

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação de mestrado

**Título: Estudo da Influência da Topografia na Difusão de
Eletrólito em Filmes Finos de Titanato de Bário**

Isadora Brasil de Oliveira

Pelotas, 2019

Isadora Brasil de Oliveira

**Estudo da Influência da Topografia na Difusão de Eletrólito em
Filmes Finos de Titanato de Bário**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Pedro Lovato Gomes Jardim

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

O48e Oliveira, Isadora Brasil de

Estudo da influência da topografia na difusão de
eletrólito em filmes finos de titanato de bário / Isadora
Brasil de Oliveira ; Pedro Lovato Gomes Jardim, orientador.
— Pelotas, 2019.

100 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação
em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade
Federal de Pelotas, 2019.

1. Titanato de bário. 2. Dip-electro-coating. 3. WLI. 4.
Voltametria cíclica. I. Jardim, Pedro Lovato Gomes, orient. II.
Título.

CDD : 621.374

Isadora Brasil de Oliveira

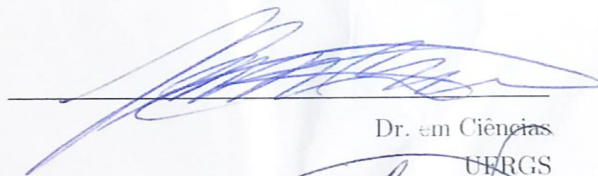
Título: Estudo da Influência da Topografia na Difusão de Eletrólito em Filmes Finos de Titanato de Bário

Dissertação de mestrado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30 de Abril de 2019.

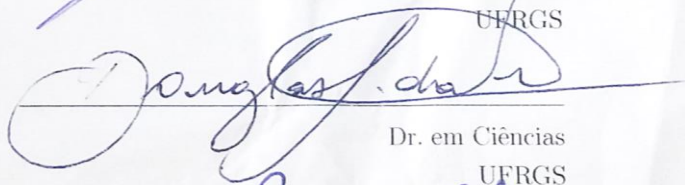
Banca examinadora:

Pedro Lovato Gomes Jardim (Orientador)



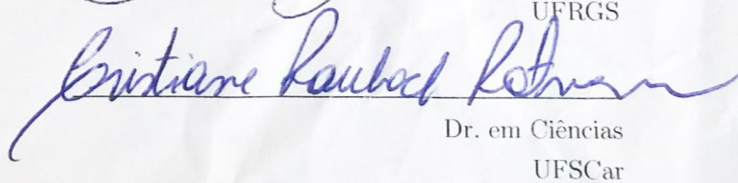
Dr. em Ciências
UFRGS

Douglas Langie da Silva



Dr. em Ciências
UFRGS

Cristiane Raubach Ratmann



Dr. em Ciências
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo presente dom da vida e pela condução nos caminhos dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim, pela gratidão e respeito, por aceitar em ser meu orientador durante esses dois anos de forma contínua e paciente, por suas brilhantes e grandes ideias. Agradeço pela imensa paciência e sabedoria.

Ao meu noivo Andrew Welvis, companheiro e amigo para todas as horas, pelo apoio, incentivo, compreensão e principalmente pela paciência. Agradeço também pela sua companhia nos finais de semana quando precisei está nos laboratórios.

Agradeço à minha família: meus pais e aos meus irmãos, pelo apoio e por acreditar na importância do estudo. Principalmente a minha filha Yasmin Brasil, por aguentar a distância, a saudade e pelo apoio durante esse tempo.

Ao meu amigo Marlon Hartwing pela paciência, disposição e pela grande ajuda nos laboratórios.

Ao grupo CAAF (Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica), pelas tardes de reuniões. Aos professores Mário Lúcio Moreira, Sérgio Cava e Cristiane Raubach Ratmann.

Aos professores do departamento de física, principalmente aos que tive oportunidade de conhecer e ter conhecimento compartilhado.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Furg - CEME - SUL.

Ao Laboratório Lamas (Laboratório Multi Usuários de Análises de Superfície) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Ao Laboratório do CME (Centro de Microscopia e Microanálise) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Ao Laboratório CCAF(Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica) da Universidade Federal de Pelotas - UFPEL

Também gostaria de agradecer à Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudo.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Aos técnicos de Laboratório em especial: Cristian Dias Fernandes e Luciano Timm Gualarte, pelo grande apoio nos equipamentos.

Agradeço a Kätlin da Rosa Armbrust e João Paulo Bruneto pela recepção nas caracterizações na UFRGS.

A minha amiga Danila Lima por aceitar e encarar essa grande experiência junto comigo, mesmo querendo me esganar algumas vezes. E também a todos amigos da pós-graduação, em especial: Jakeline Rabelo, Márcio Ferreira, Tayssa Cabral, Celsina Azevedo, Ramon Dadalto, Gabriel Chaves, Leandro Gonzales pelos momentos pelos momentos de descontrações.

As minhas amigas Aline Alexandre, Ellen Cristina e Neide pelo apoio e incentivo nessa etapa.

Também agradeço pelo apoio e incentivo dos professores Gabriel de Lima, Israel Torres, Adan Medeiros.

RESUMO

OLIVEIRA, Isadora Brasil, **Estudo da Influência da Topografia na Difusão de Eletrólito em Filmes Finos de Titanato de Bário** 2019, 98p. Pré-Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Este trabalho realizou o estudo da troca eletrônica entre o eletrólito triiodeto de potássio e filmes finos de Titanato de Bário (BTO). Foi realizada a síntese e a deposição dos filmes de BTO sobre substrato de cobre e FTO. O composto foi sintetizado pelo método Hidrotérmico Assitido por Microondas e depositado pela nova técnica de deposição Dip-Electro-Coating (DEC). Nas deposições dos filmes de BTO foram utilizados os tempos de imersão de 2min, 4min, 8min e 16min, com diferenças de potencial de 10V, 15V e 20V e com velocidade de retirada de 1mm/s. O pó foi caracterizado química-estruturalmente e os filmes topograficamente e eletroquimicamente. O composto foi caracterizado por Difrração de Raio-X e a topografia (área, espessura e rugosidade) dos filmes de BTO foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Interferometria de Luz Branca-WLI. A análise eletroquímica de transporte de carga foi realizada por Voltametria Cíclica (VC) e por Voltametria de Varredura Linear (VVL). A caracterização por DRX mostrou que a síntese do composto foi bem sucedida apresentando fase cúbica. A técnica de deposição via DEC foi bem sucedida nas deposições dos filmes de BTO sobre os substratos de cobre e FTO. Os filmes finos de BTO apresentaram uniformidade, com espessuras e rugosidades distintas. A caracterização pela técnica de Voltametria foi feita nos filmes de BTO utilizando como anólito o eletrólito triiodeto de potássio, com uma cela eletroquímica de três eletrodos. O filme de BTO foi utilizado como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram obtidos com velocidades de varredura de 0,005V/s, 0,01V/s, 0,015V/s e 0,02V/s, apresentando apenas picos anódicos de natureza irreversível e mostrando boa reprodutibilidade. A densidade de corrente variou quadraticamente com a taxa de varredura, conforme o modelo de Delahay, indicando a dependência linear da corrente com a área para esses filmes. Considerando a velocidade de varredura de 0,01V/s, foi possível observar que a corrente segue uma lei de potência em relação a variação de espessura. Esta potência decai com o aumentando da taxa de deposição, possivelmente devido a variação da porosidade dos filmes. Este trabalho então possibilitou o domínio da técnica de deposição (DEC) e a compreensão de como ela influencia no transporte eletrônico através da topografia dos filmes finos.

Palavras Chave: Titanato de Bário, Dip-Electro-Coating, WLI, Voltametria Cíclica.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Isadora Brasil, **Study of the Influence of Topography on Perovskite Fine Film Electrolytes** 2019, 98p. Pre-Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

This work carried out the study of the electronic exchange between the potassium triiodide electrolyte and thin films of Barium Titanate (BTO). The synthesis and deposition of BTO films on copper and FTO substrate were performed. The compound was synthesized by the Microwave-Assisted Hydrothermal method and deposited by the new deposition technique Dip-Electro-Coating (DEC). In the depositions of the BTO films, immersion times of 2min, 4min, 8min and 16min were used, with potential differences of 10V, 15V and 20V and with withdrawal velocity of 1mm/s. The powder was characterized chemically and the films topographically and electrochemically. The composite was characterized by X-ray diffraction and the topography (area, thickness and roughness) of the BTO films was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and White-Light Interferometry (WLI). The electrochemical analysis of charge transport was performed by Cyclic Voltammetry (VC) and by Linear Scanning Voltammetry (VVL). The XRD characterization showed that the synthesis of the compound was successful with cubic phase. The deposition technique via DEC was successful in the deposition of BTO films on copper and FTO substrates. BTO thin films are uniformities, densities and roughnesses. The characterization by Voltammetry was made in the BTO films, using triiodide potassium electrolyte, with an electrochemical cell of three electrodes. The BTO film was used as a working electrode. The voltammograms were obtained with scanning velocities of 0.005V/s, 0.01V/s, 0.015V/s and 0.02V/s, presenting only anode peaks of irreversible nature and showing good reproducibility. The current density varied quadratically with the scanning rate, according to the Delahay model, indicating the linear dependence of the current with the area for these films. Considering the scan speed of 0.01V/s, it was possible to observe that the current follows a power law in relation to the variation of thickness. This power decreases with increasing deposition rate, possibly due to variation of film porosity. This work then made possible the dominance of the deposition technique (DEC) and the understanding of how it influences the electronic transport through the topography of the thin films.

Key-words: Barium Titanate, Dip-Electro-Coating, WLI, Cyclic Voltammetry.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Células Solares	21
1.1.1 Células Solares de Primeira Geração	21
1.1.2 Células Solares de Segunda Geração	22
1.1.3 Células Solares de Terceira Geração	22
1.2 Motivação	24
2 OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Principal	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 Óxido de titânio e a perovskita de Titanato de Bário	27
3.1.1 Titânia (TiO ₂)	27
3.1.2 Titanato de Bário (BaTiO ₃ ou BTO)	28
3.2 Técnicas de Deposição de Filmes	28
3.2.1 Dip-Eletetro-Coating (DEC)	28
3.3 Técnicas de Caracterizações	29
3.3.1 Difração de Raio X (DRX)	29
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.3.3 Interferometria de Luz Branca (WLI)	30
3.3.4 Voltametria Cíclica e de Varredura Linear	32
3.3.5 Eletrólito de Triiodeto	34
3.3.5.1 Difusão	34
3.3.5.2 Coeficiente de Difusão	35
3.3.6 Voltametria de processos irreversíveis	36
4 METODOLOGIA	37
4.1 Síntese pelo Método Hidrotérmico	38

4.1.1	Síntese do BTO e TiO ₂ via HAM	38
4.1.2	Síntese do Titanato de Bário	39
4.2	Substrato de Cobre e FTO	40
4.3	Deposição dos Filmes Finos	42
4.3.1	Deposição de Filmes Finos de Titanato de Bário	43
4.4	Eletrólito de Triiodeto de Potássio	43
4.5	Caracterização	44
4.5.1	Difração de Raio-X	44
4.5.2	Interferometria de Luz Branca	45
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.5.4	Voltametria Cíclica	46
5	Resultados e Discussões	49
5.1	Análise por Difração de Raio X	49
5.2	Deposição através do DEC	50
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	53
5.4	Interferometria de Luz Branca - WLI	55
5.5	Voltametria Cíclica	64
6	CONCLUSÕES	77
7	PESPECTIVAS FUTURAS	79
8	APÊNDICE A - INTERFEROMETRIA DE LUZ BRANCA - WLI	81
8.1	Resultado de WLI para substrato de cobre	81
8.2	Resultado de WLI para substrato de FTO	83
8.3	Resultado de espessura para substrato de cobre e FTO	85
9	APÊNDICE B - ÓXIDO DE TITÂNIO	89
9.1	Síntese do TiO ₂	89
9.2	Deposição dos Filmes Finos de TiO ₂	90
9.3	Análise de TiO ₂ por Difração de Raio X	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Ilustração do esquema da célula de Grätzel ([1]).	24
3.1 Ilustração do esquema do Interferômetro de luz branca ([2]).	31
3.2 Ilustração do esquema da Cella eletroquímica com três eletrodos.	33
3.3 Esquema da troca iônica	35
4.1 Fluxograma da metodologia.	37
4.2 Cella reacional e microondas adaptado HAM	38
4.3 Fluxograma da Síntese de BTO	40
4.4 Substrato de cobre após polimento e limpeza.	41
4.5 a) Equipamento Dip-Electro-Coating com ilustração de deposição por b) Dip-Coating adaptada de [3] e c) por eletroforese com partículas carregadas positivamente.	42
4.6 Eletrólito triiodeto de Potássio no agitador magnético.	44
4.7 Difratômetro-CEME-SUL.	44
4.8 Perfilômetro Óptico-URGS.	45
4.9 Microscópio Eletrônico de Varredura-URGS.	46
4.10 Equipamento de Metalização-URGS.	46
4.11 Potenciostato-UFPEL.	48
4.12 Detalhes da cela eletroquímica de três eletrodos.	48
5.1 Pó da amostra de BTO sintetizado	49
5.2 Difratograma de raio X da amostra de BTO sintetizada pelo método HAM.	50
5.3 Filmes finos de BTO depositada em substrato de cobre com taxas de deposições de 10V, 15V e 20V.	51
5.4 Filmes finos de BTO depositada em substrato de FTO com taxas de deposições de 10V, 15V e 20V.	51
5.5 Filmes fino de BTO metalizados de ouro.	53
5.6 Análise de MEV para amostras de filmes finos de BTO sobre substrato de cobre em 10V.	53
5.7 Análise de MEV para amostras de filmes finos de BTO sobre substrato de cobre em 15V.	54
5.8 Análise de MEV para amostras de filmes finos de BTO sobre substrato de cobre em 20V.	54
5.9 Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de Cobre com tensão de 10V para segunda série.	55

5.10	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de Cobre com tensão de 15V para segunda série.	56
5.11	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de Cobre com tensão de 20V para segunda série.	56
5.12	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de Cobre com tensão de 10V para segunda série.	57
5.13	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de Cobre com tensão de 15V para segunda série.	58
5.14	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de Cobre com tensão de 20V para segunda série.	58
5.15	Gráfico da área dos filmes finos depositados no substrato Cobre, do lado esquerdo refere-se a primeira série de filme e do lado direito refere-se a segunda série de deposição.	61
5.16	Gráfico da espessura dos filmes finos depositados no substrato Cobre, do lado esquerdo refere-se a primeira série de filme e do lado direito refere-se a segunda série.	61
5.17	Gráfico da rugosidade dos filmes finos depositados no substrato Cobre, do lado esquerdo refere-se a primeira série de filme e do lado direito refere-se a segunda série de deposição.	62
5.18	Gráfico da área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de FTO.	63
5.19	Pirulitos revestidos com cola quente e antes da medida.	65
5.20	Pirulitos depois da medida de voltametria cíclica.	65
5.21	. a) gráfico de voltametria cíclica para a taxa de 0,005V/s, b) gráfico de voltametria cíclica para taxa de 0,02V/s, c) gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para substrato de aço inox.	66
5.22	À esquerda, gráfico de variação $I_{máx} \times V_{máx}$ À direita, gráfico de $I_{máx} \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear para substrato de aço	67
5.23	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 2min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	68
5.24	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 4min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	68
5.25	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 8min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	69

5.26	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 16min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	69
5.27	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 2min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	70
5.28	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 4min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	70
5.29	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 8min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	70
5.30	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 16min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	71
5.31	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 2min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	71
5.32	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 4min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	72
5.33	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 8min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	72
5.34	À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 16min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.	72
5.35	Gráfico de declividade (α) para as taxas de 10V, 15V e 20V.	74
5.36	À esquerda, gráfico de $I_{m\acute{a}x} \times h$. À direita, gráfico $\ln(I_{m\acute{a}x}) \times \ln(h)$	74
5.37	Gráficos de densidade de corrente para as taxas 10V, 15V e 20V.	75
8.1	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de cobre com tensão de 10V para primeira série.	81
8.2	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de cobre com tensão de 15V para primeira série.	82
8.3	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de cobre com tensão de 20V para primeira série.	83
8.4	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de FTO com tensão de 10V.	84

8.5	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de FTO com tensão de 15V.	84
8.6	Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de FTO com tensão de 20V.	85
8.7	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de cobre com tensão de 10V para primeira série.	86
8.8	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de cobre com tensão de 15V para primeira série.	86
8.9	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de cobre com tensão de 20V para primeira série.	87
8.10	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de FTO com tensão de 10V.	87
8.11	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de FTO com tensão de 17,5V.	88
8.12	Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de FTO com tensão de 20V.	88
9.1	Fluxograma de Síntese da Titânia.	90
9.2	Filmes finos de TiO_2 de depositada em substrato de cobre com taxa de deposição de 10V, 15V e 20V.	91
9.3	Difratograma de raio X da amostra de TiO_2 sintetizada pelo método HAM. . .	92

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
4.1 Precursores utilizados na síntese do Titanato de Bário e Titânia	39
5.1 Dados dos parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de BTO depositados no substrato de cobre.	52
5.2 Dados dos parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de BTO depositados no substrato de FTO.	52
5.3 Dados de área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de cobre para segunda série.	59
5.4 Dados de área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de cobre para primeira série de deposição.	60
5.5 Dados de área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de FTO.	63
9.1 Dados dos parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de titânia depositados no substrato de cobre.	91

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

p	–	Semicondutores carregados positivamente.
n	–	Semicondutores carregados negativamente.
a-Si	–	Silício amorfo.
CIS	–	Disseleneto de Cobre e Índio.
CIGS	–	Disseleneto de Índio e Gálio.
Cd	–	Tetelureto de Cádmio.
QDSSC	–	Quantum Dot-Sensitized Solar Cells.
PSC	–	Perovskite Solar Cells.
OPV	–	Organic Photovoltaic.
CSSC	–	Célula Solar Sensibilizada por Corantes.
DSSC	–	Dye-Sensitized Solar Cell.
DEC	–	Dip-Electro-Coating.
SMU	–	Source Measurement Unit.
TiO ₂	–	Dióxido de Titânio ou Titânia.
BTO	–	Titanato de Bário.
BaTiO ₃	–	Titanato de Bário.
min	–	Minutos.
V	–	Volts.
eV	–	Eletro-volt.
Ba	–	Bário.
Ti	–	Titânio.
O	–	Oxigênio.
°C	–	Graus Celsius.
DRX	–	Difração de Raio X.
WLI	–	White Light Interferometry.
VC	–	Voltametria Cíclica.
VVL	–	Voltametria de Varredura Linear.
CCD	–	Charger Couped Device.
<i>J</i>	–	Fluxo de massa.
<i>C</i>	–	Concentração.
<i>D</i>	–	Coeficiente de difusão.
<i>W</i>	–	Frequência watts.
<i>GH_z</i>	–	Frequência de giga hertz.
KOH	–	Hidróxido de Potássio.
BaCl ₂	–	Cloreto de Bário.
ml	–	Mililitro.
mm	–	Milímetro.
s	–	Segundo.
mg	–	Miligrama.
g	–	Gramma.
FTO	–	Óxido de estanho dopado com flúor.
cm	–	Centímetro.

Cu	–	Cobre.
kV	–	Quilo Volts.
mA	–	Miliamper.
λ	–	Lambda.
Å	–	Angstrom.
CEME-SUL	–	Centro de Microscopia Eletrônica do Sul.
HAM	–	Método Hidrotermal Assistido por Microondas.
CCAF	–	Grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica.
FURG	–	Universidade Federal do Rio Grande.
UFRGS	–	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
UFPEL	–	Universidade Federal de Pelotas.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células Solares

É notório que as formas de energias alternativas estão em constante fase de evolução, dentre elas se destaca a energia solar, por possuir uma fonte virtualmente inesgotável. A energia fotovoltaica ganha cada vez mais espaço como fonte de energia sustentável.

A célula fotovoltaica é o dispositivo responsável pela conversão de energia. A conversão é gerada por meio do efeito fotovoltaico que converte a radiação solar em energia elétrica [4]. O efeito fotovoltaico é emissão de elétrons por um material exposto a radiação no comprimento de onda ao visível. Esse efeito foi descoberto em 1839, por Edmond Becquerel, um físico francês que observou duas placas de latão imersas em um eletrólito líquido, que produziam eletricidade quando expostas a luz solar [5].

Atualmente os tipos de células fotovoltaicas são classificadas em três tipos conforme a evolução: Células solares de primeira, segunda e terceira gerações.

1.1.1 Células Solares de Primeira Geração

As células solares de primeira geração são feitas de silício e são amplamente difundidas. Os dois tipos utilizados para a produção dessa célula são silícios monocristalinos e silício policristalino. A célula com esses dois tipos de silícios chamam atenção, devido sua eficiência já alcançada entre 15-20%, dependendo da sua pureza, decorrente da constante otimização [6].

As primeiras células solares tinham como princípio de funcionamento uma junção tipo p-n, constituída por silício cristalino dopado com diferentes materiais. Contendo um meio receptor tipo p e doador tipo n, e separados por uma interface isolante oriunda do campo elétrico criado devido a junção p-n. Ao absorver fótons com energia maior que o gap na junção, os elétrons migram do meio doador para o meio receptor formando pares elétrons-buracos, através do transporte de carga [5, 7, 8].

Esse tipo de célula apresenta um bom desempenho e estabilidade. No entanto, a sua fabricação demanda custos altos devido a pureza necessária. Tipicamente, em célula comerciais, a eficiência de conversão fotovoltaica utilizando silício monocristalinos é em torno de 12-15%. Já para células comerciais de silício policristalino apresentam eficiência em torno de 11-14% [5].

1.1.2 Células Solares de Segunda Geração

As células solares de segunda geração são dispositivos fotovoltaicos feitos a partir de filmes finos de materiais amorfos, tipicamente de silício amorfo (a-Si), disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe). De modo geral, são utilizadas técnicas de eletroforese, de vapor a alto vácuo e tratamentos térmicos a altas temperaturas para deposição de filme desses materiais neste tipo de célula [4,9].

Essas células possuem ótima absorção da radiação solar, e são mais baratas em comparação as células de primeira geração. Isso devido sua produção ser feita em baixas temperaturas e, logo, com menor consumo de energia, e devido a sua fina espessura que requer menos semicondutor para a sua produção em relação a célula de primeira geração [6,8].

No entanto, a produção das células de segunda geração contribui para poluição do meio ambiente, devido a toxicidade dos materiais inorgânicos envolvidos. As células de segunda geração possuem baixo rendimento, curta vida útil e provém de matéria prima escassa para sua produção. Essas células de segunda geração apresentam uma eficiência típica em torno de 11% [5].

1.1.3 Células Solares de Terceira Geração

A célula solar de terceira geração são células que permitem uma utilização mais eficiente da luz solar do que uma célula baseada em um único *band gap* elétrico [10]. As células solares de terceira geração compreendem todos os tipos restante de células, como por exemplo, células solares multijunção, células solares pontos quânticos (QDSSC, do inglês Quantum Dot-Sensitized Solar Cells), células solares de perovskitas (PSC, do inglês Perovskite Solar Cells), células de portadores quentes e tecnologia de *upconversion*, e também por células orgânicas (OPV, do inglês para organic photovoltaic), que pertencem ao grupo de células solares de filmes finos. Esta geração também inclui as células solares conhecida como célula de Grätzel ou célula solar sensibilizada por corantes (CSSC ou DSSC, do inglês para dye-sensitized solar cell) que apresentam eficiência em torno de 11,9% [6,9,11].

Essas células visam alcançar altos níveis de eficiência, em relação as células de primeira e segunda geração, utilizando materiais abundantes e leves que possibilitem grande escala de produção e baixo custo. Esta classe de células solares devido a sua grande variedade possui diferentes mecanismo de funcionamento. As células orgânicas, por exemplo, usam materiais semicondutores à base de carbono para fazer a conversão de energia luminosa em elétrica. São baseadas na multijunção entre dois materiais orgânicos que podem ser molecular ou polimérico [6]. Já as células sensibilizadas por corantes funcionam através de uma reação química de oxi-redução decorrente do efeito fotovoltaico que ocorre na

interface entre um polímero e os monocristais [5, 12].

Em especial a célula sensibilizada por corante ou célula de Grätzel é destaque devido seu baixo custo em comparação a célula de primeira geração. Na sua produção utiliza materiais abundantes, com baixa toxicidade em sua composição. Apresenta como principais desvantagens: sua baixa eficiência comparada com as outras gerações, baixa durabilidade, devido principalmente a degradação de corante orgânico, e ausência de uma linha de produção que poderia favorecer a relação custo benefício. É uma das opções para geração de energia limpa e sustentável de baixo custo [7, 12, 13].

No ano de 1991, foi publicado um artigo feito por Grätzel e O'Regan [14], que descreve o desenvolvimento de uma célula solar sensibilizada por corante com eficiência de 7,9%.

Essa célula é constituída de um eletrodo formado pela deposição da titânia sobre um vidro condutor. O corante por sua vez é depositado sobre a titânia a fim de reduzir o *band gap* e aumentar a absorção e estimular a emissão de luz solar. O transporte de carga entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo formado por um vidro condutor recoberto com platina inerte, é feito pelo processo de difusão do eletrólito triiodeto de potássio que sofre processo de oxi-redução em contato com esses eletrodos. O elétron excitado pela absorção de luz solar no corante é ejetado na banda de condução da titânia de onde difundiu-se para o vidro condutor. O corante transporta carga elétrica por meio de difusão molecular até o eletrodo, onde o elétron excitado é regenerado. O eletrodo e o contra eletrodo são conectados a um circuito elétrico com uma fonte, fechando o ciclo. Como uma tentativa de melhorar a eficiência das células solares de Grätzel realizam-se sínteses químicas distintas de vários materiais ou ainda a obtenção de monocristais semicondutores ou pontos quânticos (cristais de dimensão nanométrica), no intuito de reduzir o *band gap* aumentando a absorção de luz [8, 10]. A Figura 1.1 mostra um esquema da célula de Grätzel. A luz incide na interface do semiconductor utilizado gerando fotocorrente. O mediador redox devolve o elétron retirado do semiconductor, ou seja, ele faz o transporte do elétron do cátodo para o ânodo.

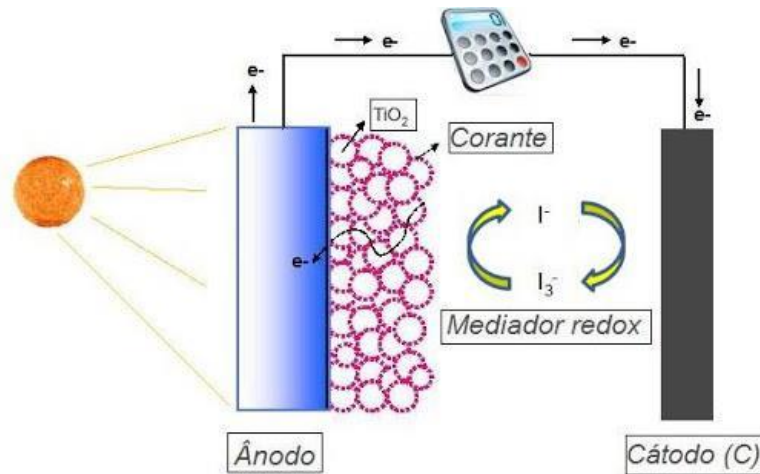


Figura 1.1 - Ilustração do esquema da célula de Grätzel ([1]).

