

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS DE KBiFe_2O_5 COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Guilherme Henrique França Melo

São Carlos

2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS DE KBiFe_2O_5 COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Guilherme Henrique França Melo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr^a Rosario Elida Suman Bretas

Agência Financiadora: CNPq

Processo: 139287/2018-3

São Carlos

2020

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho às duas mulheres que lutaram bravamente durante suas vidas, me ensinaram valores, ética, crenças, humildade e seguem em meu coração, minhas avós Valentina e Maria de Fátima.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

i

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Henrique França Melo, realizada em 15/07/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos (CEFET-MG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Na vida passamos por diversos momentos que são parte da nossa formação como indivíduo ativo da nossa sociedade, cada pessoa é moldada de acordo com as ações que ocorrem ao seu redor, por esse motivo acredito que quando nos tornamos algo bom, devemos agradecer aqueles que nos moldaram. Sendo assim, primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais (Guilherme Amaro e Maria do Socorro), pois desde o início da minha vida acreditaram que a educação é a porta de entrada para um futuro melhor, renunciaram a muitas coisas para me proporcionar tudo o que tenho e sou hoje, ouviram meus lamentos, choraram pelas minhas tristezas e vibraram com as minhas vitórias; estiveram sempre disponíveis e mostraram onde realmente é o meu porto seguro.

Em seguida gostaria de agradecer à Rosario pelas conversas, dicas e orientações, além de toda a confiança fornecida durante esses anos; escolher a Rosario como orientadora foi uma das decisões mais acertadas que já fiz na vida. Obrigado a todos os professores que me formaram, em especial: Juliano Marini, Lidiane Costa, José Agnelli, Márcio Morelli, Ana Cândida e Alexandre Gualdi. Foi uma honra poder aprender com todos, ensinaram de coração e de boa vontade.

Em terceiro lugar agradeço os meus amigos que estiveram presentes, sempre me auxiliando direta ou indiretamente durante o mestrado: Rayana, Tassiane, Bruno, Beatriz, Thômas, André H., André S., Andre V. e Luís Otávio, vocês foram cruciais nesses dois anos, permaneceram ao meu lado do início ao fim e deixaram suas marcas; obrigado pela paciência, lealdade e amizade. Gratidão também aos familiares que me acompanharam de perto e torceram por mim nessa etapa: meu irmão Thiago, tia Meire, tio Chico, primos Matheus e Thalita, tia Jaqueline, tio Helder, primo Nicolas, madrinha Cida. Saber que todos eles estavam torcendo e acreditando em mim, me deu muito mais força nos momentos difíceis.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 139287/2018-3. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Semicondutores ferroelétricos com estrutura tipo perovskita têm sido bastante estudados atualmente visando a aplicação em dispositivos fotovoltaicos devido à contribuição na separação dos portadores de cargas decorrente da polarização intrínseca presente nesses materiais. Óxidos ferroelétricos geralmente possuem E_g elevados (2.70 - 4.00 eV), permitindo o aproveitamento de somente 8-20 % do espectro solar. No entanto, o desenvolvimento de novos semicondutores ferroelétricos como a KBiFe_2O_5 (KBFO) ($E_g = 1.60$ eV), tem encorajado a aplicação desses materiais em células solares. Rotas de síntese simples, com etapas, tempos e temperaturas reduzidas são essenciais para a aplicação futura de tais óxidos em células solares. A KBFO foi descoberta em 2013 como uma alternativa à BiFeO_3 (BFO) ($E_g = 2.70$ eV); porém, apesar de promissora, até o momento esse material só foi sintetizado com temperaturas iguais ou superiores a 650 °C, o que dificulta sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Além disso, a relativa alta resistividade do KBFO faz com que os portadores de carga gerados sejam facilmente recombinados, o que reduz o seu potencial; tal problema pode, porém, ser contornado com a redução da espessura da amostra. Nesse trabalho a fase KBFO foi obtida através de duas rotas tendo um polímero como aditivo (PVP), síntese sol-gel e eletrofição, utilizando cinco tratamentos térmicos diferentes. A formação da fase foi confirmada por Difração de Raio X, a presença da fase foi confirmada para temperaturas de síntese acima de 550 °C e a não formação para a temperatura de 500 °C; a morfologia das amostras foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, comprovando a dimensão nanométrica nas amostras obtidas através do processo de eletrofição; o valor de band gap foi obtido através de Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), apresentando um band gap próximo a 1.75 eV. O trabalho apresentou dois resultados inéditos: obtenção da fase KBFO em temperaturas abaixo de 650 °C (sem o uso de pressões elevadas) e a obtenção de nanofibras dessa fase.

Palavras-chave: KBiFe_2O_5 ; eletrofição; perovskita; energia solar.

ABSTRACT

ELECTROSPINNING OF KBiFe_2O_5 NANOFIBERS WITH POTENTIAL APPLICATION IN SOLAR CELL DEVICES

Today, ferroelectric semiconductors with perovskite type structure are widely studied due to the possibility of obtaining voltages higher than their band gap and to their contribution to the charge carriers' separation due to the intrinsic polarization of these materials. Ferroelectric oxides usually have high E_g (2.70 - 4.00 eV), which allows only harnessing 8-20 % of the solar spectrum. However, the development of new ferroelectric semiconductors like KBiFe_2O_5 (KBFO) ($E_g = 1.60$ eV), has encouraged the application of these materials in solar cells. Routes of chemical synthesis, with reduced times and temperatures are essential, however, for the future application of these oxides in solar cells. KBFO was discovered in 2013 as an alternative to BiFeO_3 (BFO) ($E_g = 2.70$ eV); however, until now, this material has only been synthesized at temperatures equal or higher than 650 °C, which difficult its application in photovoltaic devices. Besides, due to the high resistivity of the KBFO, recombination of the charge carriers is facilitated, thus decreasing its potential; this problem can be diminished, however, by reducing the thickness of the sample. In this work, the KBFO phase was obtained through two routes with a polymer as an additive (PVP), sol-gel synthesis and electrospinning, using five different heat treatments. The formation of the phase was confirmed by X-Ray Diffraction, the presence of the phase was confirmed for synthesis temperatures above 550 °C and the non-formation for the temperature of 500 °C; the morphology of the samples was analyzed using Scanning Electron Microscopy, proving the nanometric dimension in the samples obtained through the electrospinning process; the band gap value was obtained through absorption spectroscopy in the Ultraviolet-Visible region (UV-Vis), presenting a band gap close to 1.75 eV. The work presented two unprecedented results: obtaining the KBFO phase at temperatures below 650 °C (without the use of high pressures) and obtaining nanofibers from this phase.

Key words: KBiFe_2O_5 ; electrospinning; perovskite; solar energy.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos em congresso:

- MELO, G. H. F.; VERZA, J. R.; DIAS, J. A.; BRETAS, R. E. S.; MORELLI, M. R. Síntese com baixas temperaturas da fase tipo perovskita KBiFe_2O_5 via sol-gel. In: Anais do 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica; Bonito – MS. Agosto, 2019.
- VERZA, J. R.; MELO, G. H. F.; BRETAS, R. E. S.; MORELLI, M. R. Síntese por Combustão em Solução de KBiFe_2O_5 (KBFO) com estrutura tipo perovskita. In: Anais do 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica; Bonito – MS. Agosto, 2019.
- MELO, G. H. F.; FONSECA, B. P.; BRETAS, R. E. S. Eletrofiação de KBiFe_2O_5 com potencial uso em células solares. In: Anais do 15° Congresso Brasileiro de Polímeros; Bento Gonçalves – RS. Outubro, 2019.

Trabalho publicado:

- MELO, G. H. F.; GUALDI, A. J.; BRETAS, R. E. S. “*Structural, optical, and magnetic properties of KBiFe_2O_5 synthesized by a sol-gel method using PVP as additive*” – **Int. J. Appl. Ceram. Technol.** (2020) doi:10.1111/ijac.13614

INDICE

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
INDICE	xi
INDICE DE TABELAS	xiii
INDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Espectro Solar	5
2.2 Célula Solar	6
2.2.1 Camada Ativa do Dispositivo Fotovoltaico	8
2.3 KBiFe₂O₅ (KBFO)	19
2.3.1 Estrutura	22
2.3.2 Propriedades Óticas	26
2.3.3 Propriedades Magnéticas	30
2.4 Eletrofição	40
2.4.1 Nanofibras Cerâmicas	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Soluções precursoras	49
3.2 Síntese sol-gel	50
3.3 Eletrofição	51
3.4 Filmes finos	52

3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.6	Difração de raios X (DRX)	53
3.7	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por reflectância difusa	54
3.8	Histerese magnética	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Simulação estrutural	57
4.2	Soluções	59
4.3	Síntese sol-gel	61
4.4	Eletrofição	71
4.5	<i>Spin Coating</i>	83
5	CONCLUSÃO	89
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	91
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	ANEXO A	101

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação de dados dos trabalhos realizados com a síntese da fase KBiFe_2O_5	39
Tabela 2.2 - Efeitos dos parâmetros da eletrofiação na morfologia das fibras.....	42
Tabela 3.1– Quantidade dos precursores, polímero e solventes utilizados para o preparo da solução base.....	49
Tabela 3.2 - Temperatura e tempo de síntese de cada amostra no processo de síntese via sol-gel.	50
Tabela 3.3 - Temperatura e tempo de síntese de cada amostra no processo de eletrofiação.....	52
Tabela 4.1 - Dados utilizados na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito da fase KBFO sintetizados pelo método sol-gel.	64
Tabela 4.2 - Valor de <i>band gap</i> das amostras sintetizadas pelo método sol-gel. .	68
Tabela 4.3 - Dados utilizados na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito da fase KBFO sintetizados a partir do processo de eletrofiação.....	78
Tabela 4.4 - Proporção atômica dos elementos K, Bi e Fe nas amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação.	78
Tabela 4.5 - Valor de <i>band gap</i> das amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação.....	80

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - (a) Evolução do consumo energético proveniente de fontes de energia solar e (b) Evolução do investimento em fontes renováveis, em bilhões de dólares. Fonte: Our World in Data [1]	2
Figura 1.2 - Evolução da eficiência de dispositivos reportados na literatura por diferentes laboratórios no mundo. Fonte: NREL [2]	5
Figura 2.1 - Espectro solar para condições terrestres. A faixa cinza é referente à região absorvível por células solares a base de silício. Adaptado de [3].	6
Figura 2.2 - Esquema simplificado e sem escala da estrutura de uma célula solar.	8
Figura 2.3 - Comparação Energia proveniente do espectro de luz visível (1.65 a 3.1 eV) com dois materiais de band gaps distintos a) 2.2 eV e b) 0.7 eV.	9
Figura 2.4 - Quantificação dos principais fatores responsáveis pela perda de eficiência de conversão energética em células a base de silício. (Adaptado de [9]).	10
Figura 2.5 - Circuito simples de uma célula solar, onde I_L é a corrente gerada pela luz, um diodo com corrente total I_D , resistências em série e em paralelo, R_S e R_P respectivamente (resistência em série referente ao próprio material e em paralelo referente aos contornos de grão e demais defeitos). (Adaptado de [11]).	11
Figura 2.6 - Limite de Shockley-Queisser e melhores valores de eficiência reportados na literatura para materiais com band gap entre 0.5 e 2.0 eV. (Adaptado de [14]).	14
Figura 2.7 - Esquema para o transporte dos portadores de carga em célula solar com um material ferroelétrico como material absorvedor: a) filmes finos e b) fibras.	15
Figura 2.8 - Diagrama de fase teórico de um copolímero dibloco (parte superior) e ilustrações das morfologias resultantes (parte inferior) com fração de volume crescente (f) de um bloco em relação ao outro. Da esquerda para a direita, as estruturas incluem esferas, cilindros hexagonais (H), giroides bicontínuas e estruturas lamelares (L). [20]	16

Figura 2.9 - Representação esquemática da replicação da rede giróide a partir de copolímeros em bloco. (Adaptado de [21]).	17
Figura 2.10 - Arquiteturas de dispositivos esquemáticos das heterojunções a) planar e b) mesoestruturadas. Imagens MEV das heterojunções c) planar e d) mesoestruturadas.[22]	19
Figura 2.11 - (a) Esquema do mecanismo de separação de elétron-buraco por ação do efeito ferroelétrico; (b) Comparação da margem de absorção para o KBiFe_2O_5 e para o BiFeO_3 ; (c) Limite de Shockley-Queisser para alguns materiais, evidenciando a diferença da KBiFe_2O_5 para a BiFeO_3 . (Adaptado de [16]).	20
Figura 2.12 - Comparação das estruturas da (a) BFO [29] e da (b) KBFO, evidenciando a organização dos átomos de oxigênio (octaedro e tetraedro, respectivamente).	22
Figura 2.13 - DRX em diferentes temperaturas da KBFO, mostrando que o aumento da temperatura transforma a estrutura ortorrômbica em monoclinica. [16]	23
Figura 2.14 – Esquema dos tetraedros $[\text{FeO}_4]$ vistos ao longo do eixo b da estrutura monoclinica ($P2_1/c$ - esquerda) e ortorrômbica ($P2_1cn$ - direita) [30].	24
Figura 2.15 - (a) Resistência da KBFO com a variação da pressão aplicada (compressão) e a remoção da pressão (descompressão); (b) Variação do <i>band gap</i> com a aplicação de pressão. (Adaptado de [31]).	25
Figura 2.16 - DRX das dos filmes finos obtidos por Zhai et al. [32] através da síntese sol-gel.	26
Figura 2.17 - Curva JxV do sistema Nb:STO/KBFO/ITO. (Adaptado de [34]).	27
Figura 2.18 – (a) DRX do KBFO depositado no substrato de Nb-SrTiO ₃ via PLD, as setas indicam os picos atribuídos à KBFO; (b) Gráfico de Kubelka-Munk da KBFO. (Adaptado de [34]).	28
Figura 2.19 - Espectro de absorção do MB fotodegradado pela (a) BFO e pela (b) KBFO em diferentes tempos de exposição; (c) comparação da porcentagem de degradação realizada pela BFO e pela KBFO. (Adaptado de [35]).	29

Figura 2.20 - Comparação da atividade fotocatalítica para a degradação de MB com e sem a adição de eliminadores. (Adaptado de [36]).	30
Figura 2.21 - Histerese magnética esquemática apresentando M_S , M_R e H_C .	32
Figura 2.22 - Materiais diamagnéticos: (a) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (b) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37]	33
Figura 2.23 - Materiais paramagnéticos: (a) Organização dos momentos magnéticos (b) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (c) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37].	33
Figura 2.24 – Materiais antiferromagnéticos: (a) Organização dos momentos magnéticos (b) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (c) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37].	34
Figura 2.25 - Esquema de três possíveis arranjos dos domínios para materiais antiferromagnéticos.	35
Figura 2.26 – Materiais ferromagnéticos: (a) Organização dos momentos magnéticos (b) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (c) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37].	35
Figura 2.27 – Momentos magnéticos na estrutura cristalina P2/c da KBFO sem a aplicação de um campo magnético [16].	36
Figura 2.28 - (a) Curvas de histerese magnética da KBFO em diferentes temperaturas; (b) Valores de M_S da KBFO em diferentes temperaturas. (Adaptado de [39])	37
Figura 2.29 - Esquema de um sistema de eletrofição.	41
Figura 2.30 - Cones de Taylor em soluções aquosas de PEO a diferentes valores de campo elétrico aplicado [47].	41
Figura 2.31 - Esquema proposto para o aumento da cinética de cristalização através do uso de PVP [58].	44
Figura 2.32 - MEV das amostras de BFO pós queima (a) 500 °C (c) 600 °C (b) 700 °C e (d) 800 °C. Em (e) esquema da evolução da morfologia das amostras com a variação da temperatura. Adaptado de [61].	45

Figura 2.33 - Esquema do comportamento magnético proposto para as fibras de BiFeO_3 . (Adaptado de [62]).	46
Figura 2.34 - (a) Esquema do dispositivo fotovoltaico tendo fibras de Iodeto de chumbo - metilamônio como camada ativa (b) MEV das fibras utilizadas na camada ativa do dispositivo. (Adaptado de [67]).	47
Figura 3.1 - Perfis de aquecimento na síntese sol-gel para as diferentes amostras.	51
Figura 4.1 - Simulação estrutural em perspectiva da KBFO monoclinica ($P2_1/c$) e ortorrômbica ($P_{21}cn$).	57
Figura 4.2 - Rede de tetraedros de FeO_4 ao longo do eixo c para as estruturas monoclinica e ortorrômbica da KBFO.	58
Figura 4.3 - Simulação dos padrões de difração de raio X para cada uma das estruturas cristalinas do KBFO.	59
Figura 4.4 - Viscosidade em regime permanente de cisalhamento das soluções utilizadas.	60
Figura 4.5 - Etapas da síntese pelo método sol-gel: (a) Solução com precursores; (b) Material após o tratamento térmico; (c) Material desaglomerado e peneirado.	61
Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas por sol-gel (magnificação de 1000x).	63
Figura 4.7 - Padrões de DRX da estrutura monoclinica simulada e das amostras sintetizadas por sol-gel.	65
Figura 4.8 - Comparação de padrões de DRX de óxidos contendo K, Bi e/ou Fe com a amostra KBFO 5.	66
Figura 4.9 - Gráfico de Tauc para amostras sintetizadas pelo método sol-gel (a) Com energia entre 1.60 e 2.70 eV; (b) Com energia entre 1.60 e 2.00 eV.	68
Figura 4.10 - Curvas $M \times H$ das amostras sintetizadas pelo método sol-gel; acima as curvas completas das amostras e abaixo curvas ampliadas para melhor visualização de M_R e H_C .	69
Figura 4.11 - Propriedades magnéticas (M_R , M_{70kOe} e H_C) das amostras sintetizadas pelo método sol-gel de acordo com a temperatura de síntese.	70

Figura 4.12 - Coletores após o processo de eletrofiação das diferentes soluções: (a) Solução base (4.8% g/mL); (b) Solução 9.6 % g/mL; (c) Solução 12.0 % g/mL.	72
Figura 4.13 - (a) Microscopia Eletrônica da Varredura, (b) Distribuição do diâmetro das fibras logo após o processo de eletrofiação da solução com 12 % g/mL de PVP.	73
Figura 4.14 - Etapas da síntese a partir da eletrofiação: (a) Material eletrofiado removido do coletor; (b) Material após o tratamento térmico; (c) Amostras após cada tratamento térmico.	74
Figura 4.15 - Micrografia Eletrônica de Varredura das amostras: (a) e (b) Fibra 5; (c) e (d) Fibra 4.	75
Figura 4.16 - Micrografia Eletrônica de Varredura das amostras: (a) e (b) Fibra 3; (c) e (d) Fibra 2; (e) e (f) Fibra 1.	76
Figura 4.17 - Padrões de DRX da estrutura monoclinica simulada e das amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação.	77
Figura 4.18 - Comparação de padrões de DRX de óxidos contendo K, Bi e/ou Fe com a amostra Fibra 5.	79
Figura 4.19 - Gráfico de Tauc para amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação (a) Com energia entre 1.60 e 2.70 eV; (b) Com energia entre 1.60 e 2.00 eV.	80
Figura 4.20 - Curvas MxH de amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação com <i>insets</i> da curva ampliada para melhor visualização de M_R e H_c . 81	
Figura 4.21 – <i>Band gap</i> e tamanho de cristalito de KBFO das amostras sintetizadas via sol-gel e eletrofiação.	82
Figura 4.22 – Magnetização em 10 kOe, Magnetização Remanescente e Campo Coercivo para amostras sintetizadas via sol-gel e eletrofiação em três condições de síntese diferentes.	83
Figura 4.23 - Fotografias do substrato vidro/FTO antes do tratamento térmico e após os respectivos tratamentos térmicos.	84

Figura 4.24 - Substratos após a deposição via <i>spin coating</i> com diferentes soluções e o tratamento térmico a 600 °C por 4 horas.....	85
Figura 4.25 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento de EDS da amostra <i>spin coating</i> base.....	86
Figura 4.26 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento de EDS da amostra <i>spin coating</i> 1.1x10 ⁻² Pa.s.	87
Figura 4.27 - DRX da amostra <i>spin coating</i> 1.1x10 ⁻² Pa.s.....	88
Figura 4.28 - Gráfico de Tauc da amostra <i>spin coating</i> 1.1x10 ⁻² Pa.s.....	88

1 INTRODUÇÃO

A descoberta da eletricidade revolucionou o comportamento humano, possibilitou o desenvolvimento de tecnologias além de abrir portas para a criação de dispositivos que levaram à muitas outras descobertas e invenções, além do conforto e qualidade de vida; no entanto, o uso de energias provenientes de fontes não renováveis levou à sérios problemas ambientais o que continua ocorrendo até os dias atuais. Para diminuir o impacto causado pelas fontes não renováveis, outras fontes energéticas ganham mais espaço a cada dia. Em levantamento realizado pela *Our World in Data* [1], observou-se que o consumo de energia tendo como fonte a energia solar cresceu a partir de 1991, com crescimento mais acentuado a partir de 2005, como mostrado na Figura 1.1. Porém o consumo de 584 TWh em 2018 corresponde a apenas 0.95 % da matriz energética mundial desse ano; a energia solar se apresenta como a melhor das fontes renováveis por se mostrar disponível em toda a superfície terrestre e ser proveniente de uma fonte que pode ser considerada inesgotável. Contudo, a inviabilidade do uso de energia solar como fonte primária está apoiada em dois aspectos principais: alto custo para a fabricação dos dispositivos e relativa baixa eficiência de conversão.

