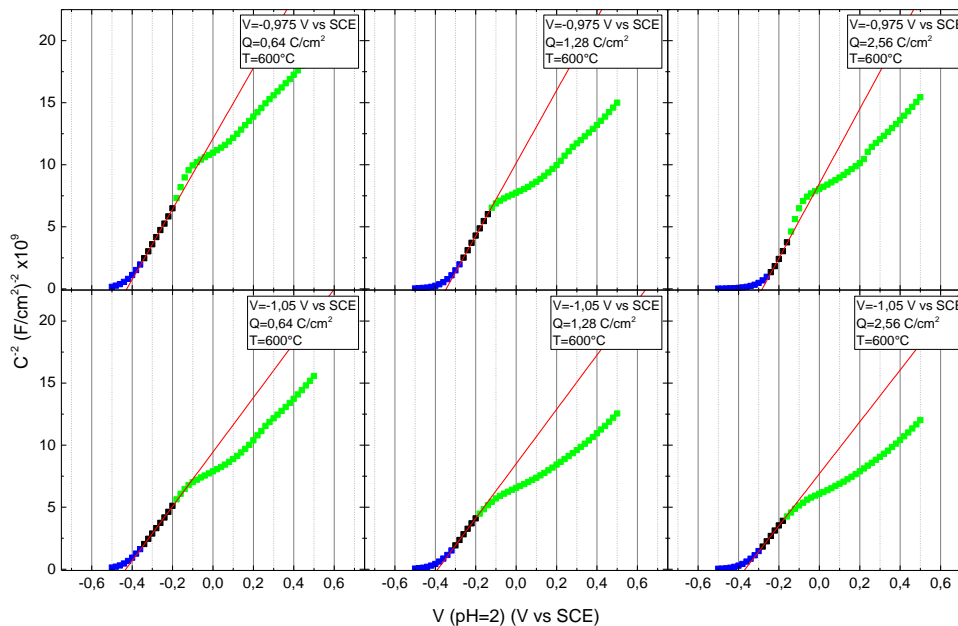
A Figura 57 (amostras tratadas a  $400^\circ\text{C}$ ) e a Figura 58 (amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$ ) apresentam uma compilação das curvas de Mott-Schottky de todas as amostras de  $TiO_2$ . Em todos os gráficos, observa-se a presença de três regiões distintas. Foram feitos ajustes lineares na segunda região de potencial (evidenciada com símbolos pretos), que é a região em que a camada de depleção ainda está somente no filme de  $TiO_2$  e que a equação de Mott-Schottky tradicional se aplica. Com os parâmetros do ajuste, obteve-se o número de estados ionizados e o potencial de *flat-band* de cada amostra, que são apresentados na Figura 59 e na Figura 60, respectivamente.

Figura 57 - Curva de  $C^{-2}(V)$  dos filmes de  $TiO_2$  tratados termicamente a  $400^\circ C$ . Os valores foram retirados dos pontos marcados nos gráficos de capacitância generalizada disponíveis no Apêndice I. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. Os ajustes lineares foram utilizados para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky.



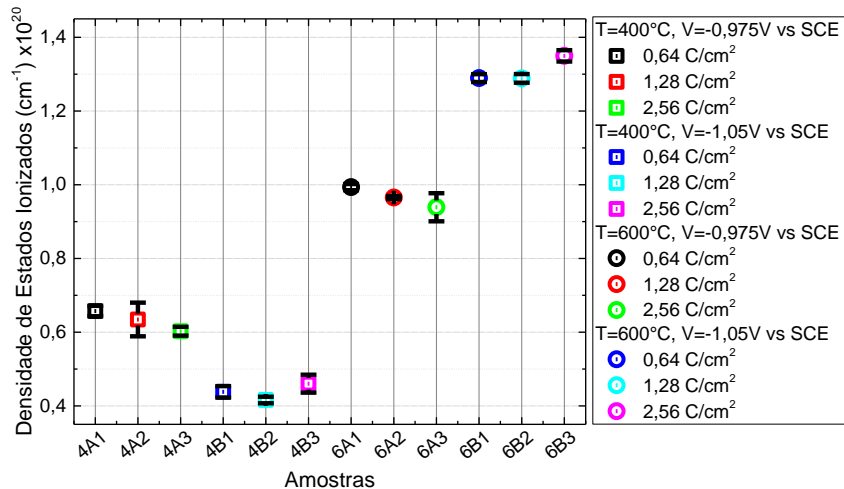
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 58 - Curva de  $C^{-2}(V)$  dos filmes de  $TiO_2$  tratados termicamente a  $600^\circ C$ . Os valores foram retirados dos pontos marcados nos gráficos de capacitância generalizada disponíveis no Apêndice I. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto. Os ajustes lineares foram utilizados para estimar os parâmetros da equação de Mott-Schottky.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 59 – Número de estados ionizados, obtidos através das linearizações feitas nos gráficos da Figura 57 e Figura 58 e com o auxílio da equação de Mott-Schottky.



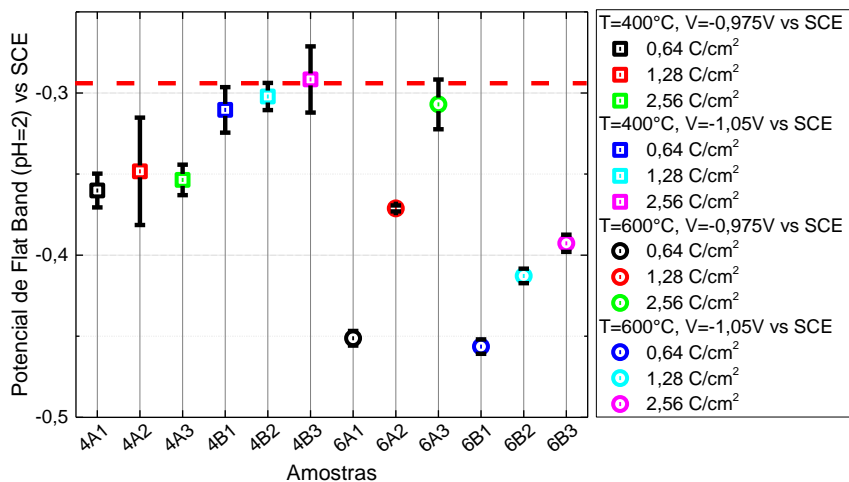
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores estimados relativos ao número de estados ionizados dos filmes de  $TiO_2$  formaram quatro grupos característicos no gráfico da Figura 59. Entre os grupos, os filmes se diferenciam em potencial aplicado durante a eletrossíntese e tratamento térmico. Desta forma, a carga depositada e, conseqüentemente, a espessura, não influenciam de forma tão contundente na densidade de estados ionizados. Porém, esta conclusão foi obtida somente em potenciais próximos do potencial de *flat-band*. Em potenciais mais afastados, o número de estados ionizados pode ser afetado tanto pela ionização de estados profundos, quando  $N_{TiO_2}$  deve aumentar, como pela diminuição do número de dopantes, quando  $N_{TiO_2}$  deve diminuir. Importante salientar que a quantidade de estados ionizados obtida para os filmes com o método proposto neste trabalho é próxima aos valores encontrados na literatura. Wang *et al.* (2011) [56] efetuaram medidas de Mott-Schottky para filmes de  $TiO_2$  preparados pelo método de PECVD (do inglês: *plasma enhanced chemical vapor deposition*) sobre ITO ou FTO. Os autores relataram valores de  $N_d$  em torno de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  em amostras não tratadas eletroquimicamente e quando esses filmes foram expostos à polarização catódica os valores de  $N_d$  aumentaram para cerca de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Pode-se inferir, portanto, que os filmes preparados neste trabalho, por eletrossíntese

catódica, apresentam densidade de estados ionizados da ordem dos obtidos em filmes tratados eletroquimicamente.

Quanto aos potenciais de *flat-band* (Figura 60), diferentemente do caso acima, a carga depositada durante a eletrossíntese influencia bastante nos valores obtidos. De modo geral, quanto maior a carga depositada, menor é o módulo do potencial de *flat-band*. Kandiel *et al.* (2010) [50], estudando nanopartículas de anatase pura, estimaram um potencial de *flat-band* igual a  $-0,35 \text{ V vs NHE}$  ( $-0,591 \text{ V vs SCE}$ ) em  $pH = 7$ , que convertido para o  $pH = 2$  através da Equação 4 temos  $-0,536 \text{ V vs NHE}$  ( $-0,295 \text{ V vs SCE}$ ). Interessante notar que os valores encontrados neste trabalho tendem a saturar justamente em  $-0,295 \text{ V vs SCE}$ , à medida em que a carga depositada aumenta. Os valores mais próximos do citado acima ocorreram principalmente para as amostras tratadas termicamente a  $400^\circ\text{C}$ , inclusive as menos espessas. As amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$  apresentam maior variação do potencial de *flat-band* com a carga depositada, principalmente para as amostras cujo potencial de deposição é mais baixo em módulo. As amostras eletrossintetizadas no potencial mais alto não variam tanto seu potencial de *flat-band*, contudo parecem não tender ao valor esperado, atingindo o valor máximo de  $-0,39 \text{ V vs SCE}$ . Como mencionado na Seção 2.1.5.1.1, a ionização de estados profundos devido ao potencial aplicado interfere diretamente no valor de *flat-band*, isso pode ser um indício de que as amostras tratadas em temperatura mais alta podem apresentar essa característica de forma mais intensa.

Figura 60 – Potenciais de *flat-band* obtidos através das linearizações feitas nos gráficos da Figura 57 e Figura 58 e com o auxílio da equação de Mott-Schottky.



Fonte: Elaborada pelo autor.

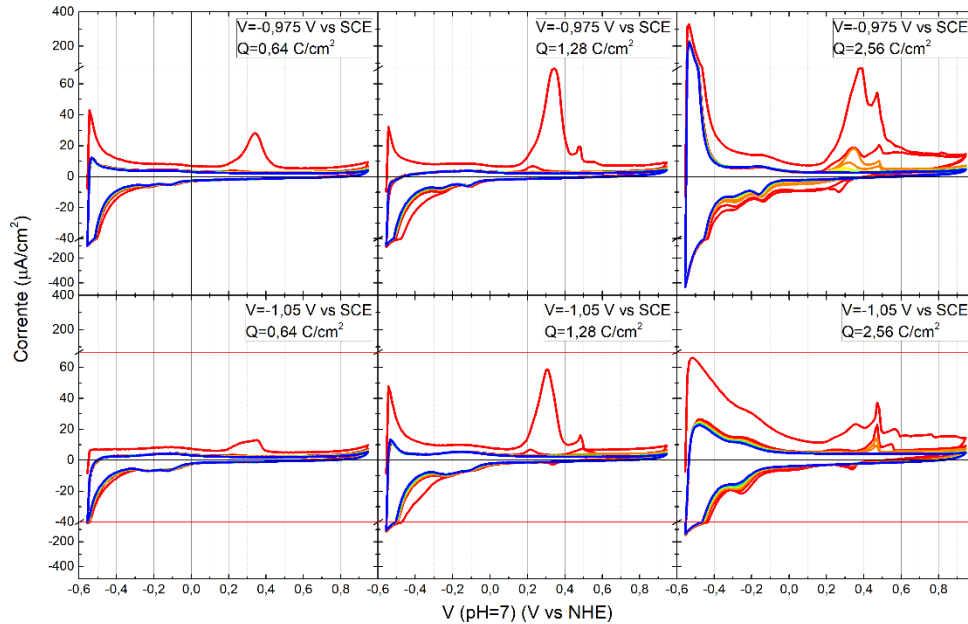
#### 4.1.6 Caracterização Eletroquímica - Voltametria Cíclica

Naturalmente, se a quantidade de dopantes na amostra diminuir com o aumento do potencial aplicado durante as medidas de Mott-Schottky, então, espera-se que haja um incremento na corrente contínua fluindo pelos eletrodos logo após cada mudança de potencial. Como o efeito foi observado com o aumento do potencial aplicado, então espera-se que essa corrente seja de oxidação (positiva). Para medi-la, foram feitos voltamogramas cíclicos com os eletrodos de  $TiO_2$  ainda virgens, utilizando o mesmo eletrólito inerte das medidas de Mott-Schottky. Com isso, qualquer pico de corrente presente nas voltametrias terá origem em processos de oxirredução de íons presentes nos filmes, uma vez que o eletrólito é inerte no intervalo de potencial medido. É importante ressaltar aqui, conforme mencionado na Seção 2.1.6.1, que no escuro o filme de  $TiO_2$  intrínseco não deve fornecer corrente de oxirredução em potenciais acima do seu potencial de *flat-band*. Qualquer corrente observada deverá ter origem em processos extrínsecos, como os relacionados à dopagem oriunda da eletrossíntese e do tratamento térmico das amostras.

Quando a superfície da amostra sofre um processo de adsorção ou dessorção de íons devido a um potencial aplicado, um sinal de corrente é medido. Esses processos ocorrem em potenciais característicos, pois

correspondem à quebra ou formação de ligações entre os átomos/íons, as quais possuem energia específica. Portanto, como mencionado na seção anterior, se o potencial aplicado pode arrancar os dopantes presentes nos filmes de  $TiO_2$ , um sinal de corrente será observado. Além disso, esse sinal de corrente ocorrerá na mesma região de potencial em que foi observada a diminuição de estados ionizados nos gráficos de Mott-Schottky, no caso das amostras tratadas a  $600^\circ C$ . Esse processo deve ser rápido, pois não interferiu durante a aquisição dos espectros de impedância. Por isso, para que se torne possível a visualização deste sinal de corrente, a taxa de varredura utilizada nas voltametrias deve ser alta. As Figuras 61 e 62 apresentam as voltametrias feitas com o mesmo eletrólito utilizado nas medidas de Mott-Schottky, uma solução aquosa de  $Na_2SO_4$  (1 M) com  $pH$  ajustado em 2,0 pela adição de  $H_2SO_4$ . A taxa de varredura foi de 1 V/s e cada gráfico apresenta 15 ciclos voltamétricos de cada amostra, inicialmente virgem. As cores nos gráficos variam continuamente com a evolução dos ciclos, iniciando em vermelho e finalizando em azul. Os traços vermelhos horizontais nos gráficos marcam os locais em que a escala foi modificada.

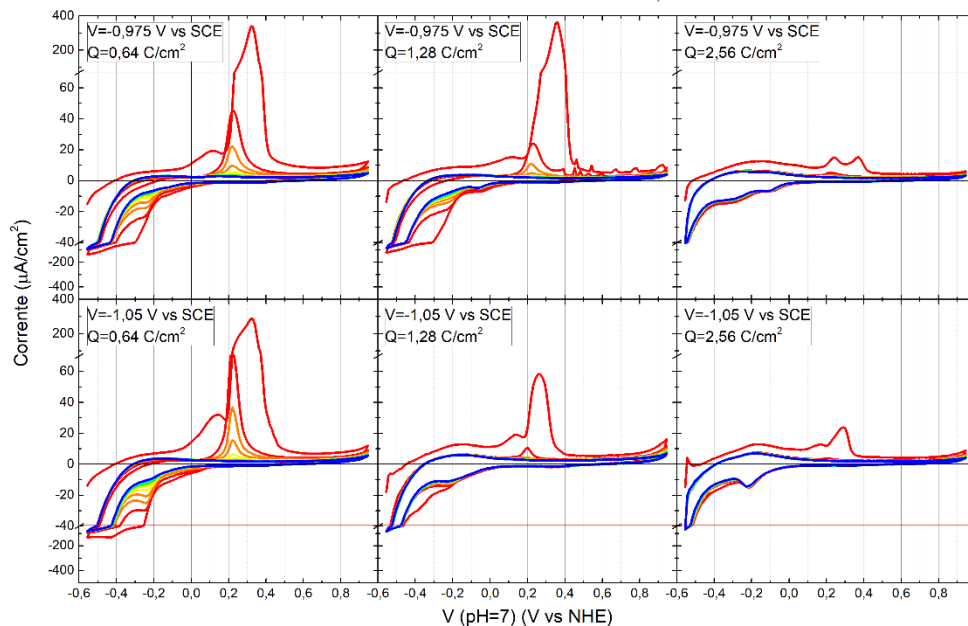
Figura 61 – Voltamogramas obtidos das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $400^\circ\text{C}$ , utilizando o mesmo eletrólito inerte das medidas de Mott-Schottky. As cores diferenciam os 15 ciclos voltamétricos de cada amostra, iniciando em vermelho e terminando em azul.



Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 62 - Voltamogramas obtidos das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $600^\circ\text{C}$ , utilizando o mesmo eletrólito inerte das medidas de Mott-Schottky. As cores diferenciam os 15 ciclos voltamétricos de cada amostra, iniciando em vermelho e terminando em azul.



Fonte: Elaborada pelo autor.

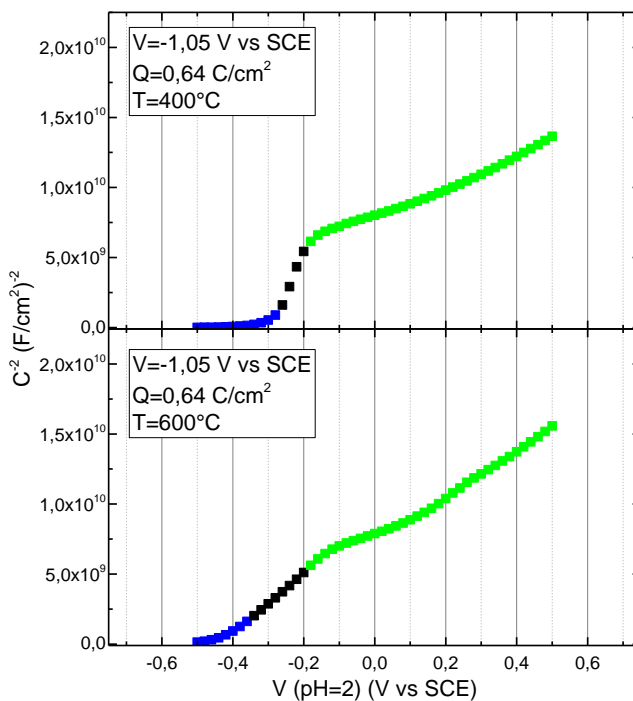
Como se pode observar, uma série de picos de oxirredução apareceram nos gráficos, os quais não deveriam existir no caso de um semicondutor intrínseco, ou seja, na ausência de dopantes. Primeiramente, enquanto os picos de oxidação tendem a aumentar sua intensidade com a carga depositada nas amostras tratadas a  $400^{\circ}\text{C}$  (da esquerda para a direita), as amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$  apresentam um comportamento inverso, os picos de oxidação tendem a diminuir sua intensidade com o aumento da carga depositada. Além disso, com a passagem dos ciclos voltamétricos, os picos de oxidação tendem a sumir, indicando que se tratam de processos irreversíveis.