1.2 Motivação

Trabalhos atuais [15–19] têm demonstrado que alguns óxidos perovskitas possuem características fotoluminescentes promissoras para sua utilização em célula solar de terceira geração. Em especial, o Titanato de Bário por possui um *band gap* óptico na mesma faixa de frequência que a titânia, podendo então substituí-la.

A vantagem na utilização das perovskitas Titanato, Zirconato, Hafnato de Bário ao invés da titânia precisa ser aferida, já que é possível sintetizar todos esses materiais via método Hidrotérmico Assistido por Microondas [15–19].

No entanto, a real eficiência na utilização das perovskitas como semicondutor em dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, dependerá do comportamento destas frente a determinados eletrólitos.

A difusão dos eletrólitos na interface do semicondutor está diretamente associada a troca iônica e, por consequência, a eficiência do dispositivo fotovoltaico.

A topografia [20–22], espessura e rugosidade, do filme podem ter papel crucial na difusão do eletrólito. Um estudo sistemático da influência da rugosidade e da espessura nesse processo pode permitir um modelamento da topografia para este fim.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Neste trabalho o objetivo é testar a difusão de eletrólito em filmes finos dos óxidos de Titanato de Bário (BaTiO_3 ou BTO) e Titânia (TiO_2), depositada sobre os substrato de cobre e FTO com espessura e rugosidade graduadas, através da nova técnica DEC.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o BaTiO_3 e o TiO_2 pelo método Hidrotérmico Assistido por Microondas;
- Depositar os filmes de óxidos pela técnica dip-electro-coating com espessura e rugosidade variadas;
- Caracterizar topograficamente e eletroquimicamente as amostras;
- Correlacionar a topografia com as propriedades eletroquímicas, visando a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo realizaremos uma sucinta revisão bibliográfica sobre os semicondutores utilizados nesse trabalho. Discutiremos a nova técnica de deposição DEC, e faremos uma breve revisão das técnicas de caracterização relevantes.

3.1 Óxido de titânio e a perovskita de Titanato de Bário

A tecnologia das células solares de perovskita avança constantemente, o que se reflete no aumento de suas eficiências. A aplicação de materiais inorgânicos incrementa ainda mais a eficiência de dispositivos fotovoltaicos, porém, demanda processos de alto custo. Isso porque, materiais orgânicos de baixo custo apresentam baixo rendimento. Para maximizar a relação custo benefício, o ideal seria uma célula solar de alta eficiência composta de um semicondutor barato processado em baixa temperatura, e que gere carga livre após absorção de luz, com baixa perda de energia [23, 24]. Nesse sentido, muitas perovskitas vêm sendo testadas e a síntese via Método Hidrotérmico assistido por microondas mostra-se promissora. Se tratando de célula de Grätzel, como alternativa, a Titânia, materiais com comportamento óptico similares, como o Titanato de Bário, podem apresentar uma melhor eficiência [18].

3.1.1 Titânia (TiO_2)

O dióxido de titânio ou titânia é um semicondutor do tipo n e vem sendo utilizado na fabricação de dispositivos de conversão de energia, em especial na célula de Grätzel, devido seu baixo custo em comparação ao silício utilizado em células de primeira geração. Existem três formas cristalinas na natureza do TiO_2 : rutilo e anatásio, ambos tetragonais e a bruquita ortorrômbica, sendo os dois primeiros mais utilizados. Exposta a luz visível é um material transparente que possui uma banda proibida de energia entre 3 eV e 3,2 eV, que corresponde a absorção no comprimento de onda da luz ultravioleta [7, 25].

Sua estrutura mesoporosa é muito importante, devido suas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas e também por ser de baixo custo, baixa toxicidade, facilidade de manuseio, e a resistência a corrosão fotoinduzida [25].

Esse material vem sendo utilizado em várias aplicações industriais. Uma das aplicações é em células solares de Grätzel onde consistem células fotovoltaicas de TiO_2 nanocristalina sensibilizada por corante [7, 26].

3.1.2 Titanato de Bário (BaTiO_3 ou BTO)

O Titanato de Bário é um material cerâmico ferroelétrico bastante estudado em processo de síntese, devido suas propriedades ferroelétricas, magnéticas com baixa constante dielétrica e baixa densidade óptica. Uma das aplicações ferroelétricas inclui capacitores cerâmicos multicamadas, assim como em dispositivos piezoelétricos, painéis eletroluminescentes, elementos piroelétricos entre outros [27, 28].

As fases do BTO mais estudadas atualmente são as fases cúbicas e tetragonais que são caracterizadas por íons de Ba nos vértices do cubo e Ti no centro da célula e O nas faces centrais de sua estrutura. Dependendo de alguns aspectos como cristalinidade, tamanho de partícula e grau de pureza, o BTO apresenta uma variação da energia de banda proibida [29]. Entretanto na fase cúbica tetragonal apresenta uma energia de banda proibida muito próxima da Titânia e sua fotoluminescência indica uma baixa taxa de recombinação, tornando-o um candidato para substituição da Titânia em uma célula de Grätzel.

3.2 Técnicas de Deposição de Filmes

Entre as técnicas de deposição em células solares de Grätzel destacam-se: Deposição química em fase de vapor (CVD do inglês, Chemical vapor deposition) [30], deposição física em fase de vapor (PVD do inglês, Physical vapor deposition) [31] e deposições em fase líquida (LPD do inglês, Liquid Phase deposition) [32], como por exemplo “*Spray Pyrolysis*” [38], “*Spin-Coating*” [3] e “*Dip-Coating*” [3, 33]. Técnicas de deposição por eletroforese (EPD do inglês, Electrophoretic Deposition) [34] e “*Casting*” [35], também são amplamente utilizadas. Para esse trabalho utilizaremos a técnica DEC (*Dip-Electro-Coating*), pois, esta apresenta vantagens em relação as outras técnicas considerando o estudo que se pretende desenvolver.

3.2.1 Dip-Electro-Coating (DEC)

DEC é uma nova técnica de deposição de recobrimento por imersão. Essa técnica não é encontrada na literatura. O DEC foi desenvolvido no laboratório do CCAF - Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica da UFPEL e está sobre processo de patente. Essa técnica consiste na união de duas técnicas de deposição: “*dip-coating*” e eletroforese.

O processo de formação do filme através do *dip-coating* consiste em mergulhar o substrato na solução, permanecendo imerso por um determinado tempo e retirado com velocidade controlada [33]. A adesão se dá por afinidade entre o substrato e a solução e a espessura do filme é controlada com velocidade de retirada.

Já na eletroforese, enquanto o substrato está mergulhado o processo consiste em dispersar o material e aplicar um campo elétrico uniforme entre eletrodos, esse campo elétrico fará com o que as partículas migrem ao substratos por efeito de indução, acumulando e formando uma camada espessa do material [34].

O DEC representa a união de duas técnicas, e é composto por uma fonte de tensão (DC) ajustável, um suporte para substrato contendo os eletrodos presos verticalmente e adaptado no dip-coating [2]. Formando filmes uniformes com boa reprodutibilidade. Neste processo, o Dip-Coating produz filmes uniformes e a eletroforese produz filmes espessos. A união das duas técnicas apresenta duas características importantes que são: uniformidade, controle de rugosidade e variação da espessura. A eletroforese controla a espessura do filme enquanto que a retirada por dip-coating influencia na rugosidade e garante a uniformidade e reprodutibilidade do filme. Como o objetivo desse trabalho é estudar a influência da espessura e rugosidade na difusão do eletrólito nas proximidades do filmes, se controlar separadamente espessura e rugosidade, logo, essa técnica possui vantagem sobre as demais.

3.3 Técnicas de Caracterizações

3.3.1 Difração de Raio X (DRX)

O DRX permite obter informações sobre a estrutura cristalina dos compostos estudados, assim como o parâmetro de rede, para identificar o tipo de estrutura atômica que eles apresentam. O fenômeno da difração ocorre quando o feixe de raio-X monocromáticos incide sobre um composto cristalino. Os elétrons ficam excitados e vibram com a mesma frequência do feixe incidente. Essa vibração fará com que os elétrons emitam raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente [36].

Ao se incidir em um feixe de raio-X sobre um composto cristalino variando-se do ângulo de incidência pode ocorrer difração e interferência. Essa interferência devido a difração pode ser construtiva ou destrutiva entre as ondas eletromagnéticas, dependendo da distância interplanar d entre os planos cristalinos. Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno de difração. E quando a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva, ou seja, um feixe de raios-X difratado será observado, caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios-X [36].

A equação conhecida como Lei de Bragg desempenha um papel fundamental no uso da

difração de raios-X, dada por

$$2d\sin\theta = n\lambda , \quad (3.1)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação monocromática utilizada, n é o número inteiro, d é o espaçamento interplanar, parâmetro que se deseja medir, θ é o ângulo de difração dos feixes de raios-X [37].

Essa equação informa a direção dos feixes difratados, já que as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios-X a certos ângulos de incidência [38].

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural, que examina a morfologia superficial das amostras. Permite ainda a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material [39]. Pelo MEV é possível analisar e examinar com detalhes a morfologia em escala nanométricas.

O MEV tem como objetivo determinar o tamanho das partículas que constituem o filme, verificar formação de aglomerados, observar uniformidade da superfície dos filmes, identificar a aparência de fissuras nos filmes, entre outros detalhes.

Essa técnica consiste em um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. Sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinais que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia [39]. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente as imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. O sinal que forma a imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos de MEV usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, esse feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Esse feixe é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados permitindo a definição qualitativa ou quantitativa nas amostras [40, 41].

3.3.3 Interferometria de Luz Branca (WLI)

A técnica de interferometria de luz branca ou WLI (do inglês, White Light Interferometry) é um método sem contato, óptico e prático para medir a topografia (área, espessura

e rugosidade) de superfícies. O WLI realiza o mapeamento da topografia da superfície através da interferometria da luz branca [42].

O feixe policromático oriundo da fonte transpassa o divisor de feixe que o divide em dois. Um desses feixes reflete no divisor e reflete novamente no espelho liso de referência dirigindo-se para o detector de intensidade CCD (do Inglês, Charger Couped Device). O segundo feixe reflete sobre a amostra rugosa e reflete novamente no espelho divisor de feixe e interfere com o primeiro feixe no detector. Por se tratar de um feixe policromático as franjas de interferência desaparecem rapidamente à medida que o caminho óptico dos dois feixes diferem. De modo que, o máximo de intensidade luminosa será obtido quando os caminhos ópticos dos dois feixes forem iguais. O Perfilômetro óptico desloca-se em uma direção perpendicular à superfície, enquanto a amostra fica fixa. Podemos medir a distância entre duas alturas distintas na amostra através do deslocamento do Perfilômetro. Já que a distância percorrida pelo perfilômetro entre máximos em qualquer posição representa a variação da altura entre esses pontos [42, 43]. É então possível montar um mapa tridimensional da superfície durante a varredura na área iluminada.

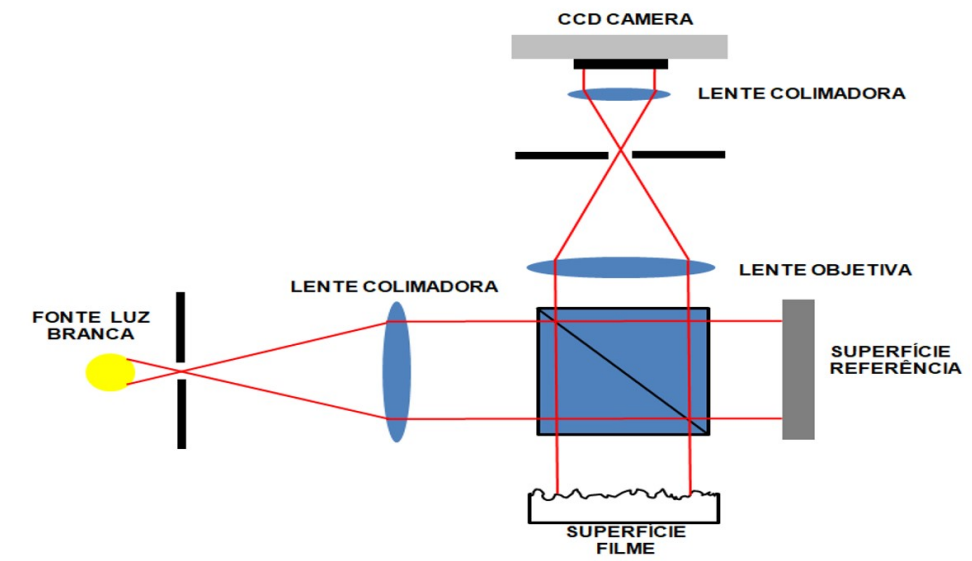


Figura 3.1 - Ilustração do esquema do Interferômetro de luz branca ([2]).

3.3.4 Voltametria Cíclica e de Varredura Linear

Tanto a técnica de voltametria cíclica como a técnica de varredura linear têm como objetivo calcular o coeficiente de difusão. São técnicas eletroanalíticas que se baseiam nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução na vizinhança desta superfície. Nessas técnicas, as informações sobre o eletrólito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar quando se aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [44].

O eletrodo de trabalho é o eletrodo cuja superfície ocorre as reações envolvendo o eletrólito, como as equações de oxi-redução de um solvente iônico. Esses eletrodos são compostos tipicamente por materiais que não oxidam e não reduzem como carbono, platina, ouro e mercúrio. Esses materiais possuem interface polarizável, elevada condução elétrica, elevado grau de pureza e reprodutibilidade da superfície [45].

Já o eletrodo de referência é utilizado para sustentar um potencial constante na célula eletroquímica. Os principais tipos de materiais utilizados como eletrodo de referência são: Hidrogênio, Cloreto de Mercúrio, Prata ou Cloreto de prata [46].

O eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo) constituído de material inerte, é utilizado para completar o circuito eletroquímico, que permite o fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Dessa forma é possível alcançar uma medida exata do potencial entre esses eletrodos. Enquanto a reação redox do eletrólito ocorre no eletrodo de trabalho, a contra reação, ocorre no eletrodo auxiliar [45].

Com essa técnica adquirimos informações qualitativas e quantitativas na investigação de uma série de processos onde reações de oxi-redução estão envolvidas eletroquimicamente, tais como a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferências de elétrons e as reações químicas acopladas a processos adsortivos. Há também capacidade de observar com rapidez o comportamento redox ao longo de um amplo intervalo de potencial [44].

Os dois processos principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo são: a transferência difusional de massa do eletrólito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o eletrólito e o eletrodo. Através de um potenciostato são registrados as correntes que são geradas como função do potencial aplicado, ou seja, o potenciostato aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo [45].

Na técnica de voltametria cíclica aumenta-se o potencial de modo linear até um determinado valor, a partir do qual ele irá decrescer também de modo linear com a mesma taxa. Já na técnica de voltametria de varredura linear consideramos apenas o primeiro segmento, onde há crescimento linear do potencial. Nestas técnicas o eletrodo de trabalho de uma dada cela reacional eletroquímica tem a sua resposta de corrente registrada em função de uma varredura de potencial com diferentes velocidades. Através desses registros obtemos um voltamograma ($i \times v$) que fornece informações sobre reversibilidade dos processos de oxidação e redução e uma série de parâmetros cinéticos de interesse, como coeficientes de difusão e a quantidade de elétrons trocados com eletrodos. O tipo de voltamograma depende do tipo de mecanismo redox que o composto sofre no eletrodo. Quando se faz uma varredura de potencial no sentido negativo usa-se varredura catódica, já uma varredura no sentido positivo usa-se varredura anódica [45]. Através da diferença de potencial entre os picos anódico e catódico nos processos reversíveis é possível estimar o número de elétrons trocados. A partir disso, variando a taxa de potencial obtém-se o coeficiente de difusão pela lei Randles-Svick Equação (3.5). Na Figura 3.2 é apresentado a cela eletroquímica utilizando três eletrodos.

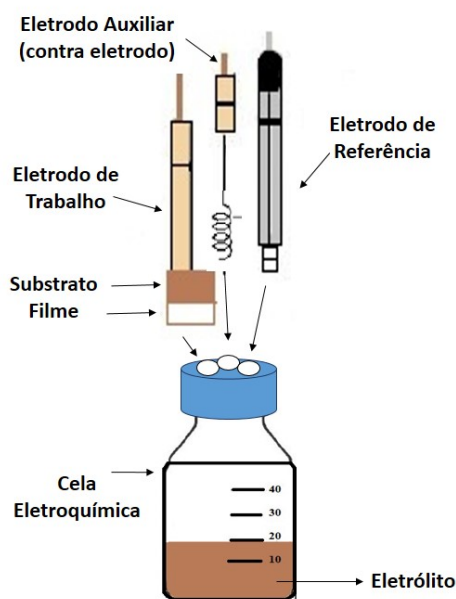


Figura 3.2 - Ilustração do esquema da Cela eletroquímica com três eletrodos.

3.3.5 Eletrólito de Triiodeto

O eletrólito é responsável pelo transporte de carga de íons (cátions e ânions) entre o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho sensibilizado na célula proposta por Grätzel. Possui o papel fundamental de regenerar o elétron fóton excitado. Consiste em de uma solução contendo íons dissociados em um solvente orgânico, possibilitando o transporte de carga através do movimento de íons. A solução de iodeto de potássio é de fácil preparação, possui alta condutibilidade e baixa viscosidade, tornando assim um excelente meio para interligar os eletrodos. O iodo é solúvel em água, porém, sua solubilidade aumenta na presença de íons iodeto. Com isso, a perda de iodo por volatilização é evitada pela adição de um grande excesso de íons iodeto em solução aquosa. O uso desse eletrólito melhora a condutividade e minimiza os efeitos de dupla camada e a corrente de migração [47]. O elétron fóton excitado no semicondutor é regenerado pelo eletrólito através da reação de redução deste. Nesse processo os íons de triiodeto cedem dois elétrons para o semicondutor formando três iodeto, o iodeto por sua vez é oxidado no contra eletrodo formando novamente o triiodeto na adição de dois elétrons. A reação de redução do par iodeto triiodeto pode ser dada por:



A fim de estudar a influência da topografia do filme semicondutor na difusão do eletrólito escolheu-se o iodeto de potássio como anólito no processo de voltametria cíclica e o filme semicondutor como eletrodo de trabalho.

3.3.5.1 Difusão

A difusão está presente em processos físicos e químicos que envolvem transferência de massa, como por exemplo, transporte de massa onde ocorre o transporte de um soluto através dos movimentos das moléculas em um fluido [48, 49]. Portanto, o processo de difusão é compatível com a transferência eletrônica, da técnica de voltametria, como mostra a Figura 3.3 .

No caso em questão estamos lidando com uma difusão química devido a um gradiente de concentração de potencial químico entre duas espécies distintas. Quando um determinado valor de potencial é atingido, registra-se corrente anódica, ou seja, inicia a oxidação, e em seguida, a corrente aumenta exponencialmente com o potencial crescente, até atingir um valor máximo, pois a taxa de transferência de elétrons no eletrodo é limitada pela taxa de reação utilizada que é proporcional ao número de portadores de carga determinado pelos número de portadores de carga [50, 51]. O processo de difusão pode ser descrito pelas leis

de Fick [47, 51].

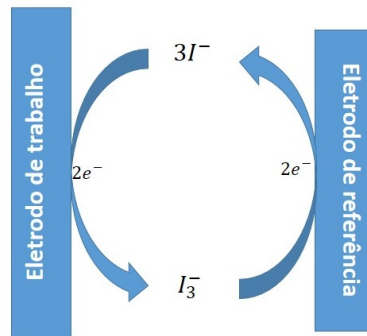


Figura 3.3 - Esquema da troca iônica .

3.3.5.2 Coeficiente de Difusão

O coeficiente de difusão é o parâmetro macroscópico associado ao transporte de massa, que reflete os diversos processos moleculares que ocorrem em um fluido durante a difusão tais como colisões, associações e interações soluto-soluto, soluto-solvente, entres outras. Fornece ainda informações detalhadas sobre organização molecular e sua estrutura de fase. Para compreender o processo de difusão é essencial quantificarmos o coeficiente de difusão [48].

A primeira Lei de Fick descreve o coeficiente de difusão como uma função de fluxo de massa decorrente de um gradiente de concentração, como segue

$$J = -D\nabla C. \quad (3.3)$$

Da conservação de massa obtemos a segunda Lei de Fick, dada pela Equação (3.4) representa a equação de difusão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C, \quad (3.4)$$

onde J é o fluxo de massa, C é a concentração e o D é o coeficiente de difusão. Para a capacidade de movimentação de uma partícula, quanto maior o coeficiente de difusão mais rápido ocorre o movimento entre dois pontos [52]. Através das duas leis de Fick, se considerarmos uma variação linear da diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução iônica, podemos relacionar o pico de corrente com taxa de variação da diferença de potencial por meio do coeficiente de difusão D , através da Equação (3.5) de

Randles Sevkic [53].

$$i = 2,9 \times 10^{-5} n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} , \quad (3.5)$$

onde n é o número de elétrons transferidos na reação de oxi-redução, e A é a área do eletrodo.

3.3.6 Voltametria de processos irreversíveis

A voltametria de processos não reversível é caracterizado por apresentar baixa velocidade de transferência eletrônica, entre o anólito e o eletrodo de trabalho. Como consequência, a corrente de pico obtida é muito menor que a corrente de pico de um sistema reversível. Enquanto que em um sistema reversível é o processo de difusão que determina a corrente, esta corrente será também determinada pela velocidade da troca iônica entre o anólito e o eletrodo de trabalho. A classificação do processo reversível e não reversível depende da velocidade da varredura do potencial. Os processos não reversíveis são classificados como quase-reversíveis onde há a ocorrência dos picos anódicos e cátodicos, e em processo irreversíveis não existe o pico anódico. No caso irreversível a troca iônica na interface é tão lenta que não há redução das espécies portadoras de cargas próximas a interface e logo não há pico de corrente no processo reverso [47,51]. Em ambos os casos há o deslocamento do potencial da corrente de pico conforme o aumento da taxa de varredura do potencial e a diferença de potencial varia com o aumento da velocidade de varredura do potencial. No caso irreversíveis as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão mais funções apenas do potencial. Nesse sistema observa-se apenas o pico anódico. Isso ocorre devido a transferência de elétrons ser lenta e insuficiente para manter o equilíbrio na interface, ou seja, o valor da corrente de pico é menor devido a menor contribuição da corrente inversa. A corrente de pico para processos irreversíveis é dada pela equação de Delahay modificada [54], equação dada por:

$$i = 3.00 \times 10^5 n \alpha^{1/2} AD^{1/2} C v^{1/2} , \quad (3.6)$$

onde α é o coeficiente de transferência aparente de carga.

Tanto para processos reversíveis quanto para processo irreversíveis a corrente de pico irá depender de modo proporcional a área e a raiz quadrada da taxa de variação do potencial. As constante C e D estão relacionadas com o processo de difusão enquanto que n e α estará relacionado com o processo de troca iônica na interface. O restante dos coeficientes presente nas equações (3.5 - 3.6) estarão associado a troca iônica.

4 METODOLOGIA

Nesse capítulo descrever-se-á o processo de síntese do BTO (o processo de síntese TiO_2 está descrito no Apêndice B), deposição e caracterização dos pós e dos filmes depositados sobre o substrato de cobre e FTO (os filmes de TiO_2 foram depositados somente no substrato de cobre, conforme pode ser visto no Apêndice B).

O fluxograma abaixo representa a metodologia utilizada nesse trabalho.

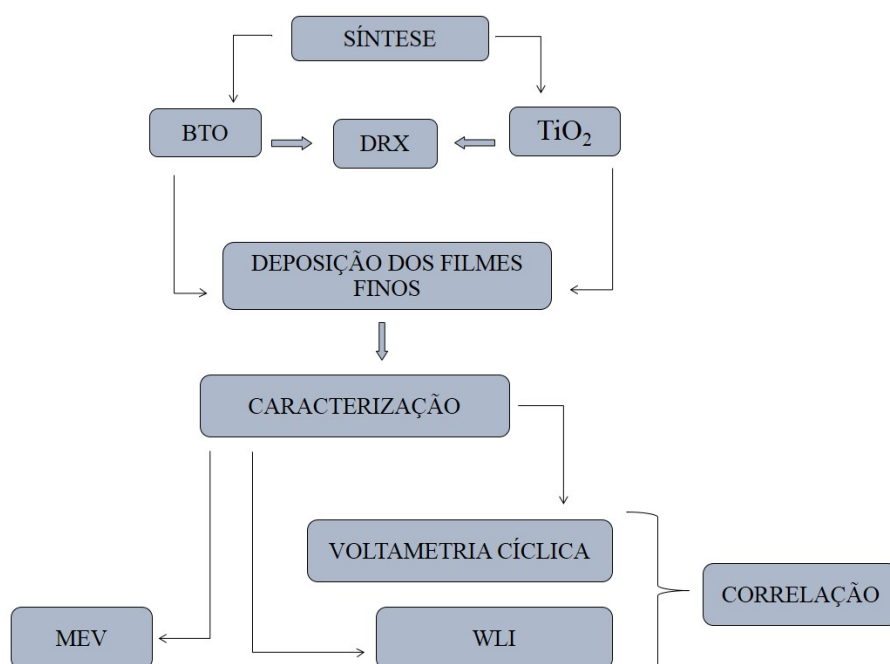


Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia.

Nesse capítulo inicia-se com a síntese do BTO e do TiO_2 e posterior caracterização dos pós por Difração de Raio-X (DRX). Em seguida, foi realizada a deposição via Dip-elctro-Coating (DEC), visando rugosidade e espessura graduadas. A fim de aferir a uniformidade dos filmes finos uma medida de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi efetuada. Por último, foi feita a Voltametria cíclica (VC) e Interferometria de Luz Branca (WLI, do inglês White Light Interferometry), foram realizadas a fim de se estabelecer uma correlação entre a topografia, obtida via WLI e a troca iônica do eletrólito com o filme semicondutor, aferida via VC.

4.1 Síntese pelo Método Hidrotérmico

As amostras foram sintetizadas pelo Método Hidrotérmico Assistido por Microondas (HAM). Para tanto, foi utilizado um forno microondas adaptado no laboratório de Síntese com potência máxima de $800W$ e frequência de $2,45GHz$, onde foi instalado um termostato com termopar (controlador programável de tempo e temperatura).