Esses dados mostram que ainda há muito espaço para o crescimento do consumo de energia solar como fonte de eletricidade, mas para tal crescimento ser alcançado são necessários estudos e investimentos em tal área, com o descobrimento de métodos e materiais que possibilitem um processamento mais simples e de menor custo. Ainda no levantamento realizado pela *Our World in Data*, observa-se que o investimento em fontes renováveis apresenta certa evolução de 2004 até 2016, sendo que os maiores valores investidos são em energia solar e eólica, aproximadamente 226 bilhões de dólares em 2016 (113.7 bilhões de dólares para energia solar e 112.5 para a eólica) [1].

É importante ressaltar que todo o incentivo em conhecimento na área de energia renovável e sustentável é extremamente importante no ambiente acadêmico, econômico e social.

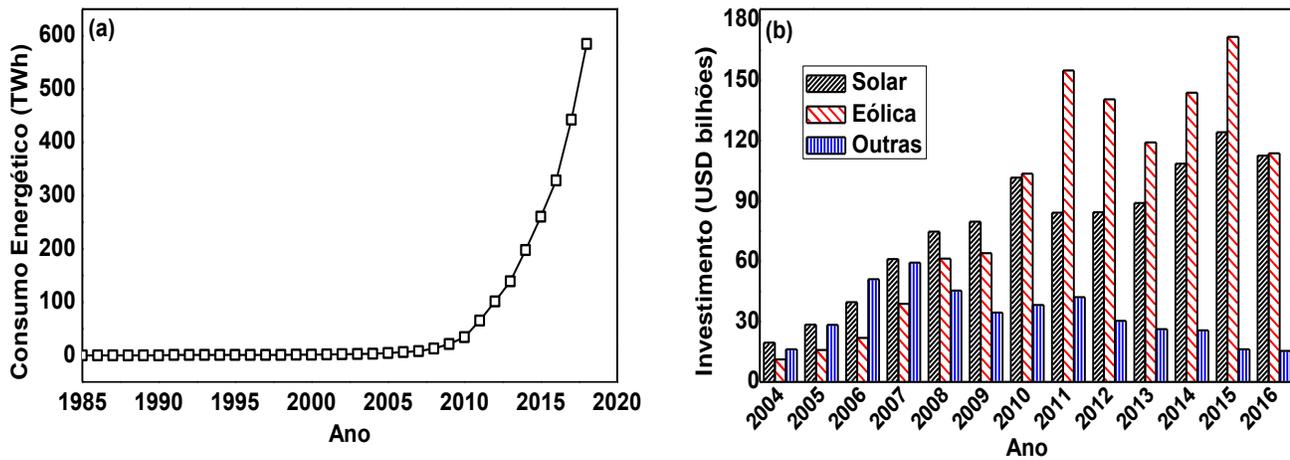


Figura 1.1 - (a) Evolução do consumo energético proveniente de fontes de energia solar e (b) Evolução do investimento em fontes renováveis, em bilhões de dólares.

Fonte: Our World in Data [1]

O avanço em pesquisa em energia solar está diretamente ligado ao avanço em pesquisa em desenvolvimento de novos materiais responsáveis pela conversão da energia solar em energia elétrica e estruturas de montagem do dispositivo que é responsável por tal conversão. Essa afirmação pode ser sustentada a partir do levantamento realizada pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) [2], que mostra o avanço da eficiência dos dispositivos ao longo dos anos, separando os dispositivos de acordo com o material e a estrutura de montagem (Figura 1.2). A partir desse levantamento, o grupo denominado “*Emerging PV*” chama a atenção, não pelo valor absoluto de eficiência apresentada, mas por mostrar um grande crescimento nesses valores em curto tempo. Nesse grupo estão incluídas as seguintes células solares: sensibilizadas por corante, de perovskitas, orgânicas, orgânicas tandem, inorgânicas e *quantum dots*. Esse grupo de dispositivos emergentes ganha espaço, pois tentam combater algumas das desvantagens dos dispositivos já consolidados no mercado de energia solar: alto preço e dificuldade de produção. No entanto ao combater uma desvantagem dos dispositivos a serem substituídos, os dispositivos emergentes acabam apresentando suas próprias desvantagens como por exemplo: instabilidade, presença de elementos tóxicos,

baixa eficiência de conversão etc. Com a finalidade de minimizar a maioria dessas desvantagens surgiram novos materiais para as camadas ativas, como as perovskitas inorgânicas que apresentam alta estabilidade, elementos inofensivos à saúde, fácil método de síntese, porém ainda possuem baixa eficiência de conversão; uma dessas é a KBiFe_2O_5 (KBFO), que possui um *band gap* teórico de 1.60 eV, logo, com grande potencial em aplicações fotossensíveis e, portanto, foi utilizada neste trabalho.

Além do material utilizado na camada ativa é necessário levar em consideração o substrato no qual esse material será apoiado/inserido/depositado; usualmente esse material é um substrato de vidro ou de plástico. O plástico possui temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente baixa, quando comparada com as temperaturas de síntese das perovskitas inorgânicas; já o substrato de vidro possui uma temperatura de amolecimento Vicat em torno de 700 °C e uma T_g em torno de 600 °C, o que limita a temperatura de síntese desses óxidos, caso ela seja realizada em cima dos substratos. Até o momento não foi reportado nenhum trabalho que tenha sintetizado a fase KBFO em temperaturas inferiores a 650 °C, com pressão ambiente; assim, sínteses acima de 650 °C inviabilizam uma síntese direta no substrato. Além disso, as estruturas dos dispositivos são organizadas de modo a aumentar a área superficial das camadas, com a finalidade de facilitar a troca de portadores de carga.

Tendo em vista os pontos explicados, este trabalho objetivou sintetizar a fase KBFO em temperaturas inferiores a 650 °C bem como a obtenção de morfologia fibrilar com alta área superficial através do processo de eletrofiação, um processo capaz de produzir fibras em escala nanométrica.

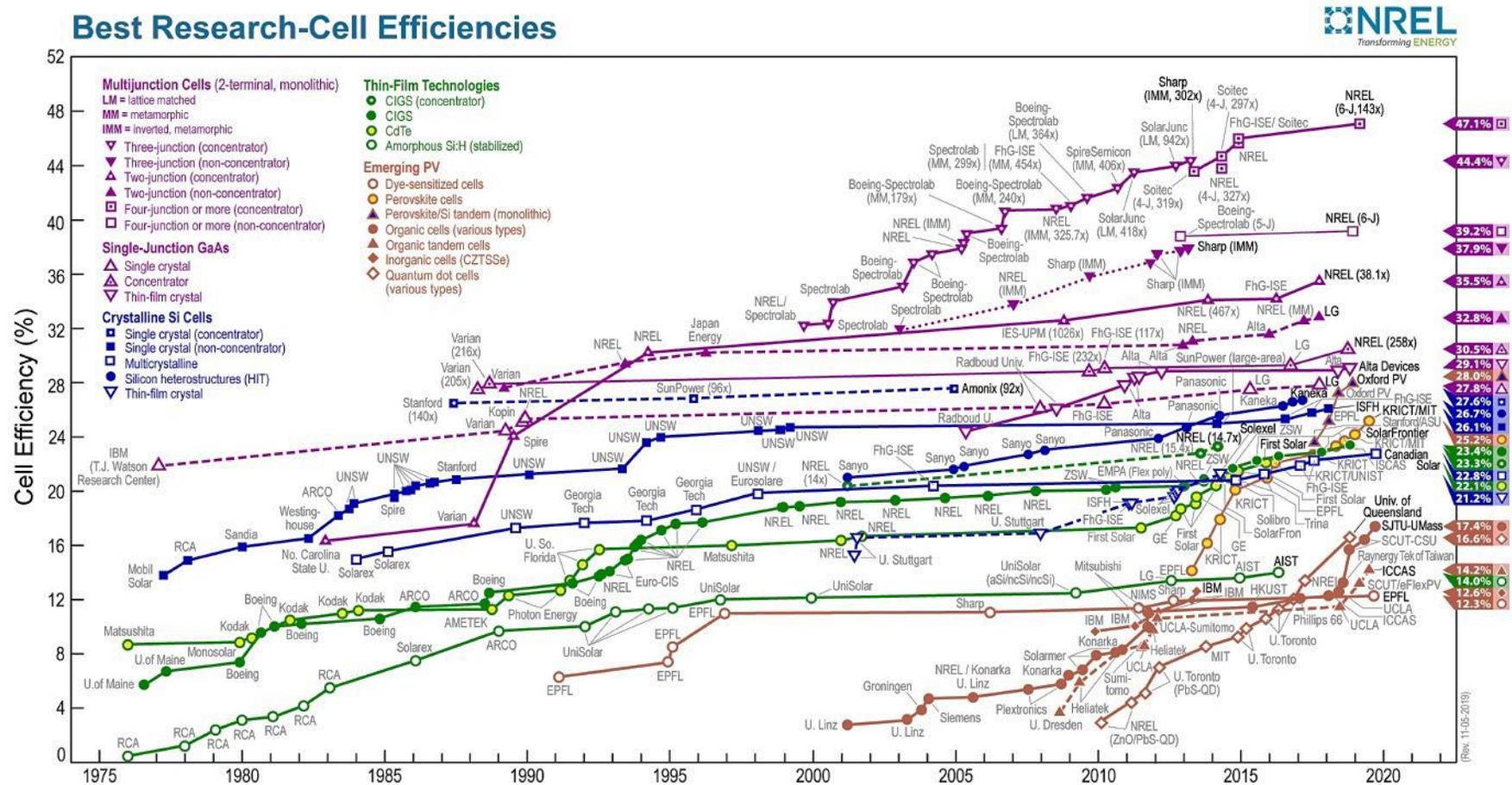


Figura 1.2 - Evolução da eficiência de dispositivos reportados na literatura por diferentes laboratórios no mundo. Fonte: NREL [2]

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Espectro Solar

A luz solar é uma radiação eletromagnética composta por fótons (elementos que compõem a luz e podem ser definidos como pequenos “pacotes” que transportam a energia contida nas radiações eletromagnéticas). Os fótons apresentam um caráter ondulatório, possuindo um comprimento de onda (λ) relacionado à sua energia (E_λ) pela Equação 2.1, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e ν é a frequência [4].

$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.1)$$

Ou seja, há uma energia associada a cada comprimento de onda; além da energia, o comprimento de onda também está associado à alguma cor. Ou seja há um comprimento de onda associado a cada cor [3]. A faixa de comprimentos de onda sensíveis aos nossos olhos é chamada de espectro visível e compreende valores de λ entre 400 e 750 nm. Ainda que essa faixa corresponda somente a 12.5 % de todo o espectro, ela é responsável por 45 % de toda a energia irradiada. A distribuição de energia ao longo das diferentes regiões do espectro emitido pelo sol pode ser dividida em 3 partes principais [5]:

Infravermelho e frequências inferiores ($\lambda > 750$ nm):———— 46.3 %
 Visível ($400 < \lambda < 750$ nm):———— 44.6 %
 Ultravioleta (UV) e frequências superiores ($\lambda < 400$ nm):———— 9.1 %

O espectro de intensidade do sol pode ser dividido em intervalos de cor ou comprimento de onda, como na Figura 2.1. Para entender como as células solares funcionam, observa-se que a energia de um fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda. Isso significa então, que os fótons de menor

comprimento de onda (à esquerda da curva) têm mais energia em relação aos fótons de comprimento de onda maiores (à direita da curva).

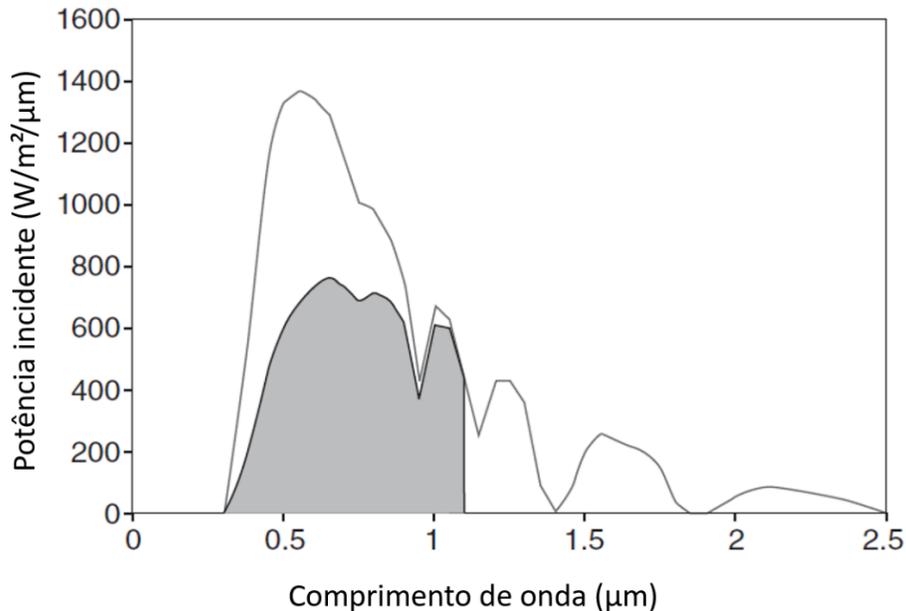


Figura 2.1 - Espectro solar para condições terrestres. A faixa cinza é referente à região absorvível por células solares a base de silício. Adaptado de [3].

Ao penetrar na atmosfera terrestre, as radiações sofrem diversos processos de espalhamento e absorção, modificando, em termos práticos, o espectro útil que atinge as células solares. Os comprimentos de onda inferiores a 300 nm, por exemplo, são absorvidos por diversas moléculas presentes na atmosfera, causando reações fotoquímicas, fotoionizações e aquecimento do ar [5].

2.2 Célula Solar

Células solares são dispositivos que convertem energia luminosa em energia elétrica, o chamado efeito fotovoltaico. Tal propriedade está relacionada diretamente com interações a nível atômico dos materiais; alguns materiais exibem uma propriedade conhecida como efeito fotoelétrico que faz com que eles absorvam

fótons de luz e liberem elétrons. Quando esses elétrons livres são capturados e o fluxo deles ocorre, uma corrente elétrica é então produzida [6].

O efeito fotoelétrico foi notado pela primeira vez por um físico francês, Edmund Becquerel, em 1839, que descobriu que certos materiais produziam pequenas quantidades de corrente elétrica quando expostos à luz [6]. Em 1905, Albert Einstein descreveu a natureza da luz e o efeito fotoelétrico no qual a tecnologia fotovoltaica é baseada [7], trabalho pelo qual, 16 anos depois, ganhou o prêmio Nobel de física. O primeiro módulo fotovoltaico foi construído pela *Bell Laboratories* em 1954; foi anunciado como uma bateria solar e inicialmente visto apenas como uma curiosidade, pois era muito caro para ganhar uso generalizado. Na década de 1960, a indústria espacial começou a fazer o primeiro uso da tecnologia de forma propriamente aplicada, para fornecer energia a bordo de espaçonaves. Através dos programas espaciais, a tecnologia avançou, sua confiabilidade foi estabelecida e o custo começou a diminuir. Durante a crise de energia na década de 1970, a tecnologia fotovoltaica ganhou reconhecimento como uma fonte de energia para aplicações não espaciais [8].

As células solares são compostas basicamente por quatro camadas (Figura 2.2): um substrato transparente, um anodo, um catodo e uma camada ativa; os substratos possuem duas funções principais: proporcionar uma resistência mecânica suficiente para sustentar as demais camadas e permitir a passagem de luz juntamente com a proteção das demais camadas; usualmente esses substratos são de poli (etileno tereftalato) (PET) ou de vidros silicatos (*soda-lime glass* ou *borosilicate glass*), para dispositivos flexíveis e rígidos, respectivamente. O substrato de PET não suporta temperaturas superiores a 260 °C sem se deformar; já o vidro possui uma temperatura de amolecimento *Vicat* na faixa de 700 °C e T_g em torno de 600 °C [9, 10], ou seja, o processo de união das demais camadas sobre o substrato deve ocorrer em temperaturas inferiores a 700 °C, para manter a integridade dos mesmos.

A camada ativa é onde o efeito fotovoltaico acontece efetivamente; por esse motivo geralmente as pesquisas são voltadas para esse componente. Existe uma

infinidade de materiais, estruturas, arranjos, composições possíveis e estudos para essa camada ativa; atualmente as células feitas de silício amorfo ou cristalino são as mais consolidadas no mercado. A performance dos dispositivos fotovoltaicos está diretamente ligada às propriedades dos materiais que os compõem, e muitos problemas de ciência de materiais são voltados para a compreensão das células solares existentes e para o desenvolvimento de células mais eficientes, de menor custo e mais estáveis.

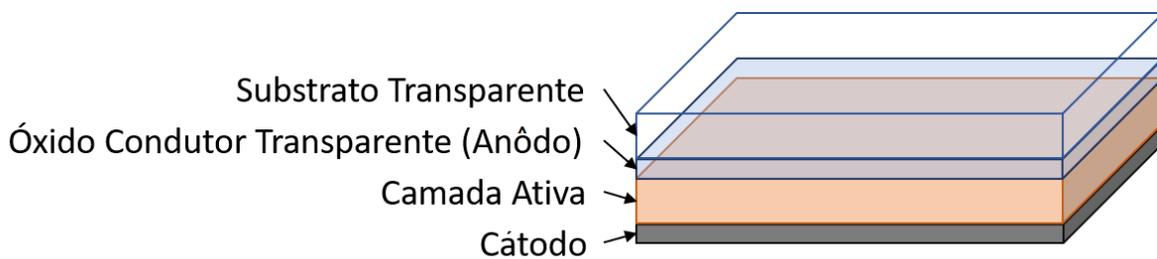


Figura 2.2 - Esquema simplificado e sem escala da estrutura de uma célula solar.

2.2.1 Camada Ativa do Dispositivo Fotovoltaico

O processo de absorção foi estudado por Einstein; quando um fóton incidente é absorvido pelo material, um elétron é emitido com uma energia quantizada descrita pela Equação 2.1, mas para ocorrer a absorção é necessário que se supere uma determinada energia proibida ou *band gap* (E_g), uma característica de cada material. O *band gap* pode ser definido como a diferença, em energia, entre a banda de valência e a banda de condução de um material e consiste num intervalo de valores de energia proibida aos elétrons no material [4]; logo, é a energia necessária para o processo de absorção do fóton e emissão do elétron ocorrer, gerando um par de portadores de carga (um negativo, o elétron e um positivo, o buraco) e é um parâmetro que depende apenas das características do material. Sendo assim, é

possível concluir que esse é um parâmetro importante a ser verificado num material candidato a aplicações fotovoltaicas.

