

# DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE N-TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE: EFEITO DA DOPAGEM NA GERAÇÃO DE ESTADOS ACEITADORES DE ELÉTRONS

Diego Alexandre Duarte – diegoalexandreduarte@gmail.com

Argemiro Soares da Silva Sobrinho – argemiro@ita.br

Marcos Massi – massi@ita.br

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de Física

**Resumo.** Nos últimos anos, a célula solar sensibilizada por corante tornou-se uma promissora tecnologia para geração de eletricidade devido ao seu baixo custo modular, fácil fabricação, estabilidade termodinâmica e eficiência global acima dos 10%. Atualmente, diversos esforços têm sido realizados a fim de aumentar a eficiência de conversão desse dispositivo onde a dopagem do TiO<sub>2</sub> com nitrogênio substitucional tem apresentado resultados promissores. Entretanto, apesar da dopagem substitucional aumentar os processos de fotoexcitação e, consequentemente, a fotocorrente das células solares, promove também defeitos aceitadores de elétrons tanto na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> quanto na superfície do mesmo. Assim, nesse trabalho abordaremos o efeito da incorporação de nitrogênio nos processos de fotoexcitação e na geração de estados aceitadores de elétrons em filmes finos de TiO<sub>2</sub> onde estudos sobre a influência desses mecanismos no princípio de funcionamento das células solares são conduzidos através da análise das características elétricas desse dispositivo. Os resultados mostram que as células construídas com filmes dopados apresentam maior fotocorrente em curto-circuito em relação à obtida com a célula convencional. Por outro lado, a célula convencional apresenta maior valor para a tensão em circuito aberto. Essas observações experimentais indicam que a incorporação de nitrogênio aumenta tanto os processos de fotoexcitação quanto os processos relacionados à corrente no escuro. Esses efeitos são causados, respectivamente, pela inserção de estados N2p acima do topo da banda de valência e pelo aumento de defeitos aceitadores elétrons. Segundo dados de XPS, os defeitos aceitadores de elétrons estão associados à presença de vacâncias de oxigênio, nitrogênio intersticial e hidroxilas adsorvidas sobre a superfície do filme. Outros estudos como a influência dos níveis de dopagem nas propriedades óticas, estruturais e químicas dos filmes depositados, bem como, a influência do grau de cristalinidade na formação de defeitos aceitadores de elétrons também são tratados nesse trabalho.

**Palavras-chave:** Célula Solar Sensibilizada por Corante, TiO<sub>2</sub> Dopado com Nitrogênio, Plasma.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a introdução das chamadas células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) no início dos anos 90 pelos renomados cientistas Brian O'Regan e Michael Graetzel (1991), diversos estudos foram conduzidos até o momento objetivando aumentar a eficiência de conversão dessa nova classe de dispositivos fotovoltaicos. Dentre as alterações sugeridas pela comunidade científica, destacam-se as modificações nas propriedades dos diversos componentes que constituem as células, tais como, os óxidos transparentes e condutores (Granqvist, 2007), o corante (Graetzel, 2003), o eletrólito (Liu *et al.*, 1998), o contra-eletródo (Cha *et al.*, 2012) e a estrutura do TiO<sub>2</sub> (Kim *et al.*, 2008) (Mathew *et al.*, 2011) (Yu *et al.*, 2011). Em 2001, Asahi *et al.* (2001) publicaram um estudo teórico no qual eles incorporaram na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> diversos elementos metálicos e não metálicos com o objetivo de tornar esse material um absorvedor de radiação visível, uma vez que o mesmo absorve apenas na região do ultravioleta. Em seus estudos, eles observaram que a dopagem substitucional com nitrogênio foi encontrada como a mais efetiva para a diminuição da largura da banda proibida do TiO<sub>2</sub> devido a inserção de estados eletrônicos intermediários entre as bandas de valência e condução. Desde então, diversas investigações experimentais tem abordado essa questão, onde a maioria das publicações têm utilizado filmes de N-TiO<sub>2</sub> na fabricação das DSSCs. Kang *et al.* (2010), por exemplo, mostraram que DSSCs com eletrodos de TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio possuem eficiências de conversão superior em relação às obtidas em DSSCs fabricadas com TiO<sub>2</sub> puro. Ma *et al.* (2005) encontraram resultados similares. Lindgren *et al.* (2003) reportam que eletrodos com filmes de N-TiO<sub>2</sub> apresentam valores superiores para a IPCE em relação às obtidas nas DSSCs convencionais. Por outro lado, a incorporação de nitrogênio favorece o surgimento de vacâncias de oxigênio na estrutura do TiO<sub>2</sub> e a consequente geração de estados ativos Ti<sup>3+</sup> (Xiong *et al.*, 2012). O aumento dos estados ativos Ti<sup>3+</sup> podem trazer resultados benéficos em relação aos processos de fotoexcitação do TiO<sub>2</sub> (Sirisuk *et al.*, 2008) (Sakai *et al.*, 1998) (Sakai *et al.*, 2001) (Sakai *et al.*, 2003) uma vez que esses estados eletrônicos estão situados entre 0,75 e 1,18 eV logo abaixo da banda de condução (Nakamura *et al.*, 2000). Porém, Sakai *et al.* (2001) apontam que cada vacância de oxigênio é responsável pela geração de duas lacunas (h<sup>+</sup><sub>BV</sub>), consequentemente, o aumento desenfreado dessas vacâncias pode acarretar numa expressiva diminuição do eficiência de conversão das DSSCs devido aos processos de recombinação

entre as lacunas e os fotoelétrons injetados na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Além disso, a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  tanto na solução eletrolítica quanto na solução utilizada para dissociação do corante, associado à presença de vacâncias de oxigênio, pode acarretar também na diminuição do desempenho das DSSCs através da adsorção dissociativa da molécula da água nas vacâncias de oxigênio. A adsorção dissociativa do  $\text{H}_2\text{O}$  ocorre através da reação  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})} + h^+_{\text{BV}} \rightarrow \text{OH}_{(\text{ads})} + \text{H}^+_{(\text{ads})}$  onde a hidroxila adsorvida atua como um centro de captura de elétrons (Liu *et al.*, 1998).