O forno microondas e a cela reacional são mostrados na Figura 4.2. Esse forno contém um copo reacional de Teflon, que faz parte da cela reacional com válvula de segurança e manômetro. Esta cela é vedada para evitar qualquer vazamento devido à pressão gerada dentro dela.

Nesse processo de síntese, uma solução aquosa com precursores é colocada e vedada dentro da cela reacional, que por sua vez é colocada dentro do microondas. A radiação de microondas interage com as moléculas de água promovendo rotação e translação destas. O aumento de temperatura e pressão dentro da cela reacional promove a nucleação e crescimento de cristais a partir dos precursores [1].

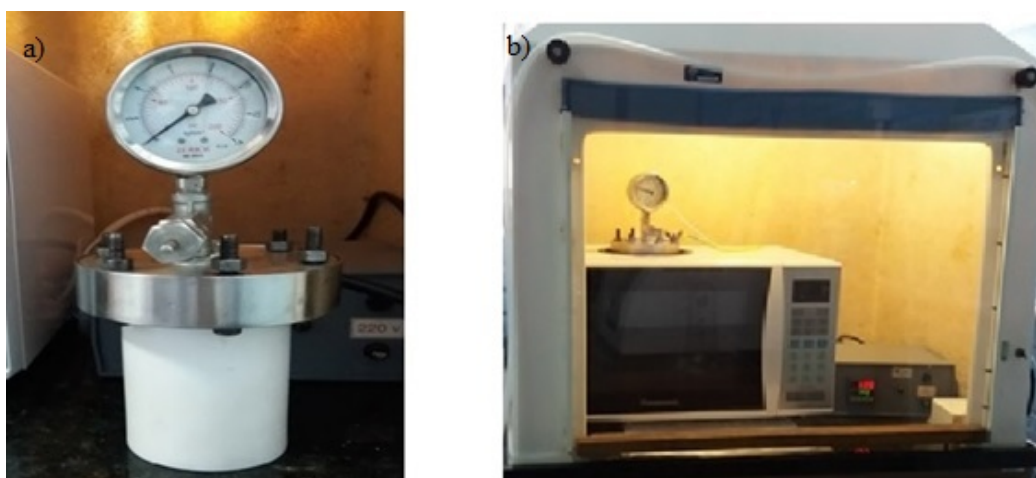


Figura 4.2 - Cela reacional e microondas adaptado HAM

4.1.1 Síntese do BTO e TiO_2 via HAM

Para o processo de síntese do BTO e TiO_2 foram utilizadas rotas adaptadas e estabelecidas na literatura [18, 19, 55]. Para o Titanato de Bário foram utilizados três precursores que se encontram na Tabela 4.1 com suas respectivas descrições: Cloreto de Bário, Hidróxido de Potássio e Isopropóxido de Titânio. Já para Titânia foram utilizadas os precursores conforme Tabela 4.1: Isopropóxido de Titânio, Álcool Isopropílico e Água destilada.

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Isopropóxido de Titânio	Ti[OH(CH ₃) ₂] ₃	Sigma Aldrich	97%
Cloreto de Bário	BaCl ₂	Sigma Aldrich	97%
Hidróxido de Potássio	HOH	Synth	99,99%
Álcool Isopropílico	(C ₃ H ₈ O)	Sigma Aldrich	85%
Água destilada	H ₂ O	Sigma Aldrich	99,99%

Tabela 4.1 - Precursores utilizados na síntese do Titanato de Bário e Titânia

4.1.2 Síntese do Titanato de Bário

A preparação da solução do Titanato de Bário foi feita conforme Figura 4.3, com duas soluções, uma contendo Hidróxido de Potássio (KOH) e outra contendo Cloreto de Bário (BaCl₂), conforme seguinte sequência: primeiro foi fervida 120 ml de água destilada à 200°C em um béquer de 150 ml. Após ferver a água, foi feito o resfriamento com fluxo de nitrogênio inserido dentro do béquer até a temperatura chegar à 35°C. Ao resfriar, a água, foi reservado 50 ml desta em dois béqueres, um para a solução de KOH e outro para solução de BaCl₂.

Para a solução de KOH, em um béquer com 50 ml de água citado acima, foi dissolvido, em massa, aproximadamente 16 g de KOH submetido a constante agitação magnética e a constante fluxo de nitrogênio dentro da solução. A solução permaneceu em repouso por um determinado tempo para resfriar até a temperatura ambiente e, após esse processo, foi reservada e tampada com papel filme para evitar entrada de impurezas na solução.

Já para o BaCl₂, foram divididos os 50 ml da água em dois béqueres de capacidade de 120 ml, cada béquer contendo 25 ml água. Em um béquer, com 25 ml de água foi dissolvido em massa, aproximadamente 2,4 g de BaCl₂ em constante agitação magnética durante 5 minutos. Após foi adicionado mais 25 ml de água e 3 ml de Isopropóxido de Titânio. Esse reagente foi adicionado com uma pipeta graduada, micro pipeta, em sequência de três repetições de dez pipetadas, com intervalo de 3 minutos entre cada repetição. Isto se fez necessário em decorrência da rápida cristalização desse reagente ao ser exposto à umidade. A solução foi deixada em agitação magnética por mais 5 minutos. Após a solução de BaCl₂ ficar homogênea, esta foi adicionada à última solução de KOH que estava reservada e a solução resultante foi agitada durante 5 minutos junto com o fluxo de nitrogênio.

Em seguida, a solução foi colocada no copo reacional de Teflon. Esse copo foi colocado dentro da cela reacional e vedada para evitar vazamento. O termopar foi colocado dentro da cela reacional e o aterramento foi fixado. Foi, então, dado início a programação do controlador. Nesta síntese foi utilizada uma rampa de aquecimento de 28°C/min, até

atingir o patamar de 140°C e manteve-se essa temperatura por 20 minutos, tendo o processo uma duração total de 25 minutos.

Após o procedimento de síntese, a cela reacional foi retirada do microondas para resfriar e reduzir a pressão até as condições ambientes. Foi descartada a água da solução restando uma pasta contendo o pó cujo pH aferido era de pH= 14. Essa pasta com o pó foi lavada, através da utilização de uma centrífuga, repetidamente com água destilada até obter o pH=7. Ao atingir o pH neutro, foi feita uma última lavagem com álcool Isopropílico. O excesso de álcool foi descartado e a solução com pó foi colocada em uma placa de petri e levada para estufa para secar a temperatura de 80°C durante 12 horas. Após as 12 horas, obteve-se o pó. Este foi macerado para desgregar em pequenas partículas utilizando um almofariz e pistilo. Após esse procedimento o pó foi reservado em um eppendorf para ser utilizado nas deposições de filmes finos através do método Dip-Electro-Coating.

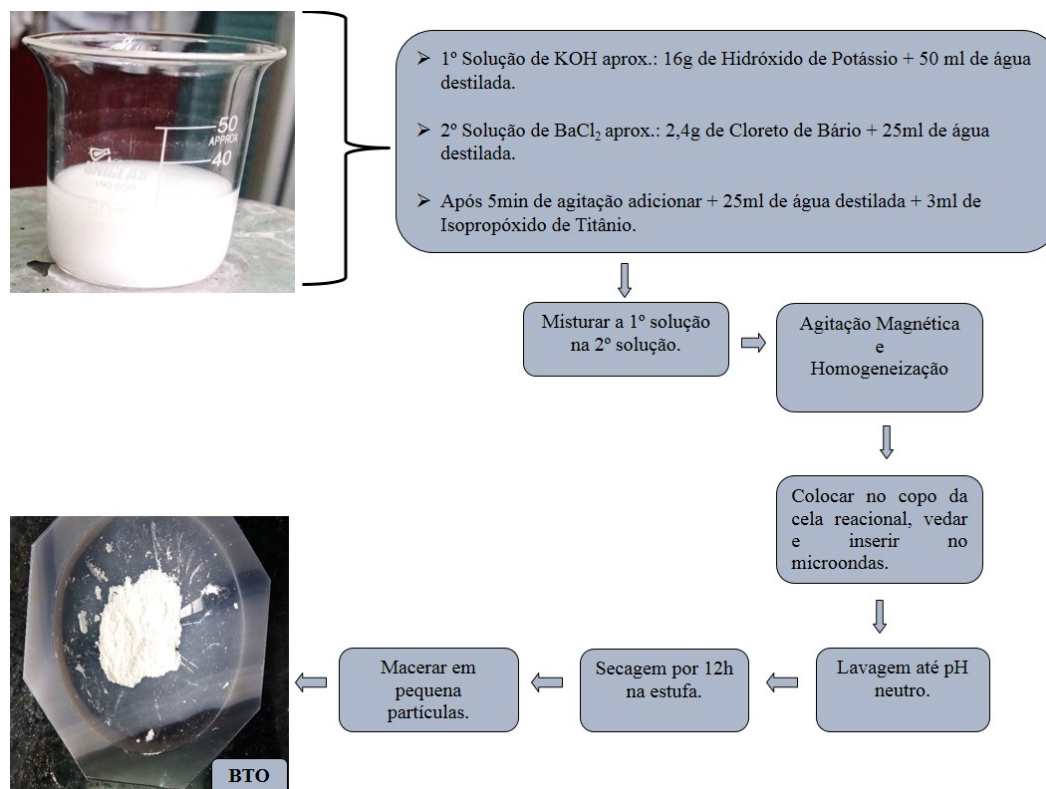


Figura 4.3 - Fluxograma da Síntese de BTO

4.2 Substrato de Cobre e FTO

Os substratos utilizados nesse trabalho foram de cobre e FTO (óxido de estanho dopado com flúor). O cobre foi escolhido como substrato devido ser um metal com boa condutivi-

dade. A qualidade da superfície do substrato é de grande importância para o estudo das propriedades topográficas. Assim, todos os substratos utilizados passaram por processo de preparação.

Os substratos de cobre foram cortados com dimensões de 3,0 cm x 2,5 cm e submetidos a procedimento de lixamento, polimento e limpeza, a fim de obter uma superfície lisa e sem riscos. Devido ao fato da superfície do cobre ser macia e maleável, riscando facilmente, foram tomados alguns cuidados com estes substratos, utilizando-se lixas com diferentes tamanhos de grãos aplicadas de modo gradual. Para o processo de lixamento dos substratos de cobre foram utilizadas lixas de grão de 60, 120, lixas d'água de 220, 320, 400, 600 e 1200 e também uma lixa 2000 para acabamento. Após o lixamento, foi feito o processo de polimento dos substratos, onde foi utilizada uma massa de polir nº 2. Depois do polimento, a limpeza do cobre foi feita apenas com uma solução de álcool isopropílico, durante 30 minutos no ultrassom.

Após os 30 minutos, os substratos foram secados no forno durante 15 minutos à 110°C e reservado até serem utilizados. Em contato com ar o cobre sofre oxidação formando em sua superfície uma película tóxica. Devido a oxidação do cobre e os riscos, os substratos foram preparados um dia antes da deposição. A oxidação apresentada no dia da deposição foi retirada com a lixa 2000 e, posteriormente lavados com álcool isopropílico, conforme Figura 4.4.

Já os substratos de FTO com dimensões de 3,0 x 3,0 cm foram cortados com a dimensão desejada e submetido há procedimento de limpeza. A limpeza do FTO foi realizada com uma solução de álcool isopropílico durante 30 minutos no ultrassom. Após os 30 minutos foi feita a secagem das lâminas com papel toalha e estas foram reservadas para posterior deposição.

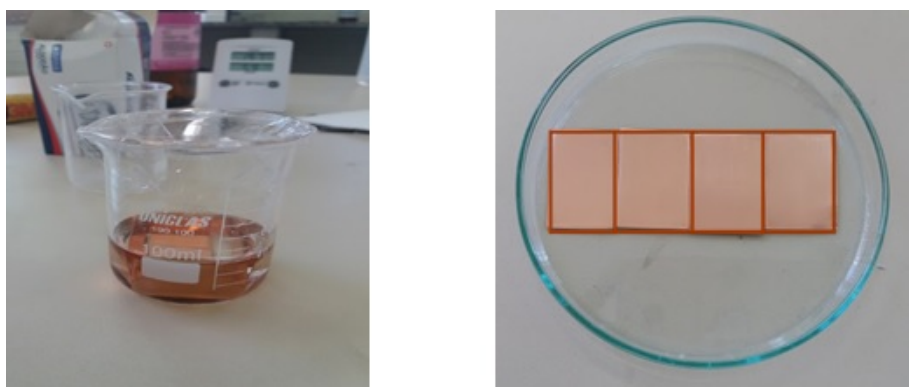


Figura 4.4 - Substrato de cobre após polimento e limpeza.

4.3 Deposição dos Filmes Finos

O composto Titanato de Bário, após a síntese, foi depositado nos substratos de cobre e FTO, já a Titânia foi depositada apenas nos substratos de cobre, formando filmes finos. As deposições foram feitas pelo método DEC.

Este método é a união de duas técnicas, combinando deposição por imersão (dip-coating) com a técnica de eletroforese, permitindo o controle da espessura e da rugosidade dos filmes, conforme Figuras 4.5.

Os substratos de cobre e FTO são mergulhados na solução de BTO e Titânia ficando imersos por um determinado tempo e retirados com velocidade controlada.

Enquanto os substratos estão mergulhados é aplicada uma diferença de potencial entre eles, fazendo com que as partículas migrem em direção ao substrato acumulando e formando uma camada de filme.

A eletroforese dá o controle da espessura e rugosidade através do controle do tempo e da tensão. A retirada em velocidade constante por “Dip-Coating” garante a homogeneidade do filme e, pela variação da velocidade de retirada, o ajuste fino da rugosidade, sem afetar significativamente a espessura.

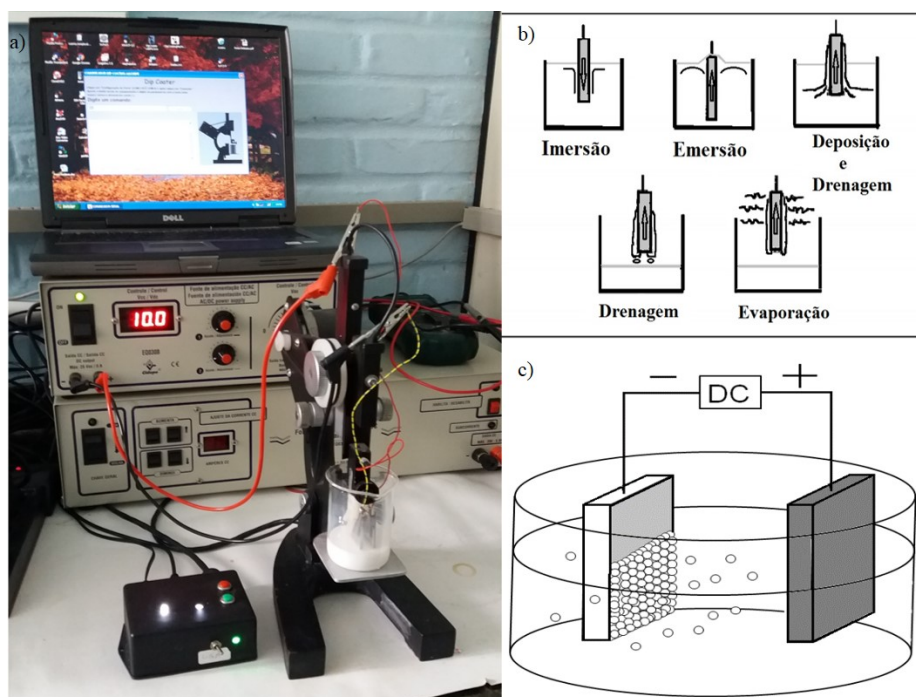


Figura 4.5 - a) Equipamento Dip-Electro-Coating com ilustração de deposição por b) Dip-Coating adaptada de [3] e c) por eletroforese com partículas carregadas positivamente.

4.3.1 Deposição de Filmes Finos de Titanato de Bário

Para formação dos filmes finos de BTO, foi preparada uma solução com Isopropanol e BTO. A solução foi preparada com concentração de massa de 1%wt de BTO. Para essa concentração foram dissolvidos aproximadamente 0,2 g de BTO em aproximadamente 20 g de Isopropanol, permanecendo em constante agitação magnética por 15 minutos.

Em seguida, a solução foi colocada no aparelho de ultrassom durante 2 horas e 30 minutos, para obtermos uma solução homogênea. Quanto maior agitação, melhor à deposição, pois há maior separação das partículas. Após agitação o pH dessa solução, ficou em torno de 6. Teste de deposição, mostraram que essa solução não forma filme. Com a adição de uma gota de ácido clorídrico o pH caiu para entre 4 e 5, propiciando a deposição de filmes nos substratos de cobre. De modo geral esse intervalo pH mostrou-se ideal para deposição (outros pHs foram testados).

Em relação a preparação do equipamento para deposição, a configuração dos parâmetros para deposição foi realizada de maneira prévia. Em seguida, o substrato de cobre foi fixado ao equipamento e uma garra tipo “jacaré” foi fixado no substrato. A solução com BTO foi colocada no suporte logo abaixo do substrato e deu-se início ao processo de deposição. A deposição dos filmes foi feita com velocidade de descida e subida fixa em 1mm/s. O tempo de imersão foram de 2, 4, 8 e 16 minutos com tensões de 10V, 15V e 20V. Assim, com a técnica Dip-Electro-Coating produziu-se filmes finos rugosos e espessos.

Após a deposição dos filmes finos nos substratos de cobre e FTO todos os filmes foram postos para secar em temperatura ambiente durante 5 minutos para escoar a solução e, em seguida, foram levados para estufa a temperatura de 110°C para secagem de 15 minutos.

4.4 Eletrólito de Triiodeto de Potássio

Para produção do eletrólito de triiodeto de Potássio, utilizado na técnica de voltametria cíclica, foram utilizados três precursores: Iodeto de Potássio, Iodo Ressublimado e Etileno glicol. Em um béquer de 50 ml foi adicionado 15 ml de Etileno glicol, aproximadamente 381mg de Iodo Ressublimado e 2,5g de Iodo de Potássio, em constante agitação magnética durante 30min, até dissolver os precursores. Durante a agitação magnética foi preparado um recipiente (vidro pequeno) coberto com papel alumínio para proteger o eletrólito da luminosidade, pois este se degrada se exposto a luz. Após esse procedimento foi produzido o eletrólito, que forma líquido na cor vermelho escuro, conforme Figura 4.6.

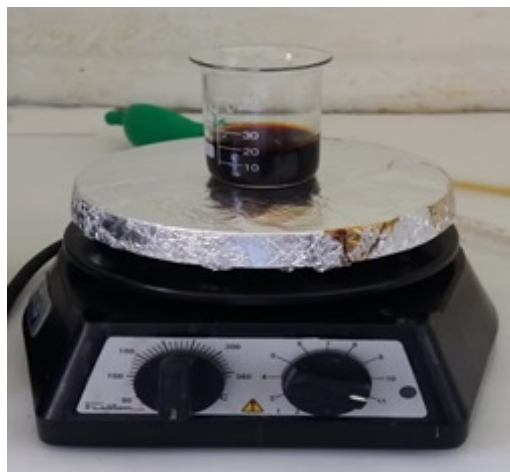


Figura 4.6 - Eletrólito triiodeto de Potássio no agitador magnético.

4.5 Caracterização

4.5.1 Difração de Raio-X

A caracterização química-estrutural para aferir a formação e para identificar fase estrutural dos pós de BTO e TiO_2 , foi feita por DRX. As análises por DRX foram realizadas pelo difratômetro modelo D8 ADVANCE da marca BRUKER, com tubo de Cu (cobre), com comprimento de onda (λ) de 1,5418 Å, voltagem de 40kV com corrente de 40mA, do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Furg-CEME-SUL. A Figura 4.7 abaixo mostra a vista frontal do difratômetro.



Figura 4.7 - Difratômetro-CEME-SUL.

4.5.2 Interferometria de Luz Branca

As caracterizações topográficas das superfícies dos filmes finos de Titanato de Bário, foi feita por WLI no Perfilômetro Óptico da marca Bruker, modelo Contour GT que usa interfaces Vision 64TM da Bruker, do Laboratório Lamas (Laboratório Multi Usuários de Análises de Superfície) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Para o tratamento de dados obtidos na técnica de WLI foi utilizado o software Gwyddion. A Figura 4.8 mostra vista frontal do equipamento e da interface.

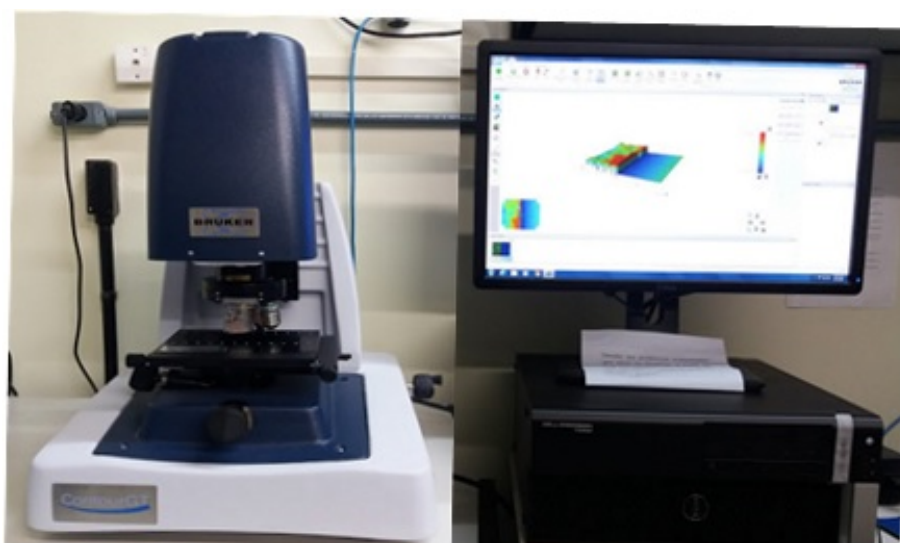


Figura 4.8 - Perfilômetro Óptico-URGS.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As caracterizações morfológicas das superfícies dos filmes finos de Titanato de Bário, foram feitas por MEV no Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL JSM 6060, do laboratório CME (Centro de Microscopia e Microanálise) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. A Figura 4.9 mostra vista frontal do equipamento. Para análise de MEV as amostras de filmes finos de Titanato de Bário foram metalizadas com ouro. A Figura 4.10 mostra vista frontal do equipamento de metalização.



Figura 4.9 - Microscópio Eletrônico de Varredura-URGS.



Figura 4.10 - Equipamento de Metalização-URGS.

4.5.4 Voltametria Cíclica

As medidas de Voltametria Cíclica, foram realizadas com um Potenciostato conectado a um computador usando um software, modelo VersaSTAT 3 Princeton Applied Research, do laboratório CCAF(Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica) da Universidade Federal de Pelotas - UFPEL, conforme Figura 4.11.

Para medida de difusão do eletrólito em filmes finos de Perovskitas foram realizados alguns passos.

O primeiro passo,foi a montagem do eletrodo de trabalho com o substrato de cobre recobertos com BTO, numa configuração demoninada de ‘pirulito”. Para a montagem do pirulito, primeiramente soldamos o fio de cobre no substrato. Esse fio de cobre passa no interior de um envolucro de vidro, deixando uma área de contato na outra extremidade deste. Esse envolucro é então soldado com cola epóx ao substrato condutor. O lado do

substrato sem filme e as bordas do substrato foram também recobertos com cola de silicone a fim de evitar contato elétrico com eletrólito, deixando a amostra somente uma área específica de 1,0 cm x 1,0 cm. Os resultados da montagem dos “pitulitos” de BTO serão apresentados no capítulo 5.

O segundo passo, foi a confecção de uma cela eletroquímica de três eletrodos, onde irão ocorrer as reações de oxidação-redução. A Figura 4.12, mostra os detalhes da cela. Para montagem da cela, foi utilizado um vidro de 150 ml com tampa. Na tampa foram feitos três furos com distâncias iguais para colocar os eletrodos a serem utilizados. Na cela foi conectado um eletrodo de trabalho no ânodo, um eletrodo de referência (Ag/AgCl), e um contra eletrodo onde foi utilizado um fio de platina conectado no cátodo.

Todos os eletrodos foram colocados na cela eletroquímica e imersos na solução do eletrólito. Essa cela foi vedada com papel (contat) preto para evitar a degradação do eletrólito durante as medidas. Com a cela fechada deu-se então início ao processo de VC.

- fio de cobre;
- alicate de ponta;
- martelo;
- ferro de solda e estanho;
- pipeta pasteur em vidro;
- lixa 2000;
- durepox e cola quente.



Figura 4.11 - Potenciostato-UFPEL.

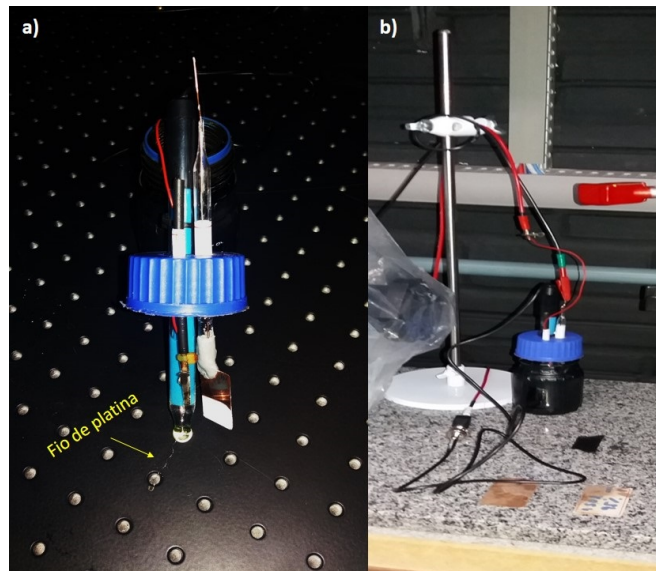


Figura 4.12 - Detalhes da cela eletroquímica de três eletrodos.

5 Resultados e Discussões

5.1 Análise por Difração de Raio X

Para confirmar a síntese do composto de BTO e também observar a sua estrutura cristalográfica foi realizada a medida pela técnica de DRX no pó mostrado na Figura 5.1. Os difratogramas de raio X das nanopartículas de BTO sintetizada pelo método Hidrotérmico Assistido por Microondas, podem ser observados na Figura 5.2. Em azul estão representados os planos cristalinos de BTO pela ficha cristalográfica N° 471994, referente a fase cúbica, pois aparece apenas um pico de 45° em 2θ . Nota-se também a formação de fase secundária representada por (*), referente ao bicarbonato de bário ($BaCO_3$) presente na estrutura que advém provavelmente dos precursores utilizados na síntese, conforme Tabela 4.1. Os dados são do banco de dados de estrutura cristalina CrystMet. A análise da medida de DRX da titânia é apresentado no Apêndice B.