Em todas as amostras ocorre um pico de oxidação que inicia pouco antes de  $0,2\text{ V vs NHE}$ . Porém, nas amostras mais finas tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$  (6A1, 6A2 e 6B1) esse pico, além de muito mais intenso, deixa de existir somente após o quarto ou quinto ciclo. Somente nas amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$  ocorre um outro pico de oxidação que se inicia em torno de  $0\text{ V vs SCE}$  e que some já a partir do segundo ciclo voltamétrico. Da mesma forma que o pico que se inicia em  $0,2\text{ V vs SCE}$ , esse pico tende a diminuir sua intensidade com o aumento da carga depositada na amostra (da esquerda para a direita). Revisando os resultados obtidos nas medidas de Mott-Schottky das amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$  (Figura 58), pode-se perceber que na terceira região (símbolos verdes), há uma mudança no comportamento das curvas já a partir de  $0\text{ V vs SCE}$ , que fica menos evidente com o aumento da carga depositada na amostra. Isso indica que há uma relação direta entre esses picos de oxidação e o comportamento das curvas de Mott-Schottky. Em outras palavras, esses picos de oxidação parecem corresponder à retirada de dopantes da amostra.

Conforme a discussão realizada na seção 3.5.1, e ilustrada na Figura 54, na região de potencial marcada com símbolos verdes, a curva de Mott-Schottky é deslocada para cima quando ocorre a diminuição do nível de dopagem do  $\text{TiO}_2$ , sem mudanças na inclinação. Contudo, considerando que uma quantidade de dopantes é retirada a cada passo de crescimento do potencial aplicado, a cada vez a curva é ligeiramente deslocada para cima, dando a impressão de que a inclinação da curva foi aumentada. Na Figura 63 pode-se comparar as inclinações nas curvas de Mott-Schottky de duas amostras gêmeas, que se diferenciam apenas pela temperatura de tratamento térmico ( $400^{\circ}\text{C}$  superior e  $600^{\circ}\text{C}$  inferior). Como se pode notar, para potenciais acima de  $0,0\text{ V vs NHE}$ , há uma diferença no comportamento das duas amostras eletrossintetizadas no potencial de  $-1,05\text{ V vs SCE}$  com carga de  $0,64\text{ C/cm}^2$  tratadas em temperaturas diferentes: enquanto a amostra

tratada a  $400^{\circ}\text{C}$  apresenta um comportamento similar ao comportamento do ITO, a curva referente à amostra tratada a  $600^{\circ}\text{C}$  apresenta um deslocamento contínuo para cima a partir de  $0,0\text{ V vs NHE}$ , evidenciando a diminuição do nível de dopantes com o avanço do potencial aplicado.

Figura 63 - Curva de  $C^{-2}(V)$  das amostras eletrossintetizadas no potencial de  $-1,05\text{ V vs SCE}$  com carga de  $640\text{ mC/cm}^2$ , tratadas termicamente a  $400^{\circ}\text{C}$  (superior) e  $600^{\circ}\text{C}$  (inferior). Os valores foram estimados através das linhas de base dos gráficos de capacitância generalizada disponíveis no Apêndice I. As cores diferenciam as três regiões citadas no texto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

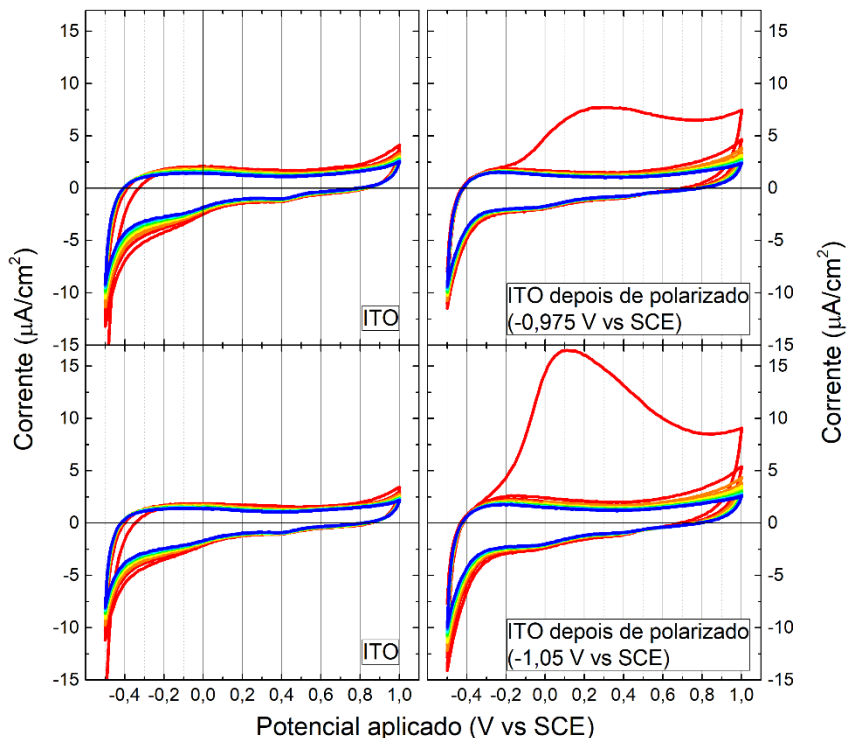
Quando se comparam as medidas mostradas na Figura 58 (amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$ ), a característica apresentada no parágrafo anterior é cada vez menos evidente com o aumento da carga depositada, indicando que o processo de retirada de dopantes diminui com o aumento da espessura dos filmes.

Vale ressaltar que o comportamento descrito acima é evidente apenas para as amostras tratadas a 600°C. As curvas de Mott-Schottky das amostras tratadas a 400°C apresentam um comportamento bastante similar ao do ITO, na região de símbolos verdes. No entanto, os picos de oxidação nos voltamogramas da Figura 61 também ocorrem nestas amostras, confirmando que os átomos/íons que podem atuar como dopantes também estão presentes nestes filmes. Contudo, a retirada desses íons não interferiu significativamente nas medidas de Mott-Schottky. Portanto, além da presença desses átomos/íons durante o processo de cristalização, a dopagem do  $TiO_2$  requer uma energia mínima, que provavelmente é atingida somente com o tratamento térmico realizado em temperaturas mais altas do que 400°C, por exemplo, a 600°C.

Na intenção de verificar a relação entre os picos de oxidação presentes nas voltametrias das Figuras 61 e 62 e os dopantes do  $TiO_2$ , foram feitas voltametrias com dois substratos de ITO virgens, utilizando o mesmo eletrólito das medidas de Mott-Schottky. Estas voltametrias estão mostradas nos gráficos da Figura 64, à esquerda.

Em seguida, cada substrato foi submetido a uma etapa intermediária de polarização catódica, o primeiro no potencial de  $-0,975 V vs SCE$  e o segundo no potencial de  $-1,05 V vs SCE$ . Esta etapa foi realizada utilizando como eletrólito uma solução aquosa de  $KNO_3$ , com  $pH = 1,8$  (corrigido pela adição de  $H_2SO_4$ ), sendo que este  $pH$  é o mesmo do eletrólito utilizado para a eletrossíntese dos filmes de  $TiO_2$ . Cada polarização ocorreu durante 100 s, que é um tempo inferior ao necessário para a eletrossíntese de um filme de  $0,64 C/cm^2$  (menor carga depositada). Após esta polarização catódica, as amostras foram removidas da solução com nitrato de potássio e mergulhadas no eletrólito mencionado no parágrafo anterior, para realização de novos voltamogramas. Os gráficos mostrados na Figura 64 à direita, dizem respeito a estes novos voltamogramas:

Figura 64 – Os gráficos da esquerda são voltamogramas obtidos das amostras de ITO virgens. Os gráficos da direita são voltamogramas feitos com os mesmos filmes após a etapa de polarização catódica. As cores diferenciam os 15 ciclos voltamétricos feitos de cada amostra, iniciando em vermelho e terminando em azul.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os voltamogramas dos substratos virgens não apresentaram picos de oxidação característicos, indicando que, de fato, os picos observados nos gráficos das Figuras 61 e 62 existem apenas após a eletrossíntese do filme de  $TiO(OH)_2$ . Após a aplicação das polarizações catódicas, o primeiro ciclo dos novos voltamogramas apresenta uma região de corrente de oxidação característica, anteriormente inexistente. Na realidade, a polarização catódica provoca a redução do filme de ITO, metalizando-o parcialmente, ou seja, os átomos de oxigênio são em parte retirados do filme, permanecendo apenas átomos de estanho e índio na superfície do substrato de ITO [53]. Durante as voltametrias, quando o potencial aumenta, surge uma corrente anódica,

indicando que o filme torna a se oxidar, voltando ao seu estado inicial. Os ciclos voltamétricos seguintes já se tornam muito semelhantes aos ciclos realizados antes da etapa de polarização catódica, quando o filme está completamente oxidado.

A dúvida que fica é: o substrato é então totalmente destruído durante a eletrossíntese do filme de  $TiO_2$ ? Na realidade não, pois, conforme citado pelos autores da referência [53], o  $pH$  tem papel fundamental na redução do filme de ITO. Quanto maior o  $pH$ , mais catódico será o potencial necessário para sua redução. O  $pH$  no início da eletrossíntese do  $TiO_2$  fica abaixo de dois. Contudo, lembrando o processo de eletrossíntese dos filmes de  $TiO_2$ , a redução dos íons nitrato forma como produto hidroxilas, resultando no aumento do  $pH$  interfacial entre o substrato de ITO e o eletrólito. Esse aumento do  $pH$  desloca o potencial de redução do ITO para valores mais catódicos e, conseqüentemente, protege o substrato. Além disso, a redução dos íons nitrato compete com a redução do substrato, diminuindo ainda mais o efeito nocivo sobre ele. Isso é confirmado pelo aspecto final do substrato de ITO após realizadas as polarizações acima, visualmente iguais ao do substrato virgem. Caso o processo de redução fosse muito intenso, seu aspecto, que antes era transparente, se tornaria metálico ou esbranquiçado, indicando que a polarização teria destruído totalmente o substrato. Porém, mesmo com esta proteção, deve-se levar em conta que parte do filme, de fato, foi reduzida durante a eletrossíntese. Isto é reforçado através da imagem de microscopia eletrônica da Figura 34, em que se mostrou a perda de definição na interface ITO/ $TiO_2$  após o processo de eletrossíntese. Com isso, há a possibilidade de átomos metálicos penetrarem no filme de oxi-hidróxido de titânio e cristalizarem durante o tratamento térmico, resultando num filme de  $TiO_2$  dopado com estanho e índio.

#### 4.1.7 Caracterização Fotoeletroquímica

A atividade fotoeletroquímica dos filmes de dióxido de titânio produzidos neste trabalho foi avaliada através da sua propriedade fotocatalítica. Quando imerso em um eletrólito aquoso e iluminado, o  $TiO_2$  favorece determinadas reações químicas, entre elas, a quebra da molécula de água e a degradação de compostos orgânicos, assim como abordado na Seção 2.1.4.

Através de uma célula fotoeletroquímica, os eletrodos construídos com os filmes produzidos foram primeiramente avaliados com relação à quebra da molécula de água e, em seguida, os mesmos filmes foram avaliados

com relação à degradação de ânions formato ( $HCOO^-$ ). As medidas consistiram de voltametrias lineares, partindo de  $-0,7 V$  vs SCE ( $-0,459 V$  vs NHE) e terminando em  $0,759 V$  vs SCE ( $1,0 V$  vs NHE), com taxa de varredura de  $15 mV/s$ . Durante a medida, a superfície do filme foi iluminada intermitentemente com uma lâmpada de xenônio de  $150 W$  (ciclos de  $10 s$  iluminando e  $10 s$  no escuro), e com isso foi possível obter a corrente elétrica com e sem iluminação durante a mesma medida. As medidas comentadas acima são apresentadas nos gráficos da Figura 65.

Nota-se que sempre que a luz incide subitamente no filme de  $TiO_2$ , um pico transiente de corrente é observado, voltando rapidamente ao regime estacionário. A presença destes picos transientes está relacionada ao armadilhamento de cargas e, conseqüentemente, com a recombinação dos fotoportadores gerados. O armadilhamento de cargas ocorre devido à existência de estados localizados dentro do *gap* do semicondutor. Quando o semicondutor é excitado com luz, uma grande quantidade de portadores de carga é criada, ou seja, pares elétrons/buracos. Sob iluminação, esses portadores começam a sofrer processos de armadilhamento e reemissão, até atingirem um estado de equilíbrio, quando a taxa de recombinação se iguala à taxa de excitação. Por isso, observam-se os picos transientes de corrente após a incidência repentina de luz no sistema.

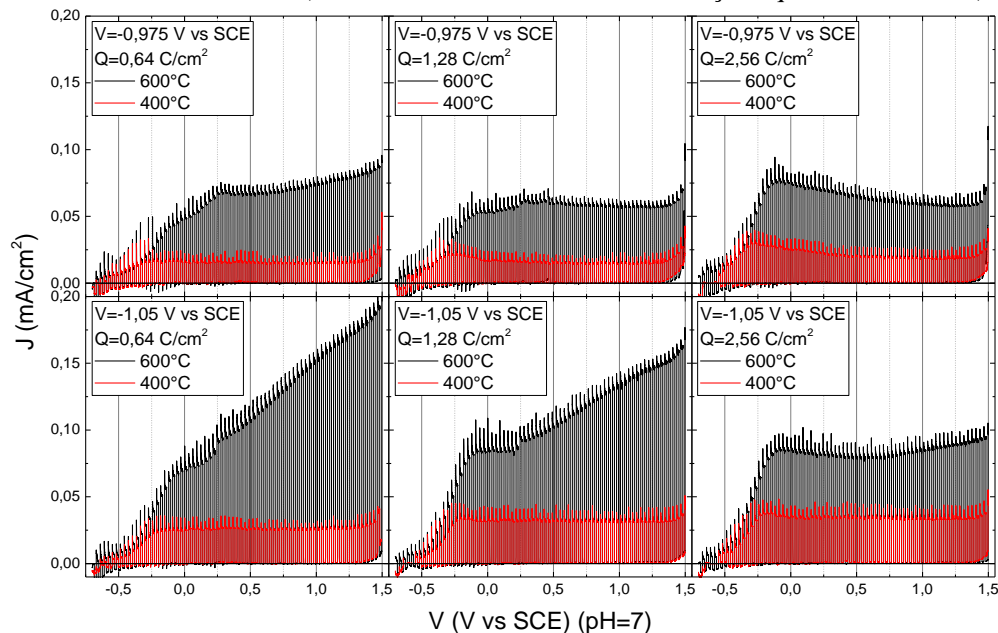
Quando o potencial aplicado está próximo do potencial de *flat-band*, apenas estados rasos podem estar ionizados, devido apenas à energia térmica. O avanço do potencial aplicado começa a ionizar estados cada vez mais profundos e, com isso, há o aumento de sítios de armadilhamento de cargas. Este processo favorece a recombinação dos portadores fotogerados, reduzindo a eficiência fotocatalítica do semicondutor. Por outro lado, se houver uma substância no eletrólito que se oxide, doando um elétron para uma armadilha (estado ionizado), e caso este processo seja mais rápido do que o armadilhamento do elétron excitado, a eficiência fotocatalítica pode aumentar com a existência de estados dentro do *gap* do semicondutor. Chenthamarakshan *et al.* (2002) [57] relatam em seu trabalho um aumento da eficiência fotocatalítica de filmes de  $TiO_2$  quando há a presença de estados de armadilhamento de carga.

Outro fator que favorece a recombinação de fotoportadores, diminuindo a eficiência fotocatalítica do semicondutor, é a presença de regiões de contorno de grão entre os cristalitos [30]. Quanto mais cristalino é o semicondutor, menor é a presença de regiões de contorno de grão, reduzindo a recombinação dos portadores fotogerados. Contudo, neste caso também há um problema que deve ser levado em conta, a melhora na

cristalinidade do semicondutor tende a diminuir sua área superficial de contato com o eletrólito. Todas essas questões devem ser levadas em conta quando se analisam as propriedades fotoeletroquímicas do material.



Figura 65 - Fotovoltamogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $400^\circ\text{C}$  (em vermelho) e  $600^\circ\text{C}$  (em preto). Durante a medida, os filmes foram intermitentemente iluminados com uma lâmpada de xenônio de 150W (ciclos de 10 s iluminando e 10 s no escuro). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 65 apresenta as medidas referentes às amostras tratadas termicamente a 400°C (em vermelho) e a 600°C (em preto). Nestas medidas, o eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de  $Na_2SO_4$  (0,1 M) e, portanto, a fotocorrente medida neste caso corresponde apenas à degradação da molécula de água. Pode-se perceber que as voltametrias iniciam de forma bastante similar para as amostras tratadas nas duas temperaturas. Contudo, enquanto as amostras tratadas a 400°C apresentam uma saturação na fotocorrente a partir de 0 V vs NHE, a fotocorrente referente às amostras tratadas a 600°C continua subindo, apresentando uma saturação mais tardia (Eletrossintetizadas no potencial  $V = -0,975V$  vs SCE com carga  $Q = 0,64C/cm^2$  e  $1,28 C/cm^2$ ), ou simplesmente algumas não apresentam saturação (Eletrossintetizadas no potencial  $V = -1,05V$  vs SCE com carga  $Q = 0,64C/cm^2$  e  $1,28 C/cm^2$ ). Outra característica peculiar é a mudança no comportamento das curvas, que ocorre em potenciais acima de 0,5 V vs NHE, ocorrendo de forma mais clara para as amostras tratadas a 600°C, novamente nas menos espessas (com carga  $Q = 0,64C/cm^2$  e  $1,28 C/cm^2$ ).

