

Desenvolvimento de Filmes Finos de Óxidos Metálicos para Aplicação em Células Fotovoltaicas de Terceira Geração

Daniela U. Iwasaki¹, Thebano E. A. Santos¹, Jilian N. de Freitas¹

daniela.iwasaki@cti.gov.br, thebano.santos@cti.gov.br,
jilian.freitas@cti.gov.br

¹Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais - DINAM
Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer – Campinas/SP

Abstract. *This work presents two sections: the assembly and characterization of dye-sensitized solar cells and the deposition of TiO₂ films by the spin-coating method. The films were deposited from different settings, varying the speed of rotation and concentration of the TiO₂ precursor solution. The electrodes were characterized by analysis in a profilometer and by transmittance measurements, and the solar cells were characterized by measuring the current-voltage curves.*

Resumo. *Este trabalho apresenta duas etapas: a montagem e caracterização de células solares sensibilizadas por corantes e a deposição de filmes finos de TiO₂ pelo método de spin-coating. Os filmes foram depositados a partir de diferentes configurações, modificando-se a velocidade de rotação do equipamento e a concentração da solução precursora de TiO₂. Os eletrodos foram caracterizados a partir da análise de perfilometria e por medidas de transmitância, e as células solares foram caracterizadas pela medida das curvas de corrente em função do potencial.*

1. Introdução

As células solares compostas por TiO₂ sensibilizado por corante, conhecidas como DSSCs (do inglês, *dye sensitized solar cells*), surgiram como uma alternativa considerando a produção de módulos solares de baixo custo. Basicamente, tais células são compostas por um fotoanodo obtido pela deposição de uma camada de TiO₂ nanocristalino sobre um substrato de vidro recoberto com FTO (do inglês, *fluorine doped tin oxide*), com tal filme sensibilizado por um corante de um complexo de rutênio, uma solução de eletrólito líquido contendo os íons I₃⁻/I⁻ como par redox e um contra eletrodo de platina, como ilustrado na Figura 1.

Quando a célula é exposta à radiação luminosa, ocorre a absorção de luz pelo corante, a formação de estado excitado e a transferência de elétrons para a banda de condução do TiO₂. A regeneração do corante oxidado ocorre pela sua redução, através

dos íons I^- presentes no eletrólito em solução. Os elétrons injetados no TiO_2 são transportados até o substrato de FTO e coletados pelo circuito externo e, no contra eletrodo, os íons I_3^- são reduzidos a I^- . O princípio de funcionamento das DSSCs é diferente das células solares comerciais de silício e envolve processos eletroquímicos.^[1]

Apesar de não serem tão eficientes quantos as células de silício, as DSSCs apresentam a vantagem de serem produzidas por métodos e materiais de menor custo, além de apresentarem maior eficiência em ambientes de baixa intensidade luminosa, como dentro de residências, além da possível aplicação em janelas inteligentes.^[2]

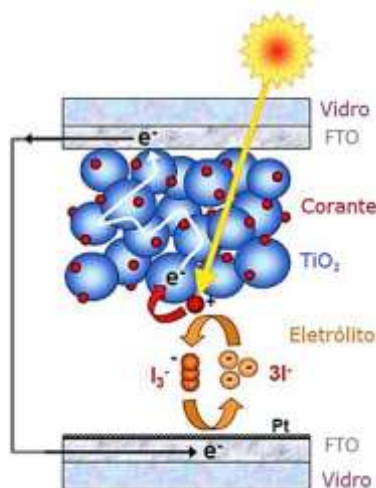


Figura 1. Esquema de funcionamento de uma DSSC. Adaptado da referência [3].