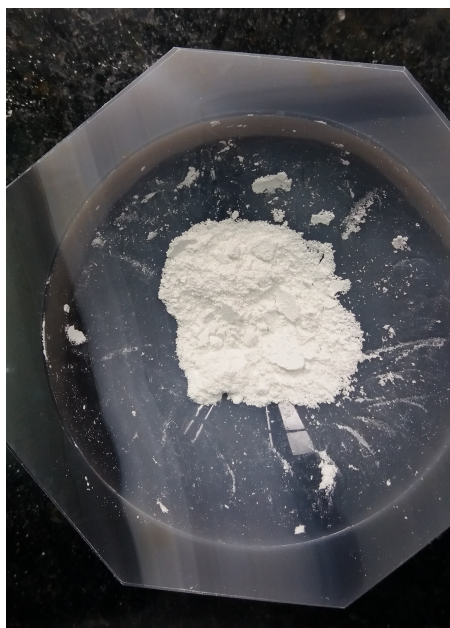


Figura 5.1 - Pó da amostra de BTO sintetizado

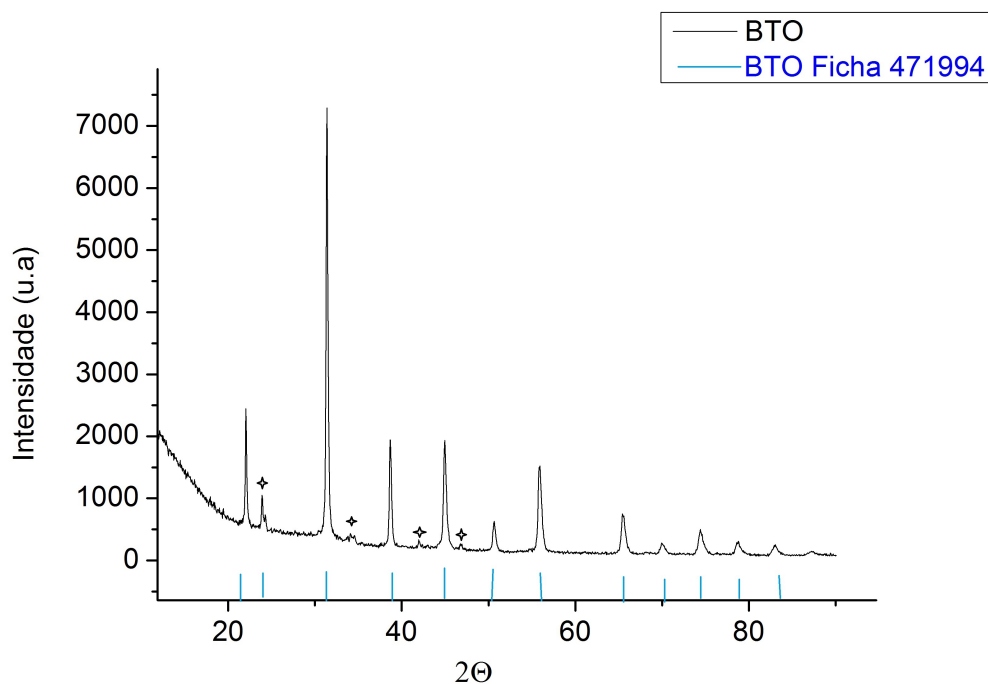


Figura 5.2 - Difratograma de raio X da amostra de BTO sintetizada pelo método HAM.

5.2 Deposição através do DEC

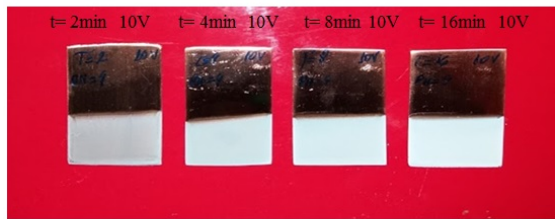
Os resultados das deposições dos filmes finos de BTO no substrato de cobre e FTO através da técnica de deposição DEC, são apresentados na Figura 5.3 e 5.4.

E os parâmetros utilizados para deposição se encontram nas Tabelas 5.1 e 5.2.

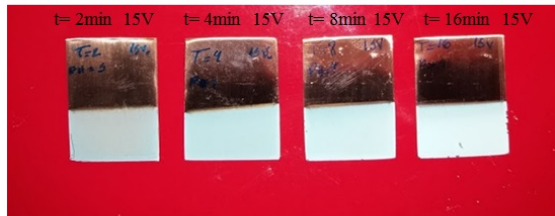
Nas Figuras 5.3 e 5.4, é possível observar que os substratos apresentam bom recobrimento de filme e com o aumento das taxas e os tempos utilizados é possível observar o aumento da intensidade nos filmes. Isso indica uma variação na espessura dos filmes finos de BTO.

Realizamos também deposição da titânia, cujo o resultado é apresentado no Apêndice B.

a) Filmes finos de BTO depositada em substrato de cobre com tensão de 10V.



b) Filmes finos de BTO depositada em substrato de cobre com tensão de 15V.



c) Filmes finos de BTO depositada em substrato de cobre com tensão de 20V.

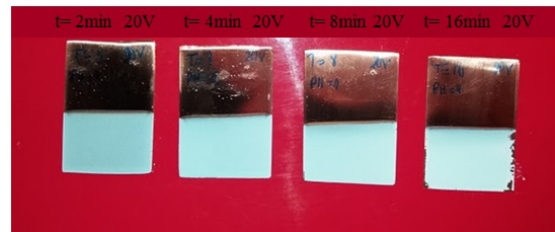
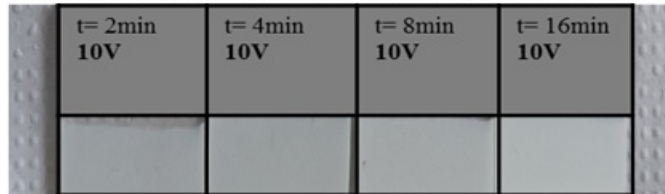
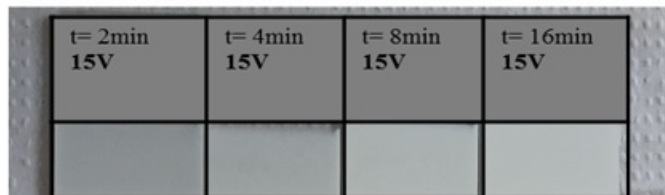


Figura 5.3 - Filmes finos de BTO depositada em substrato de cobre com taxas de deposições de 10V, 15V e 20V.

a) Filmes finos de BTO depositada em substrato de FTO com tensão de 10V.



b) Filmes finos de BTO depositada em substrato de FTO com tensão de 15V.



c) Filmes finos de BTO depositada em substrato de FTO com tensão de 20V.

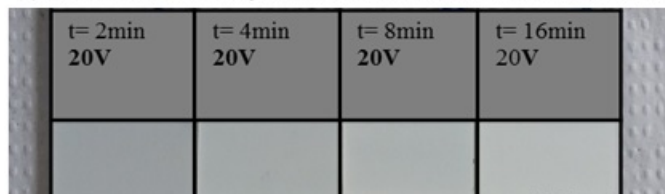


Figura 5.4 - Filmes finos de BTO depositada em substrato de FTO com taxas de deposições de 10V, 15V e 20V.

Parâmetros utilizados para deposição dos Filmes finos de BTO no substrato de cobre.				
Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Velocidade (mm/s)	Concentração
<i>BTO + Cobre01</i>	10	2	1	1%wt
<i>BTO + Cobre02</i>		4		
<i>BTO + Cobre03</i>		8		
<i>BTO + Cobre04</i>		16		
<i>BTO + Cobre05</i>	15	2	1	1%wt
<i>BTO + Cobre06</i>		4		
<i>BTO + Cobre07</i>		8		
<i>BTO + Cobre08</i>		16		
<i>BTO + Cobre09</i>	20	2	1	1%wt
<i>BTO + Cobre10</i>		4		
<i>BTO + Cobre11</i>		8		
<i>BTO + Cobre12</i>		16		

Tabela 5.1 - Dados dos parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de BTO depositados no substrato de cobre.

Parâmetros utilizados para deposição dos Filmes finos de BTO no substrato de FTO.				
Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Velocidade (mm/s)	Concentração
<i>BTO + FTO01</i>	10	2	1	1%wt
<i>BTO + FTO02</i>		4		
<i>BTO + FTO03</i>		8		
<i>BTO + FTO04</i>		16		
<i>BTO + FTO05</i>	15	2	1	1%wt
<i>BTO + FTO06</i>		4		
<i>BTO + FTO07</i>		8		
<i>BTO + FTO08</i>		16		
<i>BTO + FTO09</i>	20	2	1	1%wt
<i>BTO + FTO10</i>		4		
<i>BTO + FTO11</i>		8		
<i>BTO + FTO12</i>		16		

Tabela 5.2 - Dados dos parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de BTO depositados no substrato de FTO.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A caracterização morfológica por MEV, foi realizada para analisar a morfologia das amostras dos filmes finos de BTO sobre o substrato de cobre. A Figura 5.5 mostra os filmes após metalização antes medida. Não realizamos a medida de MEV para os filmes finos da titânia.

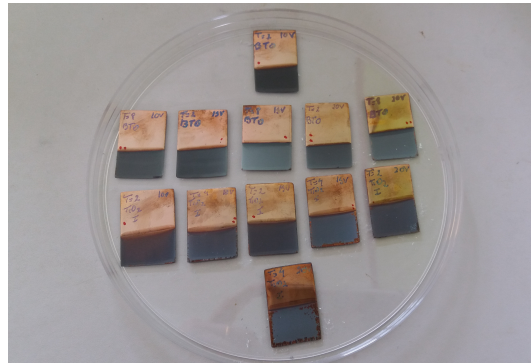


Figura 5.5 - Filmes fino de BTO metalizados de ouro.

Com o auxílio do MEV, obteve-se imagens das superfícies dos filmes de BTO com amplificação de 1500x à 10.000x nas amostras de 2min e 8min, como pode ser observado nas Figuras 5.6 - 5.8. Observou-se que as superfícies dos substratos de cobre foram revestidos de forma homogênea, apresentando estruturas mesométricas e nanométricas, essas estruturas são similares entre todas as amostras.

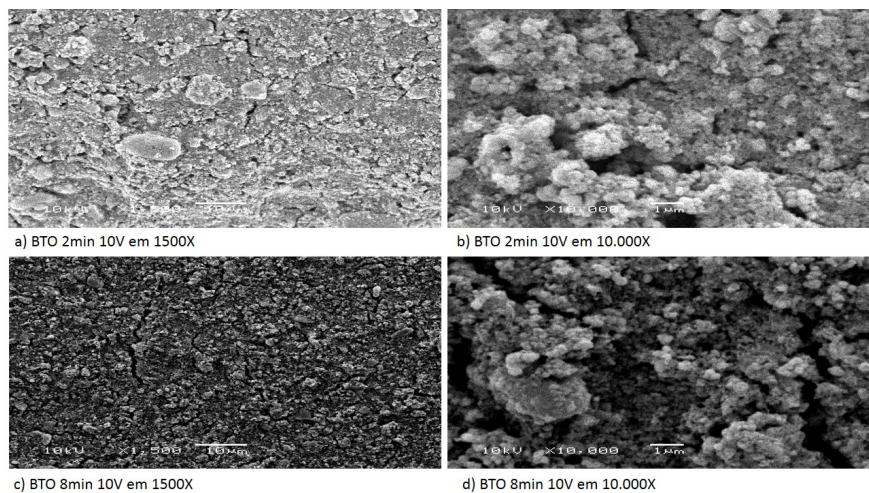


Figura 5.6 - Análise de MEV para amostras de filmes finos de BTO sobre substrato de cobre em 10V.

Apresentam também aparente aumento de rugosidade de ordem micrométrica ($1\ \mu\text{m}$) conforme o tempo de deposição. Verificou-se que os filmes apresentaram bom recobrimento, pois não observamos o substrato nas imagens.

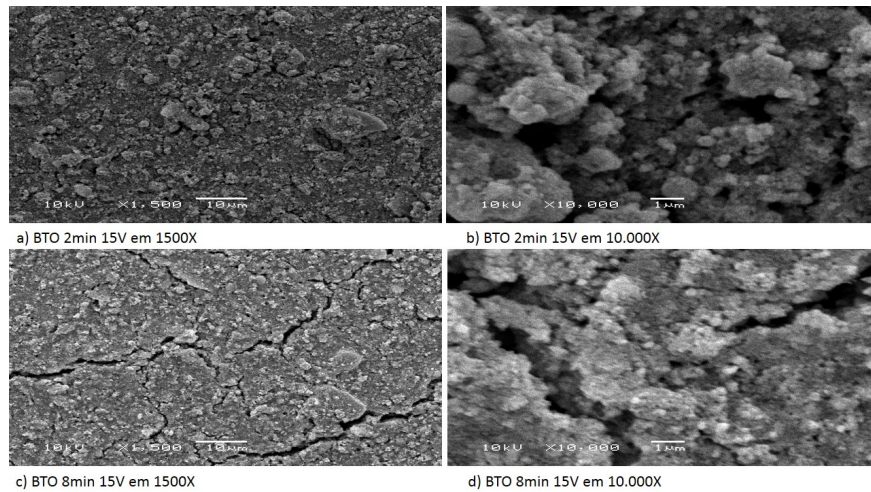


Figura 5.7 - Análise de MEV para amostras de filmes finos de BTO sobre substrato de cobre em 15V.

Nas imagens da Figura 5.6 - 5.8 é possível também observar o surgimento de fissuras, provavelmente decorrentes de tensões internas na estrutura, uma vez que estas não estarão presentes na aferição por WLI para menores tempos. Para aferir as diferentes rugosidades e também calcular as espessuras desses filmes finos, foi utilizada a técnica de WLI.

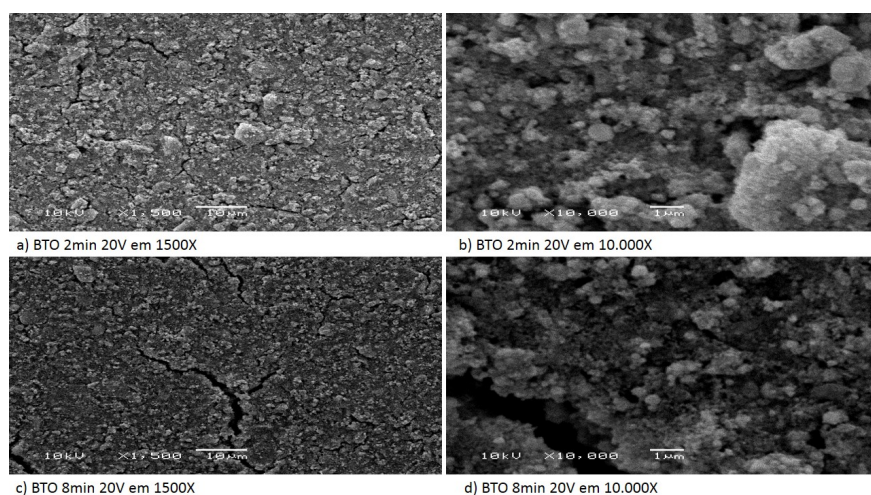


Figura 5.8 - Análise de MEV para amostras de filmes finos de BTO sobre substrato de cobre em 20V.

5.4 Interferometria de Luz Branca - WLI

Para esse trabalho uma das principais caracterizações foi a interferometria de luz branca. Essa técnica nos fornece dados quantitativos, em relação a topografia (área, espessura e rugosidade) das superfícies dos filmes finos de BTO depositados em substrato de cobre e FTO. Não realizamos a medida de WLI para os filmes finos da titânia.

Para o tratamento de dados obtidos na técnica de WLI foi utilizado o software Gwyddion. Esse software possibilita o cálculo da espessura e dos parâmetros estatísticos relacionados a topografia dos filmes tanto para o substrato de cobre quanto para o substrato de FTO.

As Figuras 5.9 - 5.11, representam o segundo mapa tridimensional das superfícies dos filmes de BTO no substrato de cobre (Os mapas tridimensionais da primeira série de deposição no substrato de cobre e no substrato de FTO estão descritos no Apêndice A). Foi possível obter rugosidade distintas com a variação do tempo utilizado na deposição dos filmes.

Na Figura 5.9, na imagem (a) é possível ver marcas de ranhuras no substrato, enquanto que para tempos maiores não é possível ver-lás. Observar-se que o BTO deposita de forma aleatória sobre a superfície do cobre. Esse perfil aleatório e a uniformidade parece se manter para os tempos maiores de deposição.

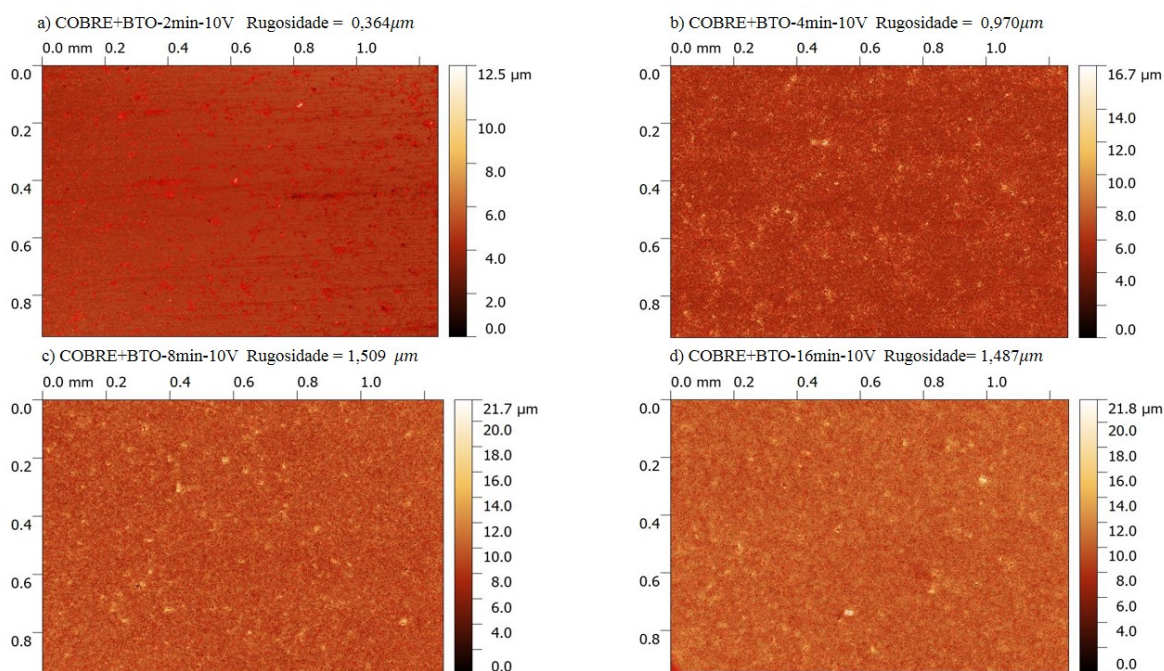


Figura 5.9 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de Cobre com tensão de 10V para segunda série.

Na Figura 5.10, as ranhuras parece menos visível no substrato. O perfil aleatório e uniforme está presente também nos tempos maiores, exceto na imagem(d), onde o filme apresenta grandes fissuras.

Já na Figura 5.11, há também o recobrimento gradual do filme. Para o menor tempo não se observa mais as ranhuras. Na imagem (c) e (d), é possível observar pequenas fissuras.

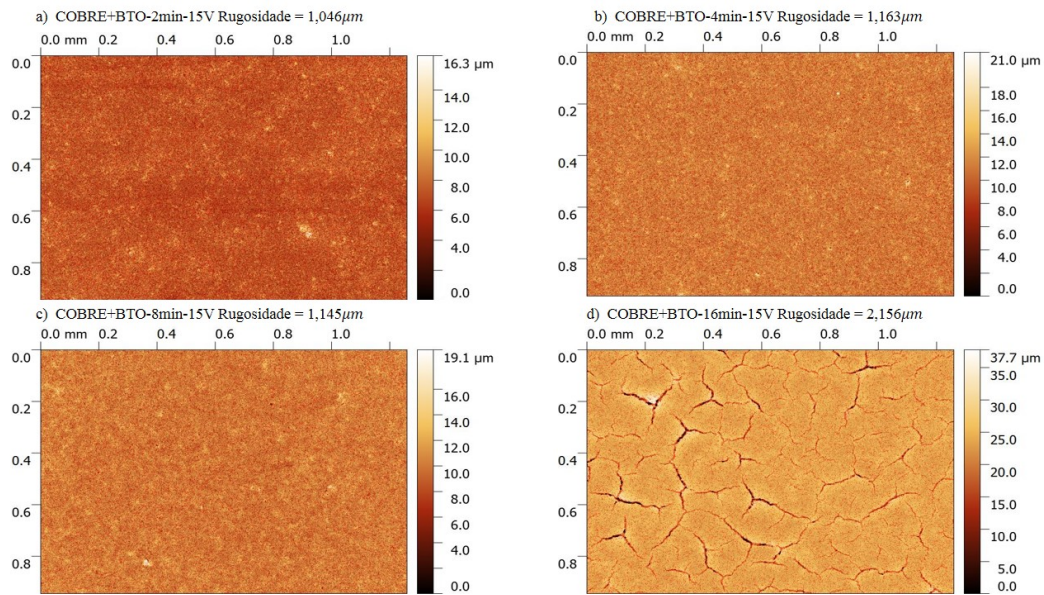


Figura 5.10 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de Cobre com tensão de 15V para segunda série.

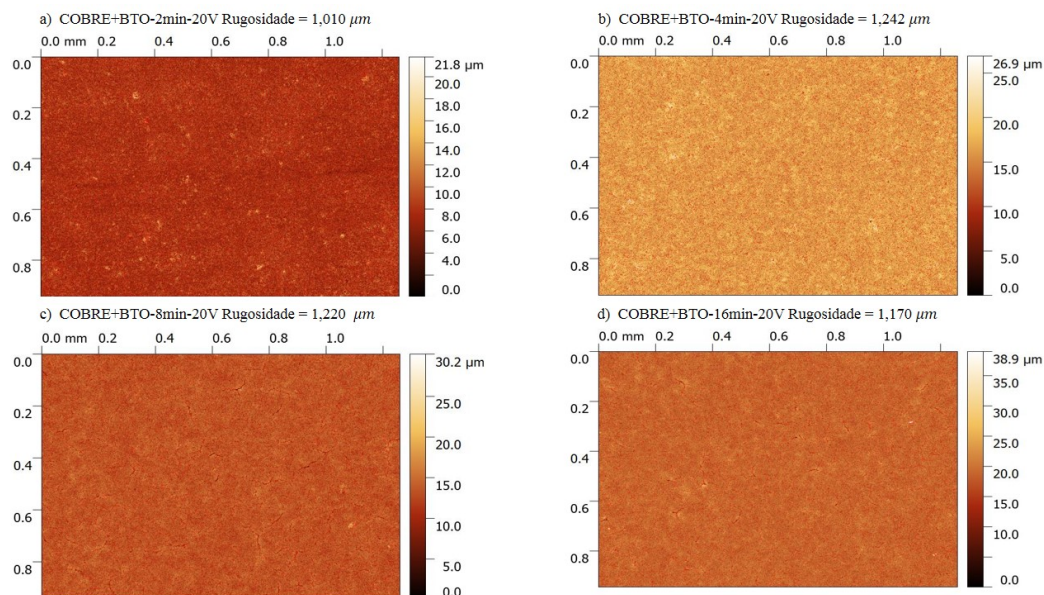


Figura 5.11 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de Cobre com tensão de 20V para segunda série.

As Figuras 5.12 - 5.14, apresentam o mapa tridimensional do degrau entre o substrato de cobre e o filme de BTO para segunda série (para a primeira série de deposição e para o substrato de FTO se encontram descritos no Apêndice A).

É possível verificar o crescimento da espessura dos filmes finos de BTO com o tempo de deposição de 2min, 4min, 8min e 16min para a diferença de potencial aplicado de 10V, 15V e 20V.

Para obtermos a espessura dos filmes de BTO depositados no substrato de cobre e FTO, foi feita a diferença entre a média da altura dos filmes finos e a média da altura dos substratos.

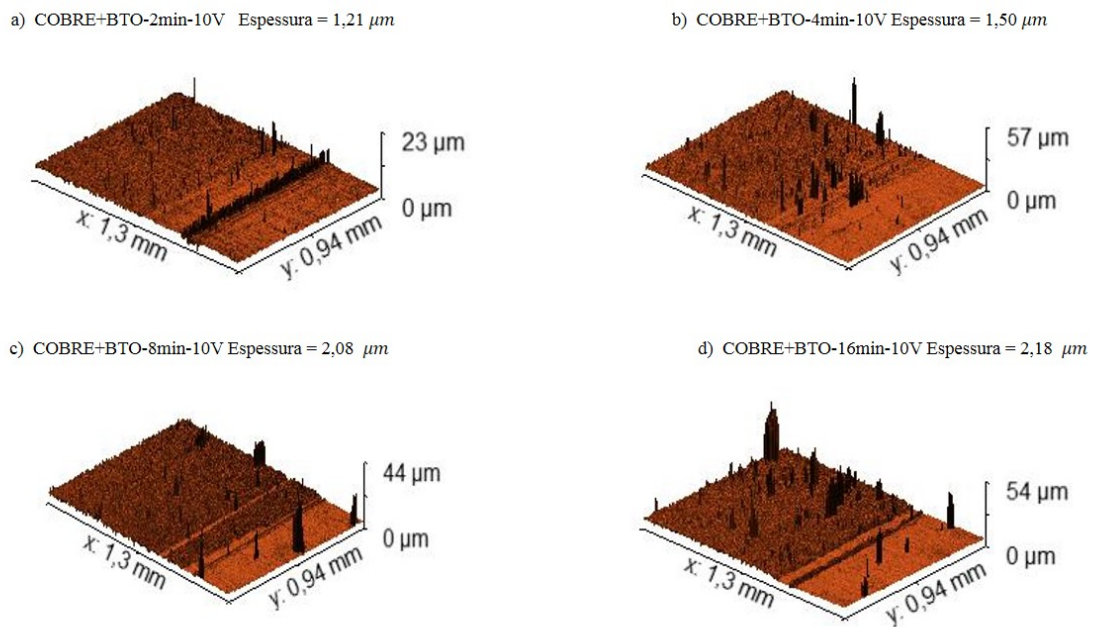
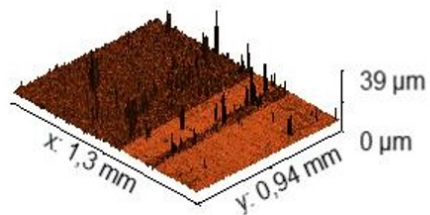
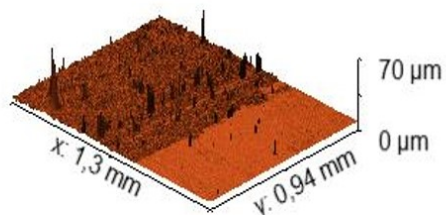


Figura 5.12 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de Cobre com tensão de 10V para segunda série.