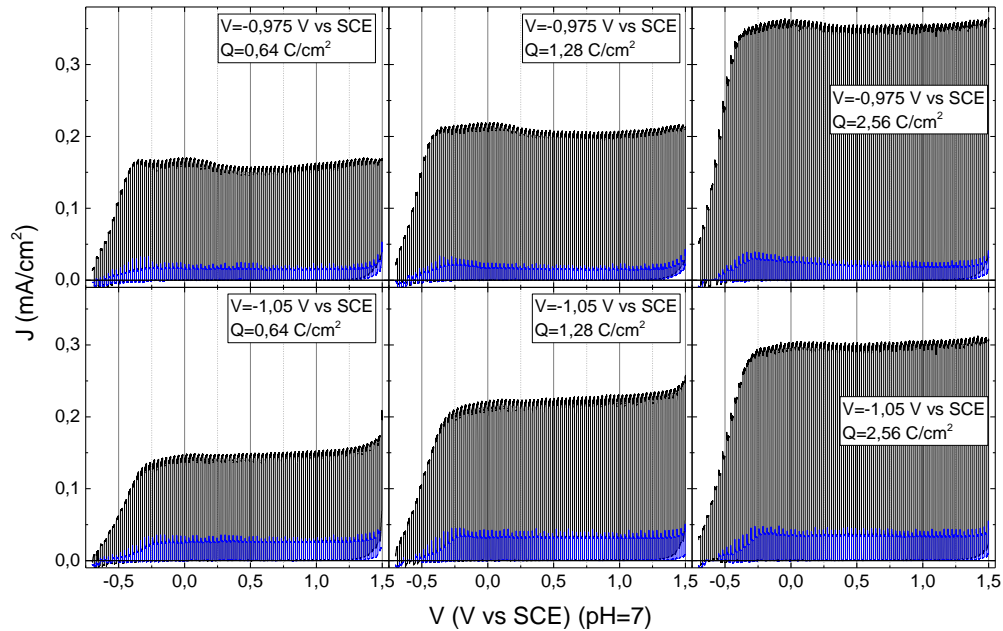
Comparando estes resultados com os apresentados na Seção 4.1.5, parece não haver uma relação direta entre eles. Inclusive, esperava-se que uma quantidade maior de estados ionizados poderia aumentar proporcionalmente a fotocorrente observada. De fato, as amostras tratadas a 600°C, cuja quantidade de estados ionizados é maior do que as amostras tratadas a 400°C, apresentaram uma maior eficiência, contudo, essa melhora não ocorre amostra a amostra dentro dos subgrupos. Portanto, deve haver uma propriedade que se sobressai e ofusca as propriedades anteriores que, como será visto a seguir, é dado pelo processo de recombinação dos portadores fotogerados.

A atividade fotocatalítica das mesmas amostras utilizadas para as medidas anteriores, portanto não mais virgens, também foi avaliada quanto à fotodegradação de ânions formato. Para isto, foi adicionado 0,1 M de formato de sódio ao eletrólito utilizado anteriormente. Essas medidas são apresentadas nas duas figuras abaixo, com linhas pretas (Figura 66 para as amostras tratadas a 400°C e Figura 67 para as amostras tratadas a 600°C). As respectivas medidas feitas sem a presença de ânions formato foram adicionadas nos mesmos gráficos, com linhas azuis, para comparação.

Nestas novas medidas, a intensidade da fotocorrente é muito maior do que quando não há ânions formato presentes no eletrólito. Enquanto no caso anterior, a fotocorrente referente às amostras tratadas a 400°C era duas ou três vezes menor do que a fotocorrente referente às amostras tratadas a

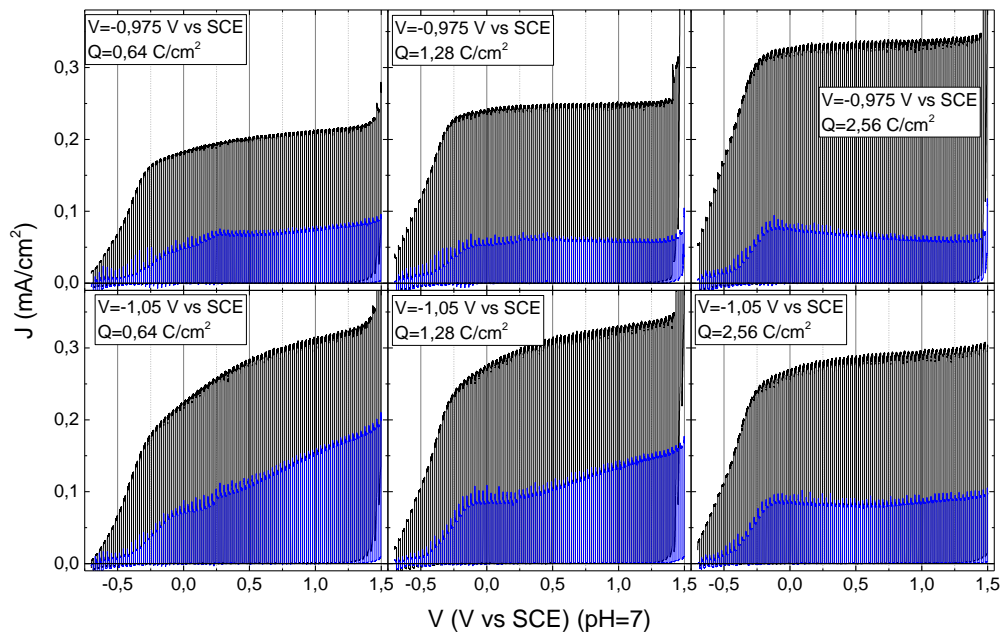
600°C, com a adição dos ânions formato no eletrólito, a diferença nas intensidades diminuiu significativamente. Adicionalmente, os transientes de fotocorrente relativos à excitação de estados armadilhados não estão mais presentes, o que indica que a fotocorrente observada é praticamente a máxima que a amostra pode fornecer. Ou seja, a presença de ânions formato no eletrólito suprimiu a recombinação dos fotoportadores gerados no semicondutor.

Figura 66 - Fotovoltamogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $400^\circ\text{C}$ . Durante a medida, os filmes foram intermitentemente iluminados com uma lâmpada de xenônio de 150W (ciclos de 10 s iluminando e 10 s no escuro). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) e  $\text{HCOONa}$  (0,1M). As medidas sem os ânions formato foram adicionadas em azul para comparação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 67 - Fotovoltamogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $600^\circ\text{C}$ . Durante a medida, os filmes foram intermitentemente iluminados com uma lâmpada de xenônio de 150W (ciclos de 10 s iluminando e 10 s no escuro). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) e  $\text{HCOONa}$  (0,1M). As medidas sem os ânions formato foram adicionadas em azul para comparação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que a fotocorrente é máxima para cada amostra nos gráficos acima, pode-se concluir que a diferença observada entre os tratamentos térmicos na Figura 65 era predominantemente relativa à recombinação dos portadores fotogerados, que ocorre com maior intensidade nas amostras tratadas a 400°C.

Quando procura-se relacionar os dados obtidos anteriormente com a atividade fotocatalítica dos filmes, percebe-se que a morfologia é uma das propriedades mais relevantes para a fotocorrente. A intensidade da fotocorrente aumenta com a quantidade de carga depositada nos filmes (da esquerda para a direita) e, simultaneamente, há o aumento da rugosidade e da área superficial que fica em contato com o eletrólito. Essa conclusão também leva em conta os outros resultados, por exemplo, a intensidade da fotocorrente não cresce no mesmo ritmo que cresce o tamanho médio dos cristalitos (Figura 41) ou mesmo do aumento do número de estados ionizados (Figura 59). A relação entre estas propriedades existe, porém, não é totalmente direta.

A análise dos gráficos das Figuras 66 e 67 permite correlacionar a ionização de estados profundos com o comportamento fotocatalítico dos filmes. Quando os ânions formato estão presentes, a fotocorrente é máxima e, agora, a ionização de estados profundos devido ao potencial aplicado pode contribuir para a intensidade da fotocorrente. Nos gráficos, pode-se perceber que, principalmente nas amostras tratadas a 600°C, há um aumento contínuo da intensidade de fotocorrente com o potencial aplicado. Este efeito também está presente em algumas amostras tratadas a 400°C, porém, de forma bem menos significativa. Amostras submetidas a potenciais anódicos altos deveriam resultar na diminuição da quantidade de dopantes nos filmes, conforme discutido na Seção 4.1.5.1, no entanto observa-se que a fotocorrente continua aumentando, principalmente nas amostras tratadas a 600°C. Isso indica que a remoção dos dopantes devido ao potencial aplicado é superficial, até onde o eletrólito tem acesso, enquanto os dopantes presentes no volume (*bulk*) do filme ainda permanecem ativos.

## 5 TESTES PRELIMINARES COM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

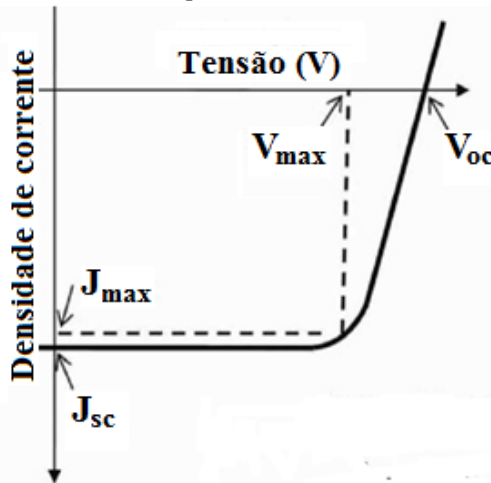
No LabSiN/UFSC, o início dos trabalhos com os filmes de dióxido de titânio teve como motivação inicial sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. No decorrer deste trabalho, esse objetivo pôde ser conquistado, porém de forma ainda preliminar, pois não obtivemos um grau de reprodutibilidade satisfatório. O dispositivo fotovoltaico escolhido para os testes foi a célula solar de perovskita organometálica, que atualmente é muito citado na literatura por atingir valores de eficiência próximos às de células solares de silício monocristalino. O papel do filme de  $TiO_2$  nestes dispositivos é transportar os elétrons fotogerados na perovskita até o eletrodo de ITO.

### 5.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

O crescimento da demanda por energia elétrica anda na contramão com a escassez dos recursos naturais. Por isso, novas fontes de energia têm adquirido grande importância, entre elas, está a geração de energia elétrica a partir da energia luminosa do sol. O uso de células fotovoltaicas para geração de energia tem aumentado nos últimos anos com a criação de grandes usinas ou mesmo pela aplicação de painéis sobre os telhados das casas.

O desempenho elétrico de uma célula solar é obtido pela curva de densidade de corrente em função da tensão,  $J(V)$ , como mostrado na Figura 68. Os principais parâmetros que caracterizam quantitativamente o funcionamento de uma célula solar são: densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de preenchimento ( $FF$ , do inglês: *fill factor*), e eficiência de conversão de fóton incidente em corrente elétrica ( $IPCE$ , do inglês: *incident photon-to-current efficiency*).

Figura 68 - Curva  $J(V)$  de uma célula solar, com indicação dos parâmetros quantitativos que definem o fator de preenchimento (FF).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O fator de preenchimento é definido como a razão entre a potência máxima obtida ( $J_{max} \times V_{max}$ ) e o produto entre tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  e corrente de curto-circuito  $J_{SC}$ :

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{SC} V_{OC}} \quad 28$$

Para se obter a eficiência total, a célula fotovoltaica é submetida à luz branca com uma dada intensidade ( $I_0$ ), geralmente equivalente à irradiância espectral de um sol<sup>1</sup>. Com isso, a eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) pode ser escrita como a razão entre a potência máxima gerada ( $P_{OUT}$ ) e a potência incidente ( $P_{IN}$ ):

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = FF \cdot \frac{J_{SC} V_{OC}}{I_0} \quad 29$$

O *IPCE*, é a resposta espectral da eficiência de conversão da célula, sendo a razão entre o número de cargas fotogeradas e o número de fótons incidentes em determinado comprimento de onda, sem a aplicação de tensão externa. Ela é obtida através da equação abaixo, em que  $J_{SC}$  é a densidade de

<sup>1</sup> ASTM G173: Padrão internacional equivalente a potência de um sol com inclinação de  $37^\circ$  da direção normal à superfície terrestre, equivale a potência de  $1000 \text{ W/m}^2$  [73].



fotocorrente de curto-circuito medida,  $I_0(\lambda)$  é a intensidade de luz monocromática que incide sobre a célula,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga do elétron e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

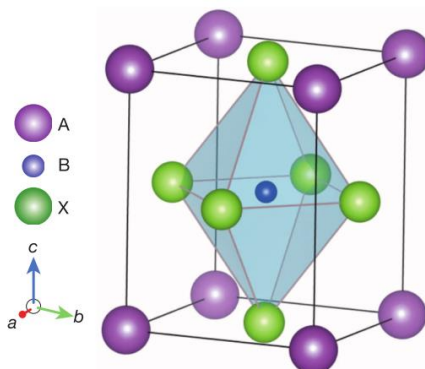
$$IPCE(\lambda) = \frac{hc/e}{\lambda} \cdot \frac{J_{sc}}{I_0(\lambda)} = \frac{1240}{\lambda} \cdot \frac{J_{sc}}{I_0(\lambda)} \quad 30$$

Neste estudo, o material responsável por absorver os fótons e criar pares elétrons/buracos foi a perovskita organometálica halogenada  $CH_3NH_3PbI_3$ . Assim como o filme de  $TiO_2$ , a aplicação da perovskita em dispositivos fotovoltaicos também requer preparação na forma de filme fino, com alto grau de pureza. Uma breve descrição teórica e metodologia para obtenção destes filmes são descritas nas próximas subseções.

## 5.2 PEROVSKITA

Perovskitas são materiais que apresentam uma estrutura característica do tipo  $ABX_3$ , de forma que, tomando um cubo como referência, os elementos “A” ficam situados nos cantos do cubo (0, 0, 0), os elementos “B” no centro ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) e os elementos “X” se situam nas faces ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0) [58]. A Figura 68 e a Figura 69 mostram a estrutura geral das perovskitas.

Figura 69 - Estrutura geral das perovskitas  $ABX_3$ .



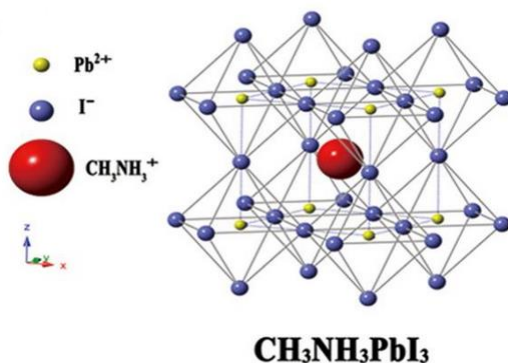
Fonte: Retirada de [58].

Nos últimos anos tem-se observado na comunidade acadêmica grande interesse pelas perovskitas organometálicas halogenadas. Esse grande interesse se deve às suas características excepcionais, tais como: apresentar pequeno *gap* direto em torno de 1,5 eV [59], alto coeficiente de absorção luminosa e alta mobilidade dos portadores de carga [60]. Essas características

possibilitam sua aplicação em diodos emissores de luz [61], transistores de efeito de campo com mobilidades comparáveis às de silício amorfo [62] e células fotoeletroquímicas [23]. No entanto, sua principal aplicação vem sendo em células solares sensibilizadas por corante de estado sólido (do inglês SSDSSC), como camada absorvedora de luz.

As perovskitas organometálicas halogenadas  $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ), assim como o próprio nome já diz, são materiais híbridos, ou seja, apresentam componentes orgânicos e inorgânicos, conforme se pode observar na Figura 70.

Figura 70 – Estrutura cristalina da perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$ .



Fonte: Retirada de [63].

Especificamente, a perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  é um composto sólido existente em três fases cristalinas: cúbico, tetragonal e ortorrômbico [59]. Baikie *et al.* [59] apresentam um estudo sobre esses polimorfos e mostram experimentalmente que na temperatura ambiente, essa perovskita se apresenta na fase tetragonal. Com o aumento da temperatura ( $> 60^\circ C$ ), a fase se transforma em cúbica, já em baixas temperaturas ( $< -112^\circ C$ ), a fase ortorrômbica começa a aparecer. Assim como no caso do  $TiO_2$ , as diferentes fases cristalinas da perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  apresentam valores específicos de *gap*. A tabela abaixo mostra esses valores junto a outras informações sobre as estruturas cristalinas.

Tabela 5 – Parâmetros cristalinos dos polimorfos do  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Valores aproximados, pois variam significativamente com a temperatura [59].

<b>Estrutura e Parâmetros da rede cristalina (Å)</b>			
Estrutura	Cúbico	Tetragonal	Ortorrômbico
<i>a</i>	6,276	8,871	8,836
<i>b</i>	-	-	12,58
<i>c</i>	-	12,67	8,555
<b>Grupo Cristalino</b>			
	<i>Pm-3m</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pnma</i>
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>			
	247	980	951
<b>Gap (eV)</b>			
<b>dados teóricos</b>	1,3	1,43	1,61
<b>dados experimentais</b>	1,51		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar das células à base de perovskitas organometálicas exibirem alta eficiência e relativo baixo custo, sua grande desvantagem é com relação à sua instabilidade em ambientes úmidos e variações bruscas de temperaturas [64]. Essas duas características ainda inviabilizam comercialmente esses dispositivos. Por isso, essas células necessitam de algum amadurecimento científico quanto à estabilidade em condições ambiente.

### 5.2.1 Preparação dos Filmes de Perovskita

Diante do grande número de pesquisadores trabalhando com a perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , a literatura científica nos oferece uma grande variedade de opções para a produção dos filmes de perovskita. Neste trabalho, foram utilizadas três técnicas diferentes para a produção destes filmes.