Além da incorporação de nitrogênio, alguns trabalhos têm reportado que o grau de cristalinidade desempenha um papel crucial na produção de vacâncias de oxigênio. Entretanto, as preocupações em torno desse parâmetro são geralmente estabelecidas de acordo com as técnicas de processamento utilizadas, pois a produção de filmes de  $\text{TiO}_2$  via métodos químicos, por exemplo, implica na fácil cristalização dos mesmos devido às altas temperaturas de sinterização empregadas. Por outro lado, a cristalização de filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos via processos a plasma depende diretamente da energia dos átomos e íons presentes no gás visto que as deposições, nesse caso, ocorrem geralmente em temperaturas próximas da ambiente (Zhou *et al.*, 2007) (Karuppasamy & Subrahmanyam, 2007). Além disso, alguns trabalhos observaram que a incorporação de nitrogênio, via técnicas assistidas por plasma, implica na amorficidade dos filmes devido à inserção desordenada desse elemento na rede do  $\text{TiO}_2$  (Heřman *et al.*, 2006) (Prabakar *et al.*, 2008).

Portanto, nesse trabalho abordaremos tanto o efeito da incorporação de nitrogênio quanto o efeito do grau de cristalinidade dos filmes nos processos de fotoexcitação e geração de estados aceitadores de elétrons onde a influência desses parâmetros no princípio de funcionamento das DSSCs será devidamente investigada através da análise das características elétricas desse dispositivo.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os filmes de N- $\text{TiO}_2$  foram depositados via processamento a plasma sobre lâminas de vidro previamente recobertas com FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). O processo de deposição ocorreu através da pulverização física de um alvo de titânio puro com 33 mm de diâmetro imerso numa atmosfera gasosa de argônio, nitrogênio e oxigênio. As deposições foram realizadas em diversas concentrações de oxigênio no plasma (veja Tab. 1). Os demais parâmetros como os fluxos de nitrogênio e argônio, potência elétrica aplicada no alvo, tempo de deposição e distância alvo-substrato foram fixados em 10 sccm, 150 W, 2 horas e 30 mm, respectivamente. Após o processo de deposição, os filmes foram analisados por espectrofotometria ótica, perfilometria, DRX (difração de raios-X) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X).

Tabela 1. Fluxos de oxigênio utilizados durante as deposições dos filmes de N- $\text{TiO}_2$ .

Filme	Fluxo de $\text{O}_2$ (sccm)
A	0,2
B	0,5
C	3,5

A largura da banda proibida dos filmes foi calculada através do método de Tauc para semicondutores indiretos. O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi determinado através da relação:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{T(\lambda)}{1-R(\lambda)} \right) \quad (1)$$

onde  $d$  é a espessura do filme,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $T$  e  $R$  a transmitância e refletância, respectivamente.

As DSSCs foram construídas através da geometria convencional de dois eletrodos conforme descrito em (Regan & Graetzel, 1991). Os eletrodos de trabalho foram construídos a partir da deposição dos filmes de N- $\text{TiO}_2$  sobre os substratos de FTO conforme descrito anteriormente. Os contra-eletrodos foram construídos através da deposição de filmes de carbono grafítico sobre substratos de FTO conforme apresentado detalhadamente em (Park & Kim, 2011). A sensibilização dos filmes foi realizada através da diluição de 0,25 mMol/l de cis-ditiocianato-N,N-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-Ru(II) em 60 ml de etanol absoluto. Antes do processo de sensibilização, os eletrodos foram recozidos em 400 °C por uma hora em alto vácuo e, em seguida, mergulhados na solução sensibilizadora enquanto apresentavam uma temperatura de aproximadamente 80 °C. Os eletrodos foram mantidos imersos na solução durante 24 horas em ambiente seco e livre de iluminação. A selagem foi realizada com folhas termoplásticas de 25  $\mu\text{m}$  de espessura e todos os contatos elétricos foram melhorados com tinta condutiva de prata. A área efetiva das células foi fixada em 2,25  $\text{cm}^2$  (0,5  $\times$  4,5  $\text{cm}^2$ ). Após devidamente montadas, as células foram caracterizadas sob irradiação de uma lâmpada Oriol de Xe (Hg) de 250 W com filtro AM 1.5 utilizada para simular o espectro solar de 1 Sol. A intensidade da radiação foi ajustada através de um medidor de potência ótica da empresa Newport. As curvas corrente-tensão foram obtidas utilizando a técnica de voltametria de varredura linear numa velocidade de 1  $\text{mVs}^{-1}$  onde o potenciostato utilizado nas análises trata-se de um PGSTAT 20 Autolab da empresa Eco Chemie.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A largura da banda proibida ( $E_g$ ) dos filmes foi calculada através dos dados de espectrofotometria ótica e perfilometria utilizando o método de Tauc e a Eq. (1). Os resultados mostram que os filmes A e B possuem, respectivamente, as larguras de 1,9 e 2,5 eV devido à inserção de estados N2p logo acima do topo da banda de valência (Asahi *et al.*, 2001) (veja Tab. 2). Isso significa que os filmes depositados absorvem, respectivamente, comprimentos de onda a partir de 653 e 496 nm. O filme C apresentou a largura característica do TiO<sub>2</sub> puro com orientação anatase, o que evidencia um nível de dopagem ineficiente para essa estrutura.