Uma das principais desvantagens com relação a esse tipo de célula consiste no uso do eletrólito líquido, pois seu uso pode provocar alguns imprevistos negativos como vazamentos, por exemplo, comprometendo a vida útil do dispositivo. Diante disso, surgiram as células solares de perovskita, denominadas PSCs (do inglês, *perovskite solar cells*). O termo perovskita é utilizado para designar uma ampla gama de compostos, cuja estrutura cristalina é semelhante à do titanato de cálcio ($CaTiO_3$). Sua fórmula geral pode ser definida como ABC_3 , na qual A e B são cátions e C é um ânion.^[4] Em pouco tempo de pesquisa, as células de perovskita, em escala de laboratório, atingiram eficiência de conversão de energia da ordem de 25%,^[5] com potencial para competir com as tecnologias fotovoltaicas baseadas em silício e em filmes finos.

De maneira geral, o filme de perovskita se encontra entre duas camadas transportadoras de cargas. A estrutura comumente é composta por um vidro recoberto com FTO e uma camada de transporte de elétrons, a qual pode ser constituída por um filme de TiO_2 . A estrutura de perovskita é formada sobre uma camada compacta do óxido em células com estrutura do tipo planar, ou no interior dos poros da camada do óxido em células do tipo mesoporosa. Sobre o filme de perovskita, deposita-se uma camada de transporte de buracos e um metal como contraeletrodo. A conversão de energia se inicia a partir da absorção de radiação luminosa pelo filme de perovskita, ocasionando a transferência do elétron da sua banda de valência para a banda de condução e gerando os pares elétron-buraco, que se dissociam em cargas que são transportadas até os diferentes eletrodos como ilustrado na Figura 2.

O objetivo deste projeto consistiu no desenvolvimento de filmes de TiO_2 via processo sol-gel e deposição por *spin-coating*, para aplicação em células solares de PSC e DSSCs. Neste trabalho, serão apresentados os resultados preliminares obtidos em laboratório: primeiramente, montagem de DSSCs utilizando materiais comerciais para permitir o aprendizado e como dispositivo padrão e, a seguir, a etapa de deposição de filmes finos de TiO_2 pelo método de *spin-coating* e estudo de variação de parâmetros envolvidos no processo.

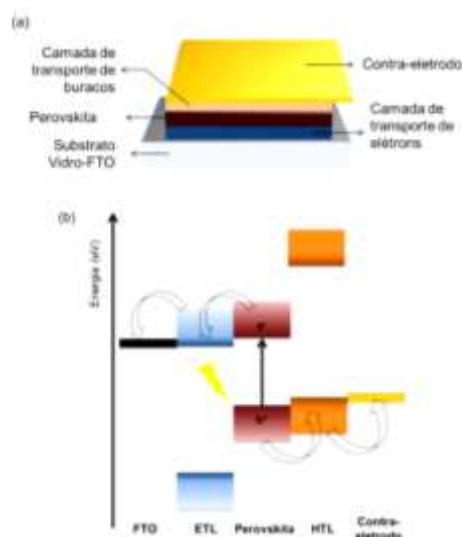


Figura 2. Representação esquemática da (a) estrutura e (b) diagrama qualitativo de energia em uma célula de perovskita. Retirado da referência [6].

2. Procedimento Experimental

2.1. Montagem de DSSC padrão

2.1.1. Materiais e métodos

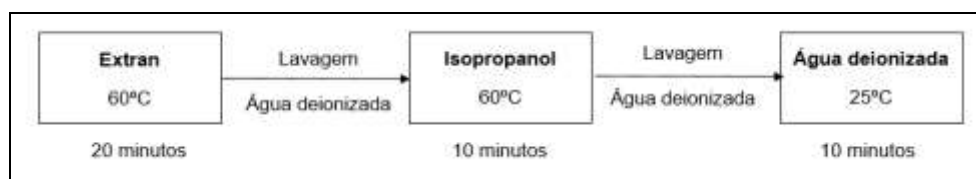
Nesta etapa, foram utilizados substratos transparentes de vidro recoberto com FTO (TCO22-7, Solaronix), dispersão de TiO_2 (DSL 18NR-T, Dyesol) e o corante N719 (Dyesol). Contra eletrodos de Pt foram obtidos a partir da deposição por *sputtering* sobre substratos de FTO.

2.1.2. Corte dos substratos

A dimensão dos substratos foi ajustada utilizando uma mesa de corte contendo uma ponta de diamante, resultando em substratos de 2,5 cm x 2 cm.