Primeiramente, um procedimento comum em todos os trabalhos, e que também foi utilizado aqui, é a produção do composto iodeto de metil amônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ). Para isto, 37,35 mL de metilamina dissolvida em etanol (33 %

em peso), equivalente a  $0,3 \text{ mol}$ , é colocado em um frasco de fundo redondo, mantido a  $0^\circ\text{C}$  com um banho de gelo. Sob agitação mecânica, este composto reage lentamente através do gotejamento de  $32,3 \text{ mL}$  de ácido iodídrico dissolvido em água (57 % em peso), equivalente a  $0,245 \text{ mol}$ , durante duas horas. Ao final, se obtêm uma solução transparente, a qual deve ser colocada num evaporador rotativo a  $50^\circ\text{C}$  durante  $2 \text{ h}$ , resultando num composto em forma de pó branco. Este composto deve ser redissolvido em etanol e recristalizado pela adição de dietil éter para retirada de resíduos indesejados, procedimento que foi realizado duas vezes. O pó branco e fino foi seco em estufa a vácuo, a  $50^\circ\text{C}$  durante  $24 \text{ h}$  e estocado em atmosfera de gás inerte ( $\text{N}_2$ ). Eventualmente, por alguma contaminação, o pó resultante se torna amarelado, o que também ocorre se o composto é guardado em atmosfera ambiente. Isto se deve à degradação do iodeto de metil amônio resultando em iodo molecular ( $\text{I}_2$ ), que possui coloração amarelada.

A primeira das três técnicas utilizadas para formar o filme de perovskita foi baseada no trabalho de Liu e Kelly (2013) [65]. Esta é uma das técnicas mais simples, além de que todos os procedimentos são realizados em atmosfera ambiente, um diferencial para a época, em que a produção dos filmes, até então, vinha sendo feita em *glove box*. Primeiramente, é dissolvido  $461 \text{ mg}$  de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ) em  $1 \text{ mL}$  de N,N-dimetil formamida (DMF), equivalente a um molar. Com esta solução foram produzidos filmes de  $\text{PbI}_2$  sobre o substrato desejado, através da técnica de *spin coating* a  $3000 \text{ rpm}$  durante  $15 \text{ s}$ , seguido por tratamento térmico a  $110^\circ\text{C}$  por  $15 \text{ min}$ . Logo após, os filmes foram mergulhados numa solução de iodeto de metil amônio em 2-propanol anidro ( $10 \text{ mg/mL}$ ). Quase que instantaneamente os filmes se tornam escuros, pela formação da perovskita. Esses filmes foram secos com jatos de nitrogênio. Apesar da relativa facilidade em produzir os filmes através desta técnica, alguns problemas foram observados, um deles está na dificuldade em manter o álcool isopropílico anidro, pois é um composto altamente higroscópico. Este resíduo de água presente no álcool resulta na rápida degradação do filme de perovskita. Outro problema se deve ao fato de que, como a perovskita cresce da superfície para o *bulk* pelo consumo do filme de  $\text{PbI}_2$ , as reações são auto cessantes, pois o filme de perovskita recém-criado isola o restante do filme de  $\text{PbI}_2$  que ainda não foi consumido. O resultado é um composto de perovskita e iodeto de chumbo não reagido, que não é o desejado. Esses problemas nos fizeram procurar novas rotas para obtenção da perovskita pura.

A segunda alternativa foi utilizar a chamada técnica por vapor assistido baseada no trabalho de Chen *et al.* (2014) [66], que consiste basicamente em formar o filme de  $PbI_2$  sobre o substrato desejado, da mesma forma que a técnica anterior. Esses filmes são, então, dispostos sobre uma chapa quente, onde é espalhado pó de iodeto de metil amônio em torno, com cuidado para não colocar sobre o filme, o que resultará em falhas. Este conjunto é, então, coberto com uma placa de Petri de vidro e, em seguida, a chapa quente é ligada e ajustada a  $150^\circ C$ . Todo este procedimento deve ser realizado em *glove box*. Com o aumento da temperatura, nota-se que o pó de iodeto de metil amônio começa a sublimar, reagindo com o filme de iodeto de chumbo, tornando-o escuro pela formação da perovskita, até que a placa de Petri se torna opaca pela condensação de vapor. Apesar de mais complexa, esta técnica esbarra no mesmo problema da técnica anterior, a isolação do volume do filme de iodeto de chumbo pela formação da perovskita, cessando as reações. Mesmo com mais de duas horas de aquecimento, aumentando a temperatura até  $180^\circ C$ , seja aquecendo em vácuo ou tudo isto no mesmo procedimento, o filme de iodeto de chumbo não foi totalmente consumido, o que foi confirmado pela técnica de difração de raios X.

Com os problemas observados nas duas técnicas anteriores, buscou-se na literatura outra alternativa para a produção dos filmes de perovskita. Dentre os trabalhos encontrados, está o de Nie *et al.* 2015 [43]. Este trabalho apresenta uma técnica diferenciada, contudo, um pouco complexa ao primeiro olhar, mas com algum treinamento se torna até bastante simples e eficiente. Primeiramente, os substratos são dispostos sobre uma chapa quente a  $150^\circ C$ , enquanto uma solução contendo  $50\text{ mg}$  de  $CH_3NH_3I$  e  $150\text{ mg}$  de  $PbI_2$  (equimolar), dissolvidos em  $1\text{ mL}$  de DMF aguarda, aquecida a  $70^\circ C$ . Para a produção dos filmes, um dos substratos é rapidamente retirado da chapa quente e colocado no *spin coating*, ao mesmo tempo em que, com uma pipeta, se retira um pouco da solução de DMF e pinga-se sobre o substrato ainda quente, e logo em seguida é posto a girar a  $2500\text{ rpm}$  durante  $15\text{ s}$ . Um ou dois segundos depois o substrato se torna escuro, evidenciando a formação da perovskita. Esta técnica é diferenciada, pois todos os compostos ficam misturados e reagem entre si ao mesmo tempo em que é formado o filme. Após esta etapa, os filmes devem ser tratados termicamente a  $100^\circ C$  durante  $15\text{ min}$ . Este último passo não foi proposto pelos autores, mas foi fundamental neste trabalho, para evaporar o solvente ainda presente no filme, como mostrado na próxima subseção. Outro procedimento que facilitou bastante a confecção dos dispositivos foi a delimitação prévia da área de  $TiO_2$  sobre o ITO, antes da confecção do filme de perovskita. Isso foi feito com

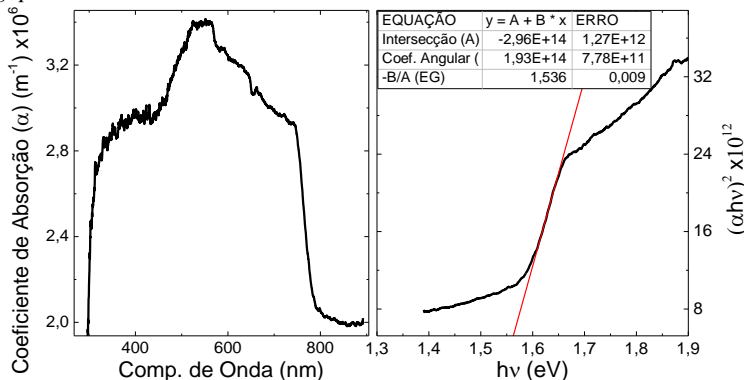
fitas Kapton previamente recortada no diâmetro do filme de  $TiO_2$ , de forma que toda a região do ITO exposto ficasse coberta. Este procedimento evita a necessidade de limpeza do contato elétrico de ITO antes dos testes com o dispositivo. Vale ressaltar que a porção do vidro onde o ITO havia sido decapado e que continuou exposta (local onde é feito contato elétrico de ouro), não reteve a solução de perovskita, o que também acabou dispensando a limpeza deste local antes do procedimento de evaporação do contato de ouro.

O sucesso desta técnica também está em manter a umidade do ambiente abaixo de 30 %, o que é uma tarefa bastante complexa na região litorânea (Florianópolis, SC) onde o estudo foi realizado. Neste trabalho, isto foi obtido utilizando um desumidificador durante todo o processo e, por consequência, obrigou a desligar qualquer tipo de exaustão e usar máscaras para vapores orgânicos durante a confecção dos filmes, principalmente devido à toxicidade do DMF.

### 5.2.2 Caracterização do filme de Perovskita

Com os filmes produzidos, foram feitas algumas caracterizações a fim de garantir a qualidade e a pureza necessária para sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A Figura 71 mostra um gráfico do coeficiente de absorção do filme de perovskita, depositado sobre uma lâmina de quartzo (gráfico à esquerda). Como se pode notar, este material absorve fótons que englobam todo o espectro visível, incluindo o ultravioleta e o infravermelho próximos. Este é um dos motivos pelos quais este material despertou grande interesse da comunidade científica. O método de Tauc foi utilizado para estimar a energia do *gap* da perovskita halogenada, ficando em torno de 1,53 eV, muito próximo dos valores encontrados na literatura para dados experimentais, como se pode observar na Tabela 5.

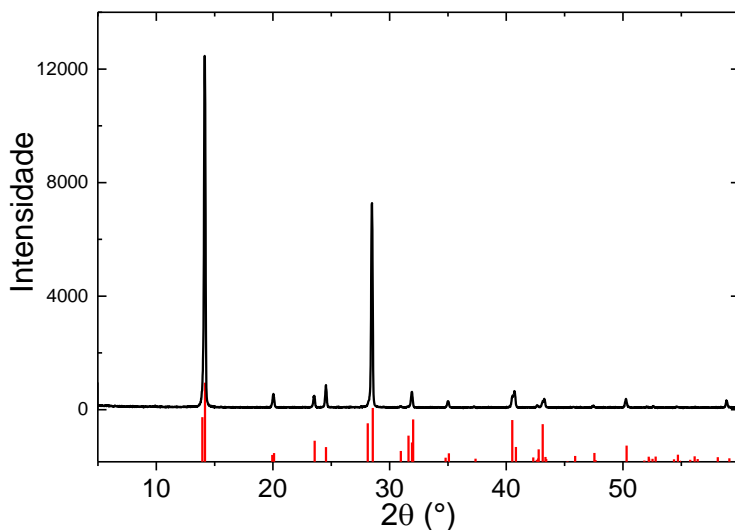
Figura 71 – À esquerda o coeficiente de absorção do filme de perovskita em função do comprimento de onda. À direita, a curva de Tauc utilizada para se estimar o valor do *gap* do semicondutor.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para comprovar a pureza do material obtido, foram feitas medidas de difração de raios X do filme depositado sobre uma lâmina de silício monocristalino (110). Este substrato foi utilizado porque não adiciona ruído de fundo nas medidas, além de apresentar seu primeiro pico de difração em  $2\theta$  acima de  $60^\circ$ , considerando o comprimento de onda  $0,154 \text{ nm}$  (Cu). Portanto, a existência de picos de difração em ângulos menores que  $60^\circ$  e contribuições no *background* serão originados apenas do material depositado sobre o substrato, no caso, a perovskita. A Figura 71 apresenta um difratograma do filme de perovskita produzido. O padrão da fase tetragonal da perovskita foi adicionado com linhas vermelhas para comparação. Nenhum pico de difração em locais diferentes do esperado foi observado, indicando que, de fato, foi possível obter o material com o grau de pureza necessário. Pode-se notar que em alguns picos, as intensidades relativas não correspondem ao esperado. Essa característica nos revela que a preparação do material sob a forma de filme fino induz direções preferenciais para os cristalitos formados. Outro ponto importante é que o *background* foi praticamente nulo. A presença de material amorfo em amostras contribui para a intensidade do *background* em difratogramas de raios X, portanto os filmes de perovskita produzidos apresentam a característica de um material muito bem cristalizado.

Figura 72 – Difratoograma de raios X do filme de perovskita. O padrão de difração deste material foi adicionado com linhas vermelhas.



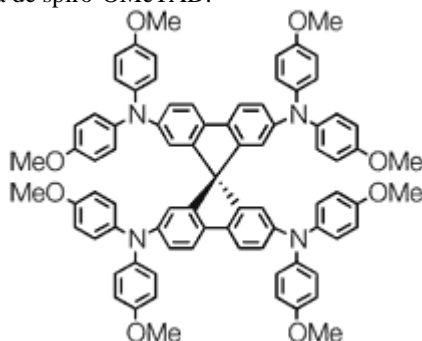
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3 SPIRO-OMETAD

O spiro-OMeTAD é um composto orgânico (Figura 73), frequentemente utilizado como camada transportadora de buracos em células solares de perovskita, pois apresenta energia de *gap* relativamente alta (2,98 eV [67]) e banda de valência (-5,22 eV em relação ao nível de vácuo) ligeiramente superior ao nível da banda de valência da perovskita (-5,3 eV em relação ao nível de vácuo) [68].



Figura 73 - Molécula de spiro-OMeTAD.



Fonte: Retirada de [69].

A baixa mobilidade de buracos no spiro-OMeTAD ( $\sim 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) diminui a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos preparados. Por isso, este material é geralmente dopado com aditivos, como por exemplo o *lithium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide* (Li-TFSI) [70]. Por outro lado, enquanto o Li-TFSI melhora a condutividade da camada transportadora de buracos, ele diminui o tempo de vida dos dispositivos, pois trata-se de um material altamente higroscópico [70], [71]. Os *pinholes* presentes na camada permitem a passagem de ar e umidade para dentro do dispositivo, o Li-TFSI retém essa umidade, causando a destruição da camada de perovskita. Por isso, a adição de algo que melhore a morfologia da camada transportadora de buracos é necessária. A molécula *4-tert-Butylpyridine* é adicionada com esse fim, frequentemente ela é considerada como um outro dopante [70], porém um trabalho recente estudou seu papel na camada transportadora de buracos, o de controlar a morfologia, reduzindo os *pinholes*, e evitando que o sal de Li-TFSI se aglomere [71].

#### 5.4 PRODUÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Com o substrato de ITO parcialmente decapado, seguido pela eletrossíntese e tratamento térmico do filme de  $\text{TiO}_2$  e posterior confecção do filme de perovskita, os passos seguintes para fechar a célula fotovoltaica foram depositar o filme de spiro-OMeTAD e o contato elétrico de ouro.

A camada de spiro-OMeTAD foi depositada seguindo os passos descritos no trabalho de Liu and Kelly (2013) [65]. A solução contendo 80 mg de spiro-OMeTAD dissolvido em 1 mL de clorobenzeno, 28,5 mL de 4-tert-butilpiridina e 17,5 mL de uma solução previamente preparada de

*lithium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide* (Li-TFSI) (520 mg Li-TFSI em 1 mL de acetonitrila) é depositada via *spin coating*, a 4000 rpm, durante 30 s.

O contato de ouro foi depositado em uma evaporadora térmica Thermionics modelo EV-160, equipamento multiusuário do Departamento de Física da UFSC. Esta evaporadora possui dois modos de aquecimento: por feixe de elétrons (*e-beam*) ou por efeito Joule, que é o aquecimento do cadinho através da passagem de uma corrente elétrica. Este último modo foi utilizado para este trabalho. A espessura depositada foi de 80 nm, a uma taxa de 1 Å/s.

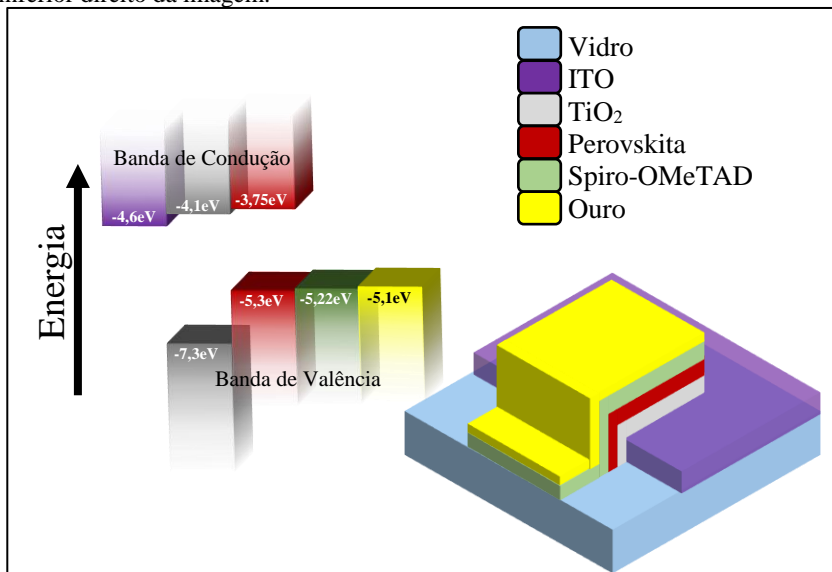
## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Para a caracterização espectral das células produzidas neste trabalho, foi utilizada uma bancada ótica pertencente ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN), do Departamento de Física da UFSC. Esta bancada é equipada com uma lâmpada de xenônio de 150 W (Oriol), um monocromador  $\frac{1}{4}$  m (Newport), uma fonte/eletrômetro (Keithley 2400), um fotodiodo calibrado (Oriol), 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  $J(V)$  sob iluminação, como no escuro, bem como as medidas de IPCE, foram feitas nesta bancada.

A estrutura do dispositivo fotovoltaico preparado neste trabalho é mostrada na Figura 74. Nela, fica evidente a necessidade de decapar uma parte do substrato de ITO antes da eletrossíntese do filme de  $TiO_2$ . Esta região previamente decapada, após a deposição do filme de ouro, atua como contato externo. O dispositivo é preparado na seguinte sequência de camadas: 1) substrato de vidro, que atua como suporte mecânico à estrutura; 2) filme de ITO, que funciona como eletrodo transparente; 3) filme de  $TiO_2$ , que atua como camada transportadora de elétrons; 4) filme de perovskita, que atua como camada absorvedora de fótons e criadora de pares elétrons/buracos pela absorção de luz; 5) filme de spiro-OMeTAD, que transporta os buracos deixados na banda de valência da perovskita; 6) contato elétrico de ouro. Quando o dispositivo é iluminado, os elétrons da banda de valência da perovskita são excitados para sua banda de condução, deixando buracos no seu local de origem. Analisando o diagrama de energias das camadas semicondutoras do dispositivo, mostrado na Figura 74, pode-se notar que os níveis energéticos agem como uma espécie de escada, tanto para os elétrons, que tendem a descer à esquerda no diagrama a partir da banda de condução

da perovskita, como para os buracos, que tendem a subir à direita no diagrama a partir da banda de valência da perovskita.