Tabela 2. Influência da incorporação de nitrogênio no preenchimento do topo da banda de valência dos filmes A, B e C. Dados extraídos das análises de XPS. A posição do fundo da banda de condução, com a inserção de nitrogênio, permanece aproximadamente inalterada (Yang *et al.*, 2007).

Filme	$E_g$ ( $\pm 0,2$ eV)	Posição do topo da banda de valência em relação ao nível de Fermi ( $\pm 0,1$ eV)
A	1,9	1,5
B	2,5	2,2
C	3,2	3,0

Os espectros de raios-X são apresentados na Fig. 1(a). Os resultados indicam que os filmes possuem orientação preferencial anatase (101) com um pequeno sinal também na orientação (200) em  $2\theta \approx 48,4^\circ$  (apenas para os filmes B e C). O filme A possui uma estrutura amorfa. A cristalização preferencial da fase anatase em filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos via processamento a plasma é discutido com mais detalhes em trabalhos anteriores (Duarte *et al.*, 2011). Os demais picos de difração estão associados à orientação cristalográfica do FTO. Em geral, observa-se que a incorporação de nitrogênio afeta diretamente a cristalização do TiO<sub>2</sub>. Uma breve discussão para essa problemática tem sido abordada por nosso grupo numa publicação anterior (Irala *et al.*, 2010). Outros trabalhos (Heřman *et al.*, 2006) (Prabakar *et al.*, 2008) têm apresentado resultados similares. Segundo Muscat *et al.* (2002) a incorporação excessiva de nitrogênio força transformações de fase no volume do TiO<sub>2</sub> devido ao aumento da densidade dessa estrutura. Outros artigos (Nejand *et al.*, 2010) (Mohamed *et al.*, 2004) (Hukari *et al.*, 2002) indicam que o nitrogênio atua como um inibidor durante a cristalização dos filmes, uma vez que o nitrogênio diminui a mobilidade dos átomos de titânio e oxigênio devido ao maior raio iônico do nitrogênio em relação ao oxigênio, assim, a nucleação das fases cristalinas é reduzida. Entretanto, acredita-se que o motivo real da diminuição da cristalinidade dos filmes seja causado pela diminuição do fluxo de oxigênio utilizado durante as deposições (veja Tab. 1).

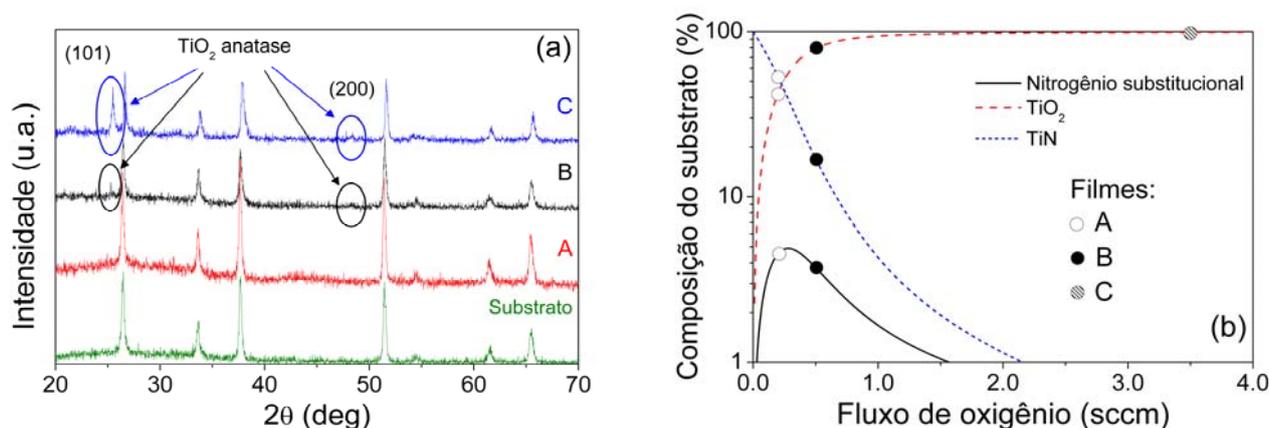


Figura 1 - (a) Espectros DRX do substrato e dos filmes A, B e C. (b) Porcentagem de TiN, TiO<sub>2</sub> e nitrogênio substitucional por monocamada depositada em função do fluxo de oxigênio. Dados gerados a partir da simulação numérica do processo de deposição utilizando o modelo de Berg (Berg & Nyberg, 2005) (não detalhado nesse trabalho).