2.1.3. Limpeza dos substratos

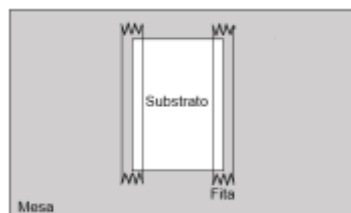
Primeiramente, os substratos foram escovados com detergente Extran com o auxílio de uma escova de cerdas macias para a remoção de impurezas maiores que da superfície das amostras. Em seguida, os substratos foram alojados em suportes de Teflon e colocados em um béquer de 500 mL para a utilização do aparelho de ultrassom, realizando uma lavagem com água deionizada após o término de cada etapa, seguindo o fluxograma ilustrado no Esquema 1. Finalmente, os substratos foram secos com jatos de nitrogênio e armazenados.



Esquema 1. Fluxograma das etapas de limpeza dos substratos, em ultrassom.

2.1.4. Deposição da camada de TiO₂ por *doctor blade*

Para esse procedimento, utilizou-se uma configuração como a ilustrada no Esquema 2: sobre a mesa, o substrato foi fixado com o auxílio de fitas adesivas e, na parte superior, depositada uma porção da pasta de TiO₂. Com o auxílio de uma pipeta de vidro, arrastou-se o material para que seja formada uma camada a partir desse arraste sobre a amostra.



Esquema 2. Representação da configuração utilizada para deposição da pasta de TiO₂ sobre o substrato de vidro-FTO.

2.1.5. Aquecimento e sinterização das amostras

Finalizada a deposição, as fitas adesivas foram removidas e as amostras foram alocadas em placas de Petri e mantidas por 1 hora em chapa de aquecimento a 60°C. Após o aquecimento, os substratos foram levados para o forno para a etapa de sinterização do filme de TiO₂, seguindo a programação: 350 °C (20 min), 450°C (30 min) e resfriamento a taxa de 5°C/min durante 300 min.

2.1.6. Imersão dos substratos em solução do corante

Em seguida, os substratos foram imersos em solução do corante N719 (15,8 mg do corante em 50 mL de etanol) pelo período de 20 horas, em condições ambientes.

2.1.7. Montagem das células

Após serem retirados da solução de corante e lavados com isopropanol P.A., os eletrodos foram secos com jatos de nitrogênio. As células foram montadas numa configuração do tipo “sanduíche”, na seguinte ordem: entre os eletrodos, inseriu-se um filme de PVC utilizado como separador, contornando a área ativa (1 cm²). Duas gotas da solução do eletrólito foram adicionadas sobre essa área. Por fim, o sistema foi fechado e fixado com o auxílio de presilhas.

2.1.8. Caracterização da célula solar

Após a montagem, 4 células solares foram caracterizadas a partir de medidas da curva de corrente-potencial (I-V) utilizando uma fonte Keithley 2410-C SourceMeter, sob iluminação de um simulador solar ajustado para a irradiância de 100mW.cm⁻². A

Figura 3 ilustra uma curva I-V típica, de onde são extraídos os parâmetros que caracterizam os dispositivos:

- Potencial de circuito aberto (V_{oc});
- Corrente de curto circuito (I_{sc});
- Densidade de corrente de curto circuito (J_{sc});
- Fator de preenchimento (FF, *fill factor*): valor obtido a partir da razão entre a potência máxima ($P_{max}=V_{mp} \times I_{mp}$) e o produto de V_{oc} e I_{sc} ;
- Eficiência de conversão de energia (η).

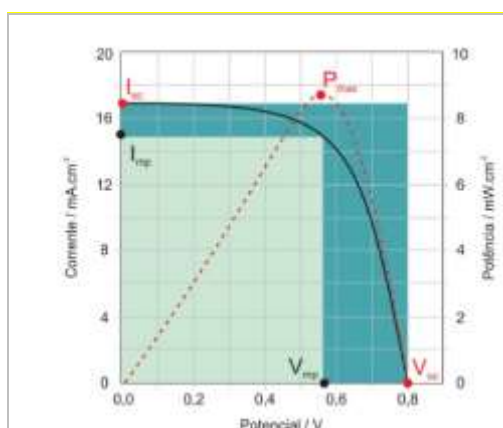


Figura 3. Ilustração de uma curva I-V típica de células solares. Retirado da referência [8].