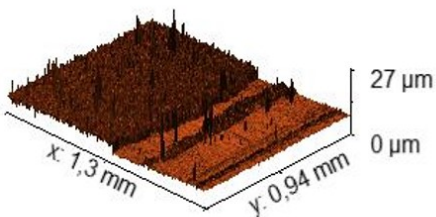
a) COBRE+BTO-2min-15V Espessura = 0,45 μ m



b) COBRE+BTO-4min-15V Espessura = 0,76 μ m



c) COBRE+BTO-8min-15V Espessura = 1,70 μ m



d) COBRE+BTO-16min-15V Espessura = 3,88 μ m

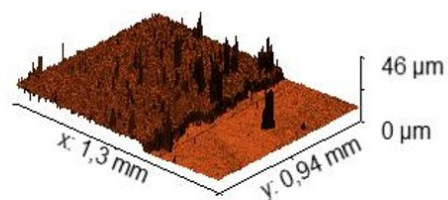
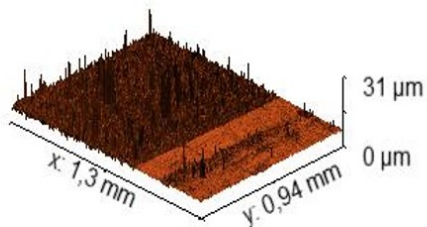
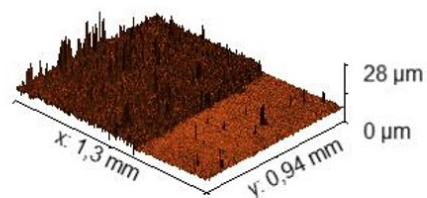


Figura 5.13 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de Cobre com tensão de 15V para segunda série.

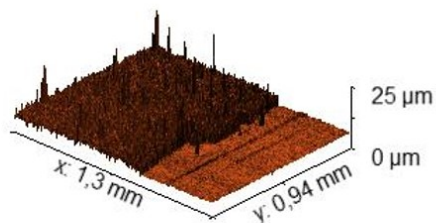
a) COBRE+BTO-2min-20V Espessura = 0,32 μ m



b) COBRE+BTO-4min-20V Espessura = 1,75 μ m



c) COBRE+BTO-8min-20V Espessura = 2,08 μ m



d) COBRE+BTO-16min-20V Espessura = 3,21 μ m

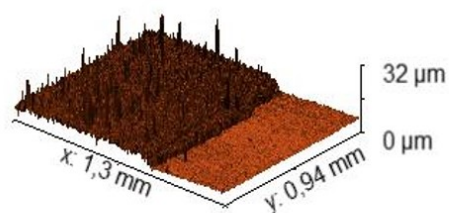


Figura 5.14 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de Cobre com tensão de 20V para segunda série.

Os resultados dos parâmetros da área e da espessura, assim como a rugosidade para segunda série de deposição são apresentadas na Tabela 5.3 e para primeira série são apresentadas na Tabela 5.4.

E as Figuras 5.15 - 5.17 e 5.18, foram montadas com os dados experimentais obtidos das figuras das rugosidades e das figuras das espessuras tanto do substrato de cobre quanto para o substrato de FTO.

Dados dos Filmes Finos de COBRE + BTO Através da Técnica de Interferometria de Luz Branca-WLI.					
Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Espessura (μm)	Rugosidade (μm^2)	Área (mm^2)
01	10	2	1,21	0,364	1,214
02	10	4	1,50	0,97	1,412
03	10	8	2,08	1,214	1,509
04	10	16	2,18	1,152	1,487
05	15	2	0,45	1,046	1,446
06	15	4	0,76	1,163	1,515
07	15	8	1,70	1,145	1,506
08	15	16	3,88	2,256	1,652
09	20	2	0,32	1,01	1,482
10	20	4	1,75	1,242	1,524
11	20	8	2,08	1,220	1,528
12	20	16	3,21	1,170	1,523

Tabela 5.3 - Dados de área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de cobre para segunda série.

Dados dos Filmes Finos de COBRE + BTO Através da Técnica de Interferometria de Luz Branca-WLI.					
Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Espessura (μm)	Rugosidade (μm^2)	Área (mm^2)
01	10	2	1,15	0,584	1,287
02	10	4	0,36	0,903	1,415
03	10	8	2,44	0,994	1,461
04	10	16	3,64	0,960	1,454
05	15	2	0,07	0,755	1,349
06	15	4	1,32	1,08	1,492
07	15	8	3,91	0,994	1,461
08	15	16	4,69	0,98	1,462
09	20	2	1,47	0,983	1,458
10	20	4	1,32	1,143	1,483
11	20	8	3,91	1	1,469
12	20	16	4,69	1,548	1,517

Tabela 5.4 - Dados de área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de cobre para primeira série de deposição.

As Figuras 5.15 - 5.17, apresentam os gráficos com área, espessura e rugosidade dos filmes produzidos sobre os substratos de cobre para primeira e segunda série de deposição.

Com base nos gráficos podemos observar que os filmes produzidos no substratos de cobre apresentam maior variação de espessura em relação aos filmes produzidos no substrato de FTO.

Para a deposição de BTO sobre o cobre, observando as Figuras 5.15 - 5.17, os valores de área, assim como os valores de espessura e rugosidade, parecem crescer abruptamente nos valores iniciais, atingindo um platô no tempo de 8min, tanto para primeira série quanto para segunda série de filmes. As espessuras iniciais para o tempo de 2min parecem concordar com a taxa de deposição, apresentando um aumento de área, rugosidade e espessura.

Para a taxa de deposição de 10V, esse crescimento das variáveis envolvidas parece ser monotônico. Já para as taxas de 15V e 20V há um crescimento até 4min e depois o valor decai até um platô em 8min.

Para a taxa de deposição de 20V da primeira série e para taxa de deposição de 15V da segunda série, em um tempo de 16min, o aumento da rugosidade e área é esperado, uma vez que há surgimento de fissuras no filme fino.

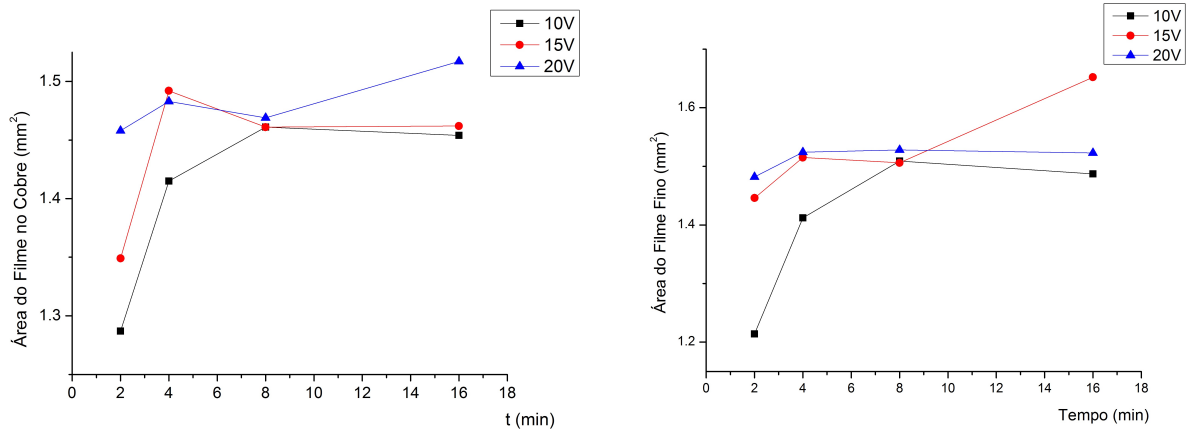


Figura 5.15 - Gráfico da área dos filmes finos depositados no substrato Cobre, do lado esquerdo refere-se a primeira série de filme e do lado direito refere-se a segunda série de deposição.

Já em relação a espessura do filme de 16min para a taxa de 20V do gráfico à esquerda e o filme de 16min para a taxa de 15V do gráfico à direita, novamente há contribuição das microestruturas, o que levará ao aumento da espessura dada a técnica utilizada para o cálculo do degrau que leva em consideração a área total medida do filme fino.

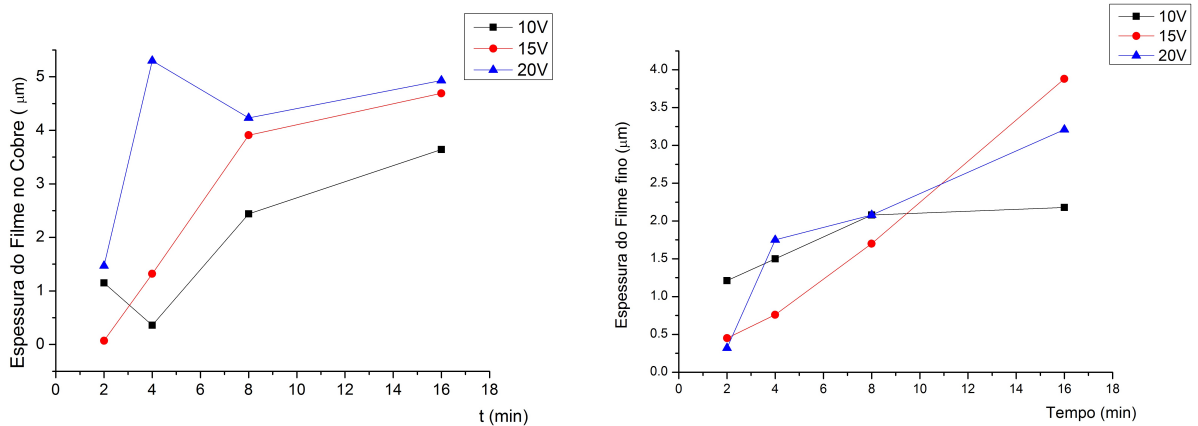


Figura 5.16 - Gráfico da espessura dos filmes finos depositados no substrato Cobre, do lado esquerdo refere-se a primeira série de filme e do lado direito refere-se a segunda série.

O ponto X mostra a rugosidade e a área para uma região das imagens (d) das Figuras 8.3 da primeira série e a5.10 da segunda série de deposição, onde não há fissuras, porém ainda há contribuição para rugosidade e área das estruturas micrométricas.

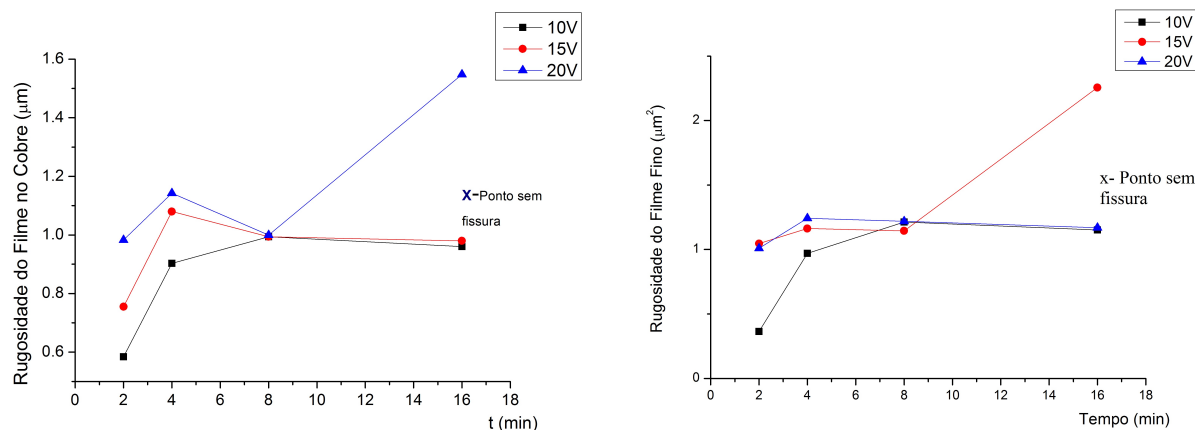


Figura 5.17 - Gráfico da rugosidade dos filmes finos depositados no substrato Cobre, do lado esquerdo refere-se a primeira série de filme e do lado direito refere-se a segunda série de deposição.

Os resultados dos parâmetros da área e da espessura, assim como a rugosidade para o substrato de FTO são apresentadas na Tabela 5.5.

A Figura 5.18 apresenta os gráficos dos filmes sobre os substratos FTO. Para a deposição de BTO sobre o FTO, a tensão de 15V foi substituída pela taxa de 17,5V.

Observando a Figura 5.18, o gráfico (a) de área, o crescimento da área parece ser mais abrupto nos tempos iniciais de 2min e 4min atingindo também um platô a partir de 4min. Os comportamentos em relação as tensões divergem a partir de 4min.

A espessura para as tensões de 10V e 20V crescem lentamente até um platô em 8min, enquanto que a tensão de 15V decresce atingindo também um platô em 8min.

Em relação a espessura dos filmes há um crescimento monótonico de 8min para as três deposições e posteriormente parece haver um crescimento mais abrupto da espessura para 20V e 17,5V e uma estagnação para tensão de 10V.

Já para a rugosidade o crescimento é mais abrupto até 4min e posteriormente ocorre um crescimento mais brando.

Para os três parâmetros utilizados as linhas de crescimento tanto para rugosidade, como espessura e área se entrecruzam.

Aparentemente a deposição depende de forma não linear da taxa de deposição tanto em relação a espessura como em relação a rugosidade.

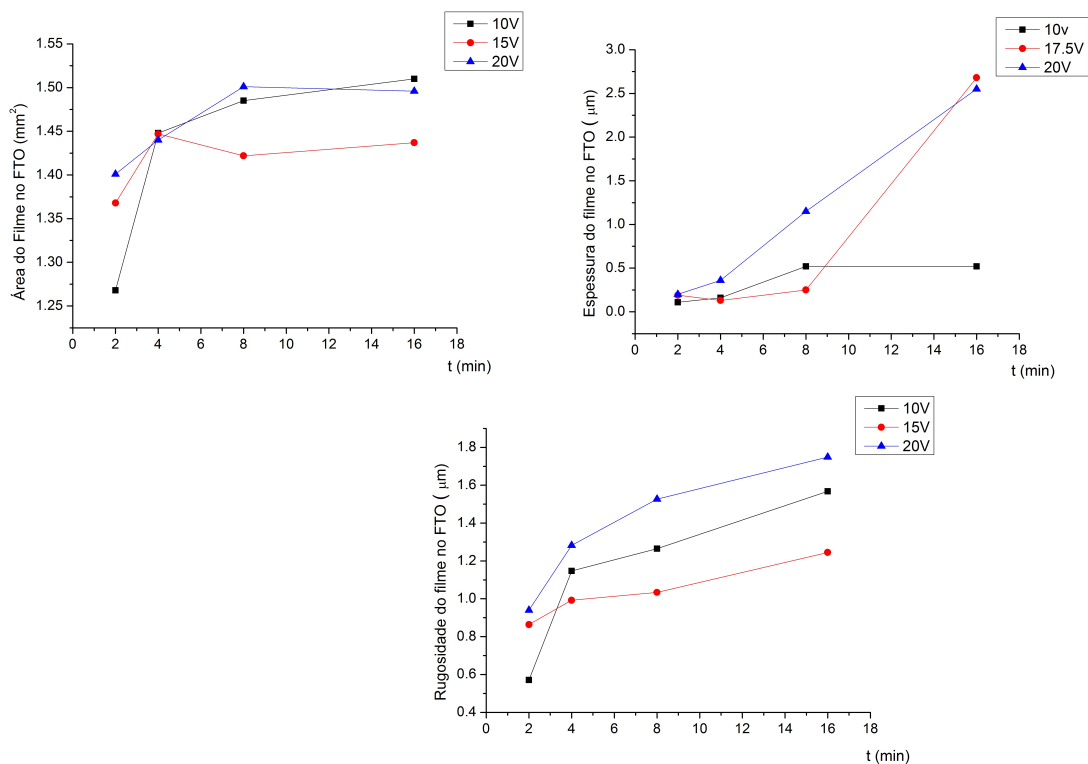


Figura 5.18 - Gráfico da área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de FTO.

Dados dos Filmes Finos de FTO + BTO Através da Técnica de Interferometria de Luz Branca-WLI.					
Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Espessura (µm)	Rugosidade (µm ²)	Área (mm ²)
01	10	2	0,11	0,570	1,268
02	10	4	0,16	1,147	1,448
03	10	8	0,52	1,265	1,485
04	10	16	0,52	1,568	1,510
05	17,5	2	0,19	1,032	1,429
06	17,5	4	0,13	1,260	1,486
07	17,5	8	0,25	1,448	1,510
08	17,5	16	2,68	1,712	1,497
09	20	2	0,2	0,940	1,401
10	20	4	0,36	1,283	1,440
11	20	8	1,15	1,527	1,501
12	20	16	2,55	1,749	1,496

Tabela 5.5 - Dados de área, espessura e rugosidade dos filmes finos depositados no substrato de FTO.

O aparecimento das ranhuras decorrente do polimento do substrato de cobre, leva a ideia de que é possível aumentar a rugosidade mesmo com uma baixa espessura, se desbastarmos por métodos químicos e físicos o próprio substrato antes do recobrimento.

A obtenção de filmes através desse processo poderia propiciar um filme de baixa espessura, beneficiando a difusão do elétron no semicondutor e aumentando a área superficial, promovendo assim a troca iônica entre o eletrólito e semicondutor.

Seguindo o objetivos de inferir a influência da área e a influência da espessura o substrato de cobre aparenta ser mais promissor, pois apresenta maior variação da espessura em relação ao substrato de FTO, além de possuir um comportamento mais uniforme das variáveis em relação a tensão.

A alta condutividade do Cu em relação ao FTO pode justificar o comportamento uniforme das variáveis em relação a tensão. Prova de sua maior condutividade é a maior espessura alcançada da deposição de BTO em relação aos substratos de FTO. Além disso a maior condutividade do cobre pode propiciar uma leitura mais precisa no processo de voltametria.

5.5 Voltametria Cíclica

Para aferir a corrente de difusão do eletrólito nos filmes finos foram realizadas caracterizações de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear sobre a segunda série de deposição do BTO (a aferição de voltametria na primeira série fracassou). Não realizamos a medida de voltametria para os filmes finos da titânia.

Inicia-se apresentando os “pirulitos” construídos para medida de voltametria na cela eletroquímica. A Figura 5.19, mostra os “pirulitos” antes da medida e a Fig 5.20 mostra a integridade dos “pirulitos” depois da medida.

Na Figura 5.20, é visível o escurecimento do filme devido a impregnação do eletrólito. Com inspeção visual verificou-se que o filme adquiriu a mesma tonalidade escura avermelhada do eletrólito. De acordo com a Figura 5.20, percebe-se que o filme não descolou do substrato após a medida de voltametria.

Para a realização da medida foi utilizada uma cela eletroquímica, contendo 20ml da solução de eletrólito triiodeto de potássio, a temperatura ambiente, e um sistema de três eletrodos que foram inseridos dentro da cela, conforme Figura (4.12).

Além dos “pirulitos” feitos com os filmes finos foi construído um “pirulito” extra com substrato de aço inox, a fim de estudar a influência da difusão do eletrólito na medida de

voltametria.



Figura 5.19 - Pirulitos revestidos com cola quente e antes da medida.



Figura 5.20 - Pirulitos depois da medida de voltametria cíclica.

Para as medidas de voltametria cíclica foram utilizadas velocidade de varredura de 0.05V/s, 0.01V/s, 0.015V/s e 0.02V/s, com potencial de 0V à +1V, para cada amostra, como mostram as Figuras 5.23 - 5.34. As medidas de voltametria para todas as medidas foi realizada em uma mesma área. Esta área foi aferida posteriormente através do paquímetro.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos medindo a corrente gerada no eletrodo de trabalho durante a varredura de potencial.

Como podemos observar na Figura 5.21, no gráfico (a) para a taxa de $0,005V/s$ e o gráfico (b) para taxa de $0,02V/s$, obtemos boa reprodutibilidade na medida de voltametria cíclica. É possível observar o surgimento de um pico catódico para medida da figura (b) com taxa de varredura de $0,02V/s$ o que não ocorre para taxas mais baixas.

Como o pico catódico é irrelevante para aferição da troca iônica entre o eletrólito e o semiconductor, para as demais medidas optou-se por mostrar somente a variação positiva da tensão com a corrente que representa a técnica de voltametria de varredura linear.

Na Figura 5.21, o gráfico (c) representa uma medida de voltametria de varredura linear para o substrato de aço inox, onde percebe-se o aumento da corrente de pico bem como, o aumento de potencial, com o aumento da taxa de varredura, o que representa um processo irreversível.

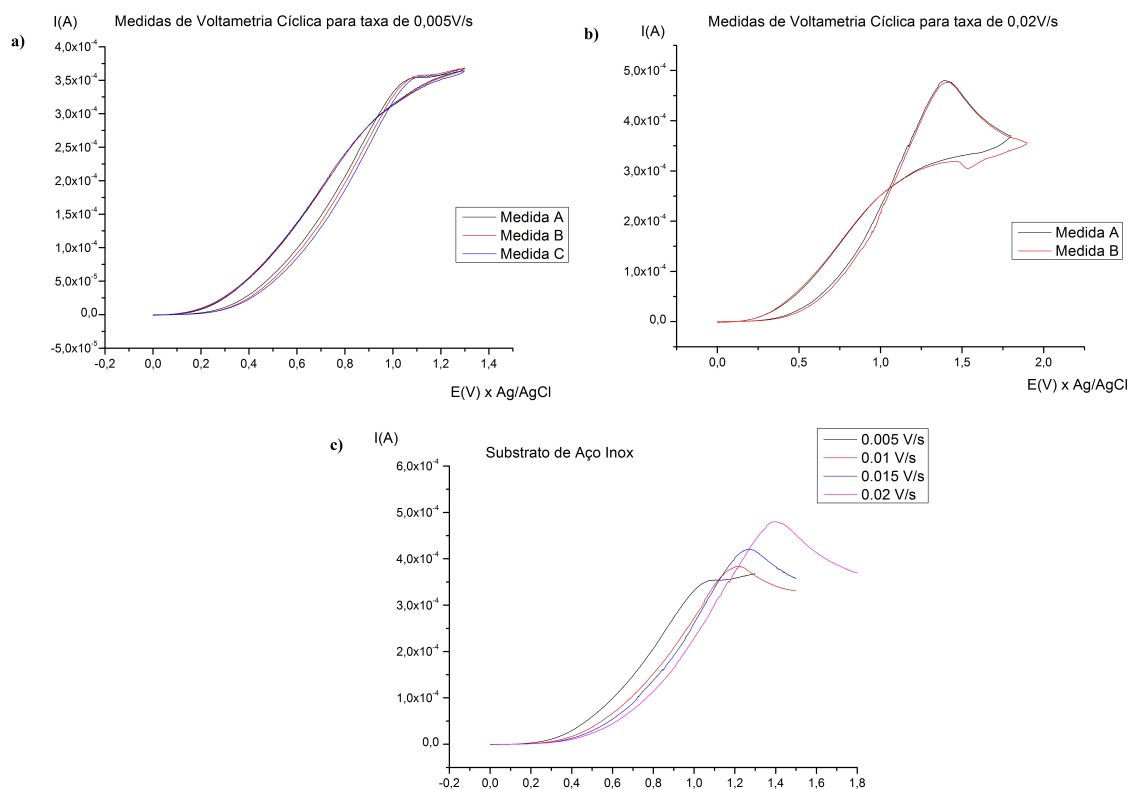


Figura 5.21 - . a) gráfico de voltametria cíclica para a taxa de $0,005V/s$, b) gráfico de voltametria cíclica para taxa de $0,02V/s$, c) gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para substrato de aço inox.

Na Figura 5.22, a irreversibilidade da medida voltametria linear é visível no gráfico do lado esquerdo que apresenta as correntes de picos versus a tensão de pico para cada taxa de varredura. Percebe-se um aumento gradual de ambos com esta.

Já o gráfico (b) da Figura 5.22, apresenta as tensões de picos versus a raiz quadrada da taxa de varredura, onde cada ponto representa uma série de medidas. O comportamento é linear seguindo a equação modificada de Delahay. Percebe-se também, um erro considerável nessas medidas que pode decorrer da má qualidade dos contatos elétricos nos eletrodos ou de propriedades intrínsecas do eletrólito.

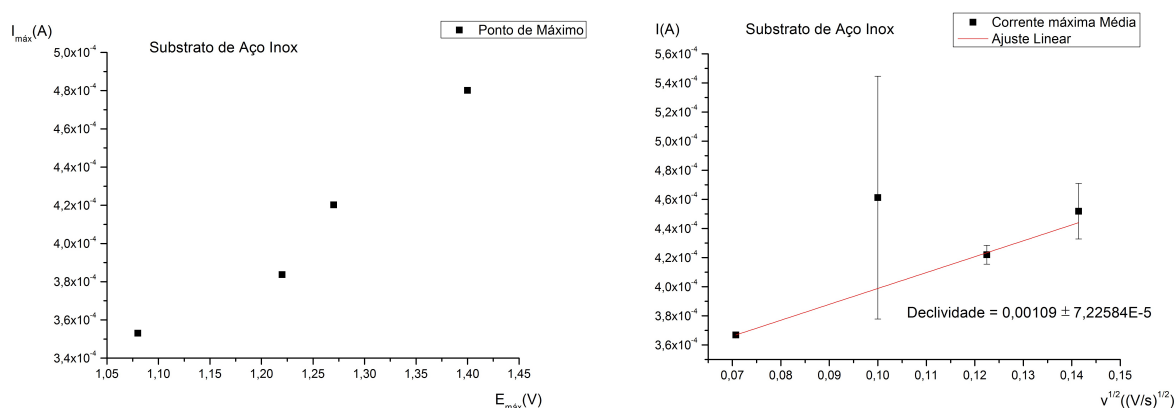


Figura 5.22 - À esquerda, gráfico de variação $I_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}$. À direita, gráfico de $I_{m\acute{a}x} \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear para substrato de aço

Após a medida de voltametria no substrato de aço inox, iniciou-se então a medida de varredura linear para os substratos de cobre recobertos com BTO para taxa de 10V. As Figuras 5.23 - 5.26, lado esquerdo representam a voltametria de varredura linear para os tempos de 2, 4, 8, 16min respectivamente.

Em cada gráfico escolheu-se a medida mais representativa para as taxas de varredura 0.005V/s, 0.01V/s, 0.015V/s e 0,2V/s. Uma vez que para cada taxa foi realizada em média três medida. Já as figuras do lado direito representam a densidade de corrente de pico para uma série de medida versus a raiz quadrada da taxa de varredura para cada amostra. Esta densidade foi calculada dividindo-se a corrente medida na voltametria pela área aferiada nas medidas de WLI e pelo paquímetro.