A diminuição do fluxo de oxigênio é necessária para uma efetiva incorporação do nitrogênio na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, uma vez que em altas concentrações, o oxigênio tende a reagir com a superfície do filme mais facilmente que os átomos de nitrogênio devido seu maior coeficiente de fixação. Estudos recentes (Jiang *et al.*, 2011) mostram que a dopagem do TiO<sub>2</sub> com nitrogênio pode ser obtida através de dois modos: (i) incorporação de nitrogênio na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> ou (ii) oxidação do TiN. Entretanto, a incorporação de nitrogênio substitucional na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> requer que os átomos de nitrogênio tenham altas energias para quebrar a forte ligação O-Ti-O (Jiang *et al.*, 2011). Consequentemente, o nível de dopagem substitucional é ineficiente nesse caso e o filme resultante torna-se dopado intersticialmente. Assim, a alternativa mais viável de incorporar o nitrogênio substitucional na rede do TiO<sub>2</sub> é através da oxidação do TiN devido a facilidade do oxigênio quebrar a ligação Ti-N (Jiang *et al.*, 2011). A oxidação do TiN ocorre através da reação  $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{N}$  onde o nitrogênio em excesso é liberado da superfície ou capturado como

dopante substitucional ou intersticial. Veja em Esaka *et al.* (1997) o mecanismo completo de oxidação do TiN. Simulações numéricas conduzidas por nosso grupo (não detalhado nesse trabalho) mostram que o nitrogênio substitucional pode ser incorporado na rede do TiO<sub>2</sub> através da oxidação do TiN onde um dos possíveis caminhos para incorporação desse elemento é através da reação entre subóxidos do tipo TiO com o nitrogênio liberado após a oxidação do TiN. Os dados apresentados na Fig. 1(b), por exemplo, mostram que os filmes A e B possuem altas concentrações de TiN por monocamada depositada, consequentemente, aumentando o nível da dopagem substitucional. Em altas concentrações de oxigênio, o filme é completamente recoberto por TiO<sub>2</sub>, assim, os níveis de dopagem substitucional diminuem drasticamente, entretanto, com valores não nulos.

A presença de nitrogênio substitucional e intersticial nos filmes foram confirmadas pelas análises de XPS através da fotoemissão do orbital N1s, conforme representado pela Fig. 2. Os resultados mostram picos característicos relacionados ao nitrogênio substitucional entre 395 e 397 eV. Segundo Saha e Tompkins (1992) os picos em torno de 396 eV estão relacionados à ligação Ti-N na rede do TiO<sub>2</sub>. Além disso, os resultados indicam que esses picos são deslocados para maiores valores de energia conforme a concentração de oxigênio no plasma aumenta (veja Tab. 3). Diversos trabalhos mostram que quando o nitrogênio substitui o oxigênio, a densidade de elétrons em torno do átomo de nitrogênio é reduzida devido à alta eletronegatividade do oxigênio, consequentemente, a energia de ligação do nitrogênio na estrutura O-Ti-N torna-se maior que na estrutura N-Ti-N. Veja, por exemplo, Tian *et al.* (2010). Além disso, no filme A foi detectado a presença de um pico característico em 396,82 eV que também está associado à ligação O-Ti-N.

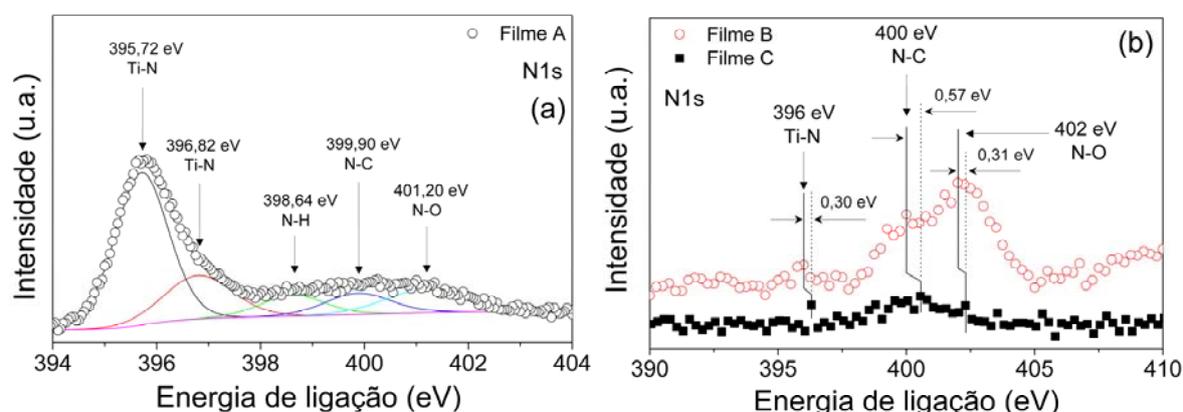


Figura 2 - Espectros XPS do orbital N1s para os filmes (a) A, (b) B e C indicando os picos associados ao nitrogênio substitucional e intersticial.

Além da presença de nitrogênio substitucional, foi detectada também a presença da dopagem intersticial através da presença de ligantes do tipo N-O (Di Valentin *et al.*, 2005). O pico associado à ligação N-O está situado em torno de 402 eV e, similarmente ao deslocamento característico do pico em 396 eV, observa-se um comportamento similar para essa linha onde a mesma sofre um deslocamento de 401,20 até 402,31 eV (veja Tab. 3). Segundo Kang *et al.* (2010) a incorporação de nitrogênio intersticial atua como um centro de captura de fotoelétrons embora Di Valentin *et al.* (2005) tenham reportado que o nitrogênio incorporado dessa forma possa também atuar como um centro doador de fotoelétrons. O surgimento de hidrogênio e carbono na superfície dos filmes, evidenciada através das ligações N-H e N-C, pode estar associada aos processos de adsorção dissociativa de vapor d'água e/ou a fotocatalise de compostos orgânicos, uma vez que os filmes ficaram armazenados durante alguns dias antes das análises por XPS. A presença da ligação N-H está associada também à presença amônia (NH<sub>3</sub>).