2.2. Preparação de filmes de TiO₂ por sol-gel

2.2.1. Materiais utilizados

Foram utilizados os mesmos substratos de vidro-FTO da primeira etapa de montagem da célula padrão, porém com dimensões distintas: foram cortadas placas de área 9 cm² (3 cm x 3 cm). Utilizaram-se soluções precursoras de TiO₂ (a formação do composto ocorre após o tratamento térmico^[7]) em duas concentrações: uma de 0,82M (previamente padronizada) e uma de 0,37M a partir da dissolução com isopropanol.

2.2.2. Deposição por *spin-coating*

Para o processo de deposição do filme de TiO₂, utilizou-se o equipamento mostrado na Figura 4(a), cujo funcionamento resulta na deposição por *spin-coating*, conforme ilustrado na Figura 4(b).

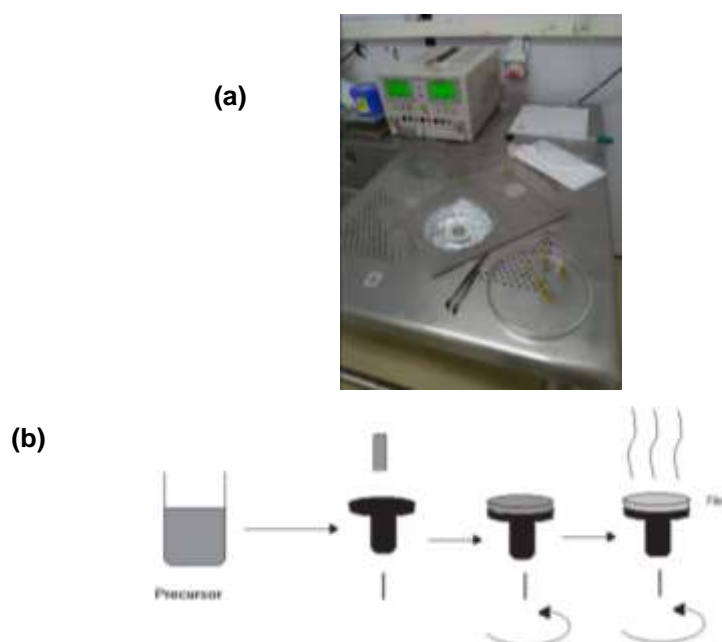


Figura 4. Equipamento utilizado para deposição de filmes por *spin-coating* (a) e representação esquemática do método (b).

Foram utilizadas soluções de concentrações de 0,82 mol/L e 0,37 mol/L e aplicadas as diferentes velocidades rotações no equipamento (2000, 3000 e 4000 rpm).

2.2.3. Tratamento térmico

Após a deposição, as amostras passaram por uma etapa em chapa de aquecimento a 60 °C por 1 hora, seguido por 80 °C por mais 1 hora. Após esse processo, utilizou-se o forno RTP (do inglês, *rapid thermal process*) para o procedimento de sinterização.

2.2.4. Caracterização dos filmes de TiO₂

Para a determinação da rugosidade do substrato e a espessura do filme depositado, foi utilizada a técnica de perfilometria em um equipamento Nanomap 500LS. Os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Lambda 300 Perkin Elmer.

3. Resultados e Discussão

3.1. Montagem e caracterização de DSSC padrão

A primeira parte deste trabalho consistiu na montagem e caracterização de células solares DSSCs utilizando materiais comerciais. Esta etapa foi realizada para permitir o aprendizado sobre as camadas (tipos de materiais e processos) que constituem uma célula fotovoltaica de terceira geração, preparada em laboratório químico, além de servir como dispositivo padrão para avaliação do material desenvolvido ao longo do projeto. As células solares foram preparadas com materiais comerciais, em replicata, e foram caracterizadas sob irradiação de um simulador solar ajustado para 100 mW cm⁻². Os parâmetros extraídos da caracterização de 4 células solares estão descritos na

Tabela 1 e um exemplo de curva I-V obtida para essas células está apresentado na Figura 5.