Em termos de energia, o espectro visível varia entre 3.1 e 1.65 eV, ou seja, em uma análise inicial um bom absorvedor em todo o espectro visível deve possuir um *band gap* inferior a 1.65 eV. Todo material semiconductor (*band gap* igual ou menor que 2.00 eV) em um ambiente adequado é capaz de exibir propriedades fotovoltaicas; o que é surpreendente é o fato de tão poucos materiais serem conhecidos por apresentar propriedade fotovoltaica com eficiência de conversão suficiente (ordem de 20 % de eficiência) para despertar interesse em aplicações práticas [11]. A Figura 2.3 mostra a estrutura de bandas para dois materiais: em a) um material com *band gap* de 2.20 eV e em b) um material com *band gap* de 0.70 eV. Para os materiais com *band gap* maiores que 1.65 eV, apenas uma faixa do espectro visível será capaz de promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução, enquanto que a outra faixa não será utilizada; para materiais com *band gap* menor que 1.65 eV toda a faixa do espectro visível será utilizada para a promoção dos elétrons, porém a energia da luz visível é maior que o valor do *band gap*, principalmente em menores comprimentos de onda, isso faz com que o excesso de energia seja convertido em calor, o que reduz a eficiência do dispositivo.

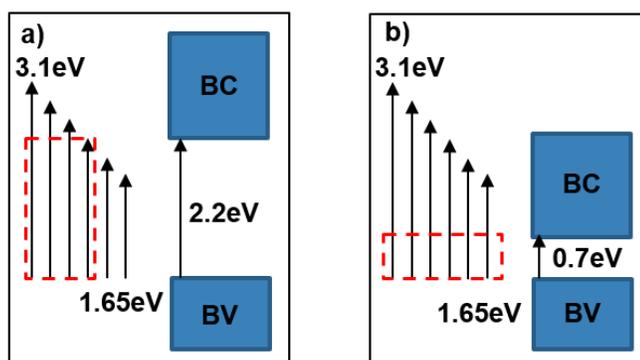


Figura 2.3 - Comparação Energia proveniente do espectro de luz visível (1.65 a 3.1 eV) com dois materiais de band gaps distintos a) 2.2 eV e b) 0.7 eV.

Os fatores que contribuem para a perda de eficiência de conversão energética em células a base de silício estão resumidos na Figura 2.4:

REFLEXÃO	2.0%
FALSA ABSORÇÃO	1.0%

GRADE DE COBERTURA	4.0%
$h\nu < E_g$	18.8%
$h\nu > E_g$	29.2%
$\eta_Q = 0.90$	4.5%
$E_g > qV_{oc}$	19.2%
RESISTÊNCIAS	4.7%
EFICIÊNCIA FINAL	16.6%

Figura 2.4 - Quantificação dos principais fatores responsáveis pela perda de eficiência de conversão energética em células a base de silício. (Adaptado de [9]).

Os principais motivos para a perda de eficiência nestes dispositivos a base de silício estão listados abaixo [11]:

- I. Parte da célula é coberta por componentes que captam a corrente, reduzindo a área efetiva da camada ativa (cerca de 4 % de perda);
- II. Reflexão de parte dos fótons, sendo assim eles não são absorvidos (cerca de 2 % de perda);
- III. Absorção de fótons por outros processos que não levam à geração de portadores de cargas, como em defeitos, recobrimentos antirreflexos etc. (cerca de 1 % de perda);

- IV. Alguns fótons incidentes possuem energia menor que o valor de *band gap* do semicondutor ($h\nu < E_g$), assim não possuem energia suficiente para serem absorvidos e gerar portadores de carga (cerca de 18.8 % de perda);
- V. Alguns fótons possuem energia muito maior que o *band gap* do semicondutor ($h\nu > E_g$); a energia extra é transformada em calor e em seguida é dissipada em forma de portadores “quentes”, até a termalização (cerca de 29.2 % de perda);
- VI. Nem todo portador de carga gerado é coletado pelo campo elétrico interno, esse valor é expresso como *Eficiência Quântica* ($\eta_Q < 1$); se $\eta_Q = 0.90$, a perda é de aproximadamente 4.5 %;
- VII. Geralmente, a energia usada para criar portadores de carga ($h\nu$) é maior do que a energia associada à tensão de circuito aberto (qV_{oc}), isso também leva à redução da eficiência (19.2 % de perda);
- VIII. Finalmente, há perdas devido às resistências do circuito do dispositivo; um sistema simples de um dispositivo fotovoltaico pode ser observado na Figura 2.5; pode-se ver que as duas resistências (R_P e R_S) possuem influências opostas, enquanto é desejado valor de R_S mais baixo possível, o valor de R_P é desejável o mais alto possível (a perda final é cerca de 4.7 %).

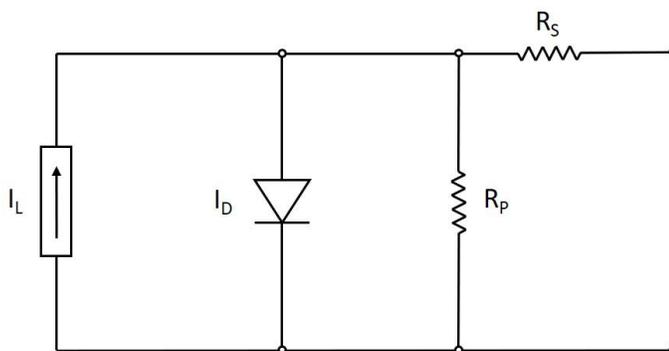


Figura 2.5 - Circuito simples de uma célula solar, onde I_L é a corrente gerada pela luz, um diodo com corrente total I_D , resistências em série e em paralelo, R_S e R_P respectivamente (resistência em série referente ao próprio material e em paralelo referente aos contornos de grão e demais defeitos). (Adaptado de [11]).

Com as estimativas fornecidas, a eficiência final é cerca de 16 %, porém as perdas de I a III e de VI a VIII, podem ser controladas/atenuadas através de um controle cuidadoso do material a ser utilizado e do design da célula. Os itens IV e V são difíceis de ser controlados com soluções simples, para isso são montadas as estruturas complexas denominadas multijunções ou heteroestruturas.

Rothward [12] listou cinco propriedades importantes para a obtenção de uma célula solar com alta eficiência:

- I. **Band gap:** O material absorvedor deve possuir um *band gap* entre 1.2 e 1.8 eV, sendo baixo o suficiente para absorver os fótons no espectro visível e alta o suficiente para minimizar a corrente de saturação reversa. A eficiência de conversão de uma célula solar é limitada pelo *band gap* do material absorvedor; esse limite foi calculado inicialmente por Shockley e Queisser [13], os quais utilizaram a teoria do balanço detalhado que modela a transição de elétrons e buracos em uma situação de equilíbrio. Dessa forma, esse trabalho ficou conhecido como limite de Shockley-Queisser, ilustrado na Figura 2.6;
- II. **Distância de difusão dos portadores de carga:** É a distância pela qual um portador de carga gerado pode percorrer antes de se recombinar, o ideal é que esse portador possa percorrer toda a dimensão do material absorvedor até chegar na superfície; logo essa distância de difusão deve ser a maior possível, assim os portadores excitados pela luz podem ser difundidos pelo material até chegar no destino desejado (o anodo ou o catodo) e ser coletados antes de haver uma recombinação entre portadores de cargas opostas. A distância de difusão L_m pode ser descrita pela equação $L_m = [(kT/q) \cdot (\mu\tau)]^{1/2}$, onde μ é a mobilidade dos portadores de carga, τ o tempo de vida dos portadores de carga, q a carga do portador, a temperatura em kelvin e k a constante de Boltzmann; quanto maior a mobilidade e o tempo de vida do portador, maior a distância de difusão; vale ressaltar que a mobilidade está diretamente ligada com a

condutividade ou resistividade do material pela equação $\sigma = nq\mu$, onde n é o número de portadores de carga e σ a condutividade elétrica;

- III. **Propriedades de junção:** A junção pode ser definida como a interface na qual haverá transferência de transportadores de carga; a estrutura e a composição das junções definem fatores importantes de transporte dos portadores de uma camada da célula para outra camada. Quanto maior a área de junção, maior será a transferência de portadores;
- IV. **Resistências:** A partir do circuito mostrado na Figura 2.5 é possível ver que existem dois tipos de resistência, uma em série e outra em paralelo. A resistência em série deve ser a menor possível e é definida pela condutividade do próprio semicondutor e pelo contato entre o semicondutor e as demais camadas do circuito. A resistência em paralelo deve ser a maior possível; contornos de grão e outros defeitos reduzem tal resistência, dessa maneira é desejada a formação da menor quantidade de contornos de grão possível. Em filmes finos policristalinos, contornos de grão na interface de junção podem afetar negativamente o transporte dos portadores de cargas;
- V. **Estabilidade:** Células solares são produzidas para durar longos tempos, sendo assim deve atuar com alta eficiência durante sua vida útil. Alguns materiais possuem problemas de estabilidade química e acabam perdendo a eficiência de conversão com o passar do tempo, o que pode inviabilizar sua aplicação.

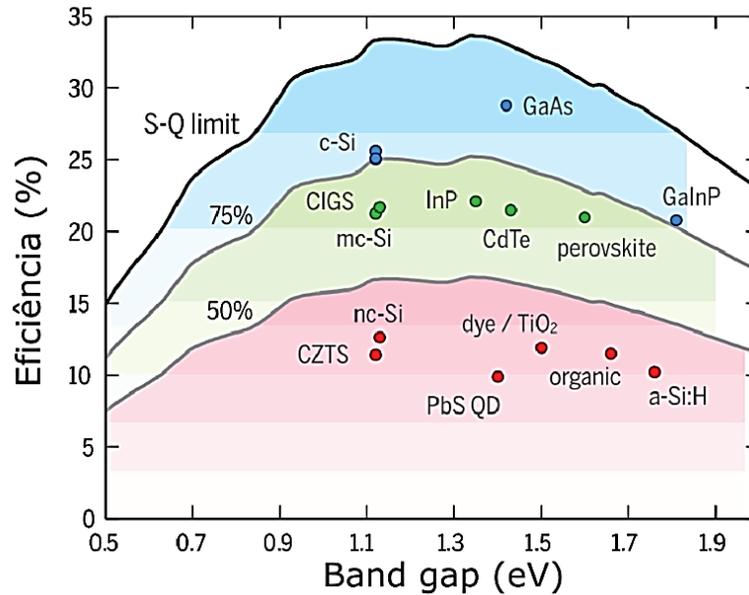


Figura 2.6 - Limite de Shockley-Queisser e melhores valores de eficiência reportados na literatura para materiais com band gap entre 0.5 e 2.0 eV.

(Adaptado de [14]).

Esses cinco tópicos são parâmetros importantes e que devem ser levados em consideração para a aplicação de um material com alta eficiência de conversão em células solares, e ajudam muito na avaliação do potencial de novos materiais que surgem a cada dia.

O primeiro tópico é o mais importante, pois é característica exclusiva do material e não pode ser modificado através da arquitetura e/ou morfologia da camada ativa. Com o intuito de se adequar o *band gap* de materiais já existentes, alguns pesquisadores realizam um trabalho denominado engenharia de *band gap*, que consiste na alteração da estrutura do material através da substituição de átomos; dois trabalhos recentes, por exemplo, apresentaram redução de *band gap* para fases novas pela primeira vez, com grande potencial para aplicação em células solares: as fases $K_{0.9}Ni_{0.05}Ba_{0.1}Nb_{0.95}O_3$ (KBNNO) com 1.39 eV [15] e $KBiFe_2O_5$ (KBFO) com 1.59 eV [16], que são derivadas das fases $KNbO_3$ (KNO) com 3.8 eV e $BiFeO_3$ (BFO) com 2.7 eV, respectivamente. Outros trabalhos tentaram reproduzir

o valor reportado para as fases novas; mas este valor de *band gap* para a KBNNO, por exemplo, teve grande discrepância, variando entre 3.1 e 1.4 eV [17-19]. Por outro lado, o valor de *band gap* da KBFO foi reproduzido por vários trabalhos com valores muito próximos ao reportado inicialmente, entre 1.61 e 1.76 eV; por esta razão, essa fase foi estudada neste trabalho.

Porém, em alguns casos, mesmo com um *band gap* adequado, o material ainda apresenta uma resistividade elevada (reduzindo a distância de difusão dos portadores de carga L_m); desse modo são criadas diferentes arquiteturas com dimensões nanométricas que elevam a área superficial (aumentando o contato eletrodo-semicondutor) e diminuem uma dimensão do material, reduzindo então o caminho necessário para os portadores de carga se moverem e conseqüentemente não se recombinarem. O esquema na Figura 2.7 ilustra tal efeito, em um material com dimensões muito maiores que L_m , cargas mais distantes da superfície serão recombinadas antes de ser coletadas pela próxima camada, enquanto em dispositivos que possui uma camada de material absorvedor com dimensões menores que o valor de L_m os portadores gerados podem chegar à superfície e ser coletados pela próxima camada, elevando então a eficiência quântica.

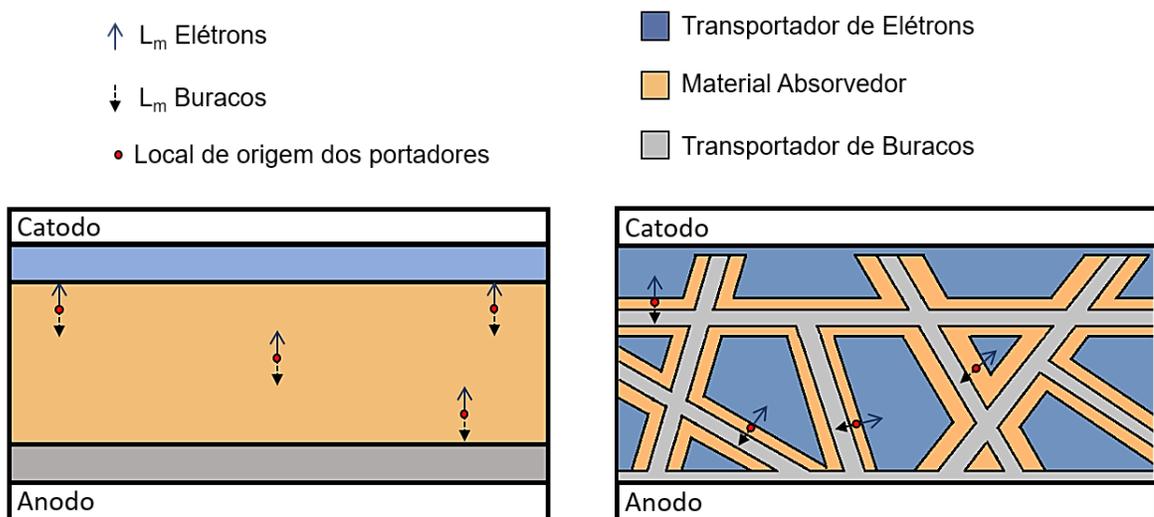


Figura 2.7 - Esquema para o transporte dos portadores de carga em célula solar com um material ferroelétrico como material absorvedor: a) filmes finos e b) fibras.

A forma como os materiais são estruturados na camada ativa é extremamente importante para a definição da eficiência final do dispositivo fotovoltaico; a técnica mais utilizada para o preparo dessa camada é a de filmes finos, onde a área de contato entre o material absorvedor e as demais camadas é feita de forma planar; outros trabalhos mostram que o aumento dessa área de contato leva ao incremento da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.

Alguns autores utilizaram copolímeros em bloco para aumentar essa área da junção. Copolímeros em bloco podem assumir diferentes morfologias dependendo da razão entre seus constituintes (Figura 2.8); uma delas apresenta a separação de fases num formato de giróides, o que leva a uma grande área interfacial entre as fases.

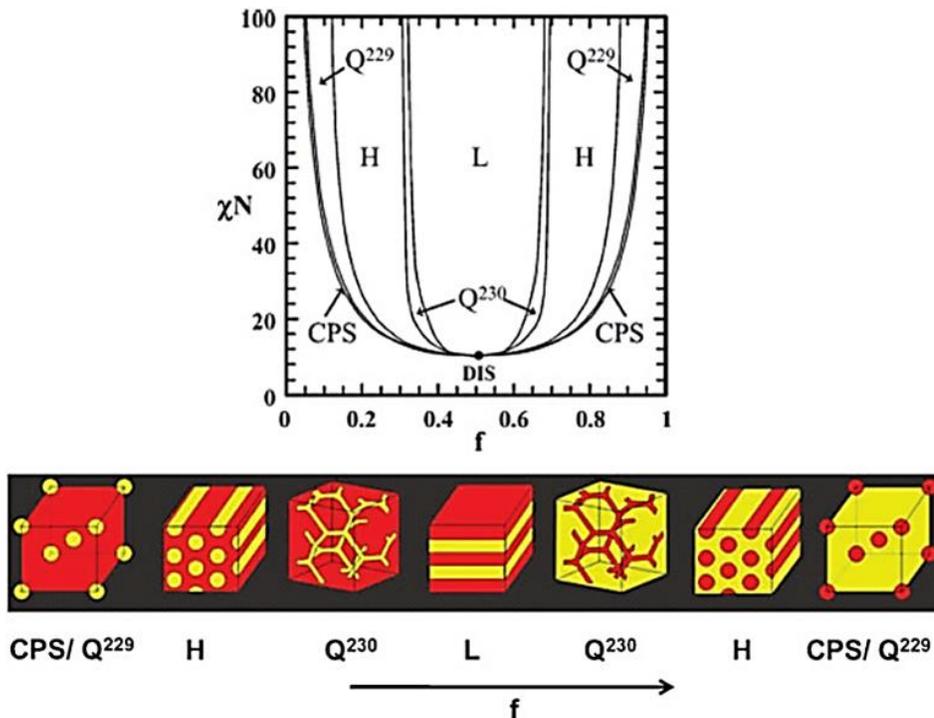


Figura 2.8 - Diagrama de fase teórico de um copolímero dibloco (parte superior) e ilustrações das morfologias resultantes (parte inferior) com fração de volume crescente (f) de um bloco em relação ao outro. Da esquerda para a direita, as estruturas incluem esferas, cilindros hexagonais (H), giróides bicontínuos e estruturas lamelares (L). [20]

A partir do copolímero poli (4-fluor estireno)-b-poli(D,L-ácido láctico) (PFS-b-PLA), Crossland *et al.* [21] produziram uma estrutura composta por uma rede semicondutora giróide bicontinua para a aplicação em uma célula solar híbrida. O passo a passo da fabricação da estrutura é mostrada na Figura 2.9: a) O copolímero foi primeiramente solubilizado e depositado via *spin coating* num substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e a estrutura giróide foi formada pelos blocos de PLA e PFS a partir da volatilização controlada do solvente; b) Após a deposição o filme foi atacado quimicamente, de modo que a fase de PLA fosse removida; uma rede de giróides com precursores de TiO₂ foi então sintetizada por deposição eletroquímica nos canais vazios do copolímero de aproximadamente 10 nm de largura; c) O filme constituído pelos precursores mais a fase de PFS foi submetido a um tratamento térmico que levou à formação do TiO₂ e à decomposição do PFS; o resultado final foi uma estrutura giróide de TiO₂ apenas; d) A estrutura de poros altamente ordenada é ideal para a infiltração uniforme do material transportador de buracos e um material absorvedor.