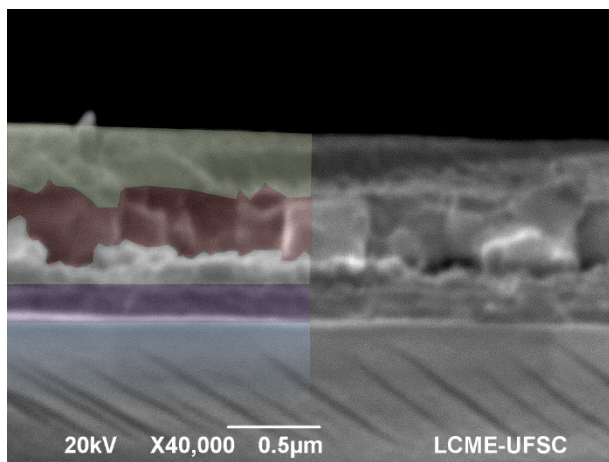
Figura 74 – À esquerda, o diagrama de energias das camadas semicondutoras que compõem o dispositivo fotovoltaico construído, cuja estrutura é ilustrada no canto inferior direito da imagem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 75 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma fratura do dispositivo preparado neste trabalho. Foram adicionadas cores para evidenciar as diferentes camadas: azul para o vidro, roxo para o ITO, branco para o  $TiO_2$ , vinho para a perovskita e verde para o spiro-OMeTAD. O filme de ouro não aparece, pois descamou durante a fratura do dispositivo.

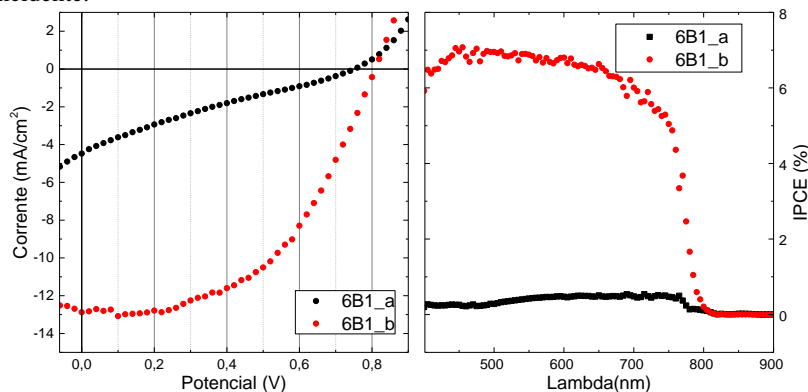
Figura 75 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do perfil do dispositivo fotovoltaico construído. As cores ressaltam as diferentes camadas: o vidro em azul, o ITO em roxo, o  $TiO_2$  em branco, a perovskita em vinho e o spiro-OMeTAD em verde.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Diversos dispositivos fotovoltaicos com os filmes de  $TiO_2$  foram preparados, porém ainda não se obteve o grau de reprodutibilidade necessário para avaliar a influência dos parâmetros de síntese dos filmes de  $TiO_2$  no dispositivo, como foi realizado com os outros métodos de caracterização do capítulo anterior. A caracterização elétrica de dois dispositivos preparados sob a mesma condição, utilizando os filmes de  $TiO_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-1,05 V vs SCE$  com carga de  $0,64 C/cm^2$  e tratado a  $600^\circ C$ , é mostrada na Figura 76. Nesta figura, o gráfico à esquerda apresenta as curvas de corrente em função do potencial com os dispositivos sob iluminação, e à direita curvas de IPCE em função do comprimento de onda incidente.

Figura 76 – Caracterização elétrica de dois dispositivos preparados sob as mesmas condições. À esquerda as curvas de corrente em função da tensão com os dispositivos sob iluminação. À direita a curva de IPCE em função do comprimento de onda incidente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A potência de luz branca incidente ficou em torno de  $400 \text{ mW}/\text{cm}^2$  (valor medido com um fotodiodo calibrado, assumindo o comprimento onda de  $550 \text{ nm}$ ). Essa potência é quatro vezes maior do que a de um simulador solar convencional. A caracterização do melhor dispositivo acima forneceu os seguintes dados: a corrente de curto-circuito ficou em torno de  $13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , o potencial de circuito aberto ficou em torno de  $0,8 \text{ V}$  e o fator de preenchimento ficou em torno de  $0,53$ . A partir desses dados, pôde-se obter uma estimativa do valor de eficiência do dispositivo, em torno de  $1,4 \%$ . Este valor é inferior aos valores encontrados na literatura no estado da arte, acima de  $15 \%$ . Os valores de IPCE acompanham esta tendência, ficando abaixo de  $8 \%$  na região ativa da perovskita, enquanto no estado da arte são encontrados valores acima de  $80 \%$  para esta região [72]. Apesar dos valores obtidos neste trabalho serem relativamente baixos, o potencial de circuito aberto ficou bastante similar ao encontrado na literatura, indicando que o dispositivo estava funcionando corretamente, pois este valor de potencial é esperado para o diagrama de energias do dispositivo mostrado na Figura 74. A diferença observada entre as caracterizações dos dois dispositivos evidencia a falta de reprodutibilidade enunciada no parágrafo anterior. Sem atingir este grau de reprodutibilidade, não podemos avançar em uma compreensão de como os parâmetros de eletrossíntese afetam o funcionamento do dispositivo fotovoltaico. No entanto, observamos que esta falta de reprodutibilidade não pode ser atribuída à etapa de síntese dos filmes

de  $TiO_2$  ou de perovskita, pois estes filmes apresentaram resultados excelentes, tanto em termos de qualidade cristalina, como nas caracterizações fotoeletroquímicas do  $TiO_2$ , de maneira reprodutível. Portanto, o gargalo na obtenção de melhor reprodutibilidade e eficiência deve estar nas etapas de montagem e processamento das diversas camadas do dispositivo fotovoltaico, que deverão ser alvo de estudos mais específicos futuramente em nosso laboratório.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como visto, o processo de eletrossíntese de oxihidróxido de titânio sobre ITO rendeu filmes de boa qualidade. Estes filmes, após tratamento térmico, se transformam em dióxido de titânio, tornando-se aplicáveis tanto em células fotoeletroquímicas quanto em dispositivos fotovoltaicos. As mudanças dos parâmetros de eletrossíntese possibilitaram a preparação de filmes tanto homogêneos, como também filmes que possuem um gradiente de espessura ao longo da superfície, evidenciado pela variação contínua de cores. A cristalinidade dos filmes foi avaliada pela técnica de difração de raios X, cuja análise forneceu valores de tamanhos médios de cristalitos entre 40 e 120 nm, consideravelmente grandes quando comparados aos encontrados na literatura para filmes de dióxido de titânio.

No que diz respeito às medidas de espectroscopia de impedância, foi utilizado o método de elemento de fase generalizado para a obtenção da capacitância e posterior análise dos dados de Mott-Schottky, em contraposição à maioria dos trabalhos da literatura, que utilizam o método de capacitância efetiva, o qual considera que os filmes apresentam comportamento de capacitores ideais. Por outro lado, o método de elemento de fase generalizado leva em conta heterogeneidades presentes na superfície dos filmes, originados por gradientes de espessuras ou mesmo por rugosidade. Os valores de capacitância extraídos a partir deste método foram utilizados para construir os gráficos de Mott-Schottky  $C^{-2}(V)$ . Além disso, para cada passo de variação do potencial aplicado durante as medidas, foi adquirido um espectro de impedância completo, o que também caracteriza um diferencial ao que vem sendo feito em trabalhos da área, onde são adquiridos dados de capacitância em poucos valores de frequência fixa. A escolha em obter um espectro de impedância para cada passo de potencial aplicado possibilitou a obtenção de dados mais precisos. Essa dimensão extra nas medidas permitiu conhecer de forma mais clara as características dos filmes e os limites em frequência em que se podem adquirir dados para compor os gráficos de Mott-Schottky. A partir da análise destes dados, puderam-se obter valores de potencial de *flat-band* e densidade de estados energéticos eletricamente ativos dos filmes, criados por vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do  $TiO_2$ . Essas vacâncias dão origem a níveis energéticos rasos próximos à banda de condução do  $TiO_2$ , conferindo a este semicondutor um comportamento do tipo “*n*”. De modo geral, as amostras tratadas a 600°C apresentaram densidade de estados eletricamente ativos maior quando comparadas às amostras tratadas a 400°C. Os valores das

densidade de estados eletricamente ativos para as amostras tratadas a 400°C variou entre  $4 \times 10^{19}$  e  $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e para as amostras tratadas a 600°C variou entre  $9 \times 10^{19}$  e  $14 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Além do potencial de *flat-band* e densidade de estados eletricamente ativos, através deste estudo foi possível perceber comportamentos inesperados nos gráficos de Mott-Schottky, com o avanço do potencial aplicado. Um desses comportamentos inesperados nas medidas surgiu da influência de duas camadas semicondutoras, no caso  $TiO_2$  e ITO. Quando a camada de depleção, criada pelo potencial aplicado, atinge o semicondutor interno, o qual possui densidade de estados energéticos diferente do semicondutor externo, ela acaba modificando o comportamento da curva  $C^{-2}(V)$ , resultando na mudança repentina do seu coeficiente angular a partir do potencial em que isso ocorre. Outra característica presente em nossas amostras foi a existência de níveis energéticos profundos dentro da região de *gap* do  $TiO_2$ , que se ionizam com o avanço do potencial para valores mais afastados do potencial de *flat-band*. Esses níveis profundos são criados pela presença de contaminantes na estrutura cristalina de semicondutores. Foram propostos três elementos da tabela periódica que podem ser responsáveis por esses níveis profundos dentro do *gap* do  $TiO_2$ :

- O hidrogênio, que está presente no material eletrossintetizado ( $TiO(OH)_2$ ).
- O índio e o estanho, oriundos do substrato de ITO e que durante a eletrossíntese do filme de  $TiO(OH)_2$  podem difundir quando este substrato é parcialmente reduzido. Esta possibilidade foi corroborada através da imagem de MEV e de medidas eletroquímicas.

Após tratamento térmico, os elementos citados acima podem permanecer na estrutura cristalina dos filmes, resultando em uma dopagem adicional. Estes três elementos são citados na literatura como fontes de dopagem do  $TiO_2$ . Os trabalhos indicam que, quando estes elementos estão presentes dentro da sua estrutura cristalina do  $TiO_2$ , são criados níveis energéticos profundos dentro do *gap* deste semicondutor.

Outra característica observada nas medidas de Mott-Schottky, foi a redução da quantidade de dopantes com o avanço do potencial aplicado durante o experimento, indicando que parte desses dopantes adicionais foram arrancados do filme. Para confirmar isto, foram feitos voltamogramas cíclicos dos filmes, os quais apresentaram picos transientes de corrente de oxidação na mesma região de potencial onde ocorreu o comportamento descrito acima nos gráficos de Mott-Schottky. A diminuição do número de



dopantes foi visível apenas para as amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$ , indicando que esses dopantes adicionais estavam ativos apenas nessas amostras. Nos filmes tratados a  $400^{\circ}\text{C}$ , também foram observados picos transientes de corrente de oxidação, porém com comportamento diferenciado com relação às amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$ , indicando que as ligações entre estes dopantes e o filme não foram completamente efetivadas. Portanto, mesmo com a presença dos dopantes adicionais, oriundos do processo de eletrossíntese, os resultados sugerem que a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com os elementos acima só é efetivada com uma energia mínima, fornecida em temperaturas de tratamento térmico mais altas, de forma que as amostras tratadas a  $400^{\circ}\text{C}$  apresentam primordialmente dopagem por vacâncias de oxigênio.

A presença de níveis energéticos profundos dentro da região de *gap* do  $\text{TiO}_2$  para as amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$  foi confirmada através de medidas fotoeletroquímicas, em que se observou um aumento progressivo da fotocorrente com o potencial aplicado, característica esperada quando se tem um semiconductor com níveis energéticos profundos dentro *gap*, os quais se ionizam com o aumento do potencial aplicado, tornando-se ativos. Mesmo após essas amostras terem sido submetidas a potenciais catódicos altos, elas ainda exibiram o comportamento de aumento progressivo da fotocorrente com o potencial aplicado, indicando que a diminuição do número de dopantes é parcial e, provavelmente, ocorre na região superficial do filme, onde o eletrólito tem acesso. Esse aumento progressivo da fotocorrente não foi observado para as amostras tratadas a  $400^{\circ}\text{C}$ , confirmando a ausência de níveis profundos nesses filmes.

Outro aspecto importante, observado através das medidas de fotocorrente com e sem íons de formato no eletrólito, foi que a taxa de recombinação dos portadores fotogerados é muito alta quando o eletrólito contém apenas moléculas de água como substância fotodegradável. Esta taxa de recombinação reduz a fotocorrente máxima por um fator entre dois e três. Esta característica é mais intensa nas amostras tratadas a  $400^{\circ}\text{C}$  do que nas amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$ . Provavelmente isto se deve à influência dos contornos de grão, que dificultam a condutividade dos portadores ao longo do filme, aumentando a probabilidade de recombinação dos portadores de carga. Esse efeito é suavizado em amostras tratadas com maior temperatura.

Durante este trabalho, foram realizados testes com a aplicação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  em dispositivos fotovoltaicos, objetivo inicial deste estudo com filmes de  $\text{TiO}_2$  no LabSiN/UFSC. No entanto, um longo caminho ainda deve ser percorrido a fim de se obter um bom grau de reprodutibilidade. A caracterização elétrica de dois dispositivos similares foi apresentada no texto.

Mesmo depois de terem sido corrigidos vários problemas observados durante a confecção dos dispositivos, não se conseguiu atingir o grau de reprodutibilidade satisfatório, nem obter os valores de eficiência esperados.

A continuação deste trabalho deve estar focada principalmente em descobrir quais os elementos responsáveis pela dopagem adicional dos filmes de  $TiO_2$  eletrossintetizados, e que influenciaram as medidas de Mott-Schottky e fotoeletroquímicas. Uma sugestão seria substituir o substrato de ITO pelo substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) para a eletrossíntese do filme de  $TiO_2$ . Neste caso, não haveria a presença de átomos de índio no sistema, pois o substrato de FTO não contém este elemento em sua composição. Caso a influência de estados profundos persista nos experimentos, haveria apenas dois candidatos à fonte de dopagem do  $TiO_2$ , o hidrogênio e o estanho. A eletrossíntese do filme sobre uma superfície de titânio pode solucionar esta dúvida, neste experimento também não haveria átomos de estanho no sistema, presentes apenas nos substratos de ITO e FTO. O único candidato restante como fonte de dopagem do  $TiO_2$  seria o hidrogênio, presente no material eletrossintetizado. Além de tudo, deve-se ter em mente a possibilidade da dopagem simultânea de mais de um elemento. Contudo, a análise criteriosa das respostas dos experimentos descritos acima poderia esclarecer os fatos. Por exemplo, se a influência de dopantes adicionais for diminuída, mas ainda persistir após a substituição do substrato de ITO pelo FTO, poderá se afirmar que, de fato, a fonte de dopagem tem origem em mais de um elemento. A mudança no comportamento das voltametrias cíclicas e dos espectros de absorvância poderá auxiliar nas conclusões obtidas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Pensamento Verde, “10 Dicas de Produtos Sustentáveis.” [Online]. Available: <http://www.pensamentoverde.com.br/produtos/10-dicas-de-produtos-sustentaveis/>. [Accessed: 01-Jul-2017].
- [2] Sebrae, “O que é um produto sustentável?” [Online]. Available: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-que-e-um-produto-sustentavel,5775438af1c92410VgnVCM100000b272010aRCRD>. [Accessed: 01-Jul-2017].
- [3] “Hydrogen fuel.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_fuel](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_fuel). [Accessed: 06-Jul-2017].
- [4] P. Lianos, “Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 575–590, Jan. 2011.
- [5] O. Carp, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [6] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, and Z. Jiang, “Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 729–736, May 2008.
- [7] P. Xu, N. S. McCool, and T. E. Mallouk, “Water splitting dye-sensitized solar cells,” *Nano Today*, vol. 14, pp. 42–58, 2017.
- [8] M. Frites and S. U. M. Khan, “Effect of Cathodic Polarization of n-TiO<sub>2</sub> Thin Films on Their Photoresponse towards Water Splitting Reactions,” *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. H44–H46, Oct. 2014.
- [9] F. Sayılkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, Ş. Şener, E. Arpaç, and H. Sayılkan, “Photocatalytic performance of Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured thin films for photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS-lights,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 1, pp. 127–134, Jan. 2008.
- [10] N. A. Al Saqri, A. Mondal, J. F. Felix, Y. G. Gobato, V. O. Gordo, H. Albalawi, D. Jameel, H. Alghamdi, F. Al Mashary, D. Taylor, M. S. Abd El-sadek, and M. Henini, “Investigation of defects in indium doped TiO<sub>2</sub> thin films using electrical and optical techniques,” *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 883–891, Mar. 2017.
- [11] H. Liu, G. Liu, and Q. Zhou, “Preparation and characterization of Zr

- doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on the titanium sheet and their enhanced photocatalytic activity,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 12, pp. 3238–3242, Dec. 2009.
- [12] L. Sun, J. Li, C. L. Wang, S. F. Li, H. B. Chen, and C. J. Lin, “An electrochemical strategy of doping Fe<sup>3+</sup> into TiO<sub>2</sub> nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 10, pp. 1875–1880, Oct. 2009.
- [13] K. Shankar, K. C. Tep, G. K. Mor, and C. a Grimes, “An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films: modification of bandgap and photoelectrochemical properties,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 11, pp. 2361–2366, Jun. 2006.
- [14] J. H. Park, S. Kim, and A. J. Bard, “Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 24–28, Jan. 2006.
- [15] N. P. Chadwick, S. Sathasivam, C. Sotelo-Vazquez, S. M. Bawaked, M. Mokhtar, S. N. Basahel, A. Y. Obaid, C. J. Carmalt, and I. P. Parkin, “Dopant stability in multifunctional doped TiO<sub>2</sub>’s under environmental UVA exposure,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 1108–1113, 2017.
- [16] T.-P. Huynh, T.-T. Hoang, P.-H. Nguyen, T.-N. Tran, and T.-V. Nguyen, “Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film using modified doctor-blade method for improvement of dye-sensitized solar cell,” in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2009, vol. 7, no. 1, pp. 002168–002171.
- [17] L. Kavan, N. Tétreault, T. Moehl, and M. Grätzel, “Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16408–16418, Jul. 2014.
- [18] S. Karuppuchamy, “Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells,” *Solid State Ionics*, vol. 151, no. 1–4, pp. 19–27, Nov. 2002.
- [19] S. Karuppuchamy, N. Suzuki, S. Ito, and T. Endo, “A novel one-step electrochemical method to obtain crystalline titanium dioxide films at low temperature,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 1, pp. 243–248, Jan. 2009.
- [20] R. B. Serpa, “FILMES DE TiO<sub>2</sub> ELETROSSINTETIZADOS SOBRE ITO COM APLICABILIDADE EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS E FOTOVOLTAICAS,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

- [21] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [22] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, "Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 5, pp. 549–573, Mar. 2006.
- [23] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009.
- [24] Wikipedia, "Electrochemistry." [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Electrochemistry>. [Accessed: 03-Feb-2017].
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 2<sup>o</sup> (2001). New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 1944.
- [26] porous-35, "Basics notions about electrolyte solutions." [Online]. Available: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-4.htm>. [Accessed: 03-Feb-2017].
- [27] A. W. Bott, "Electrochemistry of Semiconductors," *Curr. Sep.*, vol. 17, no. 3, Oct. 1998.
- [28] A. Roy, "Determination of the flatband potential of semiconductor particles in suspension by photovoltage measurement," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 8, pp. 627–630, Aug. 1995.
- [29] F. Nandjou and S. Haussener, "Degradation in photoelectrochemical devices: review with an illustrative case study," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 12, p. 124002, Mar. 2017.
- [30] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. . Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, Oct. 2002.
- [31] E. M. M. Kalliat T. Valsaraj, *Elements of Environmental Engineering: Thermodynamics and Kinetics*, 3rd ed. CRC Press, 2009.
- [32] B. T. Mark E. Orazem, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken, New Jersey EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [33] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, vol. 48. 2008.