Tabela 1. Parâmetros obtidos das curvas I-V de DSSCs preparadas com materiais comerciais e iluminadas em um simulador solar.

Amostra	J_{sc} (mA/cm ²)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	I_{mp} (mA)	V_{mp} (mV)	FF (%)	η (%)
DSSC 1	2,27	2,27	612,35	1,71	446,44	54,88	0,76
DSSC 2	2,34	2,34	616,24	1,76	446,40	54,58	0,78
DSSC 3	2,03	2,03	611,61	1,47	446,40	52,90	0,66
DSSC 4	2,00	2,00	613,69	1,47	451,11	54,16	0,66

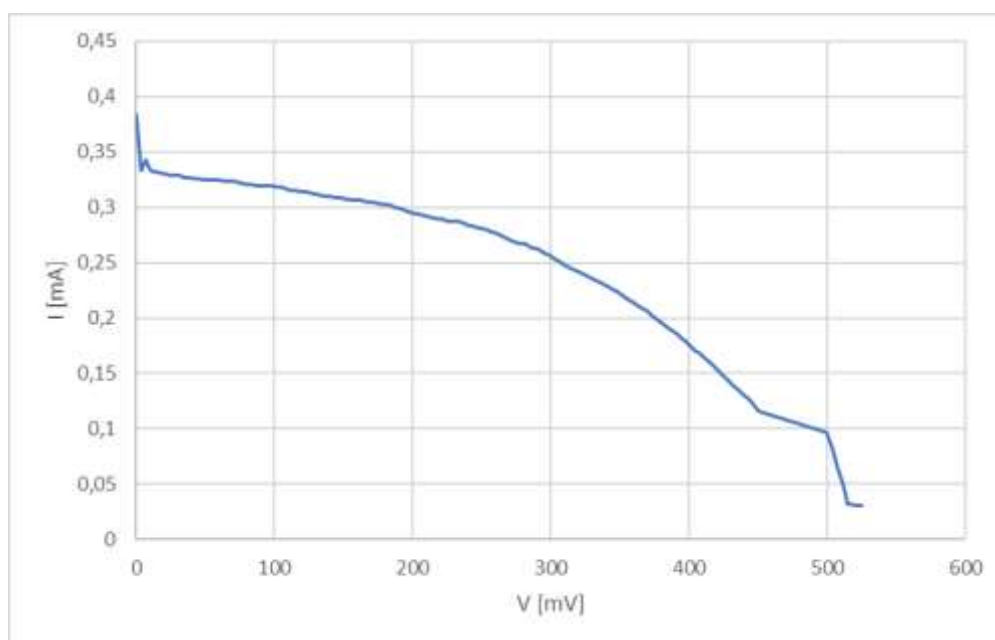


Figura 5. Curva I-V da DSSC 1, preparada com materiais comerciais, sob iluminação de um simulador solar (100 mW cm⁻²).

Apesar da baixa eficiência verificada através dos dados obtidos (em torno de 0,7%), provavelmente causada por vazamentos do eletrólito líquido, uma vez que optou-se por iniciar o aprendizado com um esquema de montagem simples sem selagem das células, o objetivo de adquirir o aprendizado prático sobre a construção desse tipo de célula fotovoltaica foi atingido. Esta etapa permitiu, além do contato inicial com dispositivos fotovoltaicos, a possibilidade de estudo do mecanismo de funcionamento, técnica de caracterização por medidas elétricas (curvas I-V) e análise dos parâmetros dos dispositivos, que serão utilizados nas próximas etapas do projeto.