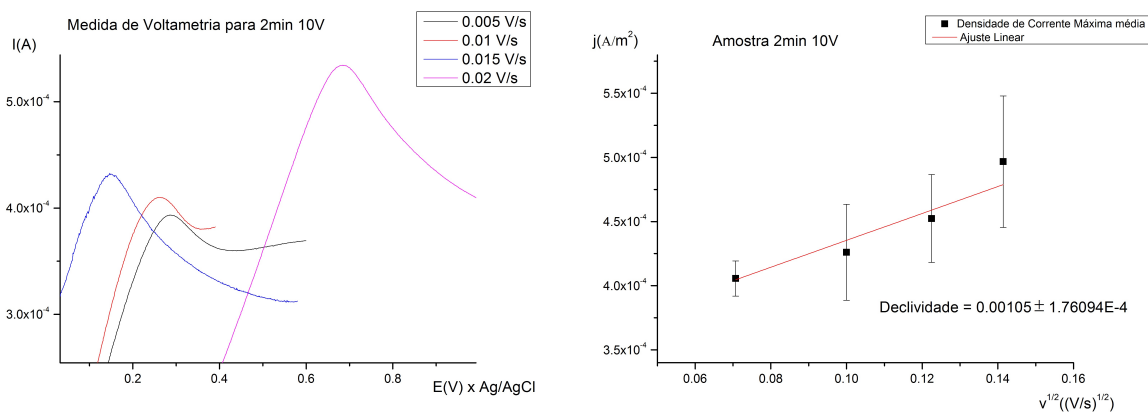


Figura 5.23 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 2min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

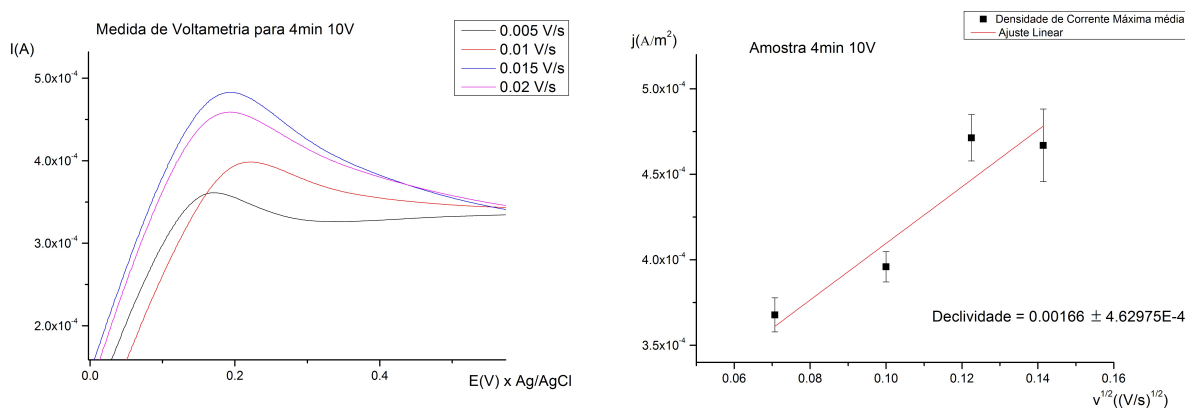


Figura 5.24 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 4min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

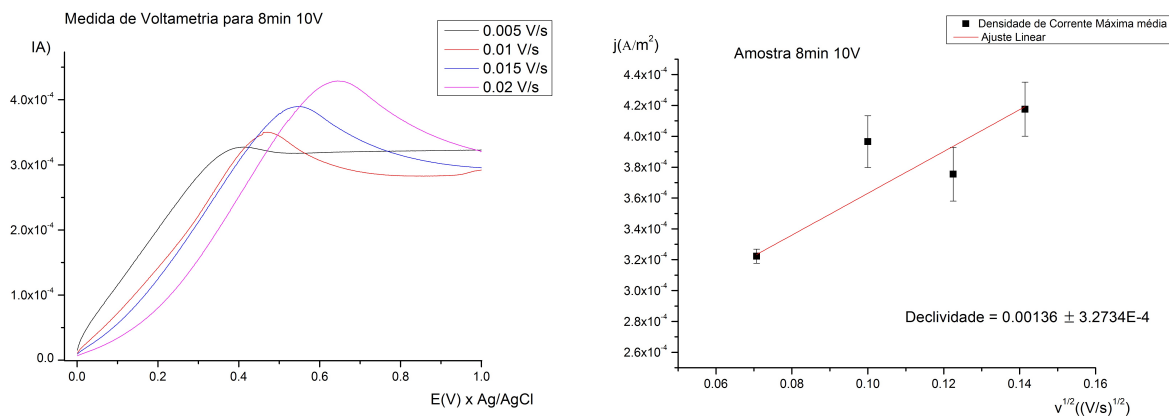


Figura 5.25 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 8min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

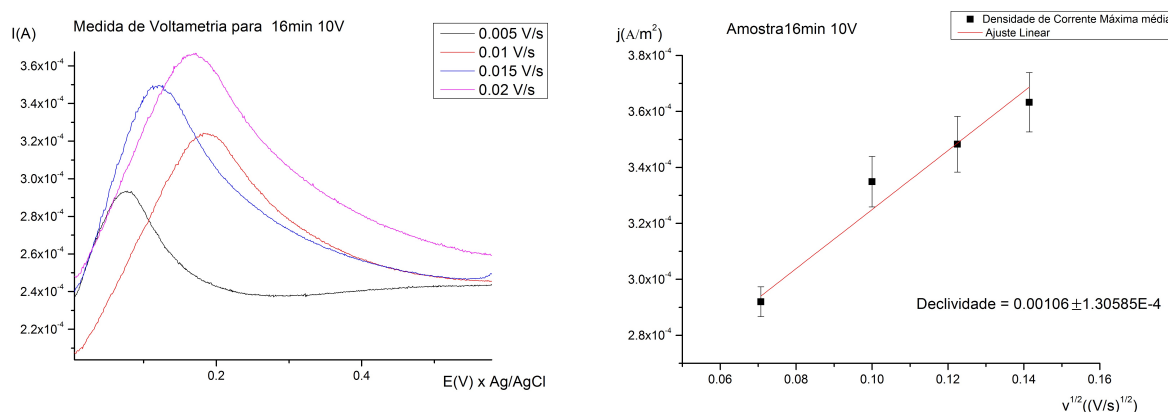


Figura 5.26 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 16min 10V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

Após a medida de voltametria para a taxa de 10V, inicio-se então a medida de varredura linear para os substratos de cobre recobertos com BTO para taxa de 15V. As Figura 5.27 - 5.30, lado esquerdo representam a voltametria de varredura linear para os tempos de 2, 4, 8, 16min respectivamente. Em cada gráfico escolheu-se também a medida mais representativa para as taxas de varredura de 0.005V/s, 0.01V/s, 0.015V/s e 0,2V/s. Já as figuras do lado direito representam a densidade de corrente de pico para uma série de medida versus a raiz quadrada da taxa de varredura para cada amostra.

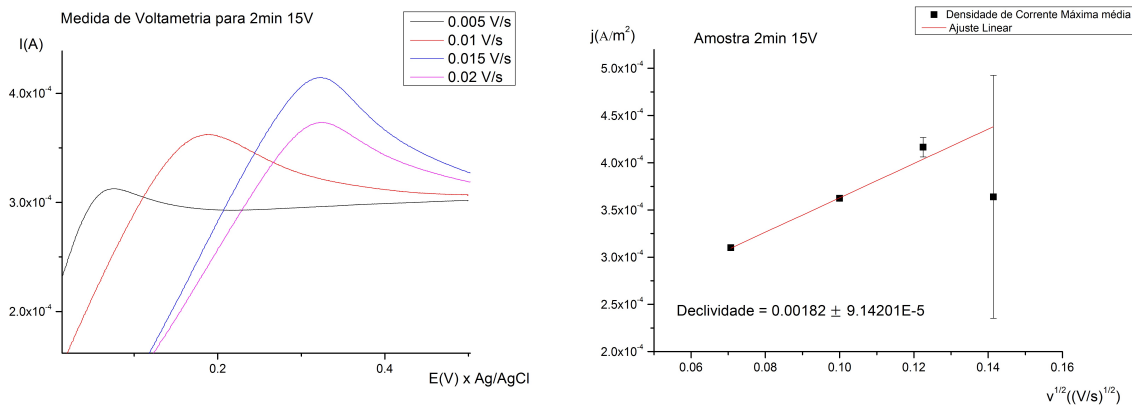


Figura 5.27 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 2min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

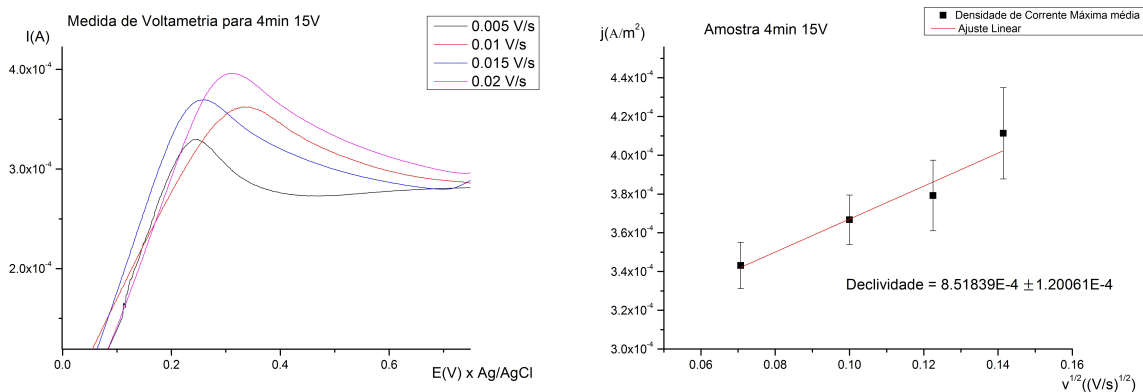


Figura 5.28 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 4min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

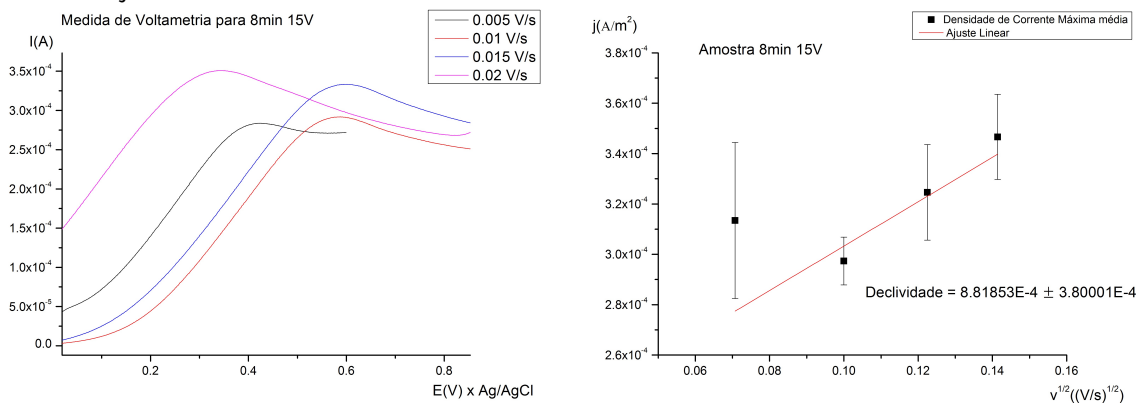


Figura 5.29 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 8min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

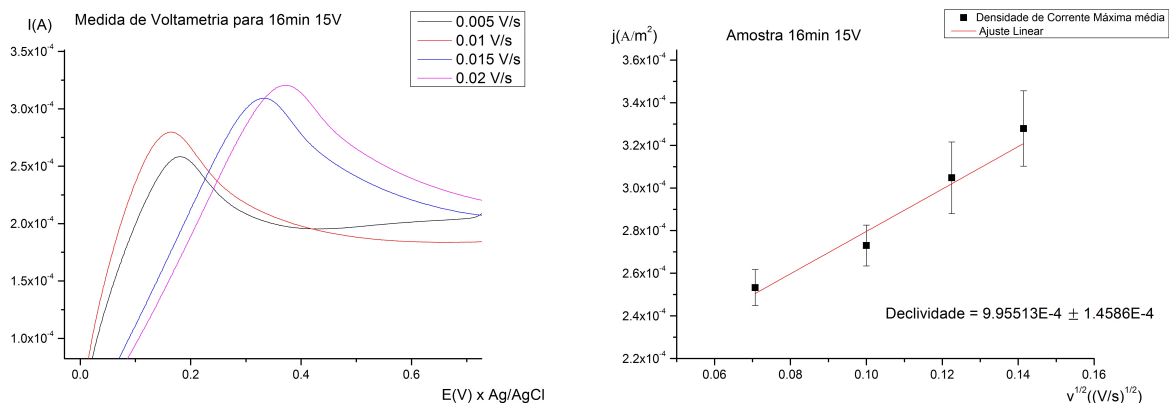


Figura 5.30 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 16min 15V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

Em seguida, iniciou-se então a medida de varredura linear para os substratos de cobre recobertos com BTO para taxa de 20V. As Figura 5.31 - 5.34 de 2 a 16 de 20V, lado esquerdo representam a voltametria de varredura linear para os tempos de 2, 4, 8, 16min respectivamente. Em cada gráfico escolheu-se a medida mais representativa para as taxas de varredura de taxas 0,005V/s, 0,01V/s, 0,015V/s e 0, 2V/s. Já as figuras do lado direito representam a densidade corrente de pico para uma série de medida versus a raiz quadrada da taxa de varredura para cada amostra.

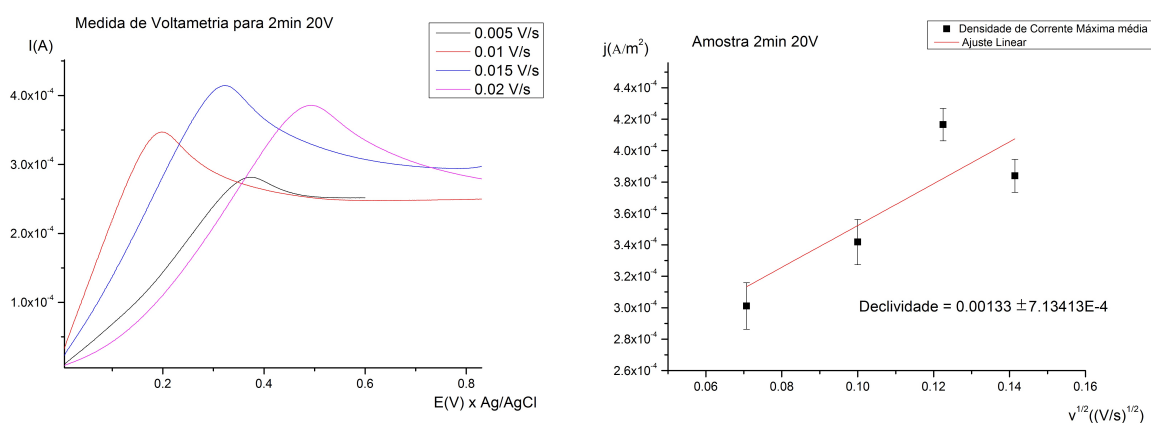


Figura 5.31 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 2min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

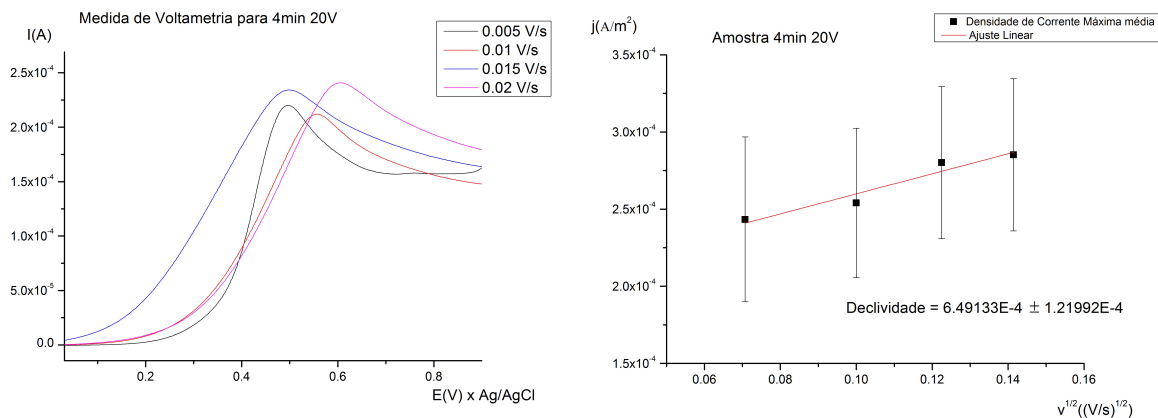


Figura 5.32 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 4min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

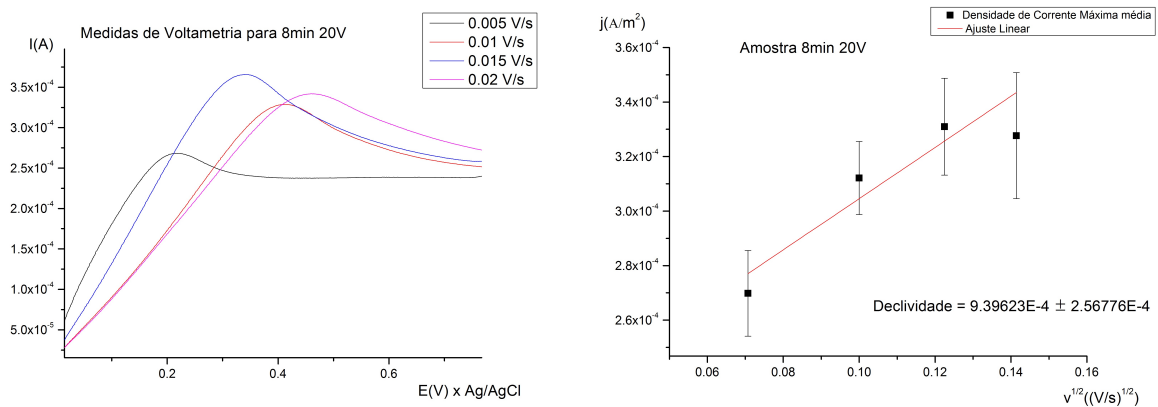


Figura 5.33 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 8min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

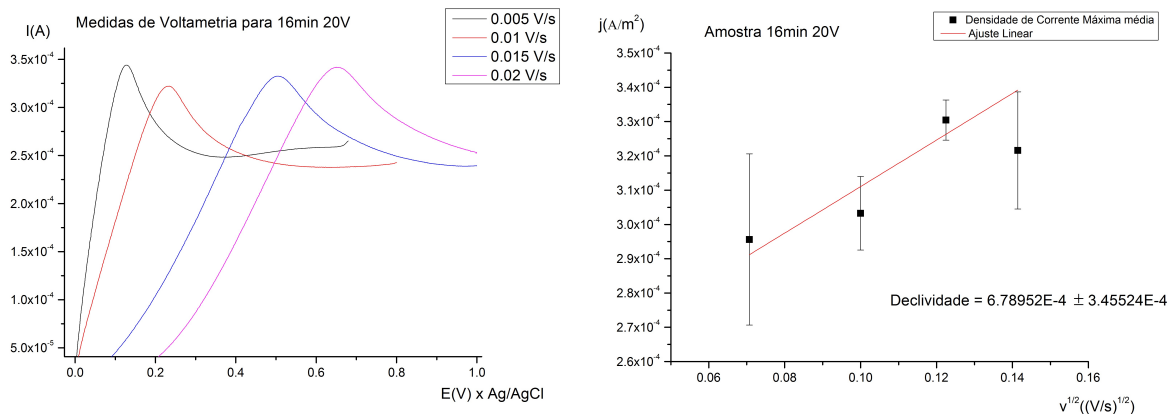


Figura 5.34 - À esquerda, gráfico de voltametria de varredura linear com diferentes taxas de variação de potencial para amostra de BTO de 16min 20V. À direita, gráfico de $j \times v^{1/2}$, com respectivo ajuste linear.

Olhando para os gráficos do lado esquerdo das Figuras 5.23 - 5.34, há deslocamentos de potenciais de picos conforme o aumento da taxa de variação do potencial de modo não linear. Essas oscilações podem decorrer da precariedade dos contatos bem como da variação do potencial devido da penetração do fluido dentro do semiconductor.

Já as densidades de correntes de pico aumentam com o aumento da taxa de variação do potencial conforme pode ser observado nos gráficos do lado direito das Figuras 5.23 - 5.34, que apresentam uma clara tendência de crescimento linear conforme os respectivos ajustes.

O erro experimental e os pontos divergentes nas aferições dessas correntes, podem agora, além de decorrer da precariedade dos contatos ou de propriedades intrínsecas do eletrólito, decorrer da penetração do eletrólito nas vacâncias do filme semiconductor o que alteraria a área efetiva de contato entre o eletrólito e o filme.

Mesmo com a discrepâncias de ponto que representam pico de correntes em relação a variação do potencial, permanece a tendência linear. Isto, indica que o papel da área da superfície do filme semiconductor é aquele descrito pela equação de Delahay modificado, ou seja, a corrente é diretamente proporcional a área independentemente da profundidade da penetração do eletrólito dentro do filme semiconductor, considerando sempre o pequeno intervalo de variação da área das amostras medidas.

A fim de aferir a influência da espessura, segundo o fator topográfico considerado, na troca iônica entre o eletrólito e o filme semiconductor, construiu-se o gráfico da declividade (α) versus a espessura para as três taxas de deposição. De acordo com a equação de Delahay, a declividade (α) estará associado com o transporte eletrônico na interface do filme e eletrólito e com a difusão do eletrón através do filme semiconductor.

Na Figura 5.35, não se percebe um padrão de variação da declividade (α) em relação a espesura para cada potencial. Nota-se apenas um decaimento do valor geral das declividades (α) com o aumento da taxa de deposição. Esta falta de padrão pode decorrer dos erros experimentais na aferição da densidade de corrente de pico.

Selecionou-se então as correntes de pico da taxa de variação de 0,01V/s que apresentou menor erro em toda série de medida para aferir a influência da espessura em cada taxa de deposição.

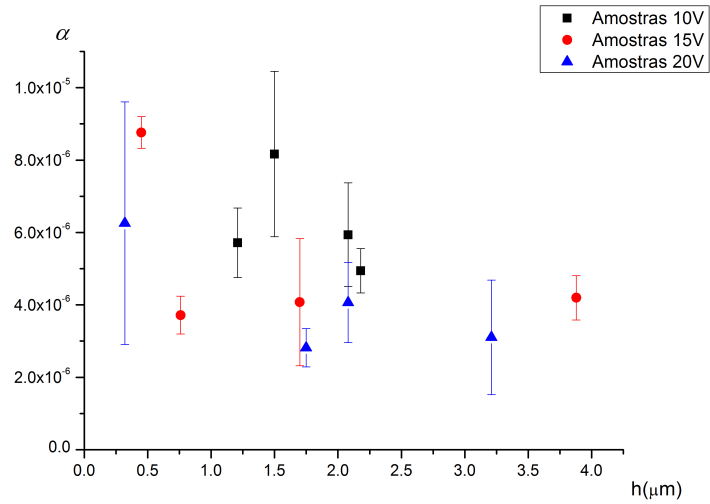


Figura 5.35 - Gráfico de declividade (α) para as taxas de 10V, 15V e 20V.

Na Figura 5.36, o gráfico do lado esquerdo mostra as correntes de pico versus espessura calculada no WLI para as três taxa de deposição 10V, 15V e 20V, para a taxa de varredura 0,01V/s.

Percebe-se um decaimento da corrente com o aumento da espessura para as três taxas de deposição. A corrente inicial e o decaimento parece crescer com a taxa de deposição, ou seja, a corrente e o respectivo decaimento da corrente para 10V é maior do que para outras taxas.

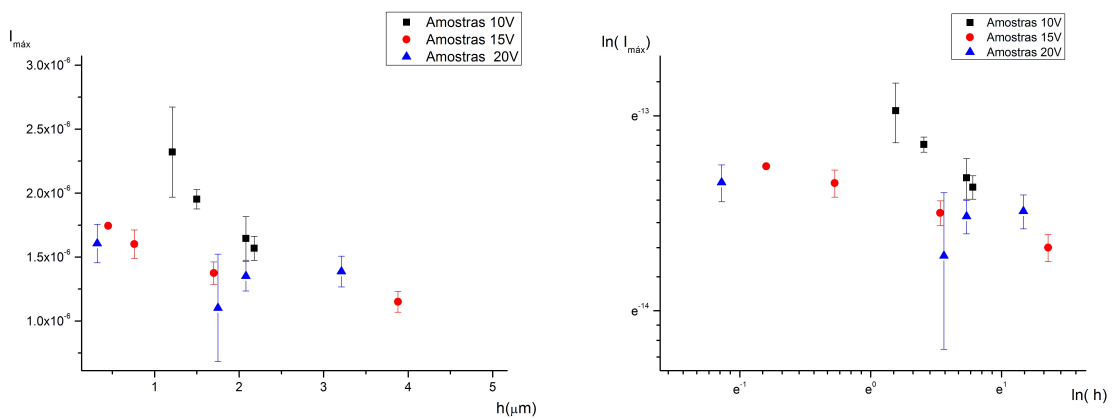


Figura 5.36 - À esquerda, gráfico de $I_{máx} \times h$. À direita, gráfico $\ln(I_{máx}) \times \ln(h)$

Já o gráfico do lado direito da Figura 5.36, mostra a escala $\ln \times \ln$ da variação da corrente de pico com a espessura para as três taxas de deposição.

Nota-se claramente para a taxa de 10V e 15V que a variação da corrente com a espessura segue uma lei de potência, dado o caráter linear dessas variações em escala logarítmica.

A fim de determinar exatamente quais são essas potências realizou-se um ajuste linear na escala logarítmica separadamente para as taxas de deposição de 10V, 15V e 20V, conforme os respectivos gráficos (a), (b) e (c) da Figura 5.37. É visível a redução da potência com o aumento da taxa de deposição.