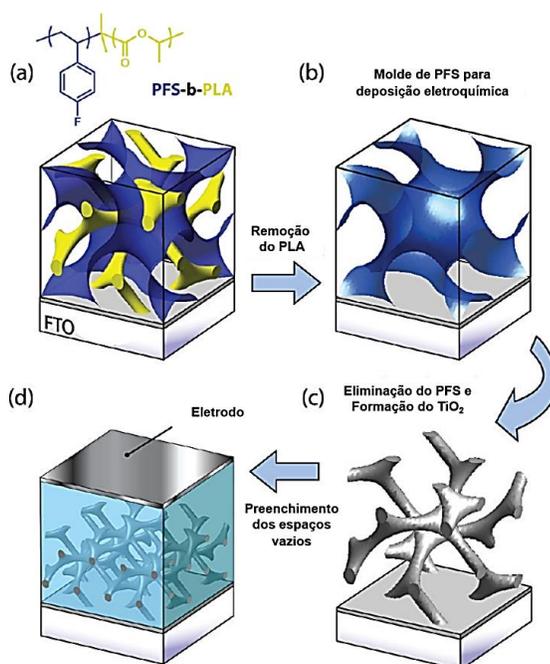


Figura 2.9 - Representação esquemática da replicação da rede giróide a partir de copolímeros em bloco. (Adaptado de [21]).

Essa técnica pode ser prontamente estendida a outros sistemas de heterojunção e é um passo importante para alcançar todo o potencial da automontagem na próxima geração de tecnologias de dispositivos solares.

Outra técnica para o aumento da área superficial da junção numa célula solar é o uso de nanopartículas ou a fabricação de estruturas mesoporosas. Wang *et al.* [22] produziram células solares compostas de BFO como material absorvedor, TiO₂ como material transportador de elétrons e NiO como material transportador de buracos; foram preparadas duas configurações diferentes, uma composta por filmes finos (junção planar) e outra denominada mesoporosa composta por nanopartículas esféricas de TiO₂ recobertas por camadas de BFO e de NiO, ambas estruturas são esquematizadas na Figura 2.10. A eficiência observada para a estrutura planar foi de $8.5 \times 10^{-3} \%$ e para a estrutura mesoporosa foi de 0.19 %, um resultado $\approx 22x$ superior. A explicação para tal resultado foi dada com base na maior área superficial da estrutura mesoporosa (1000x superior), que possibilita uma coleta dos portadores de carga mais efetiva e compensa a falta de condutividade do material absorvedor; sendo assim, estruturas com grande área superficial são interessantes para o aumento da eficiência de conversão energética de células solares. Para a heterojunção planar, apenas os transportadores próximos às interfaces BFO/TiO₂ e BFO/NiO podem ser separados e coletados pelos eletrodos, os portadores de carga gerados no interior do filme são facilmente recombinados e não geram eletricidade. Enquanto nas heterojunções mesoestruturadas, os pares elétron-buraco gerados dentro dos grãos de BFO podem ser efetivamente separados e coletados pelo TiO₂ e NiO, e então coletados pelos eletrodos. De modo geral, a eficiência quântica é maior em um sistema com arquitetura mesoporosa quando comparado com o sistema com arquitetura planar.

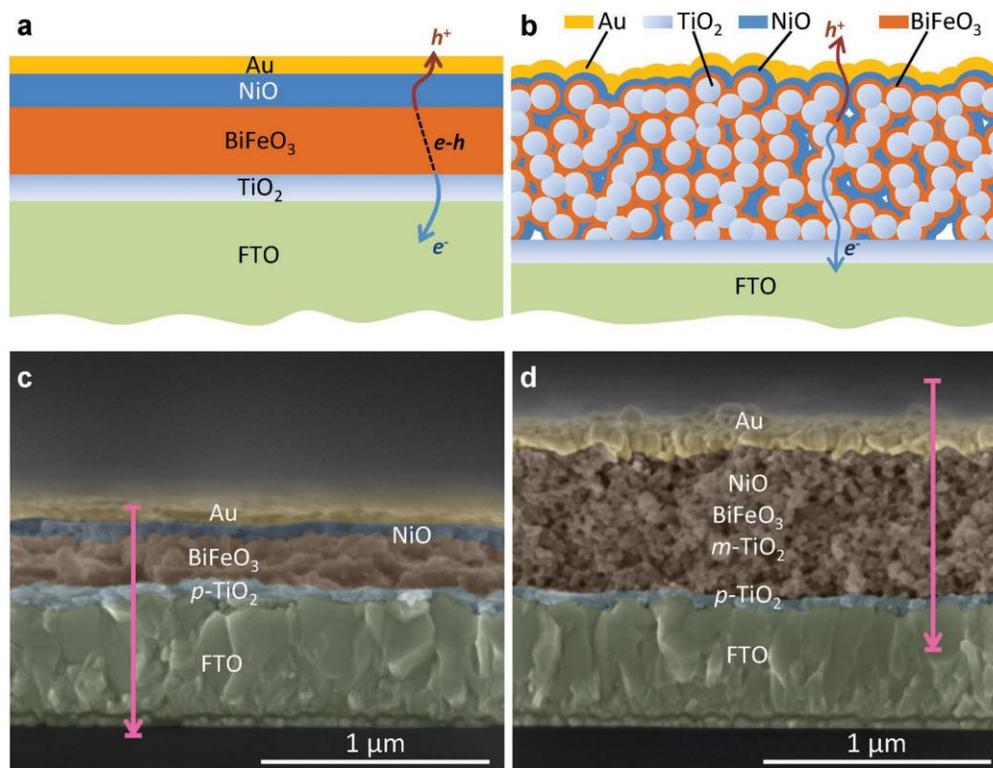


Figura 2.10 - Arquiteturas de dispositivos esquemáticos das heterojunções a) planar e b) mesoestruturadas. Imagens MEV das heterojunções c) planar e d) mesoestruturadas.[22]

Apesar de nanopartículas levarem a resultados bons, estruturas fibrilares também podem aumentar esta área interfacial. As nanofibras, por exemplo, possuem algumas vantagens em termos de transporte de carga e menor nível de recombinação das cargas geradas [23, 24]. Um processo que resulta em estruturas com elevada área superficial e fibrilar é a eletrofiação. A seguir serão discutidos dois tópicos relevantes para esse trabalho, o material KBFO e o processo de obtenção da arquitetura desejada, a eletrofiação.

2.3 KBiFe_2O_5 (KBFO)

A ferrita de bismuto (BiFeO_3 ou BFO) é uma perovskita – óxido do tipo ABO_3 – que possui propriedade ferroelétrica, ou seja, possui polarização elétrica

espontânea a qual pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Tal propriedade é interessante para materiais utilizados na camada ativa de células solares pois a polarização intrínseca de domínios ferroelétricos a partir de incidência de luz auxilia na separação das cargas (elétrons e buracos) e auxilia na condução elétrica (Figura 2.11 a). Assim, materiais ferroelétricos não precisam de uma junção; logo, além de melhorar a separação e a migração dos pares de elétrons-buraco gerados, eles reduzem o custo de fabricação das células. [16, 25]. No entanto a BFO possui uma alta resistência elétrica, o que significa que a mobilidade dos portadores de carga é baixa e apresenta um *band gap* de 2.7 eV, o que leva a um limite de Shockley-Queisser de aproximadamente 10 % (Figura 2.11 c) [16].

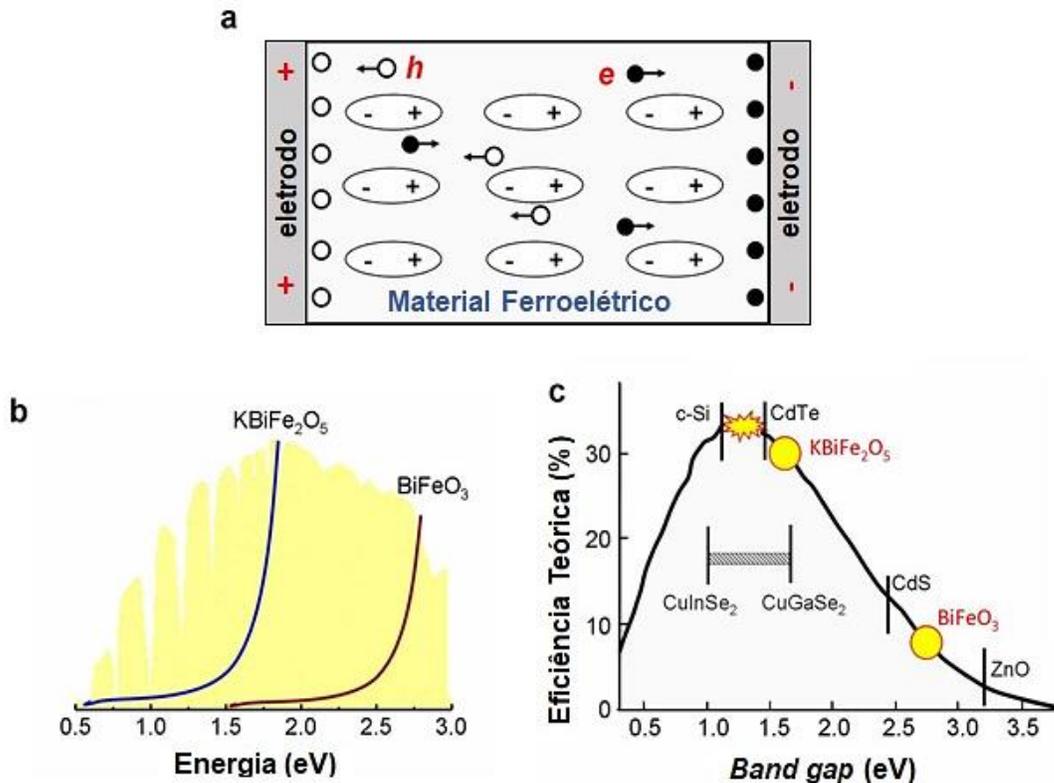


Figura 2.11 - (a) Esquema do mecanismo de separação de elétron-buraco por ação do efeito ferroelétrico; (b) Comparação da margem de absorção para o KBiFe_2O_5 e para o BiFeO_3 ; (c) Limite de Shockley-Queisser para alguns materiais, evidenciando a diferença da KBiFe_2O_5 para a BiFeO_3 . (Adaptado de [16]).

Com essas limitações, a partir de modelamentos, foi descoberta uma variação da fase BFO, a fase KBiFe_2O_5 ou KBFO. A KBFO é uma estrutura derivada das perovskitas duplas ($\text{A}'\text{A}''\text{B}_2\text{X}_6$) porém, com deficiência de oxigênio; isso a classifica como estrutura brownlerita. Ela foi sintetizada pela primeira vez em 2013 por Ganghua Zhang *et al.* [16] apresentando um *band gap* de 1.6 eV, levando a um limite Shockley-Queisser próximo ao das células de silício cristalino e CdTe (por volta de 30 %); ainda observou-se que mantinha a propriedade ferroelétrica encontrada na BFO, mas com uma resistividade três ordens de grandeza menor ($\approx 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ do KBFO contra $\approx 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ do BFO). Zhang *et al.* [16] ainda mostraram que o coeficiente de absorção no espectro visível era maior que 10^4 cm^{-1} , comparável com os materiais adequados para dispositivos fotovoltaicos (na ordem de 10^5 e 10^4 cm^{-1}). Sendo assim, essa fase se apresenta como muito promissora para aplicações fotovoltaicas.

As propriedades de ferroeletricidade e resistividade do KBFO são bastante interessantes. Como citado anteriormente, a ferroeletricidade elimina, teoricamente, a necessidade de alguma junção para haver a geração de corrente no dispositivo, porém a resistividade da KBFO ainda é bastante superior aos valores encontrados para semicondutores comumente utilizados na camada ativa de células solares ($6.4 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ para o silício [26]); uma resistividade alta significa que a mobilidade dos portadores de cargas também é menor. Portanto, por mais que a geração do par elétron-buraco seja facilitada pela ferroeletricidade, a falta de mobilidade faz com que esse par seja recombinado e a fotocorrente seja minimizada [22]. Para evitar a recombinação do par elétron-buraco é interessante utilizar materiais transportadores de elétrons e/ou de buracos [27]. Quanto maior for a interação entre o gerador de elétrons e buracos com os transportadores de cargas através da interface dos dois, menor será a recombinação e conseqüentemente maior será a eficiência de conversão [28]. Muitos trabalhos foram desenvolvidos na área de ampliação da área de contato entre a camada ativa e transportadores ou junções,

seja por meio de texturas, blendas poliméricas, nanocompósitos, copolímeros em bloco etc. [18,19, 25, 26].

2.3.1 Estrutura

A KBFO foi descoberta a partir de modelamentos e simulações computacionais tendo como base a BFO e com a intenção de se obter um *band gap* menor, a primeira diferença estrutural é a presença do potássio e a vacância de oxigênio existente na KBFO [16]; porém, além disso, outras mudanças podem ser observadas a nível de estrutura cristalina: à temperatura ambiente a BFO é classificada como romboédrica (grupo R3c), com célula unitária do tipo perovskita com parâmetro de rede $a = 3.965 \text{ \AA}$ e ângulo romboédrico α entre 89.3° e 89.48° , onde os átomos de Fe e de O se organizam de modo a formar um octaedro [29]; já a KBFO foi mostrada como uma estrutura monoclinica com parâmetro de rede $a = 7.8987 \text{ \AA}$, $b = 6.0331 \text{ \AA}$ e $c = 5.7744 \text{ \AA}$, ângulo monoclinico $\beta = 94.479^\circ$, onde os átomos de Fe e O formam tetraedros, com distância de ligação menor do que nos octaedros da BFO, fator esse que modifica as propriedades desse novo material, inclusive o *band gap*.

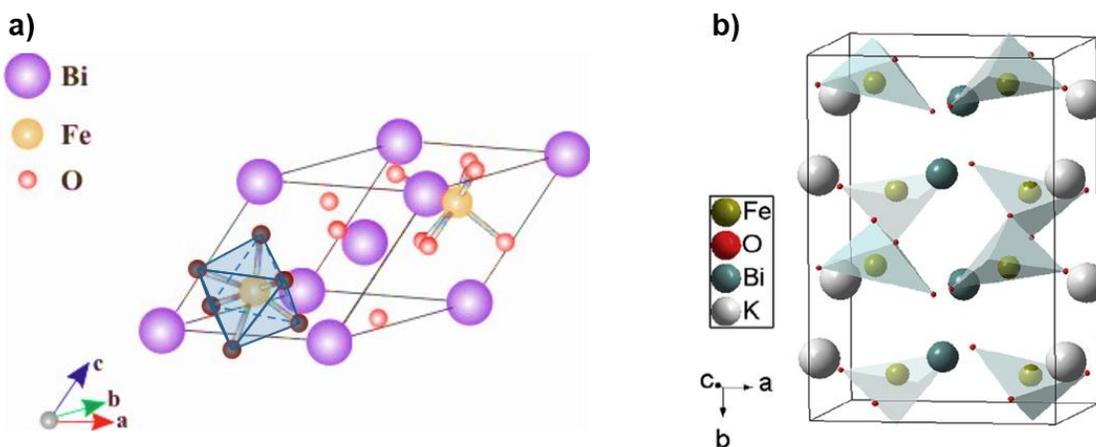


Figura 2.12 - Comparação das estruturas da (a) BFO [29] e da (b) KBFO, evidenciando a organização dos átomos de oxigênio (octaedro e tetraedro, respectivamente).

Na primeira vez em que a síntese da KBFO foi reportada [16], os autores mostraram a partir de Difração de Raios X (DRX) que existem duas estruturas cristalinas para a KBFO: monoclinica ($P2/c$) e ortorrômbica ($P2_1cn$). Através da síntese hidrotermal é obtida apenas a estrutura ortorrômbica em temperaturas inferiores a $660\text{ }^\circ\text{C}$; a temperaturas de síntese iguais ou maiores que $660\text{ }^\circ\text{C}$ há a transformação de estrutura ortorrômbica para monoclinica. Essa transformação é mostrada a partir da DRX em alta temperatura (Figura 2.13). De acordo com os autores, a DRX da fase monoclinica possui um pico característico por volta de 11° , enquanto os picos da fase ortorrômbica estão situados, um em 13° e três outros picos em torno de 30° ; tal transformação ocorre devido à distorção dos tetraedros FeO_4 (Figura 2.14). Os autores não reportaram se há diferença de propriedades entre as estruturas citadas.

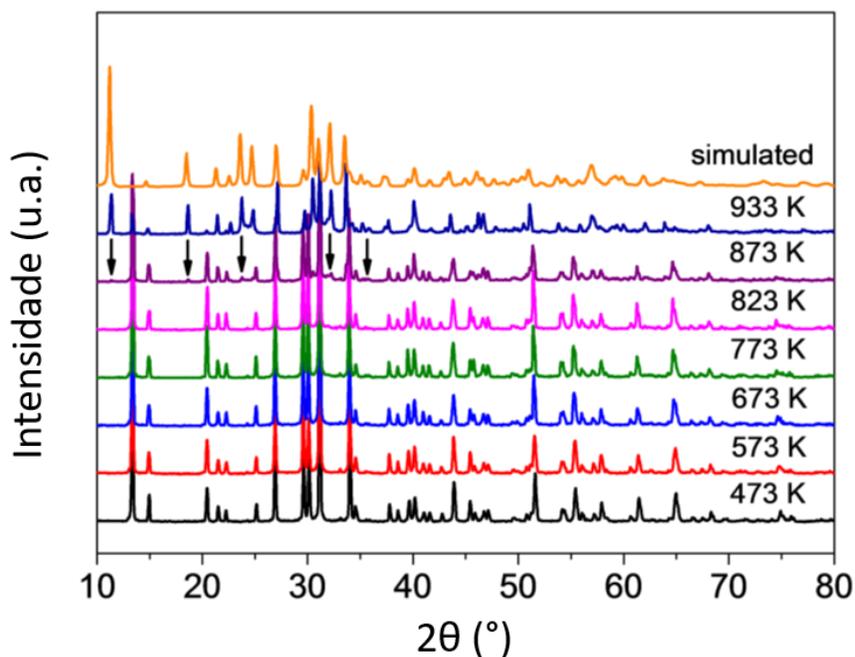


Figura 2.13 - DRX em diferentes temperaturas da KBFO, mostrando que o aumento da temperatura transforma a estrutura ortorrômbica em monoclinica. [16]

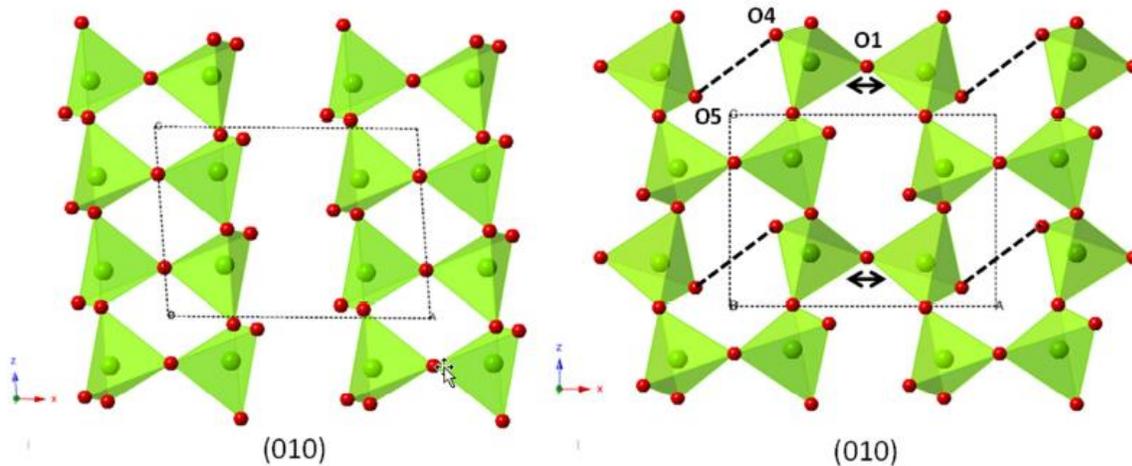


Figura 2.14 – Esquema dos tetraedros $[FeO_4]$ vistos ao longo do eixo b da estrutura monoclinica ($P2/c$ - esquerda) e ortorrômbica ($P2_1cn$ - direita) [30].