3.2. Preparação de filmes de TiO₂ por sol-gel

Os filmes depositados por *spin-coating* foram analisados em um perfilômetro, com o objetivo de determinar a espessura obtida em cada condição. Porém, notou-se uma acentuada dificuldade durante esse processo, uma vez que a rugosidade decorrente da superfície irregular do substrato de vidro-FTO influenciou determinantemente o processo, comprometendo a medição. Essa dificuldade foi causada pela provável baixa espessura dos filmes (esperava-se uma média de 25 nm), associada a uma elevada rugosidade do substrato de FTO (aproximadamente 21 nm). Para minimizar esse efeito, os filmes serão depositados novamente, utilizando-se os mesmos parâmetros de deposição, em substratos de silício que, por apresentarem menor rugosidade, possibilitarão a determinação da espessura do filme.

Para verificar as propriedades ópticas dos filmes, foram obtidos os espectros de transmitância (%T) em função do comprimento de onda, obtendo-se as curvas apresentadas na Figura 6. Os filmes analisados foram preparados a partir das condições descritas na Tabela 2. O branco consistiu na medição de transmitância apenas do ar.

Tabela 2. Rotações e concentrações utilizadas para a deposição de filmes de TiO₂ por *spin-coating*, partindo de solução precursora em processo sol-gel.

Amostra	Rotação (RPM)	Concentração (mol/L)
2-37	2000	0,37
2-82	2000	0,82
3-37	3000	0,37
3-82	3000	0,82
4-37	4000	0,37
4-82	4000	0,82