- [34] V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem, and B. Tribollet, "The Global and Local Impedance Response of a Blocking Disk Electrode with Local Constant-Phase-Element Behavior," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. C89, 2007.
- [35] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, "Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior," *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 676–685, Jan. 2013.
- [36] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, Sep. 1984.
- [37] M. H. Dean and U. Stimming, "Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states Part I. Model and calculations for discrete states," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 228, no. 1–2, pp. 135–151, Aug. 1987.
- [38] R. van de Krol, "Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 5, p. 1723, 1997.
- [39] W. Hu, L. Li, G. Li, C. Tang, and L. Sun, "High-Quality Brookite TiO<sub>2</sub> Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 8, pp. 3676–3682, Aug. 2009.
- [40] G. K. Boschloo, "Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, p. 1311, 1997.
- [41] a. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, a. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency," *Science (80-. )*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634, Nov. 2011.
- [42] R. A. Street, A. Krakaris, and S. R. Cowan, "Recombination through different types of localized states in organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4608–4619, 2012.
- [43] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, A. J. Neukirch, G. Gupta, J. J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M. A. Alam, H.-L. Wang, and A. D. Mohite, "High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains," *Science (80-. )*, vol. 347, no. 6221, pp. 522–525, Jan. 2015.

- [44] F. Karlsruhe, “database for completely identified inorganic crystal structures (ICSD),” 2017. [Online]. Available: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml?jsessionid=5E3E227207C8390C73EC D73E128E71E6>. [Accessed: 05-Jan-2017].
- [45] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, “The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, p. 195503, May 2012.
- [46] T. Miyagi, M. Kamei, T. Mitsuhashi, and A. Yamazaki, “Discovery of the deep level related to hydrogen in anatase TiO<sub>2</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 13, p. 132101, Mar. 2006.
- [47] M. C. K. Sellers and E. G. Seebauer, “Measurement method for carrier concentration in TiO<sub>2</sub> via the Mott–Schottky approach,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 7, pp. 2103–2110, Jan. 2011.
- [48] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, and R. Kumar, “Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 32355, Oct. 2016.
- [49] A. Di Paola, M. Bellardita, R. Ceccato, L. Palmisano, and F. Parrino, “Highly Active Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in Water,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 34, pp. 15166–15174, Aug. 2009.
- [50] T. a. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, “Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 2050–2060, Mar. 2010.
- [51] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8th ed. 2006.
- [52] M. de Pauli, “Fenômenos de interfaces e aplicações em sistemas orgânicos,” Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física - UFMG, 2016.
- [53] E. R. Spada, F. R. de Paula, C. C. Plá Cid, G. Candioto, R. M. Faria, and M. L. Sartorelli, “Role of acidic and basic electrolytes on the structure and morphology of cathodically reduced indium tin oxide (ITO) substrates,” *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 520–524, Oct. 2013.
- [54] I. G. Yu, Y. J. Kim, H. J. Kim, C. Lee, and W. I. Lee, “Size-dependent light-scattering effects of nanoporous TiO<sub>2</sub> spheres in dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 2, pp. 532–538, 2011.

- [55] D. B. Bonham, "A Mathematical Model for the Influence of Deep-Level Electronic States on Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 1, p. 118, 1992.
- [56] F. Wang, N. G. Kubala, and C. A. Wolden, "Photoelectrochemical Performance of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Self-Limiting Growth Techniques," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, p. D432, 2010.
- [57] C. . Chenthamarakshan, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, and R. Shiratsuchi, "Immobilizing semiconductor particles by occlusion electrosynthesis in an oxide film matrix: the titania model case," *Electrochem. commun.*, vol. 4, no. 11, pp. 871–876, Nov. 2002.
- [58] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, Sep. 2013.
- [59] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, p. 5628, 2013.
- [60] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 42, pp. 17396–17399, Oct. 2012.
- [61] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, "Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3028–3030, Nov. 1999.
- [62] C. R. Kagan, "Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors," *Science (80-. )*, vol. 286, no. 5441, pp. 945–947, Oct. 1999.
- [63] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, and H. Han, "Full Printable Processed Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 3132, Dec. 2013.
- [64] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, and H. J. Snaith, "Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 10, pp. 5561–5568, Oct. 2014.
- [65] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar



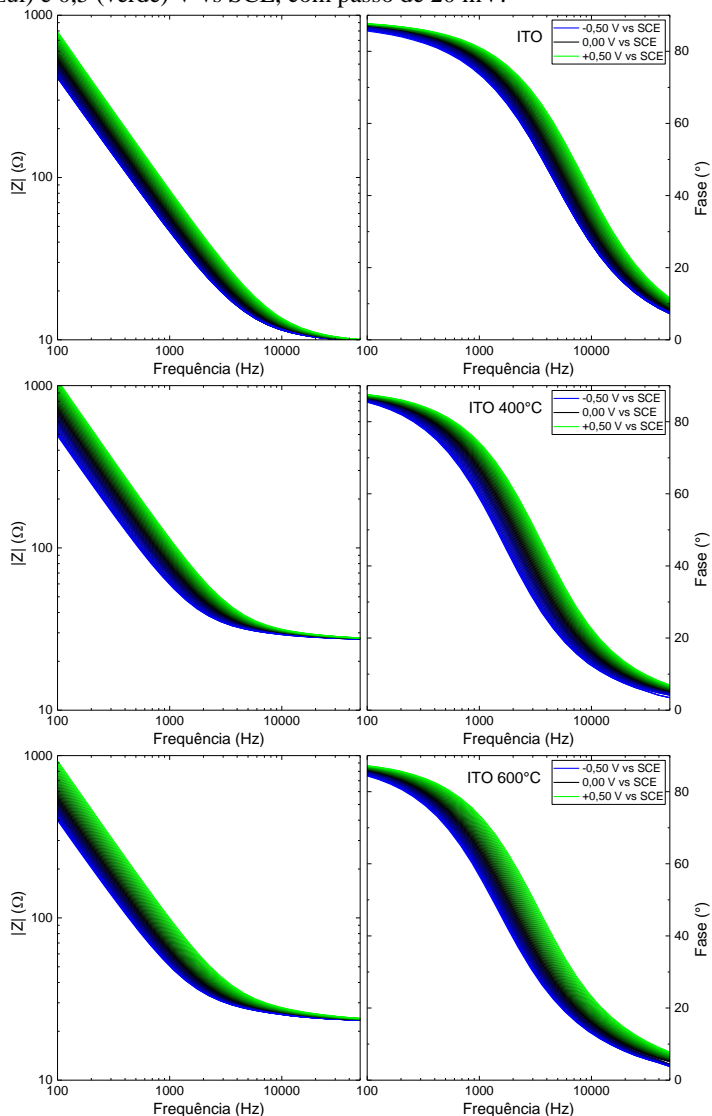
- heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, Dec. 2013.
- [66] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, and Y. Yang, “Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 622–625, Jan. 2014.
- [67] A. Krishna, D. Sabba, H. Li, J. Yin, P. P. Boix, C. Soci, S. G. Mhaisalkar, and A. C. Grimsdale, “Novel hole transporting materials based on triptycene core for high efficiency mesoscopic perovskite solar cells,” *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 2702–2709, May 2014.
- [68] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. -b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, and Y. Yang, “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” *Science (80-. )*, vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, Aug. 2014.
- [69] “Solaronix,” 2017. [Online]. Available: <http://shop.solaronix.com/spiroometad.html>. [Accessed: 07-Apr-2017].
- [70] G.-W. Kim, G. Kang, J. Kim, G.-Y. Lee, H. Il Kim, L. Pyeon, J. Lee, and T. Park, “Dopant-free polymeric hole transport materials for highly efficient and stable perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 2326–2333, 2016.
- [71] S. Wang, M. Sina, P. Parikh, T. Uekert, B. Shahbazian, A. Devaraj, and Y. S. Meng, “Role of 4- tert -Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 9, pp. 5594–5600, Sep. 2016.
- [72] Y. Yan, W.-J. Yin, T. Shi, W. Meng, and C. Feng, *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [73] A. International, “ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface.” West Conshohocken, PA, 2012.



**APÊNDICE – GRÁFICOS DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA E  
CAPACITÂNCIA**

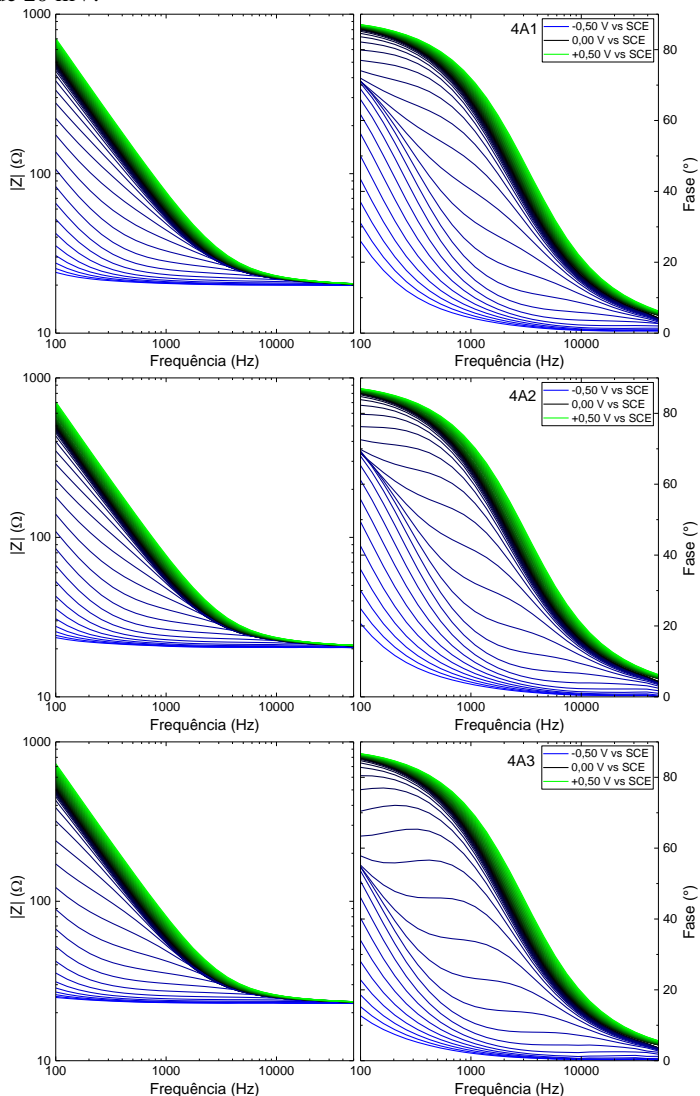


Figura 77A - Espectros de impedância (módulo e fase) do substrato de ITO virgem e tratados termicamente a 400°C e 600°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.



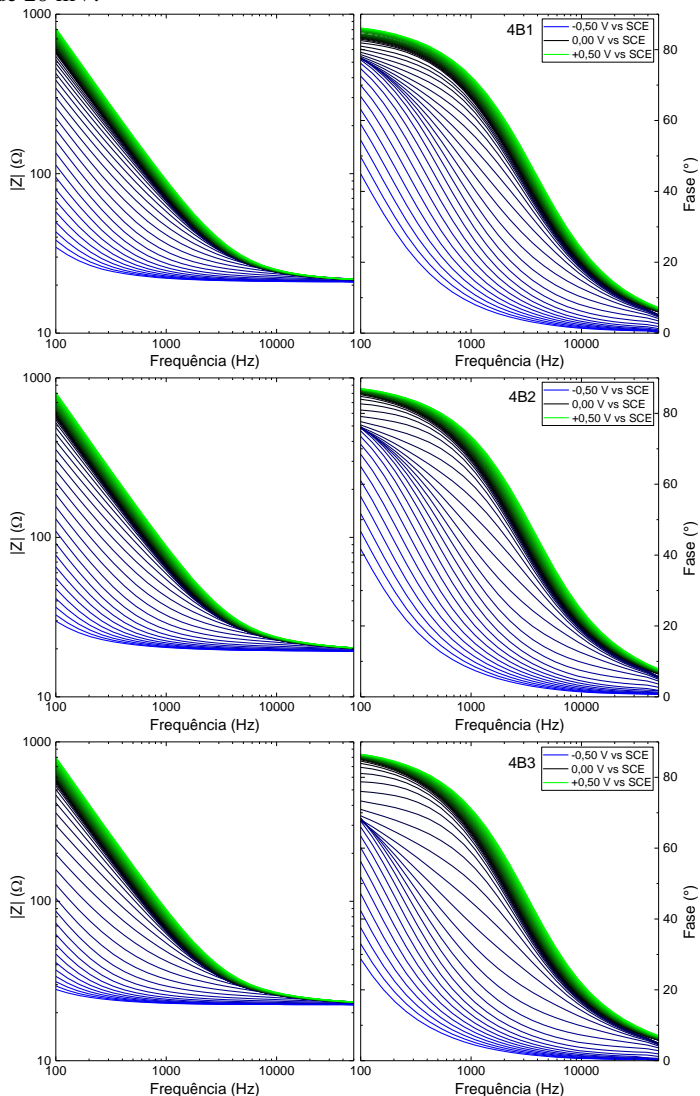
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 78A -Espectros de impedância (módulo e fase) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-0,975 \text{ V vs SCE}$  e tratados a  $400^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde)  $\text{V vs SCE}$ , com passo de  $20 \text{ mV}$ .



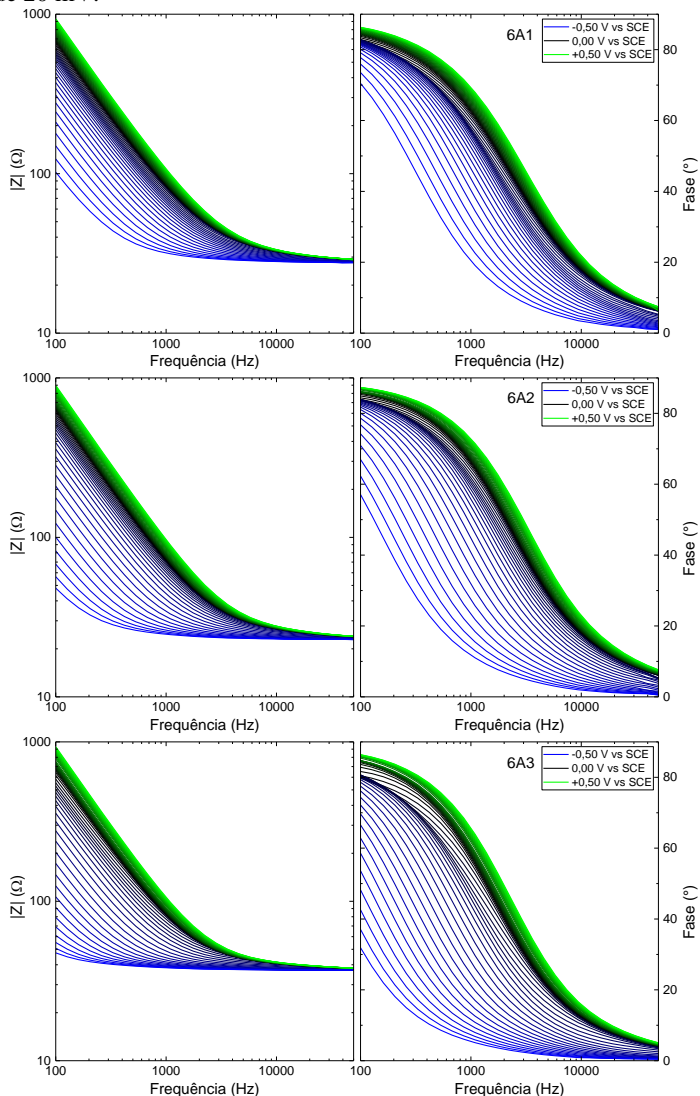
Fonte: Elaboradas pelo autor

Figura 79A - Espectros de impedância (módulo e fase) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-1,05$  V vs SCE e tratados a  $400^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde) V vs SCE, com passo de  $20$  mV.