Porém, após análises dielétricas, estruturais e piezoelétricas, os autores verificaram que antes da transformação ortorrômbica-monoclinica há uma transformação, em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$, de uma estrutura ortorrômbica (ferroelétrica) para ortorrômbica (antiferroelétrica) e finalmente, em torno de $600\text{ }^\circ\text{C}$ inicia-se a transformação para a estrutura monoclinica, que é paraelétrica e possui maior condutividade elétrica.

Num trabalho posterior, *Zhang et al.* [31] identificaram uma transição estrutural ortorrômbica ($P2_1cn$) - ortorrômbica ($Cmc2_1$) a partir da aplicação de pressão hidrostática em amostras de KBFO; verificou-se que a pressões entre 10 e 12 GPa a estrutura $P2_1cn$ se transforma em $Cmc2_1$; tal transformação também altera algumas propriedades importantes da KBFO, como o *band gap* (de 1.62 eV para 1.53 eV), a resistência (da ordem de $10^9\ \Omega$ para $10^7\ \Omega$) e a fotocorrente (de 0.1 nA para 1.4 nA). Apesar de a estrutura $Cmc2_1$ apresentar propriedades interessantes para aplicações em dispositivos fotossensíveis, tal transformação é reversível com a remoção da pressão, sendo assim, seria necessário a criação de dispositivos submetidos a pressões na ordem de 30 GPa para que todas as boas propriedades fossem mantidas.

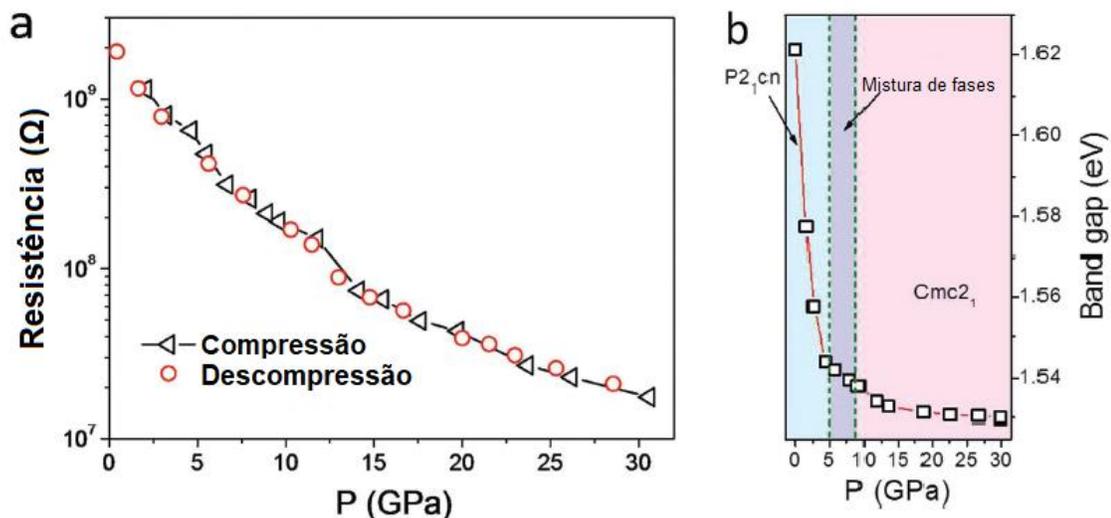


Figura 2.15 - (a) Resistência da KBFO com a variação da pressão aplicada (compressão) e a remoção da pressão (descompressão); (b) Variação do *band gap* com a aplicação de pressão. (Adaptado de [31]).

Em outro trabalho, publicado em 2015, Zhai *et al.* [32] produziram filmes finos de KBFO através da deposição via *spin coating* (síntese sol-gel), porém os resultados obtidos foram diferentes dos de Zhang *et al.* [16]. Por exemplo, o DRX com picos diferentes (pico de maior intensidade em 15° e ausência de picos em torno de 20°) (Figura 2.16), e um *band gap* entre 2.43 e 2.57 eV, bem maior do que os 1.60 eV obtidos no trabalho inicial, foram observados, apesar de o ensaio ser realizado nas mesmas condições. Já em 2017, Ming Zhang *et al.* [33] obtiveram a fase por meio da síntese no estado sólido a 750°C por 4 horas, com a estrutura monoclinica $P2/c$ e *band gap* de 1.76 eV.

Os trabalhos apresentados até o momento são bastante divergentes quanto à estrutura real do KBFO, por esse motivo o método mais confiável é a utilização de softwares para realizar simulações estruturais e comparar com os resultados experimentais obtidos, como alguns autores realizaram, uma vez que não há informações desse material nas bases de dados mais importantes.

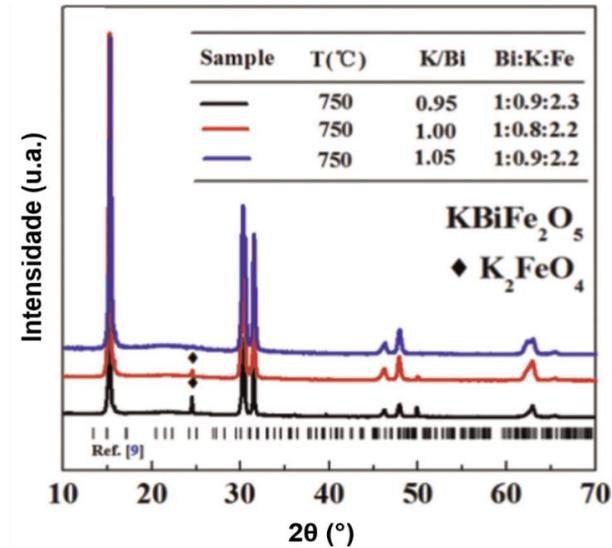


Figura 2.16 - DRX das dos filmes finos obtidos por Zhai et al. [32] através da síntese sol-gel.

2.3.2 Propriedades Óticas

A síntese da KBFO foi realizada principalmente para ser utilizada em aplicações sensíveis à luz visível, por conta de seu baixo *band gap*. Atualmente as duas aplicações mais estudadas são como camada ativa de células solares e para fotocatalise. Apesar da grande propaganda realizada a respeito de uma potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos, até o momento apenas um trabalho [34] reportou um valor de eficiência de conversão energética; *Fix et al.* [34] reportaram a produção de um dispositivo composto por um substrato de Nb-SrTiO₃ no qual a KBFO foi depositada através do método de *Pulsed Laser Deposition* (PLD); em seguida foi depositado o óxido de índio e estanho (ITO) através do método de “*magnetron sputtering*”.

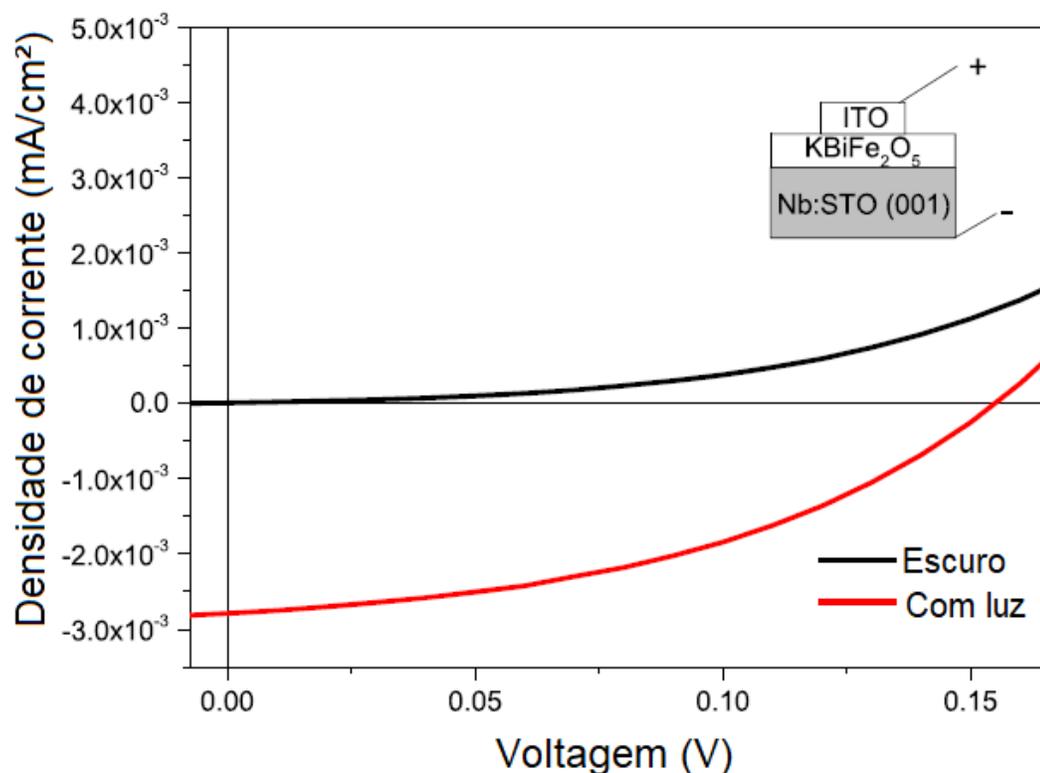


Figura 2.17 - Curva JxV do sistema Nb:STO/KBFO/ITO. (Adaptado de [34]).

O dispositivo apresentou uma eficiência de $1.8 \times 10^{-4} \%$, um valor extremamente baixo; os autores atribuíram o baixo valor à estrutura policristalina e baixa qualidade de deposição, porém é necessário avaliar mais profundamente esse resultado com base na análise de demais resultados, como DRX e UV-vis, por exemplo. O DRX apresentado pelos autores difere muito de qualquer outro reportado até então pela literatura, apresentando picos em torno de $2\theta = 44^\circ$ e 54° com elevada intensidade (Figura 2.18 a) e não apresentando os principais picos $2\theta = 11^\circ$ para a estrutura monoclinica (P2/c) e $2\theta = 13^\circ$ para a estrutura ortorrômbica (P2₁cn). Além disso, os resultados de UV-vis deste trabalho mostram que o *band gap* obtido é de 2.3 eV (Figura 2.18 b), que é muito maior do que o valor encontrado em outros trabalhos. Portanto, o único trabalho que apresentou algum valor de eficiência fotovoltaica, possui resultados não confiáveis.

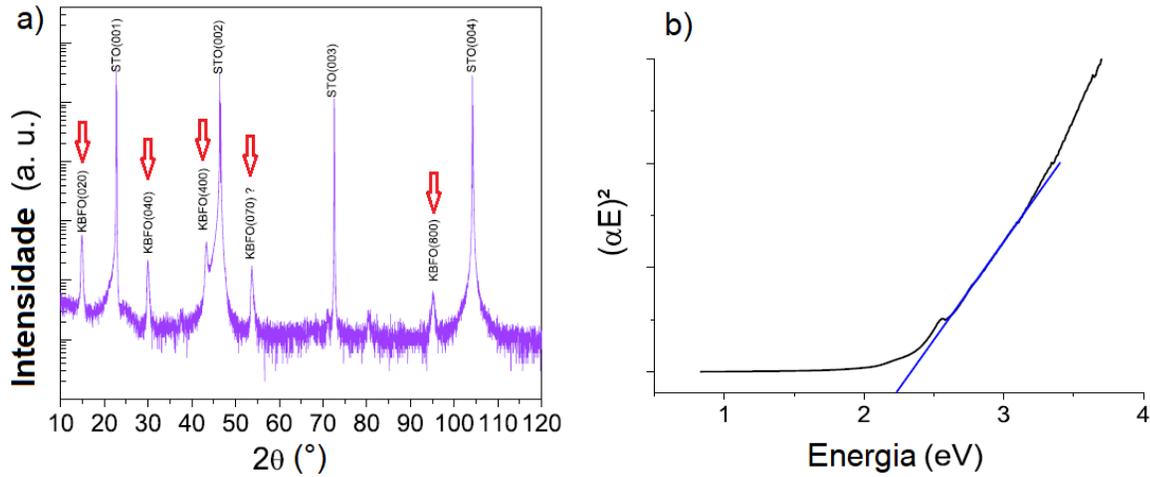


Figura 2.18 – (a) DRX do KBFO depositado no substrato de Nb-SrTiO₃ via PLD, as setas indicam os picos atribuídos à KBFO; (b) Gráfico de Kubelka-Munk da KBFO. (Adaptado de [34]).

Os trabalhos com KBFO que envolvem a atividade fotocatalítica desse material são mais consistentes e abrangem outras variáveis, como o pH do ambiente e a interação com outros materiais, isso porque o material obtido pode ser utilizado na forma de pó, ou seja, não precisa ser produzido nenhum dispositivo. No trabalho de *Vavilapalli et al.* [35] a degradação de Azul de Metileno (MB) foi estudada em meio aquoso (pH = 7) com a finalidade de comparar a atividade fotocatalítica da BFO com a KBFO; os autores mostraram que após a exposição à luz solar durante 150 minutos a BFO levou à uma degradação de 55 % do MB, enquanto que a KBFO levou à 75 % de degradação (Figura 2.19), revelando a melhor atividade fotocatalítica da KBFO.

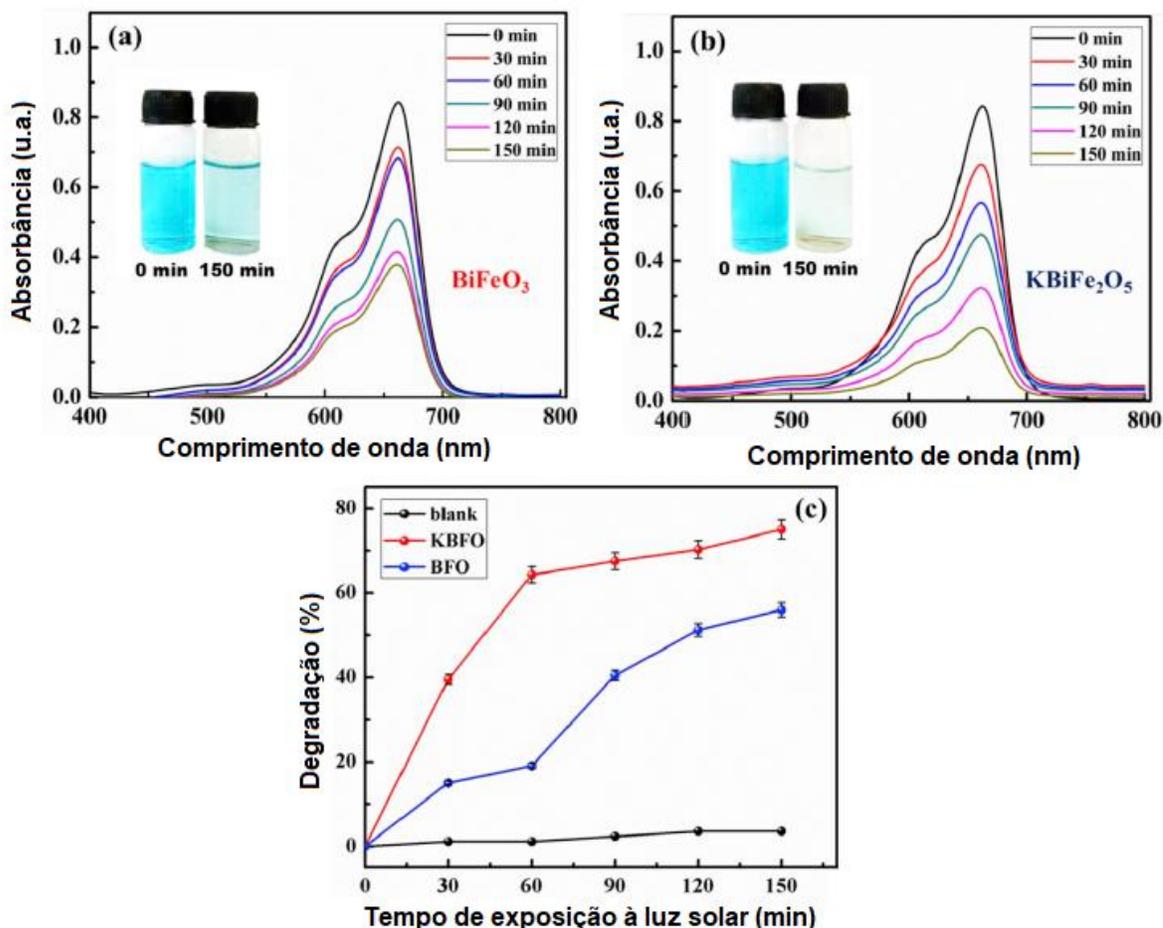


Figura 2.19 - Espectro de absorção do MB fotodegradado pela (a) BFO e pela (b) KBFO em diferentes tempos de exposição; (c) comparação da porcentagem de degradação realizada pela BFO e pela KBFO. (Adaptado de [35]).

Em outro trabalho de *Vavilapalli et al.* [36] foi estudada a influência da presença de eliminadores (ácido etilendiaminotetracético - EDTA, AgNO₃ e álcool isopropílico - IPA) no mecanismo de fotocatalise da KBFO (eliminadores são adicionados para remover ou desativar impurezas e produtos de reação indesejados, por exemplo, oxigênio, para garantir que eles não causem reações desfavoráveis); sem a adição de qualquer eliminador a degradação do MB foi de aproximadamente 95% após a exposição à luz solar durante 150 minutos, enquanto que a degradação foi praticamente nula quando não houve exposição a qualquer

tipo de luz; quando os eliminadores foram adicionados, observaram que dois deles (AgNO_3 e álcool isopropílico) não influenciam nem positivamente e nem negativamente na degradação de MB, porém um deles (EDTA) atua de forma negativa, inibindo o processo de degradação (Figura 2.20).

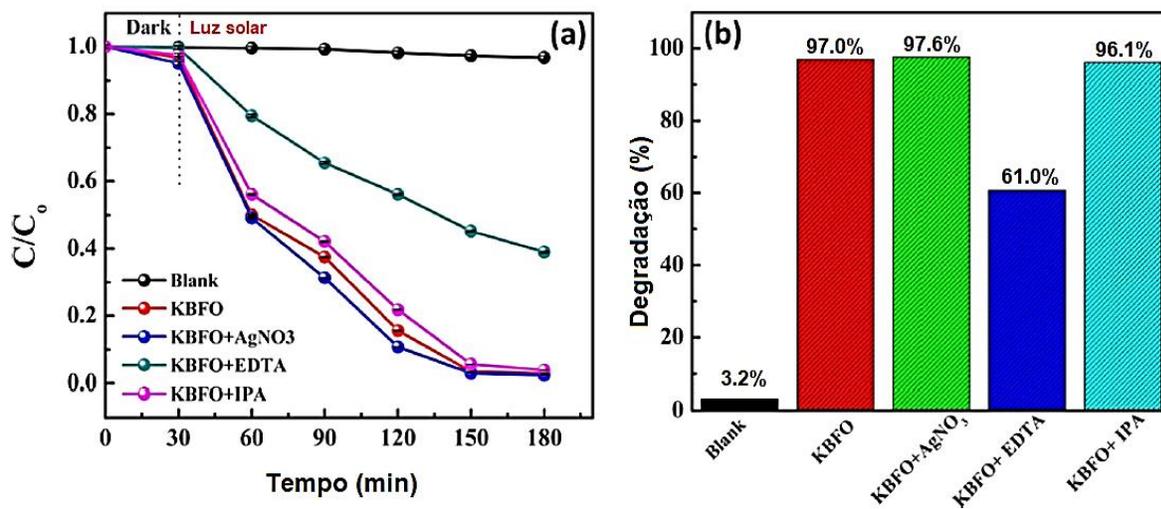


Figura 2.20 - Comparação da atividade fotocatalítica para a degradação de MB com e sem a adição de eliminadores. (Adaptado de [36]).