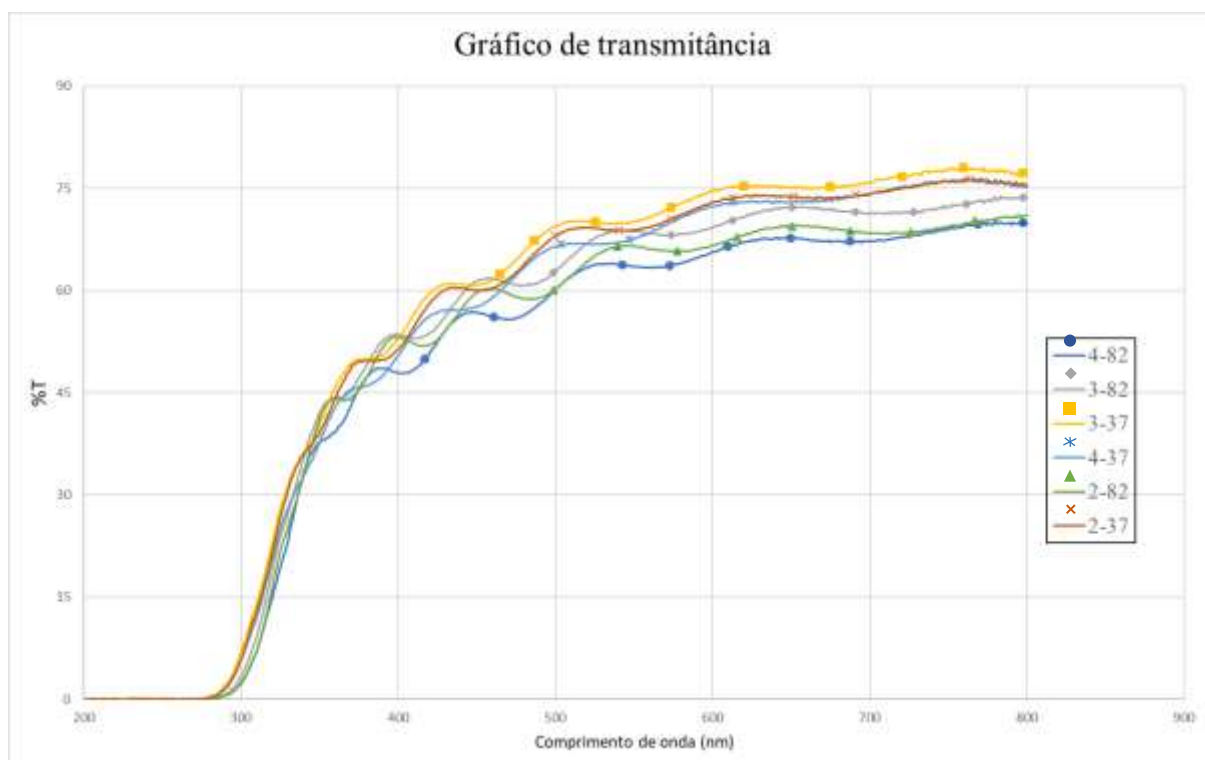


Figura 6. Espectros de transmitância dos filmes de TiO₂ depositados a partir de sol-gel, por *spin-coating*, sobre substratos de FTO.

Pelo gráfico, nota-se uma tendência de um aumento da transmitância com a diminuição da concentração da solução utilizada e a velocidade de rotação, indicada pelas amostras 3-37 e 2-37. A maior transmitância na região do visível é desejada para esses filmes, uma vez que a luz incidente na célula solar deve atravessar essa camada antes de chegar ao material fotoativo e ser absorvida. Filmes de TiO₂ compactos, com baixa espessura, podem ser usados tanto como camada transportadora de elétrons em células solares de perovskita, quanto como camada bloqueadora (*blocking layer*) em DSSCs, para evitar a recombinação de elétrons injetados no FTO com o corante ou com o eletrólito. Dessa forma, os filmes desenvolvidos neste trabalho são versáteis e apresentam potencial para aplicação em mais de um tipo de célula fotovoltaica, como será demonstrado na próxima etapa do projeto.

4. Conclusão

Este trabalho foi baseado numa etapa de montagem e caracterização de DSSCs padrão, que possibilitou um primeiro contato com os tipos de materiais, métodos e processos envolvidos nesse tipo de tecnologia, e outra etapa de estudo da deposição de filmes finos de TiO₂ a partir de sol-gel, por *spin-coating*. A maior dificuldade encontrada durante o trabalho consistiu na impossibilidade de analisar a espessura dos filmes depositados a partir de sol-gel em função da baixa espessura desses filmes e elevada rugosidade apresentada pelo substrato de FTO. Para contornar esse problema, as próximas etapas envolverão a deposição dos filmes sobre lâminas de silício, uma vez

que estas apresentarem uma superfície significativamente menos rugosa, além da aplicação dos filmes desenvolvidos em células solares do tipo DSSC e PSC.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

6. Referências

- [1] Cahen, D., Hodes, G., Grätzel, M., Guillemoles, J. F., Riess, I. (2000) “Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 2053-2059.
- [2] Huaultmé, Q., Mwaluluku, V. M., Joly, D., Liotier, J., Kervella, Y., Maldivi, P., Narbey, S., Oswald, F., Riquelme, A. J., Anta, J. A., Demadrille, R. (2020) “Photochromic dye-sensitized solar cells with light-driven adjustable optical transmission and power conversion efficiency”, *Nature Energy*, 5, 468-477.
- [3] Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K., Lund, P. (2010) “Device physics of dye solar cells”, *Advanced Materials*, 22, E210–E234.
- [4] King G., Woodward, P. M. (2010) “Cation ordering in perovskites”, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5785-5796.
- [5] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., Hao, X. (2020) “Solar cell efficiency tables (version 56)”, *Progress in Photovoltaics* 28, 629-638.
- [6] Zhou, D., Zhou, T., Tian, Y., Zhu, X., Tu, Y. (2018) “Perovskite-based solar cells: Materials, methods, and future perspectives”, *Journal of Nanomaterials*, 2018, 8148072.
- [7] Keddie, J., Giannelis, E. (1991) “Effect of Heating Rate on the Sintering of Titanium Dioxide Thin Films: Competition between Densification and Crystallization”, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 2669-2671.
- [8] Sonai, G. G., Melo Jr, M. A., Nunes, J. H. B., Megiatto Jr, J. D., Nogueira, A. F. (2015) “Células solares sensibilizadas por corantes naturais: Um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação”, *Química Nova*, 38, 1357-1365.