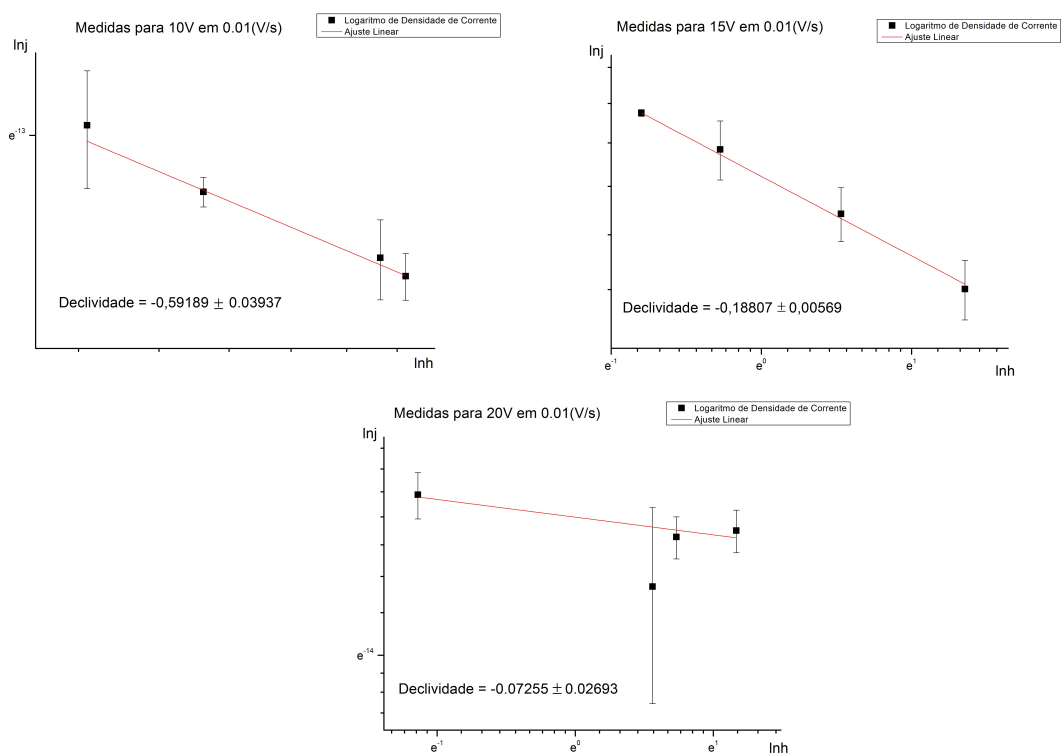


Figura 5.37 - Gráficos de densidade de corrente para as taxas 10V, 15V e 20V.

Uma possível explicação para o maior decaimento da menor taxa de deposição vem do fato de que uma deposição mais branda permite, que as partículas se acomodem com mais facilidades nas vacâncias do filme, formando um meio mais denso e logo uma maior área efetiva para o transporte de carga.

Já para deposições mais altas, a área efetiva diminui, pois mais vacâncias de material dentro do filme são formadas.

Logo, a influência da espessura no transporte eletrônico dependerá da taxa de deposição. Uma taxa de deposição mais branda permite correntes maiores para baixas espessuras. As baixas espessuras em uma célula solar tipo Grätzel possibilitam também uma maior intensidade de radiação solar na interface promovendo a fotocorrente.

A topografia ideal para um filme semicondutor em uma célula tipo Grätzel consiste como já era esperado na maior área possível com a menor espessura possível. No entanto, este trabalho experimental deixa evidente esta dependência bem como a dependência da corrente na taxa de deposição utilizada na formação do filme.

Efeitos de penetração de eletrólito dentro do filme parecem não surtir efeito nas correntes de pico, logo a área continua sendo um fator determinante para a corrente na interface.

Aferições acerca da porosidade necessitam ser feitas para correlacionar as vacâncias do filme semicondutor com a corrente.

6 CONCLUSÕES

Os filmes finos de BTO foram depositados em substrato de cobre e FTO. Já os filmes finos de TiO_2 foram depositados somente no substrato de cobre. Ambos filmes foram depositados com sucesso pelo método Dip-Electro-Coating (DEC).

Os filmes finos de BTO no substrato de cobre foram caracterizados por MEV. A caracterização por MEV mostra que as superfícies dos substratos de cobre foram recobertos com filme fino de BTO de forma total. Foram identificadas estruturas nanométricas e mesométricas além de fissuras que podem decorrer do manuseio ou da metalização. Há um crescimento aparente da rugosidade com o tempo de deposição.

Os filmes finos de BTO no substrato de cobre e FTO foram caracterizados por WLI. A caracterização por WLI mostra uniformidade nas espessuras e rugosidades distintas nos filmes finos de BTO, indicando que a técnica DEC é propícia para a deposição desses filmes. Foi possível obter dados quantitativos da área, rugosidade e espessura dos filmes nos substratos de cobre.

Os substratos de cobre se apresentaram como melhor opção para aferir a difusão do eletrólito nos filmes finos, dado que os parâmetros topográficos parecem variar de forma mais reprodutível e obtivemos maior alcance na espessura em relação aos filmes nos substratos de FTO. Obtivemos filmes finos de espessura e rugosidade variada alterando os parâmetros da deposição.

As medidas de voltametria cíclica para o substrato de aço inox apresentaram boa reprodutibilidade do perfil para cada taxa de variação aferida. Os picos catódicos apareceram apenas para taxa de variação para potencial mais alta indicando comportamento irreversível da reação de oxi-redução. O comportamento irreversível foi corroborado com a variação do potencial de pico conforme a alteração da taxa de potencial. O comportamento densidade de corrente estava de acordo com a equação Delahay.

A caracterização de voltametria de varredura linear nos filmes finos de BTO mostrou-se igualmente irreversível apresentando desvios aleatórios do potencial de pico. A densidade de corrente apresentou um comportamento linear com $v^{1/2}$ e calculou-se os coeficientes de difusão fixando as taxas de varredura em 0,005V/s, 0,01V/s, 0,015V/s e 0,2V/s. Isto indica que a corrente permanece proporcional a área para esses filmes porosos e a impregnação do eletrólito no filme não implica em alterações significativas para corrente.

As declividades (α) que representam o transporte eletrônico foram calculadas para as amostras taxa de deposição 10V, 15V e 20V para todos os tempos. Não foi possível observar um padrão de comportamento dessas declividades (α).

Foi então escolhido o ponto, referente a taxa de varredura de 0,01V/s por apresentar baixo erro. Ao compara-se esse valor de corrente com a espessura percebeu-se que se tratava de uma lei de potência. As potências foram calculadas com o ajuste linear em escala logarítmica. Observou-se o decaimento da potência conforme o aumento da taxa de deposição. Isto representa uma maior corrente para baixas espessuras para taxa de deposição mais branda. Essa maior corrente provavelmente decorre da menor porosidade dos filmes de baixa taxa de deposição.

Visando a aplicação em célula solares tipo Grätzel filmes pouco espessos com grande área depositados a baixa voltagem parece ser ideais, pois maximizam o transporte eletrônico e possibilitariam uma maior intensidade de luz na interface semiconductor eletrólito o que aumentaria a fotocorrente.

O filme fino para aplicação deste trabalho foi o filme com a menor taxa de 10V com tempo de 2min de deposição, pois ele apresenta menor espessura e apresenta maior corrente.

Este trabalho então possibilitou o domínio da técnica de deposição e a compreensão de como ela influencia no transporte eletrônico através da topografia.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar medidas de porosidade no filme de BTO a fim de aferir sua influência na condutividade.
- Realizar medidas de WLI e VC para os filmes de titânia sobre o substrato de cobre e FTO a fim de comparar os resultados de cobre e FTO.
- Testar outros óxidos para substituir a titânia.
- Testar técnicas distintas de deposição de filmes como Casting e Evaporação Física a vácuo para fins de comparação com DEC.
- Realizar medidas de UV-visível para caracterizar a energia de banda proibida e a influência da topografia sobre a transmitância.
- Realizar teste de voltametria com incidência de luz a fim de estudar a associação do processo de geração de foton corrente com o transporte de carga na interface.
- Montar a célula de Grätzel e comparar a eficiência com a topografia oriunda de diferentes técnicas.

8 APÊNDICE A - INTERFEROMETRIA DE LUZ BRANCA - WLI

8.1 Resultado de WLI para substrato de cobre

Os resultados dos parâmetros da área e da espessura, assim como a rugosidade, para primeira série de deposição são apresentadas nas Tabela (5.4).

As Figuras 8.1 - 8.3, representam o mapa tridimensional das superfícies dos filmes de BTO no substrato de cobre para primeira série. Foi possível obter rugosidade distintas com a variação do tempo utilizado na deposição dos filmes, tanto no substrato de cobre quanto no substrato de FTO.

Na Figura 8.1, na imagem (a) é possível ver marcas de ranhuras no substrato o que não é possível observar para tempos maiores. O BTO também deposita de forma aleatória sobre a superfície do cobre. Esse perfil aleatório e a uniformidade parece se manter para os tempos maiores de deposição.

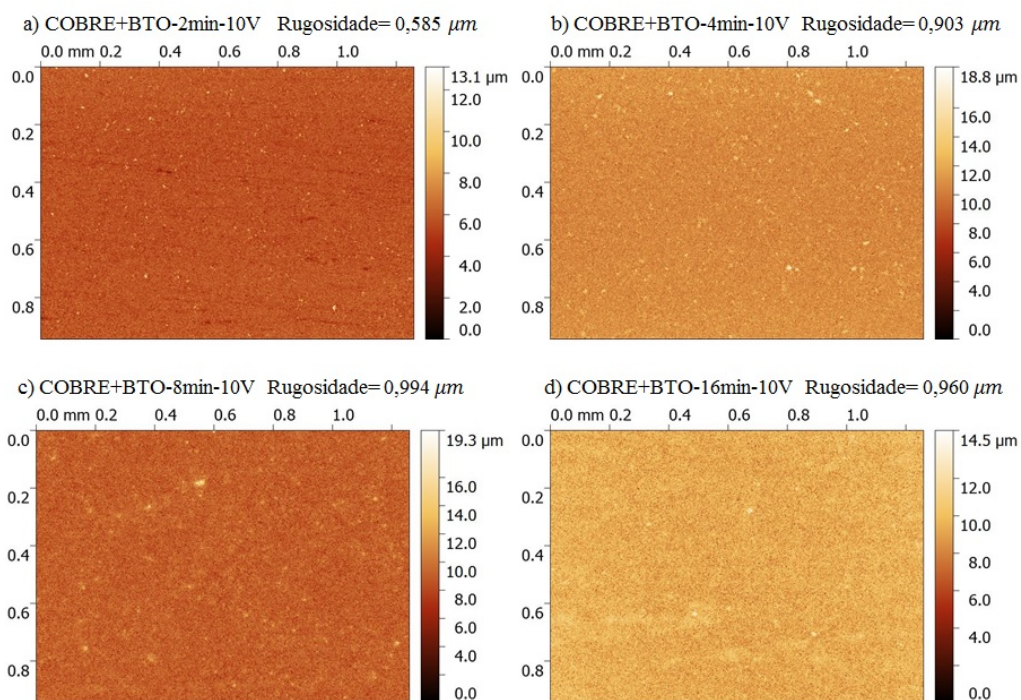


Figura 8.1 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de cobre com tensão de 10V para primeira série.

Na Figura 8.2, voltamos a visualizar as ranhuras do substrato para a taxa de deposição mais alta da tensão de 15V. O perfil aleatório e uniforme está presente também nos tempos maiores.

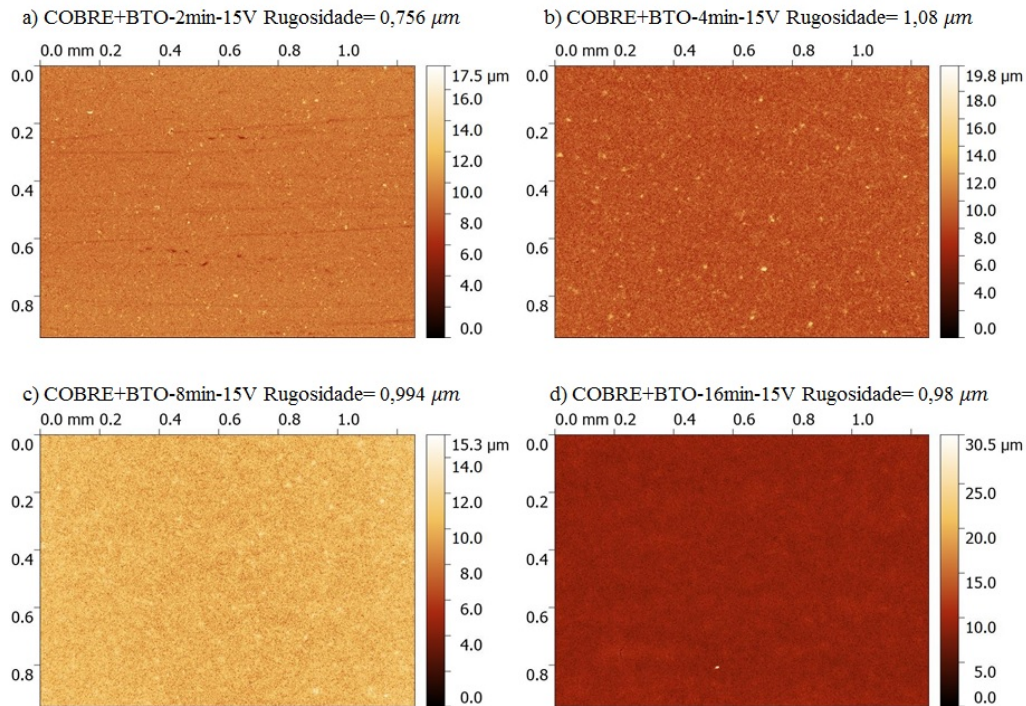


Figura 8.2 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de cobre com tensão de 15V para primeira série.

Já na Figura 8.3, há também o recobrimento gradual do filme. No tempo de 2min não se observa mais as ranhuras decorrentes do polimento no substrato, indicando uma maior espessura para esta voltagem em relação as outras duas para o tempo de dois minutos. Na imagem (d), é possível observar fissuras oriundas da grande espessura. Fissuras são comuns em filmes espessos. Isto representa um limite na técnica de deposição dado que essas fissuras podem alterar o comportamento do filme quando utilização em dispositivos fotovoltaicos.

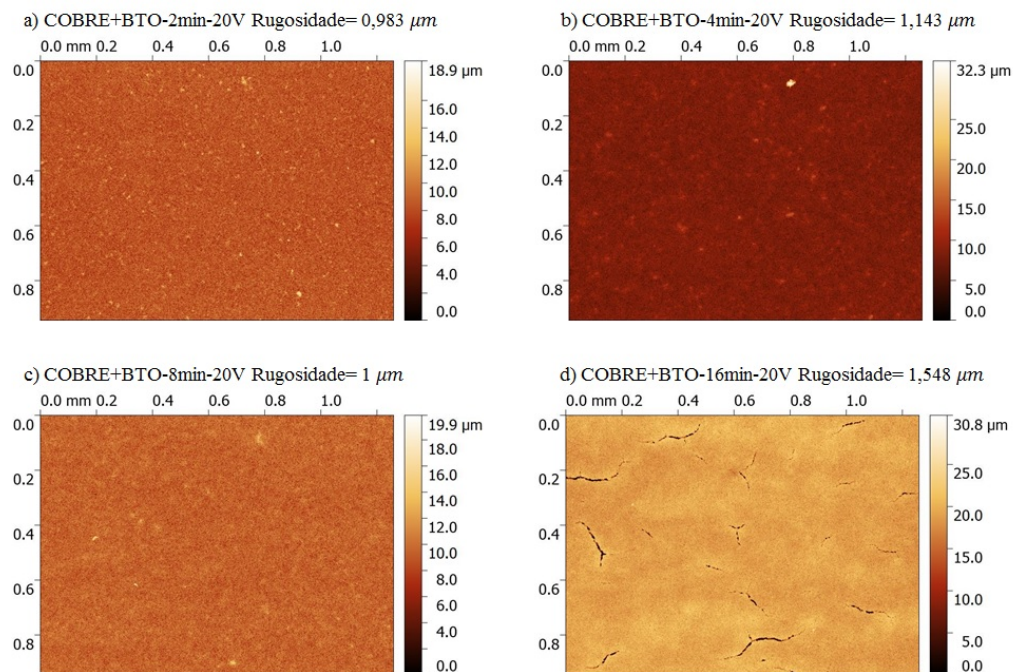


Figura 8.3 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de cobre com tensão de 20V para primeira série.

8.2 Resultado de WLI para substrato de FTO

As Figuras 8.4 - 8.6, representam o mapa tridimensional das superfícies de BTO no substrato de FTO.

Para o caso de deposição de BTO no substrato de FTO, o recobrimento também se dá de maneira uniforme e de forma aleatória. A rugosidade parece crescer com o tempo de deposição. As superfícies para os tempos utilizados apresentam um perfil homogêneo.

Na Figura 8.4, na imagem (d) é possível observar a formação de ondulações no filme de ordem de grandeza micrométrica.

Na Figura 8.5, o mesmo comportamento da Figura 8.4 parece ocorrer para a taxa de deposição de 15V.

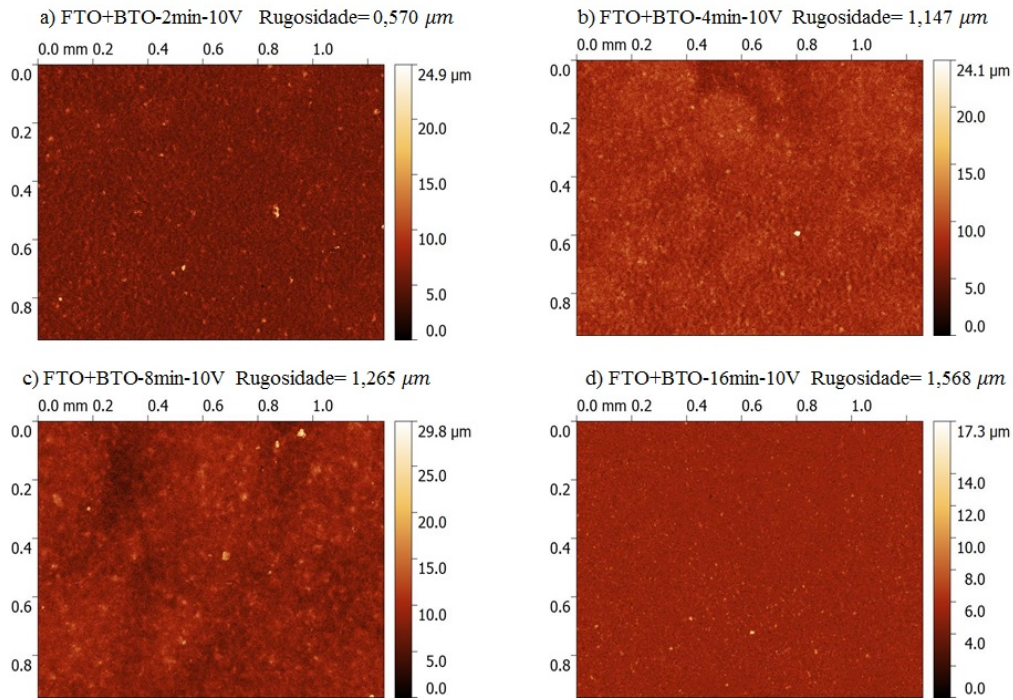


Figura 8.4 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de FTO com tensão de 10V.

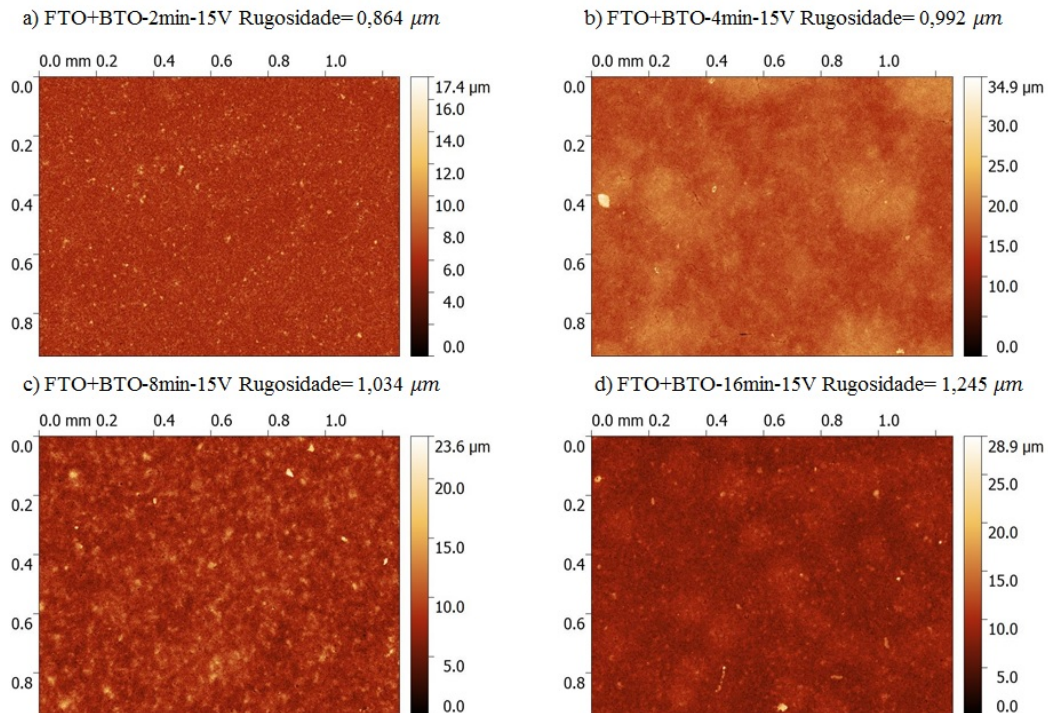


Figura 8.5 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de FTO com tensão de 15V.

Já para a Figura 8.6, o perfil uniforme aleatório se mantém e a rugosidade também parece crescer com tempo. Na imagem (a), (b), (c), parece haver um aumento das distâncias pico vale das estruturas, típicas da deposição do BTO e logo aumento da rugosidade. E na imagem (d) o aumento da rugosidade parece decorrer dos surgimentos de estruturas da ordem de $10\mu\text{m}$ para os tempos mais altos e também observa-se fissuras no filme.

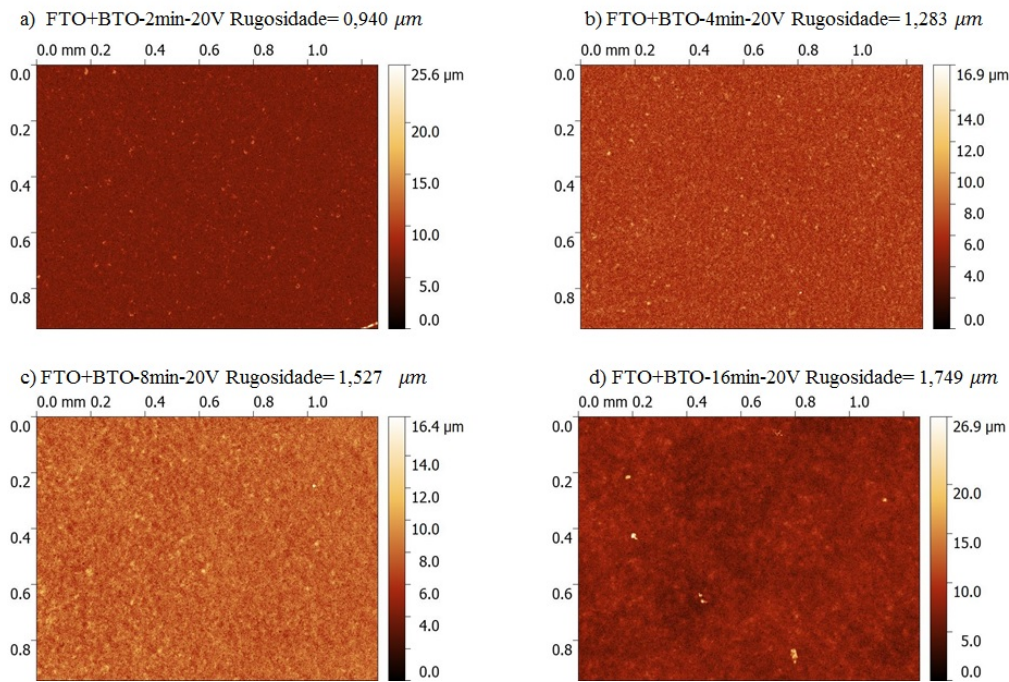
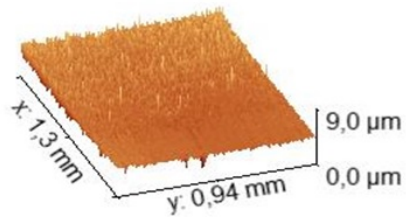


Figura 8.6 - Mapa tridimensional das topografias dos filmes finos depositada no substrato de FTO com tensão de 20V.

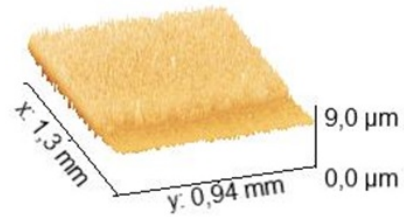
8.3 Resultado de espessura para substrato de cobre e FTO

As Figuras 8.7 - 8.9, apresentam o mapa tridimensional do degrau entre o substrato de cobre e o filme de BTO para primeira série, no qual foi calculado a espessura dos filmes. Também é possível verificar o crescimento da espessura dos filmes com os tempos utilizados na deposição para os dois substratos.

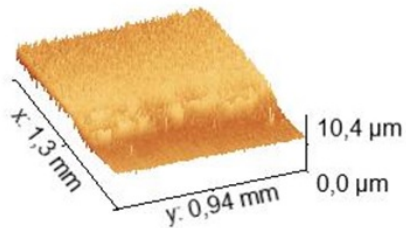
a) COBRE+BTO-2min-10V Espessura= 1,15 μm



b) COBRE+BTO-4min-10V Espessura=0,36 μm



c) COBRE+BTO-8min-10V Espessura=2,44 μm



d) COBRE+BTO-16min-10V Espessura=3,64 μm

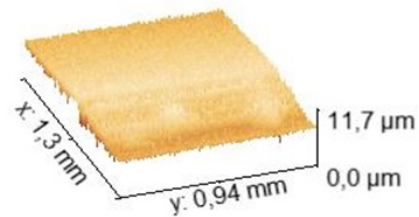
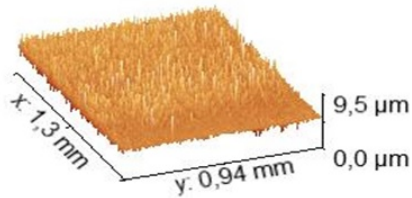
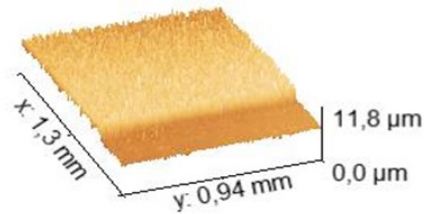


Figura 8.7 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de cobre com tensão de 10V para primeira série.