Tabela 3. Deslocamento das energias de ligação associadas ao nitrogênio substitucional (Ti-N) e intersticial (N-O) com o aumento do fluxo de oxigênio no plasma.

Filme	Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	Linha relativa à ligação:	
		Ti-N	N-O
A	0,2	395,72 eV	401,20
B	0,5	396 eV	402
C	3,5	396,30 eV	402,31

A presença dos demais estados aceitadores de elétrons na superfície dos filmes foram confirmadas através da fotoemissão dos orbitais Ti2p e O1s (veja Fig. 3). Conforme apresentam os resultados da Fig. 3(a), o aumento da incorporação de nitrogênio implicou no aumento do subóxido Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entre 457,29 e 457,38 eV) que está diretamente associado ao estado Ti<sup>3+</sup>. Conforme mencionado anteriormente, o surgimento desse estado eletrônico está ligado à geração de vacâncias de oxigênio uma vez que cada vacância é responsável pela geração de dois estados Ti<sup>3+</sup> (Thomas

et al., 2007). O surgimento das vacâncias é proveniente tanto da incorporação de nitrogênio quanto da diminuição do grau de cristalinidade dos filmes, pois filmes amorfos apresentam alta concentração de vacâncias de oxigênio.

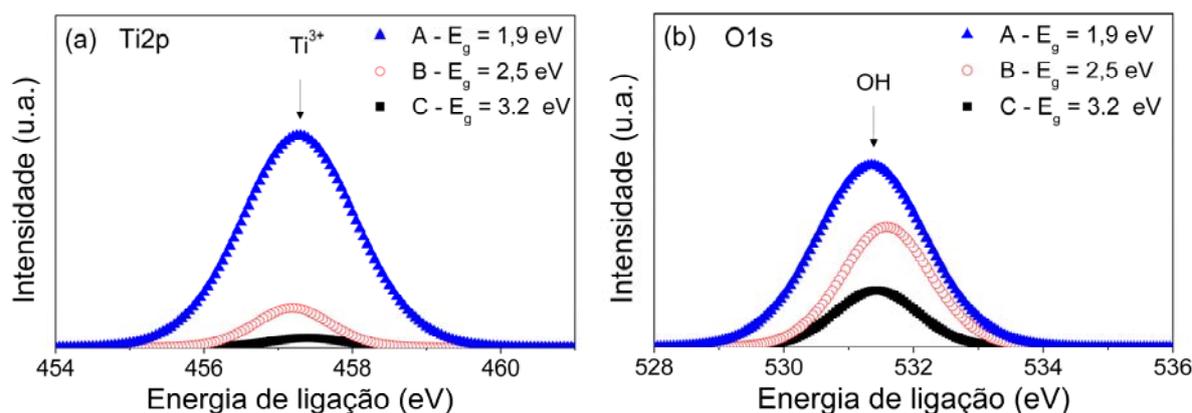


Figura 3 - Espectros XPS dos orbitais (a) Ti2p e (b) O1s para os filmes A, B e C.

Conseqüentemente, conforme apresenta a Fig. 4, o aumento expressivo dos estados  $Ti^{3+}$  na superfície do filme A (veja Tab. 4) contribuiu diretamente para o aumento do coeficiente de absorção desse filme acima de 525 nm. O aumento do coeficiente de absorção do filme B, em comparação ao filme C, é causado pela inserção de estados N2p acima do topo da banda de valência, entretanto, o aumento de  $\alpha$  para o filme A é causado tanto pela inserção de nitrogênio quanto pela geração excessiva de estados  $Ti^{3+}$  onde essa última está, em grande parte, associada à amorficidade desse filme. Essa observação está em concordância com os trabalhos realizados por Fujishima *et al.* (2008), pois seus resultados indicam que o aumento expressivo dos estados  $Ti^{3+}$  contribuiu para o aumento do coeficiente de absorção para comprimentos de onda acima de 500 nm. Os filmes B e C não possuem uma quantidade de estados  $Ti^{3+}$  suficientes para aumentar o coeficiente de absorção acima de 500 nm, embora apresentem valores não nulos de  $\alpha$  para comprimentos de onda na faixa do visível.

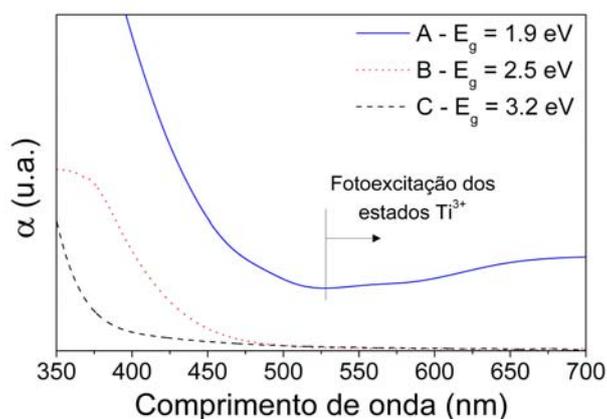


Figura 4 - Coeficiente de absorção dos filmes A, B e C em função do comprimento de onda.