2.3.3 Propriedades Magnéticas

Um átomo é denominado magnético se possuir um momento magnético permanente, representado por um vetor de módulo constante [37]. Toda substância é formada a partir de um conjunto de átomos que podem ser não magnéticos ou magnéticos; neste último caso, a direção e, às vezes, o módulo do momento magnético podem depender do ambiente de cada átomo [37]. Uma região onde há um alinhamento (no mesmo sentido e direção) dos módulos é denominada domínio magnético; esses domínios podem ser comparados analogamente aos grãos ou cristais de um material, porém não necessariamente serão similares; ou seja, um grão pode possuir um ou múltiplos domínios, assim como um domínio magnético pode estar situado em mais de um grão [38].

Uma caracterização magnética ideal de um material deve incluir, obrigatoriamente medidas da magnetização (M) ou indução magnética (B) em função de um campo magnético externo (H), formando então as chamadas curvas de magnetização. Alguns materiais apresentam uma resposta linear com a aplicação de um campo externo, onde M pode ser representado pela Equação 2.2, e χ é a susceptibilidade magnética do material (adimensional) [37].

$$M = \chi H \quad (\text{Equação 2.2})$$

Para alguns materiais esse comportamento linear só é observado em variações pequenas de campo; nesse caso a susceptibilidade é dada pela equação 2.3. Valores de susceptibilidade variam entre -10^{-5} em materiais pouco magnéticos até 10^6 .

$$\chi_i = \left(\frac{dM}{dH} \right)_H \quad (\text{Equação 2.3})$$

A curva de magnetização ou histerese magnética (Figura 2.21) fornece algumas propriedades importantes do material, como por exemplo:

Magnetização de Saturação (M_S): É a máxima magnetização que o material em análise pode alcançar independente do campo aplicado; esse valor é obtido quando todos os domínios e momentos magnéticos estão alinhados no mesmo sentido e direção (ao longo do campo magnético) [38];

Magnetização Remanente (M_R): Quando o campo magnético é removido, uma quantidade dos momentos e domínios continuam alinhados, dando origem então a uma magnetização não nula mesmo sem a presença de um campo magnético [38];

Campo Coercivo (H_C): Quando o campo magnético é aplicado na direção oposta à que estava sendo aplicado anteriormente, os domínios e momentos começam a girar para se alinhar à nova direção do campo; em um dado valor de campo a magnetização é nula; no alinhamento preferencial de momentos e/ou domínios, esse campo é denominado Campo Coercivo (H_c). [38]

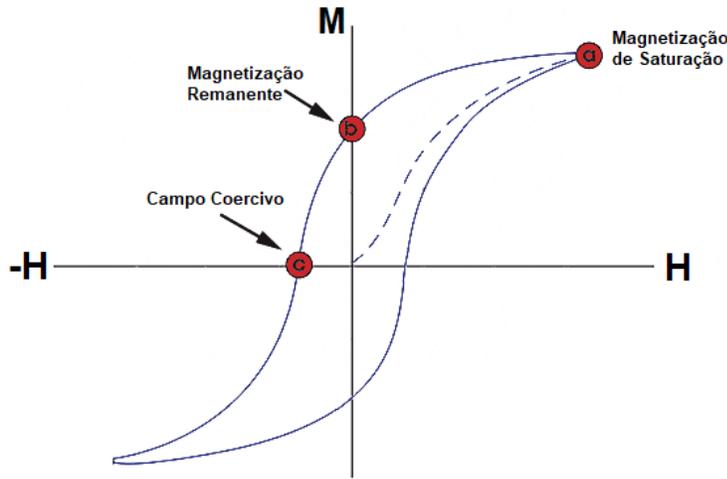


Figura 2.21 - Histerese magnética esquemática apresentando M_s , M_R e H_c

Todos os materiais exibem algum tipo de comportamento magnético na presença de um campo magnético externo. Entretanto quando falamos que certo material é magnético, na verdade, estamos nos referindo apenas a um tipo de magnetismo: o ferromagnetismo. Esse tipo de magnetismo é relacionado à capacidade que alguns materiais têm de atrair ou repelir um pedaço de ferro ou um magneto permanente. Sendo assim, existem outras classificações de materiais de acordo com a sua propriedade magnética, que serão definidos a seguir.

Diamagnetismo: Caracteriza os materiais que possuem apenas átomos sem momento magnético; sua magnetização com a aplicação de um campo é muito fraca e no sentido oposto do campo. A susceptibilidade não depende do campo e nem da temperatura (Figura 2.22), além de ser negativa na ordem de -10^{-5} . Essa magnetização surge da movimentação dos orbitais eletrônicos a partir da aplicação do campo; essa magnetização também está presente em compostos com átomos que possuem momento magnético, porém sua contribuição é tão pequena que é mascarada pela contribuição dos demais átomos [37];

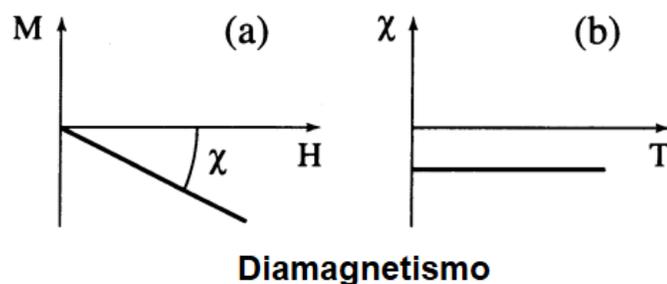


Figura 2.22 - Materiais diamagnéticos: (a) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (b) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37]

Paramagnetismo: Há materiais que possuem átomos ou íons com momentos magnéticos permanentes; mas sem a presença de um campo magnético, tais momentos estão aleatoriamente organizados, resultando em uma magnetização total nula [38]. Ao se aplicar um campo magnético, a orientação média dos momentos é modificada, então uma magnetização é induzida; essa magnetização é menor quanto maior for a temperatura; além disso, quando se aumenta a temperatura a variação da magnetização com o aumento do campo se torna cada vez mais linear. A susceptibilidade é positiva na ordem de 10^{-3} e 10^{-5} ; em casos ideais, a susceptibilidade varia de forma linear com o aumento da temperatura; quando a temperatura chega a 0 K a susceptibilidade tende ao infinito [37];

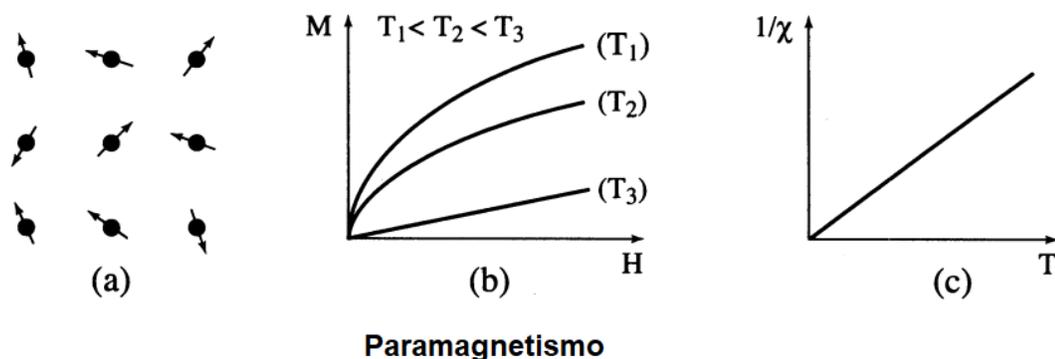
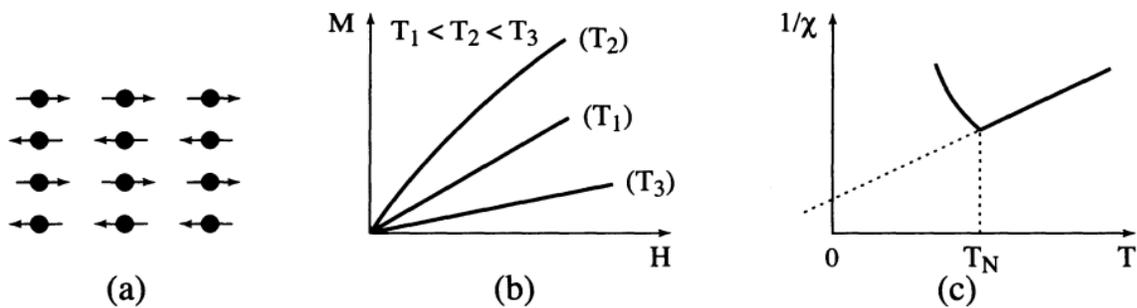


Figura 2.23 - Materiais paramagnéticos: (a) Organização dos momentos magnéticos (b) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (c) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37]

Antiferromagnetismo: Macroscopicamente, o antiferromagnetismo é similar ao paramagnetismo (uma forma fraca de magnetismo com susceptibilidade positiva); os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção, no entanto, com sentidos opostos (de forma antiparalela), anulando então a magnetização final; com relação à variação de temperatura, a susceptibilidade possui um valor máximo em uma dada temperatura (Temperatura de Néel - T_N); esse valor máximo surge a partir de um arranjo antiparalelo dos momentos magnéticos que acontece devido à interação entre átomos vizinhos que compete com a agitação térmica causada pela temperatura. [37]



Antiferromagnetismo

Figura 2.24 – Materiais antiferromagnéticos: (a) Organização dos momentos magnéticos (b) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (c) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37]

O arranjo antiparalelo pode ser resumidamente dividido em três tipos: A (o acoplamento entre planos é antiferromagnético, enquanto o acoplamento dentro do plano é ferromagnético), C (o acoplamento entre planos é ferromagnético, enquanto o acoplamento dentro do plano é antiferromagnético) e G (o arranjo dentro e entre planos é antiferromagnético), como mostrado na Figura 2.25.

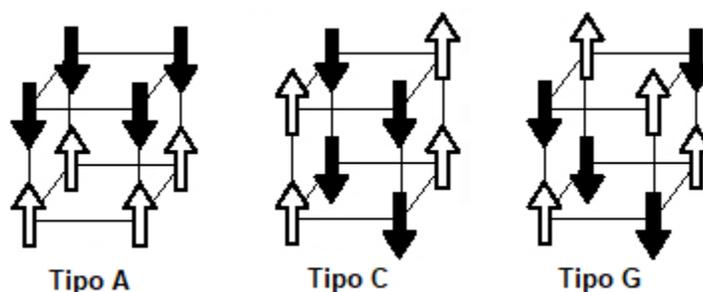
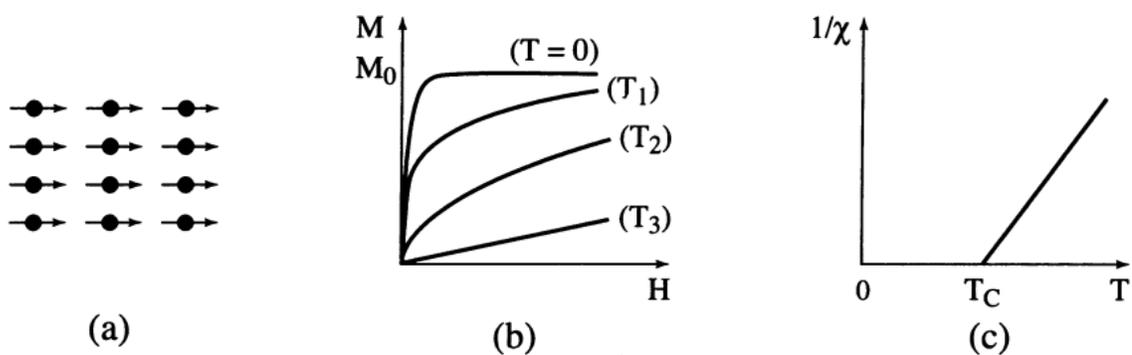


Figura 2.25 - Esquema de três possíveis arranjos dos domínios para materiais antiferromagnéticos.

Ferromagnetismo: Nos materiais ferromagnéticos há um alinhamento dos momentos magnéticos devido à interação entre átomos próximos, portanto há uma magnetização espontânea (não induzida por um campo magnético externo). Como nos paramagnetos, o aumento na temperatura leva à redução da susceptibilidade; porém, devido às interações interatômicas, há uma temperatura específica na qual a susceptibilidade tende ao infinito, tal temperatura é definida como Temperatura de Curie (T_C). [37]



Ferromagnetismo

Figura 2.26 – Materiais ferromagnéticos: (a) Organização dos momentos magnéticos (b) Variação da magnetização M com o campo magnético H e (c) Variação da susceptibilidade χ com a temperatura. [37]

Na primeira síntese da KBFO, *Zhang et al.* [16] observaram por Difração de Nêutrons (*Neutron Powder Diffraction - NPD*) que a estrutura desse material apresentava momentos magnéticos ordenados de forma alternada ao longo do eixo **c** (Figura 2.27), anulando-se entre si; teoricamente, então, isso caracterizaria a KBFO como um material antiferromagnético tipo G; com a aplicação de um campo magnético, esses momentos se movem levemente, inclinando-se em direção ao campo aplicado, porém sem um alinhamento completo e levando então à um fraco caráter ferromagnético.

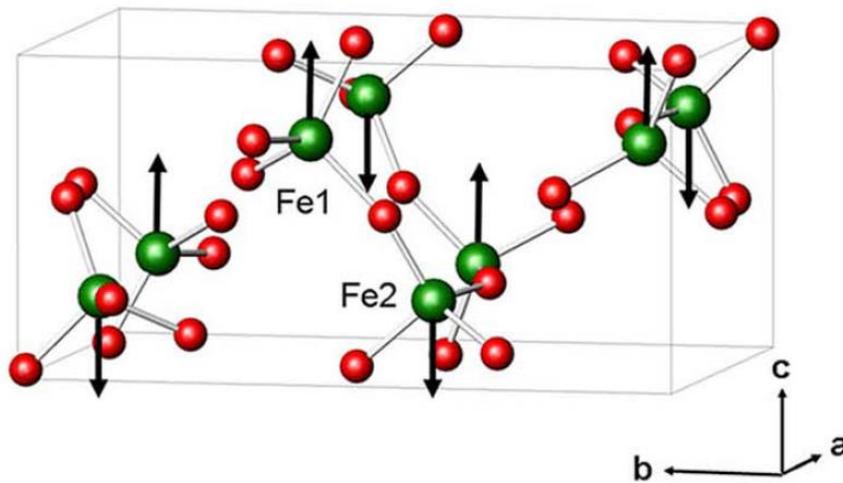


Figura 2.27 – Momentos magnéticos na estrutura cristalina P2/c da KBFO sem a aplicação de um campo magnético [16].

Sendo assim, a KBFO é um material multiferróico que apresenta um ferromagnetismo fraco devido à presença dos íons de Fe^{3+} , uma vez que os demais elementos (Bi e K) não apresentam nenhum caráter magnético; alguns trabalhos mostram que o ordenamento magnético em óxidos ferroelétricos, como a KBFO, influencia a interação elétron-elétron no composto, o que leva a um *band gap* menor [33, 36], além de produzir maiores valores de fotocorrente, no caso das perovskitas ferroelétricas [35]. O magnetismo nesses compostos pode ser uma vantagem

adicional em aplicações como a fotocatalise, para recuperar o catalisador após tratamento de efluentes aplicando um campo magnético externo, por exemplo.

Estudar o efeito de fatores externos, como a temperatura, é essencial para o avanço na aplicação de materiais magnéticos em dispositivos de armazenamento magnético de alta densidade e em aplicações médicas, como ressonância magnética e hipertermia magnética local [39]. Sendo assim, em um trabalho voltado exclusivamente para as propriedades magnéticas da KBFO, *R. Rai et al.* [39] exploraram a influência da temperatura em tais propriedades; verificaram que a magnetização de saturação (M_s) se iniciava em 0.23 emu/g em temperatura ambiente (303 K) e diminuía com o incremento da temperatura (Figura 2.28), o que é esperado visto que a temperatura auxilia na desorganização dos momentos magnéticos. Apesar da especificidade do trabalho, a discussão a respeito do assunto não foi realizada de forma profunda e mais detalhes não foram apresentados.

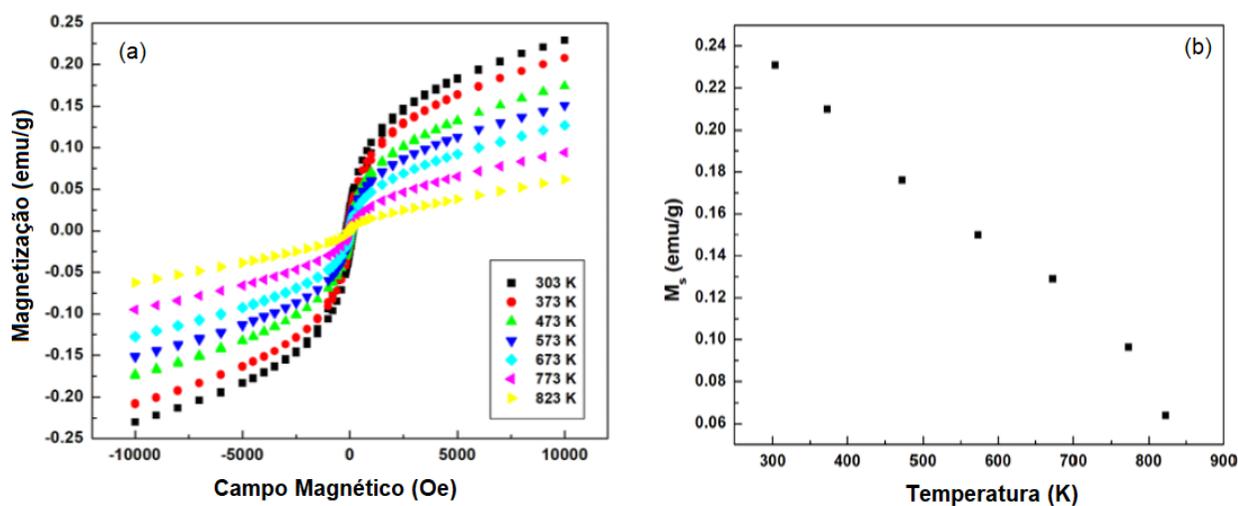


Figura 2.28 - (a) Curvas de histerese magnética da KBFO em diferentes temperaturas; (b) Valores de M_s da KBFO em diferentes temperaturas. (Adaptado de [39])

A Tabela 2.1 é um resumo dos resultados de treze trabalhos que reportaram a síntese da KBFO. Dois deles apresentam valores de *band gap* bem discrepantes (2.30 e 2.54 eV) e são justamente os que não apresentam o DRX igual aos demais reportados na literatura. É interessante notar que, aparentemente, a estrutura ortorrômbica possui um *band gap* mais próximo de 1.60 eV, enquanto a estrutura monoclinica possui um *band gap* entre 1.68 e 1.76 eV. Os métodos de síntese são os mais variáveis e apenas um trabalho (com *band gap* coerente) relatou a obtenção de filmes de KBFO. Mesmo com alguns trabalhos apresentando resultados para as propriedades magnéticas da KBFO (Tabela 2.1), os valores não convergem para um valor comum, como com o *band gap*; isso porque propriedades magnéticas, não dependem apenas da estrutura cristalina do material, mas também da morfologia, tamanho e formato de partícula, presença de impurezas entre outros fatores.

Tabela 2.1 - Comparação de dados dos trabalhos realizados com a síntese da fase KBiFe_2O_5 .