Fonte: Elaboradas pelo autor.

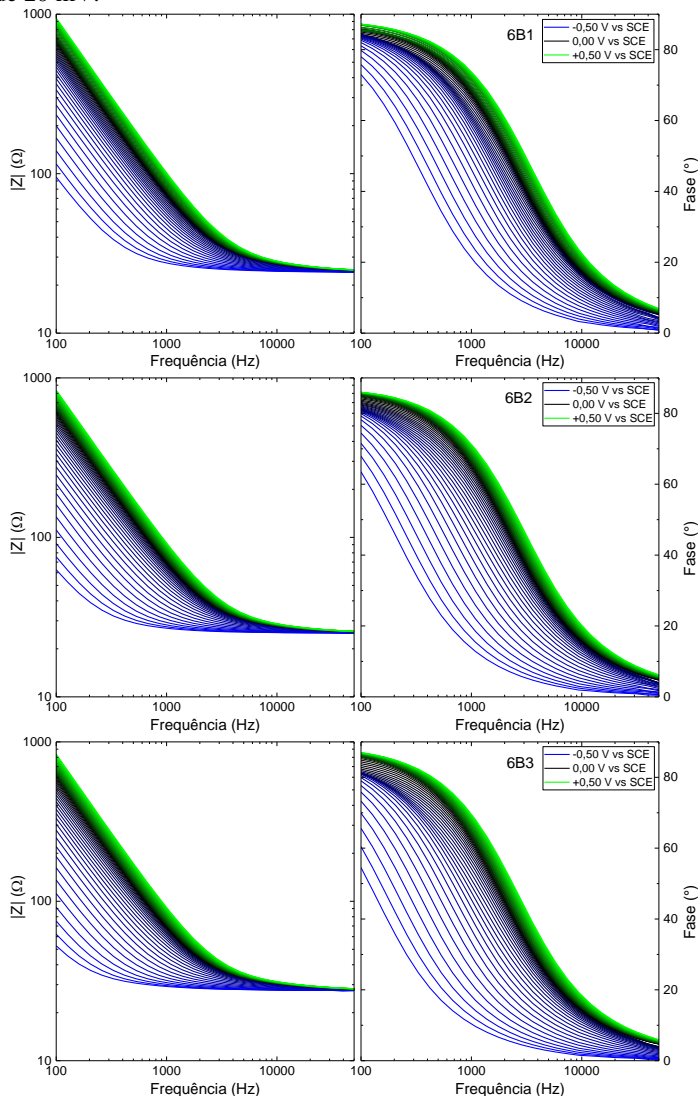
Figura 80A - Espectros de impedância (módulo e fase) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-0,975 \text{ V vs SCE}$  e tratados a  $600^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde)  $\text{V vs SCE}$ , com passo de  $20 \text{ mV}$ .



Fonte: Elaboradas pelo autor.

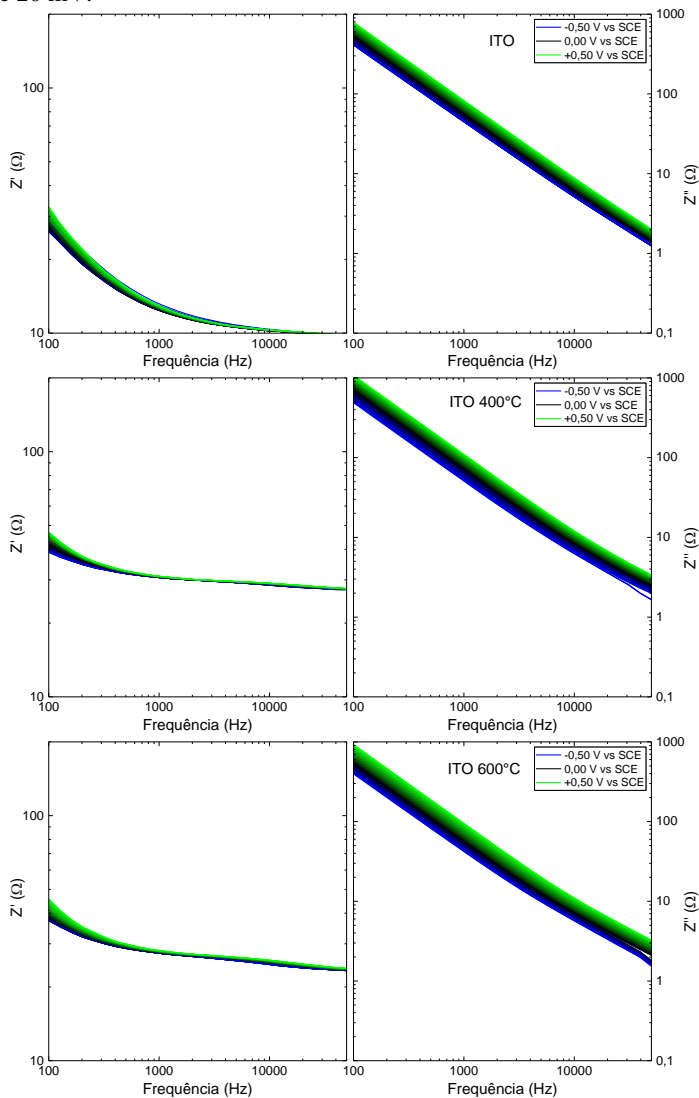


Figura 81A - Espectros de impedância (módulo e fase) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-1,05 \text{ V}$  vs SCE e tratados a  $600^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde) V vs SCE, com passo de  $20 \text{ mV}$ .



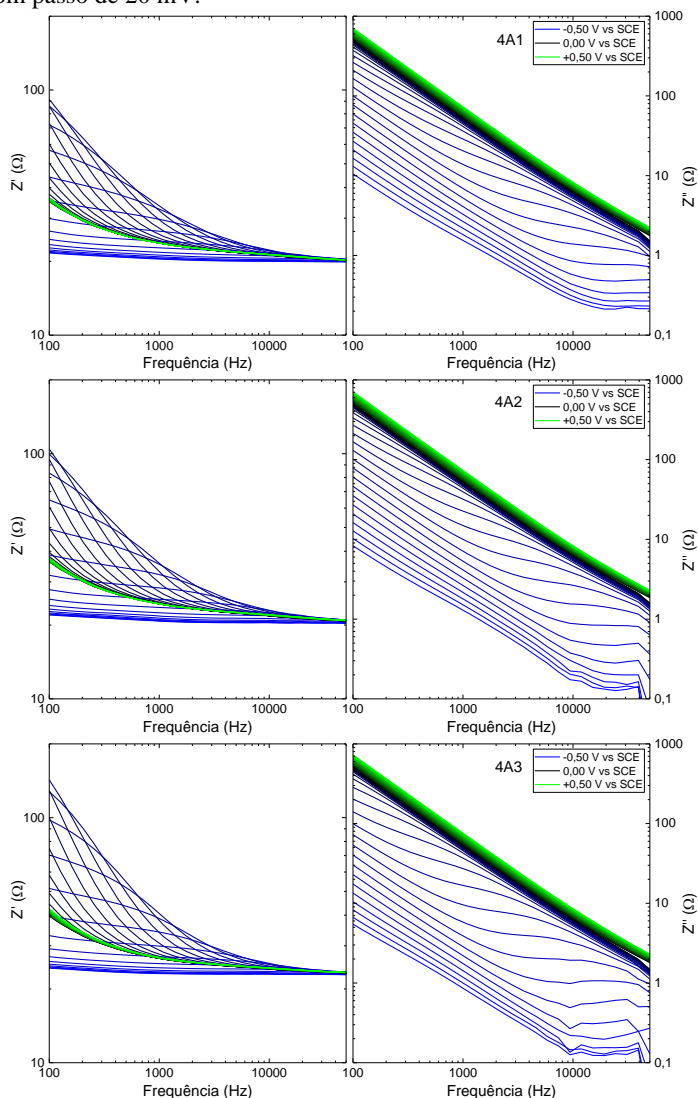
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 82A - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) do substrato de ITO virgem e tratados termicamente a 400°C e 600°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.



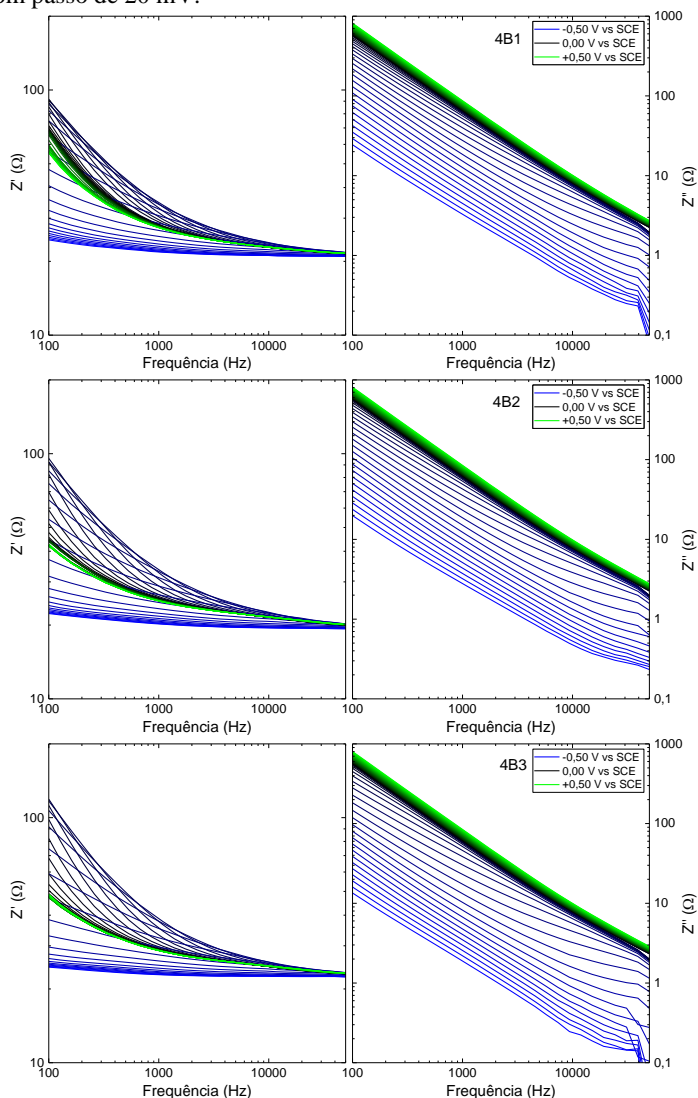
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 83A - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-0,975 \text{ V vs SCE}$  e tratados a  $400^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde) V vs SCE, com passo de  $20 \text{ mV}$ .



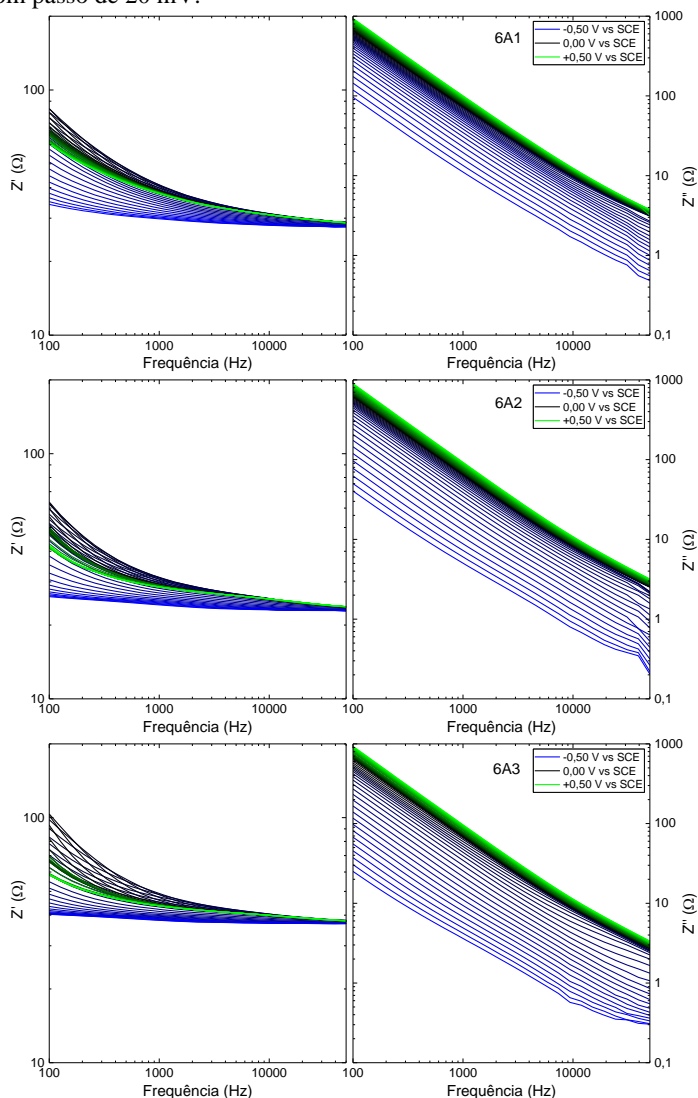
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 84A - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-1,05 \text{ V vs SCE}$  e tratados a  $400^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde)  $\text{V vs SCE}$ , com passo de  $20 \text{ mV}$ .



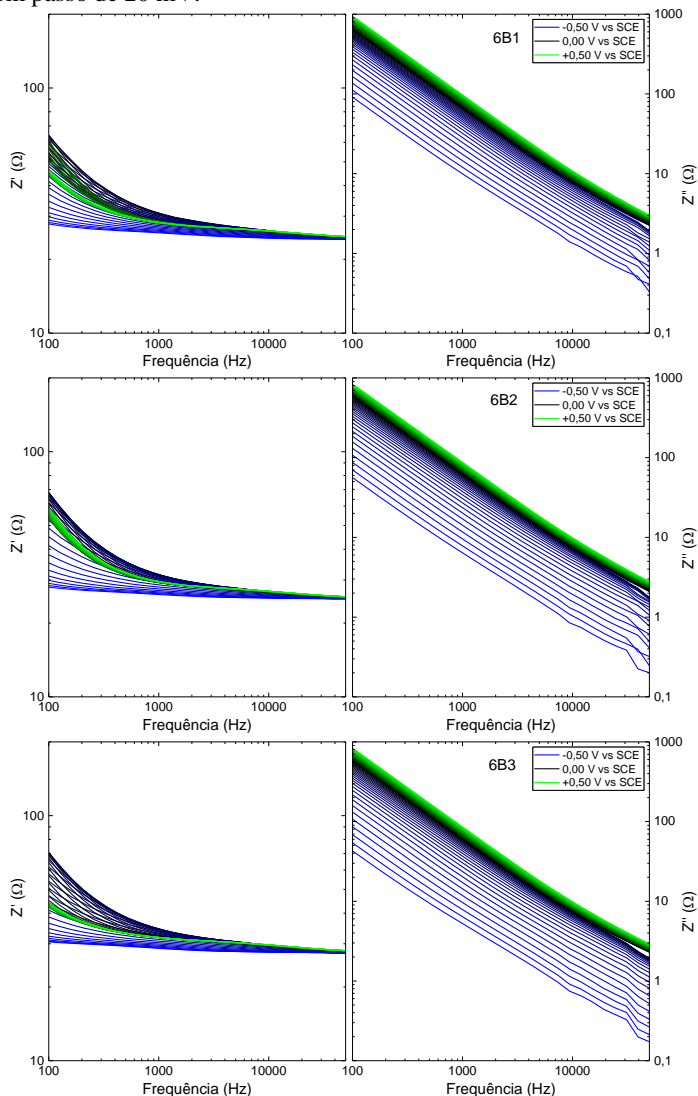
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 85A - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-0,975$  V vs SCE e tratados a  $600^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde) V vs SCE, com passo de  $20$  mV.



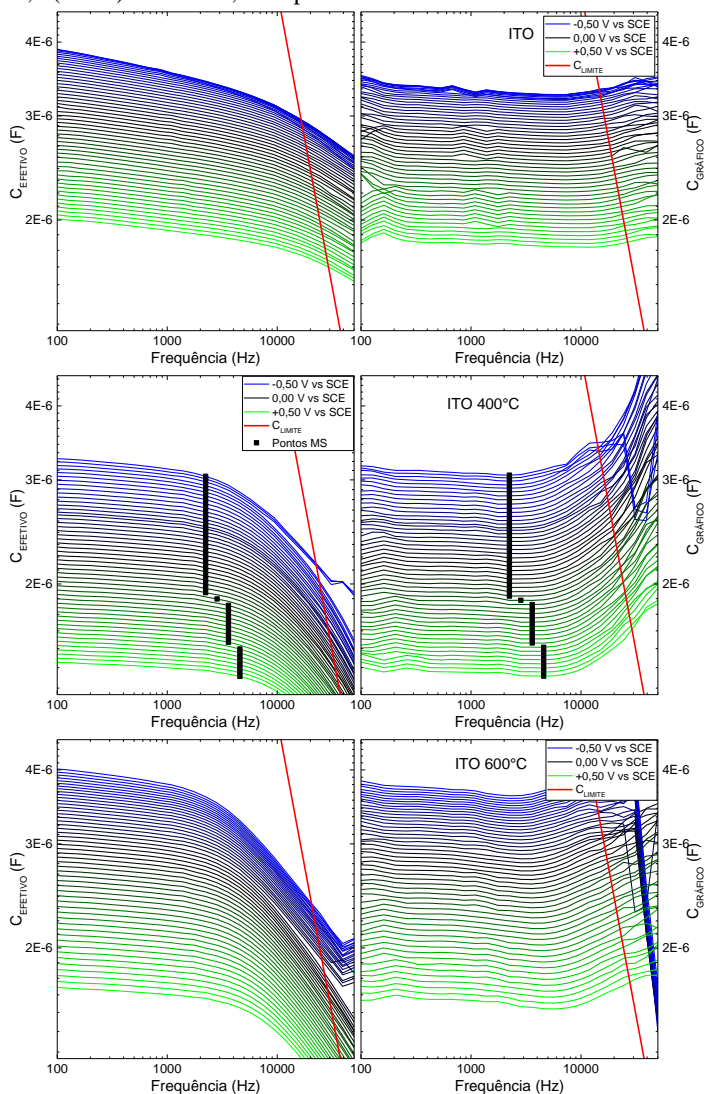
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 86A - Espectros de impedância real (esquerda) e imaginária (direita) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados no potencial de  $-1,05 \text{ V vs SCE}$  e tratados a  $600^\circ\text{C}$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma obtida em diferentes potenciais aplicados, compreendidos dentro do intervalo entre  $-0,5$  (azul) e  $0,5$  (verde)  $\text{V vs SCE}$ , com passo de  $20 \text{ mV}$ .