Com o aumento da densidade de vacâncias de oxigênio sobre a superfície dos filmes, a adsorção dissociativa do  $H_2O$  sofreu um aumento proporcional, conforme evidenciado pela Fig. 3(b). Assim, embora os coeficientes de absorção dos filmes A e B sejam maiores, em relação ao filme C, os mesmos possuem mais estados aceitadores de elétrons (nitrogênio intersticial, vacâncias de oxigênio e radicais OH), conseqüentemente, balanceando a produção líquida de fotoelétrons na banda de condução do semiconductor. Por outro lado, apesar desse aumento substancial dos estados aceitadores de elétrons, os filmes A e B aperfeiçoaram de maneira significativa o desempenho das DSSCs, conforme veremos a seguir.

Tabela 4. Intensidade relativa do pico  $Ti^{3+}$  para os filmes A, B e C. O estado  $Ti^{4+}$  está associado ao  $TiO_2$  estequiométrico.

Filme	$E_g (\pm 0,2 \text{ eV})$	$I(Ti^{3+}) / I(Ti^{4+})$
A	1,9	0,67
B	2,5	0,05
C	3,2	0,04

A densidade de corrente em curto-circuito ( $J_{SC}$ ) e a tensão em circuito aberto ( $V_{OC}$ ) das DSSCs construídas com os filmes A, B e C são apresentadas na Tab. 5. Os resultados indicam que a DSSC construída com o filme B apresenta maior fotocorrente devido à presença de estados N2p associada à cristalização com orientação preferencial anatase (101) para esse filme. A DSSC A apresentou menor fotocorrente que a DSSC B devido ao fato do filme A apresentar uma estrutura amorfa e, conseqüentemente, maior densidade de defeitos aceitadores de elétrons embora apresente menor largura da banda proibida e maior coeficiente de absorção. De qualquer maneira, a incorporação de nitrogênio substitucional na rede do  $TiO_2$  contribui efetivamente para a otimização dos processos de fotoexcitação e, conseqüentemente, para o aumento da fotocorrente das DSSCs. Entretanto, as DSSCs A e B possuem menores valores para a tensão em circuito aberto e, conforme descrito anteriormente, essa diminuição pode estar associada à maior concentração dos estados aceitadores de elétrons em relação à DSSC construída com o filme C.

Tabela 5. Corrente em curto-circuito ( $J_{SC}$ ), tensão em circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e corrente no escuro ( $J_{CE}$ ) para as células construídas com os filmes A, B e C. As medidas de  $J_{CE}$  foram obtidas nos respectivos valores do  $V_{OC}$  de cada célula.

DSSC	$E_g$ ( $\pm 0,2$ eV)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	$J_{CE}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
A	1,9	1,13	747	- 19,0
B	2,5	2,32	670	- 31,5
C	3,2	0,62	785	- 10,4

Para compreender claramente os efeitos relacionados à diminuição do  $V_{OC}$ , medidas de corrente e tensão sem iluminação foram obtidas para todas as células com objetivo de analisar o efeito da incorporação de nitrogênio nas reações de volta. A corrente no escuro é um importante parâmetro para avaliar as recombinações elétron-lacuna na interface (N-)TiO<sub>2</sub> / corante / eletrólito entre os íons  $I_3^-$  e os elétrons presentes na banda de condução do semicondutor. Os resultados, apresentados na Tab. 5, mostram que a incorporação de nitrogênio aumenta a corrente no escuro. Isso significa que apesar do nitrogênio melhorar o fotocorrente, através do aumento dos processos de fotoexcitação direta do semicondutor, também aumenta as reações de volta, conseqüentemente, comprometendo o real desempenho do dispositivo. Kang *et al.* (2010), por exemplo, obtiveram resultados similares, entretanto, a origem desse efeito necessita de maiores investigações e ainda é fonte de discussão. Por outro lado, o aumento da densidade de estados na banda de condução do N-TiO<sub>2</sub> com o aumento dos níveis de dopagem (Spadavecchia *et al.*, 2011) e a diminuição do grau de cristalinidade associados com a possível dessorção do corante pode ser uma hipótese para o aumento das reações de volta. Pode-se observar também que a célula B apresenta maior corrente no escuro em relação à célula A. Conseqüentemente, a tensão em circuito aberto na célula A é maior que na célula B (veja Tab. 5). Esse resultado pode ser uma consequência da maior concentração de radicais OH sobre a superfície do filme A (veja Fig. 3(b)), pois segundo Liu *et al.* (1998), a adsorção dissociativa de H<sub>2</sub>O sobre a superfície do semicondutor atua como um bloqueador das reações de volta entre os íons  $I_3^-$  e os elétrons presentes na banda de condução do TiO<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi investigado o efeito da incorporação de nitrogênio nos processos de fotoexcitação e geração de estados aceitadores de elétrons em filmes finos de TiO<sub>2</sub> e a influência desses mecanismos nos princípios de operação de células solares sensibilizadas por corante. Os resultados mostram que a inserção de nitrogênio promoveu tanto a diminuição da largura da banda proibida quanto a diminuição do grau de cristalinidade dos filmes. Conseqüentemente, a diminuição do grau de cristalinidade promoveu o aumento da densidade de vacâncias de oxigênio e a, conseqüente, adsorção de radicais OH. Além disso, a incorporação de nitrogênio resultou no surgimento de ligações N-O que estão associadas ao nitrogênio intersticial. A presença dessa espécie associada às demais fontes aceitadoras de elétrons (vacâncias de oxigênio e radicais OH) atuam simultaneamente para o aumento das reações escuras e, portanto, comprometendo a separação de cargas e a tensão em circuito aberto do dispositivo embora o aumento dos radicais OH possa também atuar como um bloqueador das reações de volta. Por outro lado, a inserção de nitrogênio na forma substitucional resultou no aumento dos processos de fotoexcitação devido à inserção de estados eletrônicos intermediários acima do topo da banda de valência do semicondutor. Assim, apesar dos processos de captura atuarem paralelamente aos processos de geração de fotoelétrons, a inserção de nitrogênio elevou significativamente a fotocorrente das DSSCs em comparação a fotocorrente obtida com a DSSC convencional.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CAPES, CNPq e PRONEX pelo auxílio financeiro, ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelas medidas de perfilometria, ao Laboratório de Medições de Superfícies Óticas (LMSO) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) pelas medidas de transmitância e refletância, à Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) pelas medidas de difração de raios-X e ao Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela caracterização das células solares.