Autor	Método	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Forma	Estrutura	E_g (eV)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
<i>G. Zhang [16]</i>	Hidrotermal	72	220	Pó	Ortorrômbica	1.59	0.26	-
<i>T. Fix [34]</i>	Sol-gel	1	700	Filme	Ortorrômbica	2.30	-	-
<i>M. Jalaja [40]</i>	Sol-gel	-	700	Pó	Ortorrômbica	1.63	0.53	100
<i>M. Jalaja [41]</i>	Sol-gel	-	650	Filme	Ortorrômbica	1.61	0.53	900
<i>J. Li [42]</i>	Hidrotermal	48	220	Pó	Ortorrômbica	1.63	-	-
<i>C. Nascimento [19]</i>	Combustão	0.17	750	Pó	Monoclínica	1.70	-	-
<i>X. Zhai [32]</i>	Sol-gel	-	750	Filme	-	2.54	-	-
<i>M. Zhang [33]</i>	Estado Sólido	4	800	Pó	Monoclínica	1.76	0.40	-
<i>D. Vavilapalli [35]</i>	Combustão	6	700	Pó	Monoclínica	1.67	0.11	180
<i>D. Vavilapalli [36]</i>	Estado Sólido	-	650	Pó	Monoclínica	1.68	1.91	-
<i>R. Rai [39]</i>	Sol-gel	3.5	700	Pó	Monoclínica	1.74	0.23	165
<i>R. Rai [43]</i>	Sol-gel	-	750	Pó	Monoclínica	1.75	-	-

2.4 Eletrofiação

A eletrofiação é um processo patenteado por Formhals em 1934, intitulado “*Process and apparatus for preparing artificial thread*”; nessa patente é descrita uma instalação experimental para a produção de filamentos de polímero usando a força eletrostática [44].

O processo de eletrofiação ou “*electrospinning*” utiliza um campo elétrico de alta intensidade para controlar a formação e a deposição de fibras poliméricas em um substrato; este último pode ter diversos formatos e pode ser feito de diversos materiais, mas preferencialmente materiais com boa condução elétrica. Membranas e corpos cilíndricos podem ser fabricados com essa técnica [45]. Esse processo possibilita a produção de fibras poliméricas e cerâmicas com diâmetros da ordem de nanômetros, entre 3 nm e 1 μm . O pequeno diâmetro destas fibras proporciona uma elevada razão entre área e volume e uma elevada razão de aspecto, L/D , onde L = comprimento da fibra e D = diâmetro da fibra. No caso de nanofibras poliméricas as mesmas podem então ser utilizadas como membranas de filtração, em roupas de proteção, cobertura de feridas, sistemas de liberação de fármacos, vasos sanguíneos artificiais, espelhos para uso na indústria aeroespacial, aplicação de pesticidas para plantas, elementos estruturais em órgãos artificiais, compósitos reforçados (nanocompósitos), dispositivos eletrônicos, entre outros. Podem ainda ser utilizadas como precursores poliméricos de nanofibras cerâmicas ou de carbono [46].

A técnica de eletrofiação de nanofibras poliméricas é relativamente simples. O sistema de eletrofiação consiste basicamente em uma seringa (onde a solução polimérica é colocada) com uma agulha metálica (capilar), de um eletrodo inserido nesta solução e ligado a uma fonte de alta voltagem, e de um coletor aterrado, como mostrado na Figura 2.29.

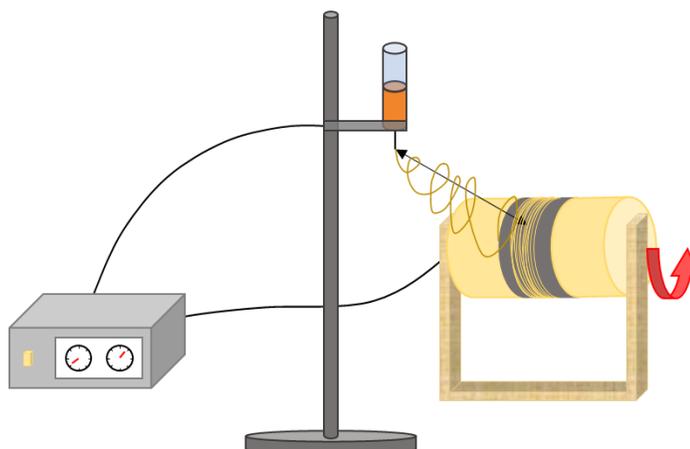


Figura 2.29 - Esquema de um sistema de eletrofição.

A solução flui através do capilar (ou agulha) e, sob a influência da tensão superficial, forma uma gota na ponta deste capilar. Se uma tensão elétrica elevada (10-30 kV) é aplicada à solução, cargas elétricas são acumuladas na gota; se a força exercida pelo campo elétrico, formado entre a gota e um anteparo aterrado (coletor) superar a tensão superficial da gota, esta adquirirá um formato de cone (denominado cone de Taylor – Figura 2.30) e então um fino jato de solução será formado [47, 48].



Figura 2.30 - Cones de Taylor em soluções aquosas de PEO a diferentes valores de campo elétrico aplicado [47].

Como este jato é eletricamente carregado, a sua trajetória pode ser controlada por outro campo elétrico. A formação e início deste jato são processos auto-acelerantes. Após a base cônica, o jato continua a afinar-se. Esta forma de

jateamento é conhecida como jato cônico eletro-hidrodinâmico. À medida que o jato se desloca pelo ar, o solvente da solução polimérica se evapora, o jato sofre uma instabilidade de origem viscoelástica formando-se uma fibra polimérica eletricamente carregada, a qual se deposita aleatoriamente sob uma malha condutora elétrica coletora. Assim, fibras contínuas são depositadas, formando uma manta não tecida [49]. A instabilidade sofrida pelo jato (chamada de instabilidade tipo “dobra” ou “chicotada”) faz com que ele se divida em múltiplos e menores jatos ou filamentos, formando um envelope na forma de um cone.

Apesar do processo de eletrofiação ser relativamente simples, muitos parâmetros podem influenciar na morfologia das fibras resultantes. Estes parâmetros podem ser divididos em: parâmetros da solução polimérica (condutividade elétrica, viscosidade, concentração do polímero, volatilidade do solvente etc.) e parâmetros de processo (campo elétrico aplicado, temperatura, umidade, fluxo, distância de trabalho etc.) [50]. A correlação desses parâmetros com a morfologia das fibras a partir de homopolímeros já é conhecida e é mostrado de forma qualitativa na Tabela 2.2, a pesar disso é necessário muito cuidado com essas informações, pois todos os existem simultaneamente. durante o processo.

Tabela 2.2 - Efeitos dos parâmetros da eletrofiação na morfologia das fibras.

Parâmetro	Efeito na morfologia da fibra
↑ Voltagem aplicada	Diâmetro ↓ inicialmente pode ↑ (fluxo alto)
↑ Fluxo	Diâmetro ↑ (aparecem gotas se fluxo for muito alto)
↑ Distância de trabalho	Diâmetro ↓ (aparecem gotas se distancia de trabalho for muito pequena)
↑ Concentração (viscosidade)	Diâmetro ↑ (fibras mais homogêneas)
↑ Condutividade da solução	Diâmetro ↓ (grande distribuição de diâmetros)
↑ Volatilidade do solvente	Fibras exibem poros em sua superfície (microtextura que aumenta a área superficial)
↑ Temperatura	Diâmetro ↓
↑ Umidade	Porosidade nas fibras ↑

2.4.1 Nanofibras Cerâmicas

Durante os últimos cem anos, uma dramática redução do tamanho de dispositivos eletrônicos tem ocorrido [51, 52]. Materiais 2D (uma de suas dimensões na escala nanométrica), como grafeno e disulfeto de molibdênio têm sido amplamente estudados como candidatos para componentes de nano-equipamentos [53-56]. No entanto, uma próxima redução dimensional para 1D (monodimensional, duas dimensões na escala nanométrica), já está em pleno desenvolvimento; por conta da sua elevada razão de aspecto, as nanofibras, os nanotubos, etc. são considerados materiais 1D e em particular as cerâmicas com tal estrutura são de grande interesse por fornecer um bom sistema para a investigação da dependência das propriedades elétricas, óticas, térmicas, mecânicas, magnéticas, etc. em função da razão entre dimensões e da possibilidade da redução de tamanho dos dispositivos [57]. Atualmente o principal método de obtenção das nanofibras cerâmicas é através da eletrofiação com soluções poliméricas [58]; por ser um método de fácil controle da morfologia através dos parâmetros citados anteriormente, neste processo uma solução polimérica que contém sais formadores do material cerâmico é eletrofiada. As mantas obtidas na eletrofiação passam por um tratamento térmico que visa a eliminação de todo o conteúdo orgânico e a calcinação das nanofibras cerâmicas.

O polímero utilizado na eletrofiação de nanofibras cerâmicas possui duas funções na etapa de síntese: proporcionar a viscosidade necessária para o processo de eletrofiação formando fibras de boa qualidade [59], e facilitar a formação da fase cerâmica durante a queima [60]. Sendo assim a escolha do polímero a ser utilizado deve levar em consideração diversos aspectos como solubilidade, facilidade em ser eletrofiado, presença de grupos na cadeia que facilitem ou dificultem a formação das fases cerâmicas, temperatura de decomposição etc. O poli(vinilpirrolidona) (PVP) é um polímero bastante utilizado em síntese de materiais cerâmicos, em especial via eletrofiação; isso porque é um

polímero solúvel em água que também é solvente para a maioria dos precursores cerâmicos usados (nitratos e acetatos), sendo facilmente eletrofiado devido às suas características viscoelásticas. O PVP possui grupamentos pirrolidona ao longo de sua cadeia; a presença de tais grupamentos aumenta a cinética de formação de fases cerâmicas [61]; quando a solução de polímero com os precursores é formada, os íons dos precursores são complexados pelo nitrogênio e oxigênio presentes no grupamento pirrolidona da cadeia polimérica, como mostrado na Figura 2.31; isso faz com que esses íons sejam distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia mesmo após a retirada do solvente, o que não ocorre em processos de síntese que se iniciam com óxidos ou soluções sem a presença de polímeros.

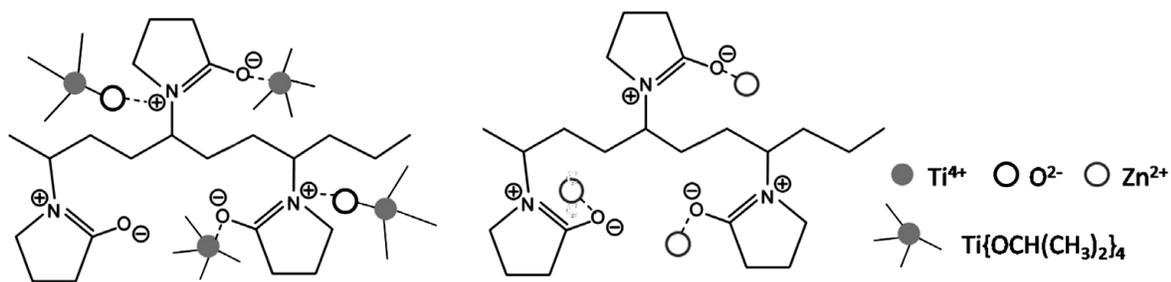


Figura 2.31 - Esquema proposto para o aumento da cinética de cristalização através do uso de PVP [58].

Além do processo de eletrofição, o tratamento térmico utilizado também é uma etapa de extrema importância na obtenção das nanofibras cerâmicas. Wu L. *et al.* [61] sintetizaram nanofibras de BiFeO_3 por meio da eletrofição, variaram a temperatura de queima a cada 100°C de 500°C a 800°C e verificaram que para as temperaturas de 700°C e 800°C houve a formação de uma segunda fase ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) enquanto que na temperatura de 500°C houve um resquício da fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$; a morfologia das fibras também foi alterada como pode ser observado na Figura 2.32:

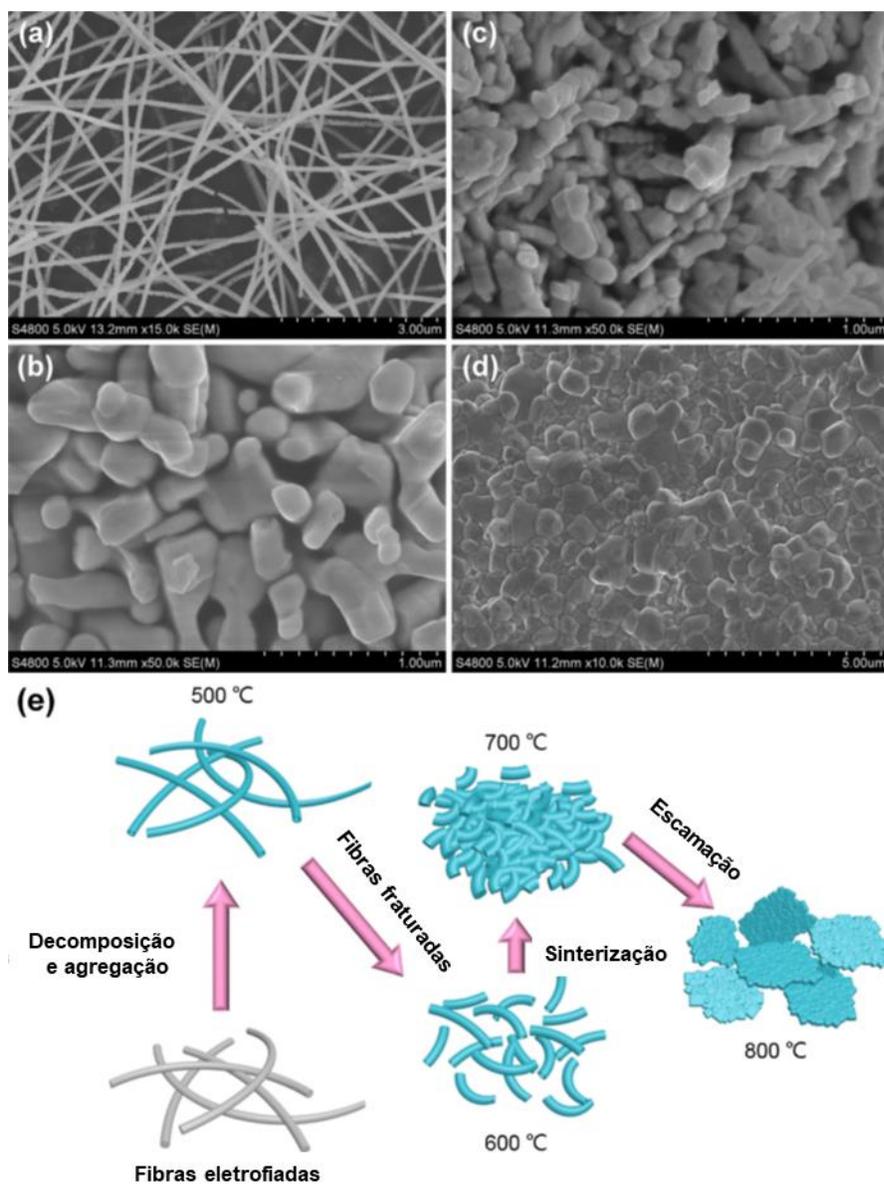


Figura 2.32 - MEV das amostras de BFO pós queima (a) 500 °C (c) 600 °C (b) 700 °C e (d) 800 °C. Em (e) esquema da evolução da morfologia das amostras com a variação da temperatura. Adaptado de [61].

Na temperatura de 500 °C o formato e comprimento das fibras foi mantido próximo aos das fibras antes da calcinação, apesar de a fase BiFeO_3 não ter sido obtida de forma pura. Na temperatura de 600 °C a fase foi obtida em detrimento da

redução do comprimento das fibras, reduzindo sua razão de aspecto. Em temperaturas iguais ou superiores a 700 °C além da formação de fases secundárias, a morfologia fibrilar foi perdida, devido à sinterização delas. Foi verificado também que a magnetização é melhorada para as amostras calcinadas a 500 °C em comparação com as calcinadas a 800 °C. Desse modo é possível verificar a importância do processo de calcinação nas propriedades do material final.

Num trabalho do nosso grupo, fibras de BiFeO_3 foram produzidas através da técnica de eletrofiação [62] e as características estruturais, morfológicas e magnéticas foram estudadas. Nesse trabalho fibras sintetizadas em temperaturas de 750 °C apresentaram resquício de uma fase secundária, corroborando com os resultados de Wu L. *et al.* Além disso, o trabalho mostrou uma correlação entre a morfologia e as propriedades magnéticas; uma das amostras apresentou uma morfologia contendo fibras conectadas por uma camada fina, similar a um “véu”, enquanto que as demais estruturas apresentaram fibras separadas uma da outra; tal mudança de morfologia levou a valores diferentes de magnetização de saturação. O estudo sugere que a conectividade das fibras causada por esse “véu” fez com que todas as fibras se comportam-se de forma única, assim, todos os momentos magnéticos se alinharam na mesma direção; já para as fibras separadas, houve a possibilidade de momentos de fibras diferentes se anularem, como em um antiferromagneto.

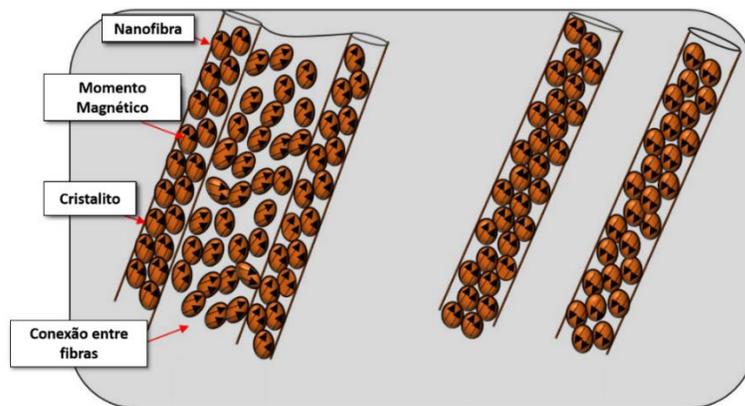


Figura 2.33 - Esquema do comportamento magnético proposto para as fibras de BiFeO_3 . (Adaptado de [62]).

Recentemente nosso grupo trabalhou com eletrofiação produzindo mantas com diversas morfologias: nanofibras cerâmicas [62], nanofibras coaxiais [63], ancoramento de nanotubos sobre mantas eletrofiadas [64], nanocompósitos [65, 66].

Drarani *et al.* [67] utilizaram a técnica de eletrofiação para montar dispositivos fotovoltaicos. Nesse trabalho uma camada de TiO_2 foi depositada diretamente sobre um substrato de FTO de duas formas: uma de modo planar através de *spin coating* e outra no formato fibrilar através de eletrofiação. Após a deposição e um tratamento térmico, em ambas as estruturas, para a formação da fase cerâmica de TiO_2 , foi realizada a deposição de uma solução polimérica com precursores para a formação da perovskita organo-inorgânica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Iodeto de chumbo - metilamônio) também pela técnica de *spin coating*; em seguida um novo tratamento térmico foi realizado e a fase $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi formada. Foi utilizada uma camada de SpiroOMeTAD (2,2',7,7'-tetraquis(N,N'-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno) ou $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$ como material transportador de buracos.

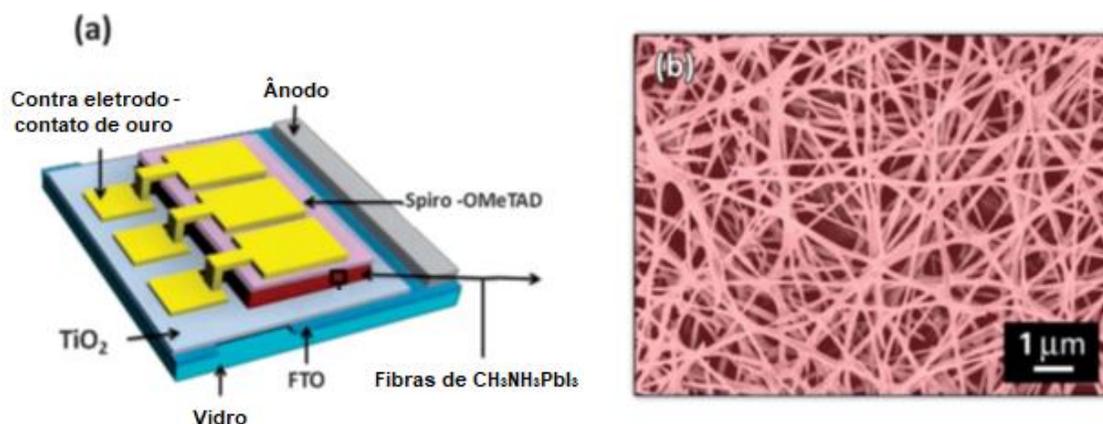


Figura 2.34 - (a) Esquema do dispositivo fotovoltaico tendo fibras de Iodeto de chumbo - metilamônio como camada ativa (b) MEV das fibras utilizadas na camada ativa do dispositivo. (Adaptado de [67]).