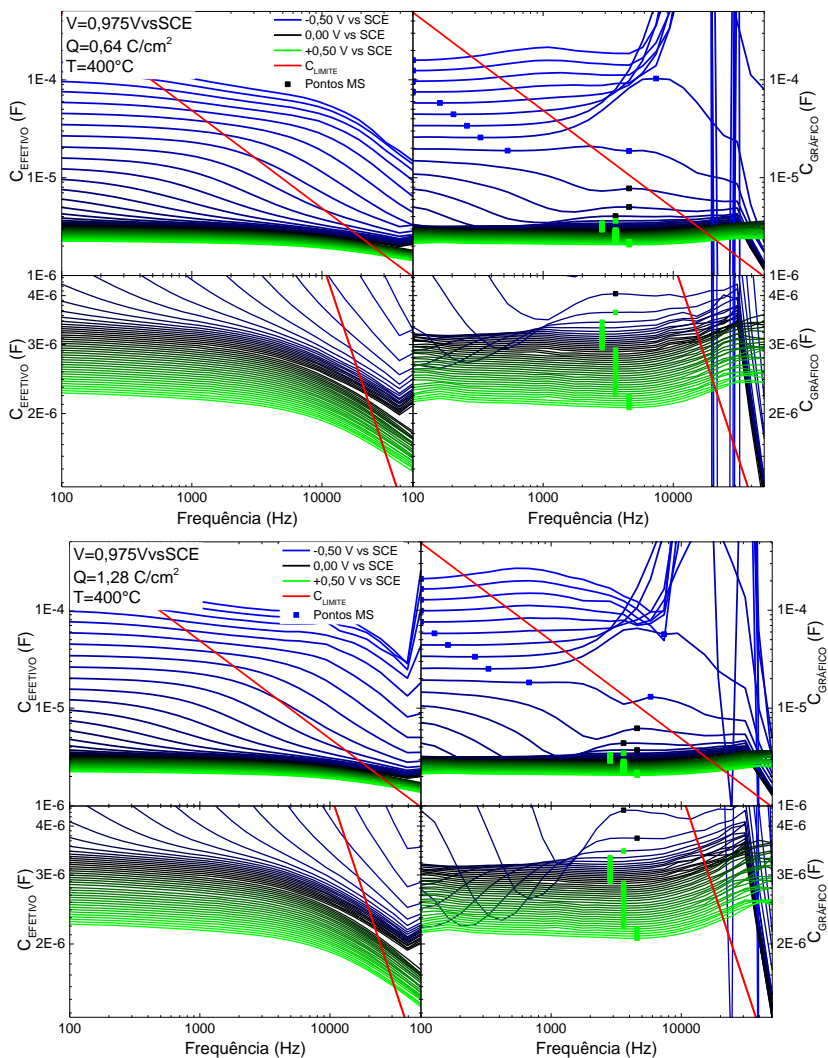
Fonte: Elaboradas pelo autor.

Figura 87A - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidas do substrato de ITO tratado termicamente a 400°C. Os gráficos integram 51 medidas, cada uma em diferentes potenciais, no intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.

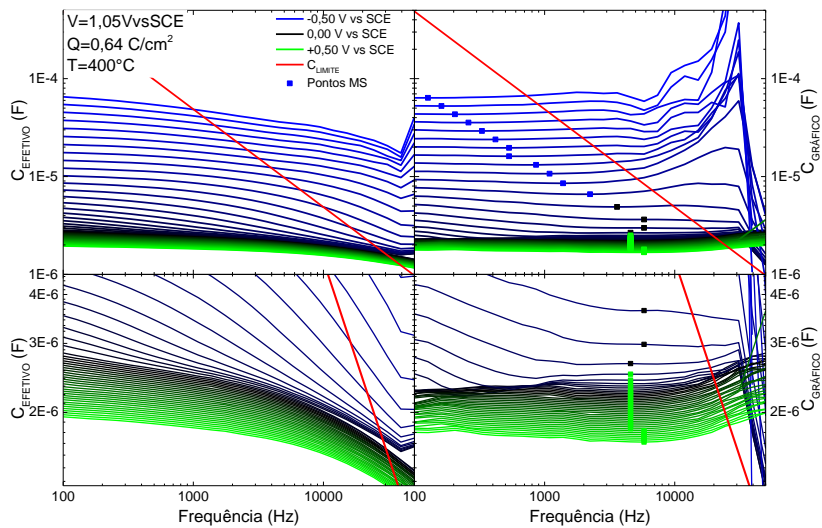
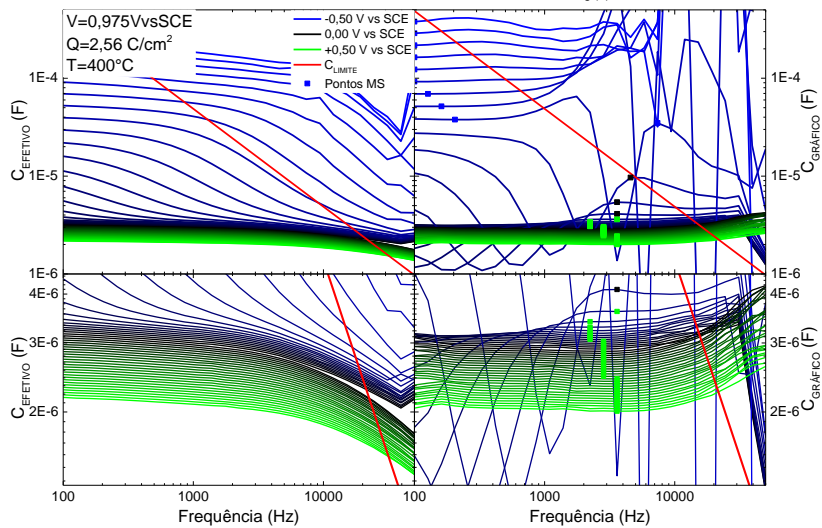


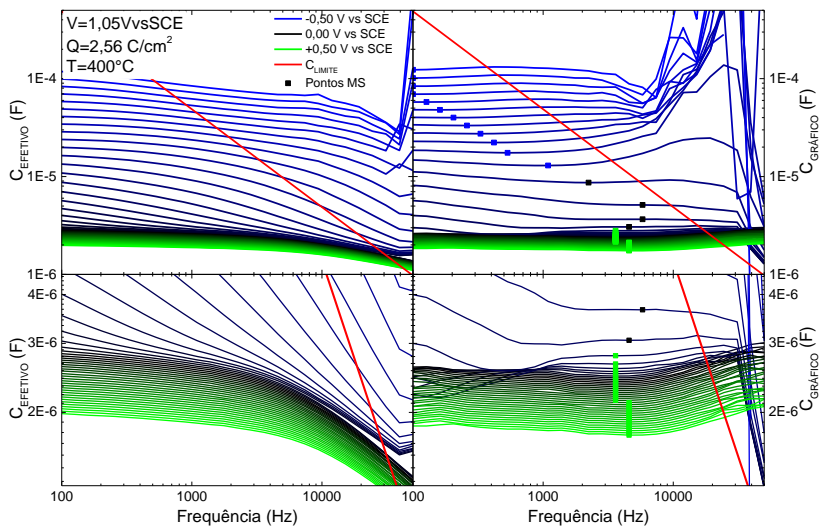
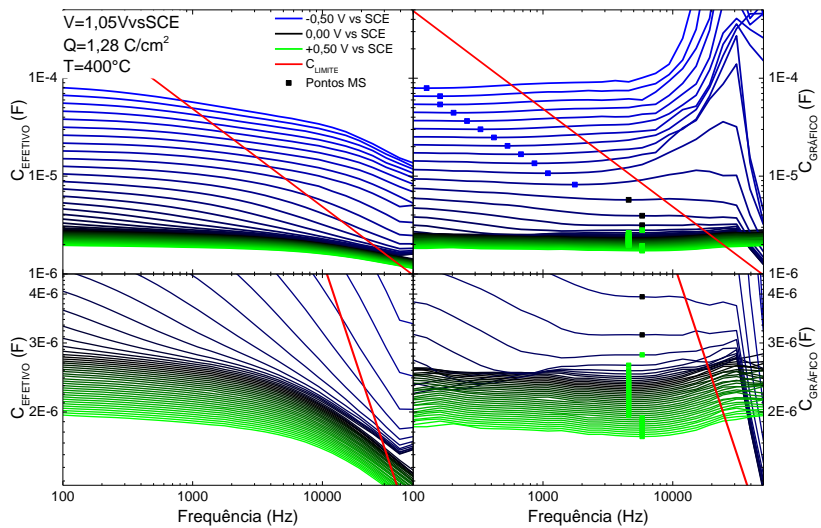
Fonte: Elaboradas pelo autor.

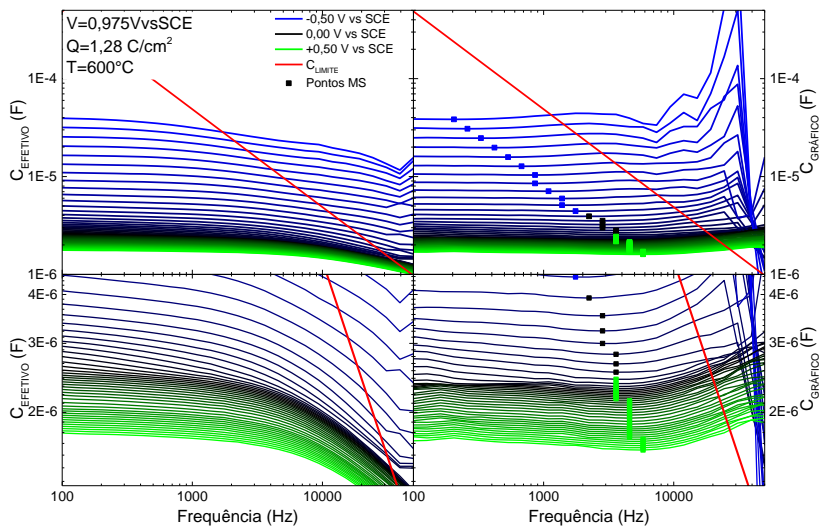
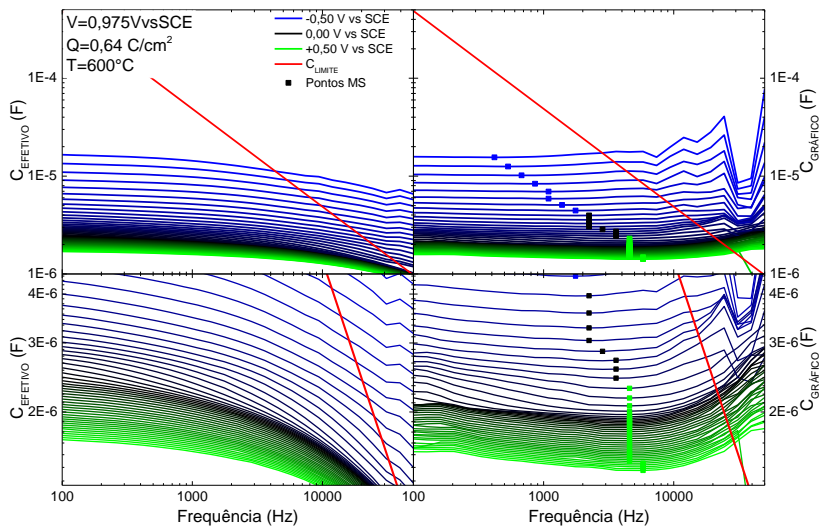
Figura 88A - Curvas de capacitância efetiva (esquerda) e capacitância generalizada (direita) obtidas dos filmes de  $\text{TiO}_2$ . Os gráficos integram 51 medidas, cada uma em diferentes potenciais, no intervalo entre -0,5 (azul) e 0,5 (verde) V vs SCE, com passo de 20 mV.

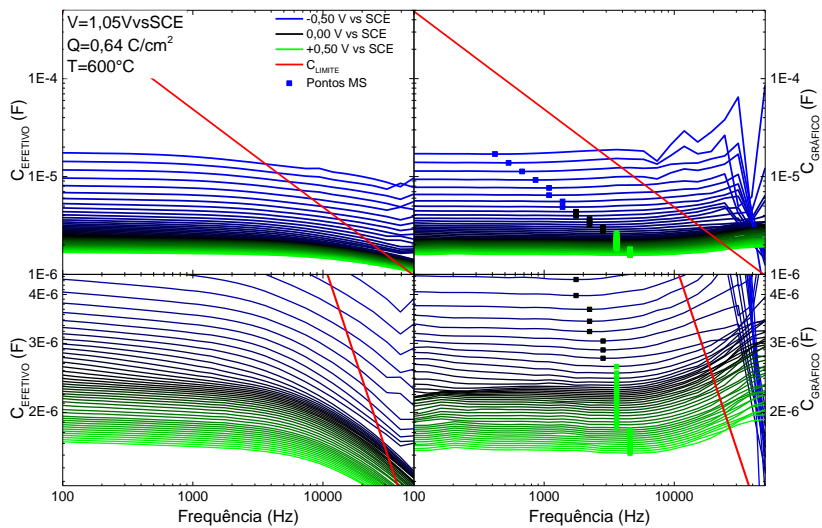
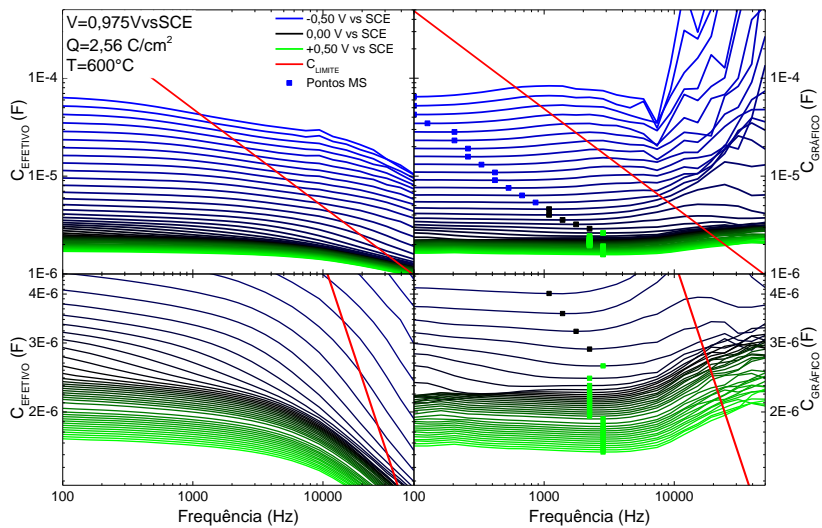


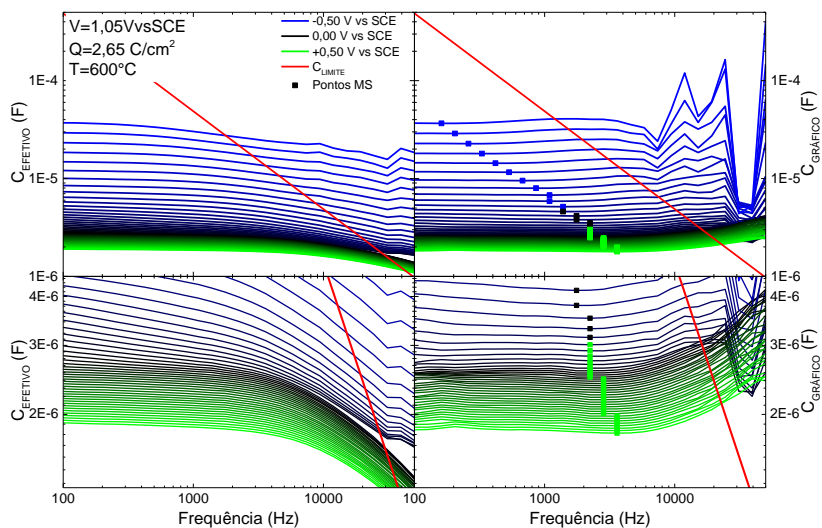
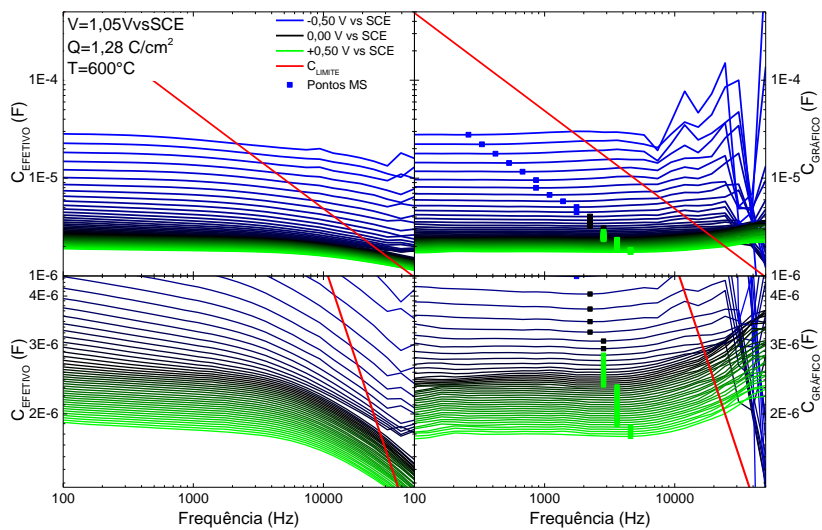












Fonte: Elaboradas pelo autor.