## REFERÊNCIAS

- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, vol. 293, n. 5528, pp. 269-271.
- Berg, S., Nyberg, T., 2005. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*, vol. 476, n. 2, pp. 215-230.
- Cha, S. I., Kim, Y., Hwang, K. H., Shin, Y.-J., Seo, S. H., Lee, D. Y., 2012. Dye-sensitized solar cells on glass paper: TCO-free highly bendable dye-sensitized solar cells inspired by the traditional Korean door structure, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n. 5, pp. 6071-6075.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Giamello, E., 2005. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO<sub>2</sub> powders by EPR spectroscopy and DFT calculations, *J. Phys. Chem. Lett. B*, vol. 109, n. 23, pp. 11414-11419.
- Duarte, D. A., Massi, M., da Silva Sobrinho, A. S., 2011. Comparison between conventional and hollow cathode magnetron sputtering systems on the growing of titanium dioxide thin films: a correlation between the gas discharge and film formation, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 54, n. 2, 20801.
- Esaka, F., Furuya, K., Shimada, H., Imamura, M., Matsubayashi, N., Sato, H., Nishijima, A., Kawana, A., Ichimura, H., Kikuchi, T., 1997. Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by X-ray absorption and photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, n. 5, pp. 2521-2528.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, n. 15, pp. 515-582.
- Graetzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, vol. 4, n. 2, pp. 145-153.
- Granqvist, C. G., 2007. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, n. 17, pp. 1529-1598.
- Heřman, D., Šícha, J., Musil, J., 2006. Magnetron sputtering of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films, *Vacuum*, vol. 81, n. 3, pp. 285-290.
- Hukari, K., Dannenberg, R., Stach, E. A., 2002. Nitrogen effects on crystallization kinetics of amorphous TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films, *J. Mater. Res.*, vol. 17, n. 3, pp. 550-555.
- Irala, D. R., Maciel, H. S., Duarte, D. A., Massi, M., da Silva Sobrinho, A. S., 2010. Influence of the nitrogen concentration on the photoinduced hydrophilicity of N-doped titanium dioxide thin films deposited by plasma sputtering, *ECS Transactions*, vol. 31, n. 1, pp. 109-115.
- Jiang, X., Wang, Y., Pan, C., 2011. High concentration substitutional N-doped TiO<sub>2</sub> film: preparation, characterization and photocatalytic property. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n. 11, pp. 4078-4083.
- Kang, S. H., Kim, H. S., Kim, J.-Y., Sung, Y.-E., 2010. Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin film for dye-sensitized solar cells, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, n. 1, pp. 422-426.
- Karuppasamy, A., Subrahmanyam, A., 2001. Studies on the room temperature growth of nanoanatase phase TiO<sub>2</sub> thin films by pulsed dc magnetron with oxygen as sputter gas, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n. 6, 064318.
- Kim, Y., Yoo, B. J., Vittal, R., Lee, Y., Park, N.-G., Kim, K.-J., 2008. Low-temperature oxygen plasma treatment of TiO<sub>2</sub> film for enhanced performance of dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, vol. 175, n. 2, pp. 914-919.
- Lindgren, T., Mwabora, J. M., Avendaño, E., Jonsson, J., Hoel, A. Granqvist, C.-G., Lindquist, S.-E., 2003. Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n. 24, pp. 5709-5716.
- Liu, Y., Hagfeldt, A., Xiao, X.-R., Lindquist, S.-E., 1998. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO<sub>2</sub> solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 55, n. 3, pp. 267-281.
- Ma, T., Akiyama, M., Abe, E., Imai, I., 2005. High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode, *Nano Lett.*, vol. 5, n. 12, pp. 2543-2547.
- Mathew, A., Rao, G. M., Munichandraiah, N., 2011. Effect of TiO<sub>2</sub> electrode thickness on photovoltaic properties of dye sensitized solar cell on randomly oriented titania nanotubes, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 127, n. 1-2, pp. 95-101.
- Mohamed, S. H., Kappertz, O., Niemeier, T., Drese, R., Wakkad, M. M., Wuttig, M., 2004. Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films, *Thin Solid Films*, vol. 468, n. 1-2, pp. 48-56.
- Muscat, J., Swamy, V., Harrison, N. M., 2002. First-principle calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B*, vol. 65, n. 22, 224112.
- Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S., Takeuchi, K., 2000. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 161, n. 1-2, pp. 205-212.
- Nejand, B. A., Sanjabi, S., Ahmadi, V., 2010. Optical and photocatalytic characteristics of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin film deposited by magnetron sputtering, *Transaction F: Nanotechnology*, vol. 17, n. 2, pp. 102-107.
- O'Regan, B., Graetzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, vol. 353, pp. 737-740.
- Park, Y. S., Kim, H.-K., 2011. The effects of annealing temperature on the characteristics of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, n. 4, pp. 989-994.