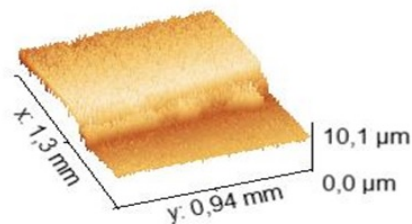
a) COBRE+BTO-2min-15V Espessura=0,07 μm



b) COBRE+BTO-4min-15V Espessura= 1,32 μm



c) COBRE+BTO-8min-15V Espessura=3,91 μm



d) COBRE+BTO-16min-15V Espessura=4,69 μm

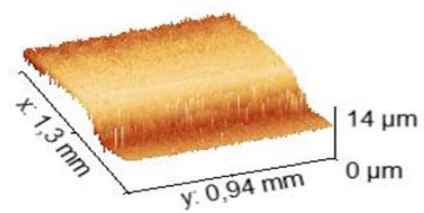
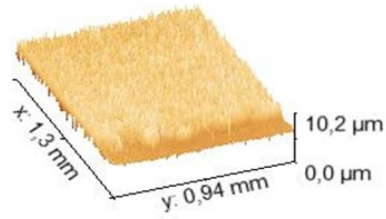
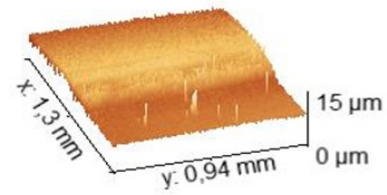


Figura 8.8 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de cobre com tensão de 15V para primeira série.

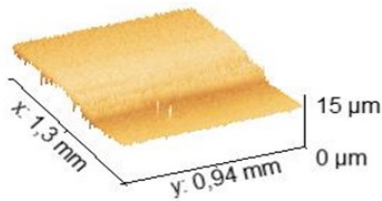
a) COBRE+BTO-2min-20V Espessura= 1,47 μm



b) COBRE+BTO-4min-20V Espessura= 5,3 μm



c) COBRE+BTO-8min-20V Espessura= 4,23 μm



d) COBRE+BTO-16min-20V Espessura= 4,93 μm

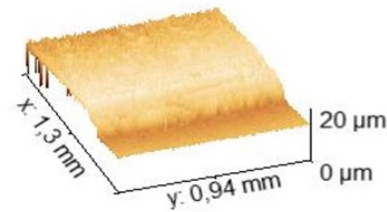
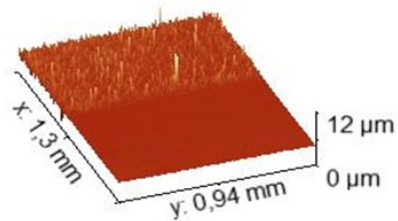


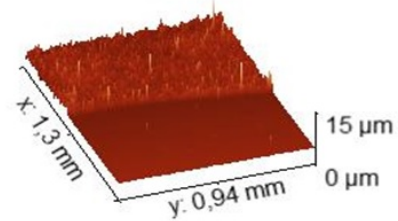
Figura 8.9 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de cobre com tensão de 20V para primeira série.

As Figuras 8.10 - 8.12, apresentam o mapa tridimensional do degrau entre o substrato de FTO e o filme de BTO, no qual também foi calculado a espessura dos filmes.

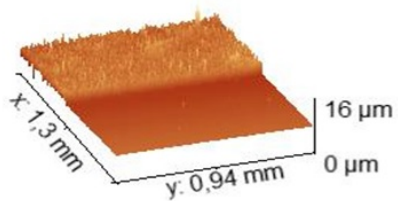
a) FTO+BTO-2min-10V Espessura= 0,11 μm



b) FTO+BTO-4min-10V Espessura= 0,16 μm



c) FTO+BTO-8min-10V Espessura= 0,52 μm



d) FTO+BTO-16min-10V Espessura= 0,52 μm

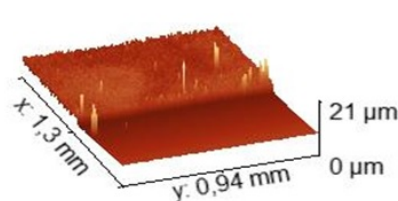
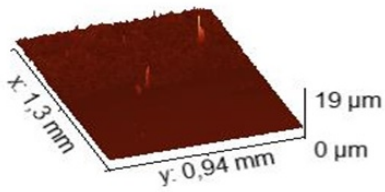
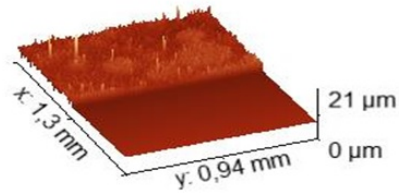


Figura 8.10 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de FTO com tensão de 10V.

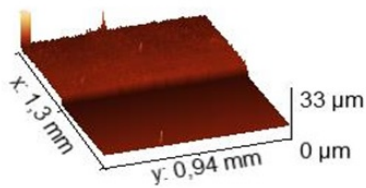
a) FTO+BTO-2min-17,5V Espessura= $0,19 \mu m$



b) FTO+BTO-4min-17,5V Espessura= $0,13 \mu m$



c) FTO+BTO-8min-17,5V Espessura= $0,25 \mu m$



d) FTO+BTO-16min-17,5V Espessura= $2,68 \mu m$

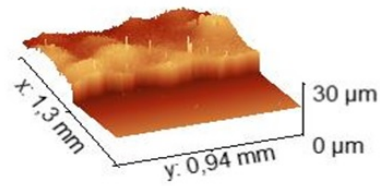
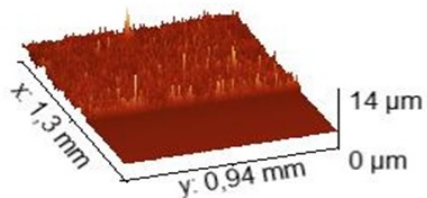
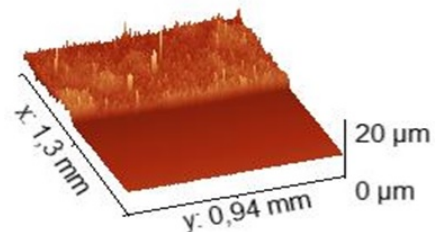


Figura 8.11 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de FTO com tensão de 17,5V.

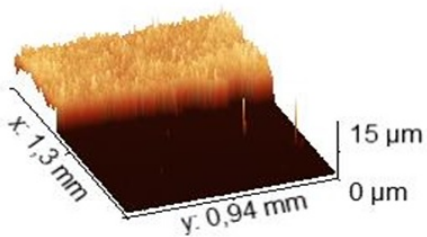
a) FTO+BTO-2min-20V Espessura= $0,2 \mu m$



b) FTO+BTO-4min-20V Espessura= $0,36 \mu m$



c) FTO+BTO-8min-20V Espessura= $1,15 \mu m$



d) FTO+BTO-16min-20V Espessura= $2,55 \mu m$

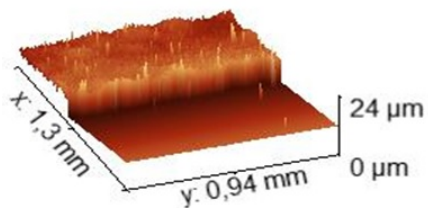


Figura 8.12 - Mapa tridimensional da espessura dos filmes finos depositados no substrato de FTO com tensão de 20V.

9 APÊNDICE B - ÓXIDO DE TITÂNIO

9.1 Síntese do TiO_2

A preparação da solução da Titânia foi feita na seguinte sequência, conforme Figura 9.1, primeiro, em um béquer de 100ml contendo 20ml de álcool isopropílico, foi adicionado, em massa, aproximadamente 7,11g de Isopropóxido de Titânio deixando separado em constante agitação magnética durante 10 minutos.

Após os 10 minutos foi adicionado 20ml de álcool isopropílico e em seguida 40ml de água destilada, em constante agitação magnética, durante 20 minutos. Ao adicionar a água destilada na solução houve uma reação química que formou uma solução viscosa branca. Para essa síntese não foi utilizado o fluxo de nitrogênio.

Em seguida, a solução foi colocada no copo reacional de Teflon, que foi colocado na cela reacional do microondas vedada para evitar vazamento. Durante o processo, a pressão dessa solução oscilou entre 4 e 8 bar.

Nesta síntese, foi utilizada uma rampa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir o patamar de 140°C e manteve-se essa temperatura por 10 minutos, tendo o processo uma duração de 15 minutos. Após esse procedimento, obteve-se o TiO_2 .

Após o procedimento de síntese, foi retirada a cela reacional do microondas para resfriar e reduzir a pressão até em condições ambientes. Foi descartada a água da solução em um recipiente adequado, restando uma pasta contendo o pó, cujo pH aferido apresentava $\text{pH}=9$.

Essa pasta com o pó foi lavada, através da utilização de uma centrífuga, repetidamente com água destilada até obter $\text{pH}=7$. Ao atingir o pH neutro foi feita uma última lavagem com álcool Isopropílico. O excesso de álcool foi descartado e a solução com pó foi colocada em uma placa de petri e levada para estufa para secar a temperatura de 100°C durante 24 horas.

Após as 24 horas, obteve-se o TiO_2 . Este foi macerado em pequenas partículas utilizando um almofariz e pistilo, após esse procedimento o pó foi reservado em um “eppendorf” para ser utilizados nas deposições de filmes finos.

A Figura 9.1 apresenta o fluxograma da síntese do TiO_2 .

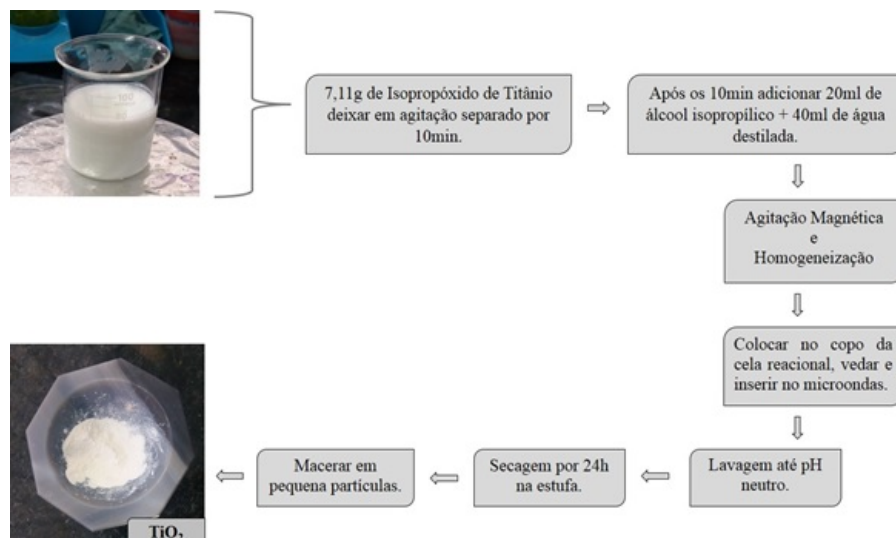


Figura 9.1 - Fluxograma de Síntese da Titânia.

9.2 Deposição dos Filmes Finos de TiO_2

Para formação dos filmes finos, foi preparada uma solução com Isopropanol e TiO_2 . A solução foi preparada com concentração de massa de 1%wt de TiO_2 . Para essa concentração foram dissolvidos aproximadamente 0,4g de TiO_2 em aproximadamente 19,6g de Isopropanol, permanecendo em constante agitação magnética por 20min.

Em seguida, a solução foi colocada no aparelho de ultrassom durante 3 horas, para obtermos uma solução homogênea.

Após as 3 horas o pH da solução ficou em torno de 6, foi feito o teste de deposição, não formando filme. Com a adição de uma gota de ácido clorídrico para baixar o pH (entre 4 e 5) e a espera de um dia houve a deposição (outros pHs foram testados sem sucesso). No dia seguinte a solução de TiO_2 foi colocada no ultrassom por mais 2 horas.

Após a limpeza do substratos e a programação do DEC, a deposição dos filmes foi feita em velocidade de descida e subida fixa de 1mm/s. Os tempos de imersão foram de 2, 4, 8, 16min com tensões de 10V, 15V e 20V.

Depois a deposição dos filmes finos no substrato de cobre todos eles foram postos para secar em temperatura ambiente durante 5 minutos e, em seguida, levados para estufa a temperatura de 110°C para secagem de 15 minutos.

O resultado é mostrado na Figura 9.2 e os parâmetros utilizados para deposição se encontram na Tabela 9.1.

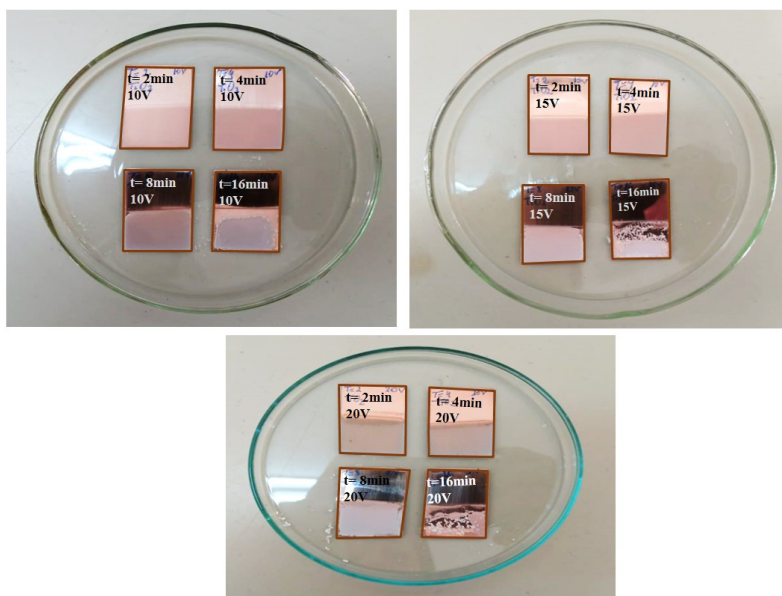


Figura 9.2 - Filmes finos de TiO_2 de depositada em substrato de cobre com taxa de deposição de 10V, 15V e 20V.

Parâmetros utilizados para deposição dos Filmes finos de TiO_2 no substrato de cobre.				
Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Velocidade (mm/s)	Concentração
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre01}$	10	2	1	1%wt
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre02}$		4		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre03}$		8		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre04}$		16		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre05}$	15	2	1	1%wt
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre06}$		4		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre07}$		8		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre08}$		16		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre09}$	20	2	1	1%wt
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre10}$		4		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre11}$		8		
$\text{TiO}_2 + \text{Cobre12}$		16		

Tabela 9.1 - Dados dos parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de titânia depositados no substrato de cobre.

9.3 Análise de TiO₂ por Difração de Raio X

Para confirmar a síntese do composto de TiO₂ e também observar as suas estruturas química foi realizada a medida pela técnica de DRX no pó.

Os difratogramas de raio X das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelo método Hidrotérmico Assistido por Microondas, podem ser observados nas Figura 9.3.

Em verde estão representados os planos cristalinos dados pela ficha cristalográfica N° 497154, referente a fase anatase, pelas análises dos picos. Os dados são do banco de dados de estrutura cristalina CrystMet.

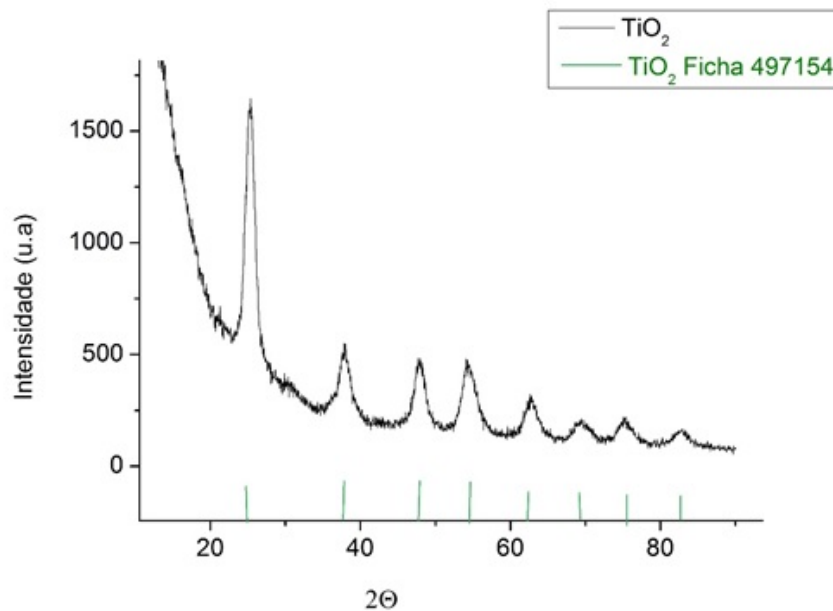


Figura 9.3 - Difratograma de raio X da amostra de TiO₂ sintetizada pelo método HAM.

Infelizmente não houve tempo hábil para as caracterizações de MEV, WLI e Voltametria que permitiriam a comparação com os filmes finos de BTO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O Cientista Português. **Célula de Gratzel**,
howpublished=<http://ocientistaportugues.blogspot.com/2012/08/celulas-de-gratzel-apesar-de.html>, **year=2017**, **note=Online**; accessed **25 August 2017**. 13, 24
- [2] HARTWING, M. da S. **Deposição e Caracterização de Filmes Finos de Perovskitas**. Dissertação (Mestrado) — Univerdade Federal de Pelotas, Departamento de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Pelotas, 2017. 13, 29, 31
- [3] SCRIVEN, L. Physics and applications of dip coating and spin coating. **MRS Online Proceedings Library Archive**, Cambridge University Press, v. 121, 1988. 13, 28, 42
- [4] CARVALHO, E. F.; CALVETE, M. J. F. Energia Solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**, v. 2, n. 3, p. 192–203, 2010. 21, 22
- [5] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 126–143, 2014. 21, 22, 23
- [6] SILVA, I. B. da; SOUZA, R. P.; SILVA, I. A. da; THOMAS, H. Y.; OLIVEIRA, K. C. Materiais aplicados à geração de energia solar em edificações. In: **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS 2018**. [S.l.: s.n.], 2018. 21, 22
- [7] AGNALDO, J.; BASTOS, J.; CRESSONI, J.; VISWANATHAN, G. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006. 21, 23, 27
- [8] VITORETI, A. B. F.; CORRÊA, L. B.; RAPHAEL, E.; PATROCINIO, A. O. T.; NOGUEIRA, A. F.; SCHIAVON, M. A. Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. **Química Nova**, Directory of Open Access Journals, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2018. 21, 22, 23
- [9] RAPHAEL, E.; SILVA, M. N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Perovskites solar cells: A new emerging technology. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018. 22
- [10] ELY, F.; SWART, W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. **Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos ou Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos (IEEE)**, **O Setor Elétrico**, ed, v. 105, p. 138–139, 2014. 22, 23

- [11] JOYCE, A. As tecnologias fotovoltaicas. **Renováveis Magazine**, p. 40–44, 2011. 22
- [12] VASCONCELOS, Y. O desafio do sol. **Revista Pesquisa FAPESP**, n. 207, p. 72–75, 2013. 23
- [13] GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 68, p. 234–246, 2017. 23
- [14] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **nature**, Nature Publishing Group, v. 353, n. 6346, p. 737, 1991. 23
- [15] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of fine micro-sized BaZrO₃ powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Growth and Design**, ACS Publications, v. 9, n. 2, p. 833–839, 2008. 24
- [16] MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; ANDRES, J.; LONGO, E. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO₃ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 3612–3619, 2010. 24
- [17] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the reversed crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 19, p. 5818–5824, 2011. 24
- [18] MOREIRA, M.; MAMBRINI, G.; VOLANTI, D.; LEITE, E.; ORLANDI, M.; PIZANI, P.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008. 24, 27, 38
- [19] MOURA, K.; MAUL, J.; ALBUQUERQUE, A.; CASALI, G.; LONGO, E.; KEYSON, D.; SOUZA, A.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, I. TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 210, n. 1, p. 171–177, 2014. 24, 38
- [20] LONGUET-HIGGINS, M. S. Statistical properties of an isotropic random surface. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, The Royal Society, v. 250, n. 975, p. 157–174, 1957. 24

- [21] JARDIM, P.; HOROWITZ, F.; FELDE, N.; SCHRÖDER, S.; CORIAND, L.; DUPARRÉ, A. Determination of the wenzel roughness parameter by the power spectral density of functional alumina surfaces. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 606, p. 57–62, 2016. 24
- [22] MICHELS, A.; SOAVE, P.; NARDI, J.; JARDIM, P.; TEIXEIRA, S.; WEIBEL, D.; HOROWITZ, F. Adjustable,(super) hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured ptfе on textured silicon surfaces. **Journal of materials science**, Springer, v. 51, n. 3, p. 1316–1323, 2016. 24
- [23] BALL, J. M.; LEE, M. M.; HEY, A.; SNAITH, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 6, p. 1739–1743, 2013. 27
- [24] SNAITH, H. J.; ABATE, A.; BALL, J. M.; EPERON, G. E.; LEIJTENS, T.; NOEL, N. K.; STRANKS, S. D.; WANG, J. T.-W.; WOJCIECHOWSKI, K.; ZHANG, W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 1511–1515, 2014. 27
- [25] COSTA, A.; VILAR, M.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R.; GAMA, L. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2006. 27
- [26] STROPPA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química nova**, Sociedade Brasileira de Química, p. 1706–1709, 2008. 27
- [27] ZAMAN, T.; MOSTARI, M. S.; ISLAM, M. F. Incorporation of Donar Dopant on BaTiO₃ (BTO) Perovskite Structure. **American Journal of Nanosciences**, Science Publishing Group, v. 3, n. 2, p. 24, 2017. 28
- [28] CERCONI, C.; GONZÁLEZ-BORRERO, P. P. Preparation and characterization of powders and thin films of BaTiO₃ synthesized by Pechini method. **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 18, n. 4, p. 1510–1524, 2013. 28
- [29] KHOLODKOVA, A. A.; DANCHEVSKAYA, M. N.; IVAKIN, Y. D.; MURAVIEVA, G. P. Synthesis of fine-crystalline tetragonal barium titanate in low-density water fluid. **The Journal of Supercritical Fluids**, Elsevier, v. 105, p. 201–208, 2015. 28
- [30] CARLSSON, J.-O.; MARTIN, P. M. Chemical vapor deposition. In: **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)**. [S.l.]: Elsevier, 2010. p. 314–363. 28

- [31] HELMERSSON, U.; LATTEMANN, M.; BOHLMARK, J.; EHIASARIAN, A. P.; GUDMUNDSSON, J. T. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 513, n. 1-2, p. 1–24, 2006. 28
- [32] YU, J.-G.; YU, H.-G.; CHENG, B.; ZHAO, X.-J.; YU, J. C.; HO, W.-K. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 50, p. 13871–13879, 2003. 28
- [33] BRINKER, C.; FRYE, G.; HURD, A.; ASHLEY, C. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin solid films**, Elsevier, v. 201, n. 1, p. 97–108, 1991. 28
- [34] GELFUSO, M.; THOMAZINI, D. Influência do defloculante na deposição de alumina por eletroforese. **Cerâmica**, Directory of Open Access Journals, v. 49, n. 312, p. 228–231, 2003. 28, 29
- [35] PISULA, W.; MENON, A.; STEPPUTAT, M.; LIEBERWIRTH, I.; KOLB, U.; TRACZ, A.; SIRRINGHAUS, H.; PAKULA, T.; MÜLLEN, K. A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzocoronene. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 17, n. 6, p. 684–689, 2005. 28
- [36] UNICAMP. **Difração de Raio X**. 2018. <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-xCrystEngComm>. Online; accessed 20 June 2018. 29
- [37] ALBERS, A.; MELCHIADES, F.; MACHADO, R.; BALDO, J.; BOSCHI, A. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x (a simple method for the characterization of clay minerals by x-ray diffraction). **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 48, n. 305, p. 34, 2002. 30
- [38] NAPOLITANO, H.; CAMARGO, A.; MASCARENHAS, Y.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos raios x. **Revista Processos Químicos Jan/Jul de**, p. 36, 2007. 30
- [39] CENTENE. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. 2018. <http://www.cetene.gov.br/pdf/mev.pdf>. Online; accessed 22 December 2018. 30
- [40] DUARTE, L. d. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. d.; CHODUR, N. L.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no

estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15., 2003. 30**

- [41] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** [S.l.]: EdiPUCRS, 2007. 30
- [42] DECK, L.; GROOT, P. D. High-speed noncontact profiler based on scanning white-light interferometry. **Applied optics**, Optical Society of America, v. 33, n. 31, p. 7334–7338, 1994. 31
- [43] WYANT, J. C. White light interferometry. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. **Holography: A Tribute to Yuri Denisyuk and Emmett Leith.** [S.l.], 2002. v. 4737, p. 98–108. 31
- [44] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 60, n. 9, p. 702, 1983. 32
- [45] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. de; RITTA, A. G. S.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. 32, 33
- [46] BATALINI, C.; GIOVANI, W. F. D. Felt carbon electrodes modified with ruthenium dimeric film: Application in alcohol electrochemical oxidations. **Eclética Química Journal**, v. 39, n. 1, p. 1–11, 2017. 32
- [47] GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms.** [S.l.]: VCH New York, 1993. 34, 35, 36
- [48] SOUZA, A. A. d.; JR, A. L. et al. Aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para estudos de difusão molecular em líquidos: a técnica Dosy. **Química nova**, SciELO Brasil, 2002. 34, 35
- [49] LOH, W. A técnica de dispersão de Taylor para estudos de difusão em líquidos e suas aplicações. **Química nova**, v. 20, n. 5, p. 541, 1997. 34
- [50] BARROZO, S.; BENEDETTI, A. V. Compreensão matemática da difusão no contexto eletroquímico. **literatura**, v. 11, p. 12, 2016. 34
- [51] GUY, C. R.; EDUARDO, L. et al. **Understanding voltammetry: simulation of electrode processes.** [S.l.]: World Scientific, 2013. 34, 35, 36

- [52] CATARINI, P.; SCARMINIO, J.; URBANO, A.; SCHREINER, W.; LOURENÇO, A. Difusão de íons Li^+ em filmes finos de óxido de tungstênio. **Revista Brasileira de Aplicações de vácuo**, v. 25, n. 3, p. 167–173, 2008. 35
- [53] ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Study of the effect of precursor salts on the electrocatalytic properties of $\text{Ti-SnO}_2/\text{Sb}$ electrodes prepared by thermal decomposition. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 27, n. 6, p. 866–872, 2004. 36
- [54] DELAHAY, P. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography. **American Chemical Society**, v. 75, p. 1190–1196, 1953. 36
- [55] MOREIRA, M. L.; BUZOLIN, P. G. C.; LONGO, V. M.; NICOLETI, N. H.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Joint experimental and theoretical analysis of order- disorder effects in cubic BaZrO_3 assembled nanoparticles under decaoctahedral shape. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 115, n. 17, p. 4482–4490, 2011. 38