- Prabakar, K., Takahashi, T., Nezuka, T., Takahashi, K., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A., 2008. Visible light-active nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC magnetron sputtering used as a photocatalyst, *Renewable Energy*, vol. 33, n. 2, pp. 277-281.
- Saha, N. C., Tompkins, H. G., 1992. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study, *J. Appl. Phys.*, vol. 72, n. 7, pp. 3072-3079.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 1998. Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO<sub>2</sub> surfaces. *Langmuir*, vol. 14, n. 20, pp. 5918-5920.
- Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2003. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n. 4, pp. 1028-1035.
- Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2001. Enhancement of the photoinduced hydrophilic conversion rate of TiO<sub>2</sub> film electrode surfaces by anodic polarization. *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n. 15, pp. 3023-3026.
- Sirisuk, A., Klansorn, E., Praserttham, P., 2008. Effects of reaction medium and crystallite size on Ti<sup>3+</sup> surface defects in titanium dioxide nanoparticles prepared by solvothermal method, *Catal. Commun.*, vol. 9, n. 9, pp. 1810-1814.
- Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Ceotto, M., Falciola, L., 2011. Electronic structure of pure and N-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals by electrochemical experiments and first principles calculations. *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n. 14, pp. 6381-6391.
- Thomas, A. G., Flavell, W. R., Mallick, A. K., Kumarasinghe, A. R., Tsoutsou, D., Khan, N., Chatwin, C., Rayner, S., Smith, G. C., Stockbauer, R. L., Warren, S., Johal, T. K., Patel, S., Holland, D., Taleb, A., Wiame, F., 2007. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. B*, vol. 75, n. 3, 035105.
- Tian, H., Hu, L., Zhang, C., Liu, W., Huang, Y., Mo, L., Guo, L., Sheng, J., Dai, S., 2010. Retarded charge recombination in dye-sensitized nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> solar cells, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n. 3, pp. 1627-1632.
- Xiong, L.B., Li, J.-L., Yang, B., Yu, Y., 2012. Ti<sup>3+</sup> in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application, *J. Nanomat.*, 831524.
- Yang, K., Dai, Y., Huang, B., 2007. Study of the nitrogen concentration influence on N-doped TiO<sub>2</sub> anatase from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n. 32, pp. 12086-12090.
- Yu, Y., Wu, K., Wang, D., 2011. Dye-sensitized solar cells with modified TiO<sub>2</sub> surface chemical states: the role of Ti<sup>3+</sup>, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n. 19, 192104.
- Zhou, W., Zhong, X., Wu, X., Yuan, L., Shu, Q., Li, W., Xia, Y., 2007. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, n. 1, pp. 219-226.

#### DEPOSITION OF N-TiO<sub>2</sub> THIN FILMS FOR APPLICATION IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS: EFFECT OF NITROGEN DOPING ON THE GENERATION OF ELECTRON ACCEPTOR STATES

**Abstract.** *In the last years, dye-sensitized solar cells became one of the most promising technologies for electric power generation because of their low module cost, easy fabrication, long-term stability and overall efficiency above 10%. Currently, many efforts have been done in order to increase the light-to-electricity conversion of DSSCs where doping TiO<sub>2</sub> with nitrogen was found to be an interesting solution. However, despite the substitutional doping increase the photoexcitation processes and, as consequence, the solar cell photocurrent, it also increases the number of electron acceptor states into TiO<sub>2</sub> bulk and surface. Thus, in this work, the effect of nitrogen incorporation on the photoexcitation processes and generation of electron acceptor states in TiO<sub>2</sub> thin films, as well as, its influence on the working principle of DSSCs was investigated. The effect of nitrogen doping on the cell performance was evaluated from current-voltage relations obtained under illuminated and dark conditions. Results show that cells built with nitrogen-doped films have higher short-circuit photocurrent in relation to that obtained in conventional DSSCs. On the other hand, DSSCs built with non-doped TiO<sub>2</sub> have higher open-circuit photovoltage. These experimental observations indicate that nitrogen incorporated into TiO<sub>2</sub> lattice increases simultaneously the processes of generation and destruction of electric charge. These effects are respectively caused by incorporation of N2p states above the top of valence band and by increase of electron acceptor states. According XPS data, the electron acceptor states are assigned to the presence of oxygen vacancies, interstitial nitrogen and adsorbed hydroxyl radicals on the film surface. Other studies as the influence of nitrogen doping level on the optical, structural and chemical properties of the films, as well as, the influence of the crystallinity of the films on the generation of electron acceptor states are also conducted in this work.*

**Key words:** Dye-Sensitized Solar Cells, Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>, Plasma.