O dispositivo montado com a estrutura planar apresentou uma eficiência de 3.11 % enquanto a estrutura fibrilar apresentou uma eficiência de 9.82 % (cerca de 3x maior); a comparação foi realizada para estruturas com a mesma espessura. Os autores ainda mostraram que essa eficiência varia de acordo com a espessura da camada de nanofibras depositadas e que tal espessura pode ser controlada através do tempo de deposição; para a faixa de espessuras estudada pelos autores o melhor valor foi de 413 nm, enquanto espessuras maiores levaram a eficiências menores. O esquema do dispositivo e a morfologia das fibras pode ser visto na Figura 2.34.

Desse modo, é possível concluir que a eletrofiação é um processo extremamente versátil e promissor, podendo ser explorado com os mais diversos materiais, modificando inúmeras propriedades e produzindo fibras com diferentes arquiteturas. Como explicado anteriormente, o processo de eletrofiação e suas variações permitem obter a camada ativa de células solares, e se torna atraente como uma opção para o aumento de interação superficial entre o material absorvedor e gerador de pares elétron-buraco e os materiais transportadores de carga.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Soluções precursoras

Todos os processos utilizados neste trabalho (síntese sol-gel, eletrofição e *spin coating*) iniciaram-se com o uso de soluções precursoras. Uma solução foi preparada de acordo com informações de trabalho anterior [68], nas proporções indicadas na Tabela 3.1; essa proporção foi definida para garantir o pH e consequentemente a solubilidade de todos os precursores. Os precursores utilizados foram: nitrato de potássio (KNO_3), nitrato de bismuto penta-hidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de ferro nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, todos com pureza >99%, adquiridos pela Sigma Aldrich. O polímero utilizado para atuar na aceleração da formação da fase desejada e viabilizar o processo de eletrofição foi o poli(vinilpirrolidona) (PVP) da Sigma Aldrich com $M_w \approx 1,300,000$ g/mol. O PVP e os nitratos de ferro e de potássio são solúveis em água e o nitrato de bismuto é solúvel em ácido acético (foi utilizado o Ácido Acético Glacial, da Synth, p.a.); assim, cada componente foi dissolvido separadamente em seu respectivo solvente (de acordo com a Tabela 3.1) e posteriormente as soluções foram misturadas para formar a solução base para os processos subsequentes (S_B).

Tabela 3.1– Quantidade dos precursores, polímero e solventes utilizados para o preparo da solução base.

Material	Massa [g]	Solvente	Volume [mL]
PVP	1.200	Água	10.0
Nitrato de Ferro	2.019	Água	5.0
Nitrato de Potássio	0.257	Água	5.0
Nitrato de Bismuto	1.213	Ácido Acético	5.0

A partir dessa solução, outras soluções foram preparadas com a finalidade de se adequar a viscosidade ao processo em questão; adicionando-se PVP, para aumentar a viscosidade ou adicionando solventes (na proporção) para reduzir a viscosidade. O comportamento reológico das soluções foi acompanhado com

medidas reológicas no regime permanente (1 a 400 s^{-1}) a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando o Reômetro ARES da Rheometric Scientific e geometria Couette com 1.00 mm de distância entre os cilindros.

3.2 Síntese sol-gel

A síntese via sol-gel foi utilizada como um parâmetro de controle e um direcionador para a tomada de decisões para o processo de eletrofiação, visto que a síntese via sol-gel é um método simples e que parte de uma solução como condição inicial. Na síntese via sol-gel a solução preparada (S_B) foi colocada em um cadinho de alumina e submetida a um tratamento térmico em um forno tipo mufla para a obtenção da fase KBFO. Da temperatura ambiente até a temperatura relativa ao processo de calcinação outros processos ocorrem: primeiramente os solventes são evaporados, em seguida ocorre a decomposição do material polimérico e finalmente a calcinação. Para que essas etapas ocorram de forma independente o perfil de aquecimento mostrado na Figura 3.1 foi seguido, sendo que a temperatura máxima e o tempo no qual essa temperatura foi mantida foram variados, de acordo com a Tabela 3.2. Os dois primeiros aquecimentos foram feitos a uma taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e os outros dois aquecimentos à taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Após o resfriamento, o pó obtido foi desaglomerado em almofariz e pistilo de ágata e passado em peneira de nylon de abertura $43\text{ }\mu\text{m}$ (malha # 325). Após o preparo as amostras passaram pelas caracterizações correspondentes.

Tabela 3.2 - Temperatura e tempo de síntese de cada amostra no processo de síntese via sol-gel.

Amostra	Temperatura Máxima ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de Patamar (h)
KBFO 1	750	1.5
KBFO 2	650	3.0
KBFO 3	600	4.0
KBFO 4	550	5.0
KBFO 5	500	6.0

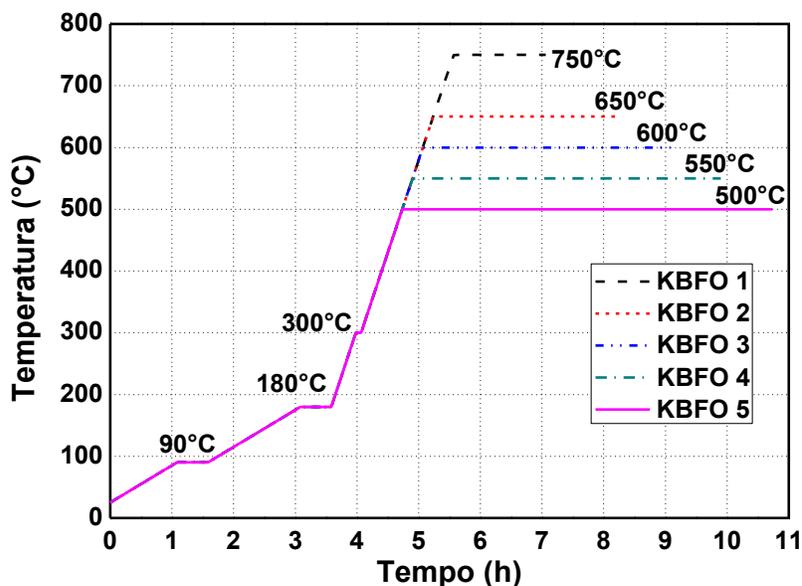


Figura 3.1 - Perfis de aquecimento na síntese sol-gel para as diferentes amostras.

3.3 Eletrofiação

O processo de eletrofiação foi realizado com a solução S_B (que possui uma concentração de 4.8 % g/mL de PVP), e outras duas soluções com o incremento de PVP (maior viscosidade): uma com 9.6 % e outra com 12.0% g/mL de PVP. O processo foi realizado utilizando uma seringa de plástico de 10 mL, agulha 24G x ¾ (0.55 x 20 mm), tensão de 20 kV proveniente de uma fonte de alta tensão da GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC modelo PS/EH30R03.0-22, vazão controlada pela gravidade, coletor rotatório com velocidade de 20 rpm recoberto com folha de alumínio, distância de trabalho de 5 cm, temperatura ambiente (23 – 25 °C) e umidade do ar entre 30 e 40 %. Quando possível, as mantas formadas foram retiradas do coletor, colocadas em um cadinho de alumina e submetidos aos mesmos tratamentos térmicos realizados na síntese sol-gel; as amostras foram designadas de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Temperatura e tempo de síntese de cada amostra no processo de eletrofiação.

Amostra	Temperatura Máxima (°C)	Tempo de Patamar (h)
Fibra 1	750	1.5
Fibra 2	650	3.0
Fibra 3	600	4.0
Fibra 4	550	5.0
Fibra 5	500	6.0

3.4 Filmes finos

Para a produção de filmes finos, a técnica de *spin coating* é uma das mais simples, de menor custo e eficiente, sendo possível a produção de filmes finos em um curto espaço de tempo, além de ser facilmente inserida na produção em escala industrial. A viscosidade da solução que passa pelo processo é extremamente importante, por isso é desejável uma análise reológica dessa solução. A melhor viscosidade para o processo de *spin coating* está em torno de 1.0×10^{-2} Pa.s, portanto após a caracterização reológica da solução preparada, essa foi ajustada através da adição dos solventes (água e ácido acético) na devida proporção. A deposição via *spin coating* foi realizada sobre um substrato de FTO/vidro da Sigma Aldrich devidamente higienizado em ultrassom em 5 etapas, 30 minutos cada etapa: com água e detergente, etanol, álcool isopropílico, acetona e uma mistura de água com peróxido de hidrogênio (5:1). Os substratos de FTO/vidro (sem deposição) foram submetidos aos mesmos tratamentos térmicos mencionados na síntese sol-gel; os substratos foram avaliados quanto à sua condutividade superficial com o auxílio de um multímetro e avaliados de forma visual, para verificar se houve ou não uma deformação durante o tratamento.

As soluções, ajustadas e como preparadas, passaram pelo processo de *spin coating* (equipamento Headway Research, Inc., modelo 1-EC101DT-R790) nas seguintes condições: rotação de 2500 rpm durante 30 s. Após cada deposição o substrato foi submetido a um tratamento térmico a 150°C para eliminar solventes

residuais; após o tratamento térmico uma nova deposição é realizada. Esse processo foi repetido até o substrato adquirir uma aparência opaca, quando finalmente passou pela etapa de calcinação.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no Microscópio Philip XL-30 TMP ou no Philips XL-30 FEG, esse último acoplado com um equipamento para Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). A técnica de EDS foi realizada para uma análise composicional em determinadas regiões das amostras, a fim de verificar-se a proporção K:Bi. Antes da análise as amostras foram metalizadas com ouro.

3.6 Difração de raios X (DRX)

Os materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente, via difração de Raio X de alto ângulo (DRX) através do Difrátômetro de Raio X Bruker modelo D8 Advance ECO (radiação de Cu K α , $\lambda=0.15418$ nm e passo de 1.0°/s). Por se tratar de um material relativamente novo, não há arquivos no JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*); por isso os resultados foram comparados com os padrões de DRX simulados com o programa VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*), utilizando os dados presentes no Anexo A.

O tamanho de cristalito das amostras foi obtido através da equação de Scherrer, onde é possível estabelecer uma relação entre o DRX e o tamanho de cristalito das amostras, ou:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Onde L é o tamanho do cristalito, k é um fator adimensional (usualmente igual a 0.9), λ o comprimento de onda do raio X, B a largura do pico de maior intensidade a meia altura (em rad) e θ é referente à posição do pico no DRX.

3.7 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por reflectância difusa

Os valores do *band gap* das amostras foram obtidos utilizando o espectrômetro Varian Cary 5G, programado no modo de reflectância difusa, varrendo-se a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. A calibração do equipamento foi realizada com óxido de magnésio, MgO. Esta técnica permite avaliar os processos de transição eletrônica, fornecendo a energia do *band gap* de semicondutores. A teoria utilizada para interpretação do espectro de reflectância difusa é a de Kubelka-Munk [69], cuja equação característica é:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3.2)$$

Onde, R_{∞} , k e s são a reflectância difusa da amostra, a constante de absorção e o coeficiente de espalhamento, respectivamente. A reflectância difusa, R_{∞} , é igual à razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência. O *band gap* E_g e o coeficiente de absorção linear α de um semicondutor estão relacionados através da equação de Wood e Tauc [71]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (3.3)$$

Onde h é constante de Planck, ν a frequência da radiação ($h\nu =$ energia do fóton), n é um valor associado ao tipo de transição (direta ou indireta, permitida ou proibida) e C_1 uma constante de proporcionalidade. Ao rearranjar esta equação, tem-se que:

$$(ah\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1^{\frac{1}{n}}(h\nu - E_g) \quad (3.4)$$

Quando o material espalha a luz de maneira perfeitamente difusa, o coeficiente k de Kubelka-Munk se torna igual a 2α ($k = 2\alpha$). Assim, considerando s (presente na equação 3.2) constante com respeito ao comprimento de onda, obtém-se a expressão:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g) \quad (3.5)$$

Para um material de *band gap* direto permitido, $n=1/2$ (como é o caso do KBFO [14]), e para um material de *band gap* indireto permitido, $n = 2$. A metodologia de obtenção do *band gap* é através do gráfico de Tauc e consiste então em plotar o quadrado (*band gap* direto) ou a raiz quadrada (*band gap* indireto) da função $[F(R_\infty).(h\nu)]$ pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) e obter a reta tangente na região linear próxima ao ponto de inflexão no gráfico obtido. O valor do *band gap* é dado pela interceptação desta reta com o eixo das ordenadas.

3.8 Histerese magnética

As curvas de magnetização por campo magnético (MxH) das amostras foram obtidas a partir de um magnetômetro MPMS3 Squid da Quantum Design. A amostra foi mantida entre um par de bobinas de Helmholtz (região com campo magnético homogêneo) e poderia oscilar ou vibrar, o que induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Primeiramente, o campo magnético foi aumentado de 0 a +70 kOe (curva virgem); em seguida foi reduzido de +70 para -70 kOe e finalmente o campo magnético foi de -70 kOe para +70 kOe novamente. A partir das curvas obtidas foram analisados M_s , M_R e H_c de cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Simulação estrutural

A análise estrutural no software VESTA foi realizada para as duas estruturas principais relatadas na literatura, monoclinica $P2/c$ ($a = 7.87637 \text{ \AA}$, $b = 5.97527 \text{ \AA}$, $c = 5.77440 \text{ \AA}$ e $\beta = 94.479^\circ$) e ortorrômbica $P_{21}cn$ ($a = 7.98415 \text{ \AA}$, $b = 11.81928 \text{ \AA}$, $c = 5.73934 \text{ \AA}$); estas estruturas simuladas são apresentadas na Figura 4.1. A principal diferença das estruturas está na disposição dos tetraedros formados por átomos de ferro e oxigênio (FeO_4); na estrutura monoclinica esses tetraedros estão alinhados e conectados entre si paralelamente aos átomos de potássio e bismuto, como se houvesse uma organização por camadas ($\text{K} - \text{FeO}_4 - \text{Bi}$) (Figura 4.1 a); na estrutura ortorrômbica a organização dos átomos é um pouco diferente, os tetraedros FeO_4 não estão alinhados e se conectam de forma alternada com o tetraedro acima (ou abaixo) e com o tetraedro ao lado, formando então uma ordenação ondulatória, representada na Figura 4.2.

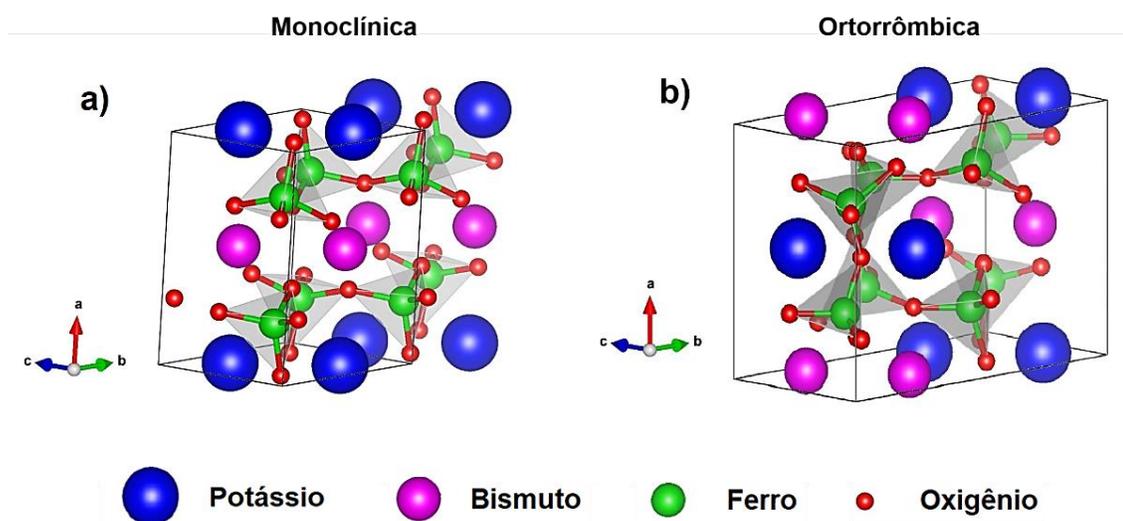


Figura 4.1 - Simulação estrutural em perspectiva da KBFO monoclinica ($P2/c$) e ortorrômbica ($P_{21}cn$).

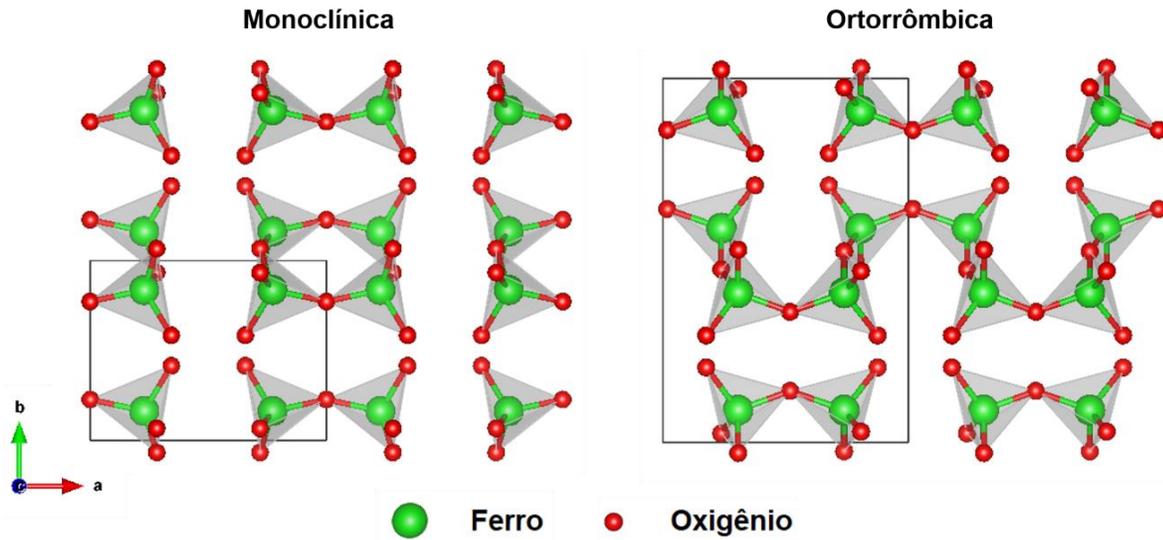


Figura 4.2 - Rede de tetraedros de FeO_4 ao longo do eixo c para as estruturas monoclinica e ortorrômbica da KBFO.

O DRX simulado para as estruturas é apresentado na Figura 4.3; os resultados são semelhantes aos encontrados na literatura. O DRX da estrutura ortorrômbica apresenta dois picos bastante intensos de intensidade similar, um em $2\theta = 13.3720^\circ$ (plano $(0\ 1\ 0)$) e outro em $2\theta = 31.1818^\circ$ (plano $(2\ 2\ 1)$), característicos desta estrutura; a estrutura monoclinica apresenta um pico mais intenso em $2\theta = 11.2593^\circ$ (plano $(1\ 0\ 0)$) e um segundo pico em $2\theta = 30.4391^\circ$ (plano $(2\ 1\ \bar{1})$) com intensidade de aproximadamente 60% do primeiro pico. Os resultados obtidos foram utilizados como referência para caracterizar as amostras produzidas.

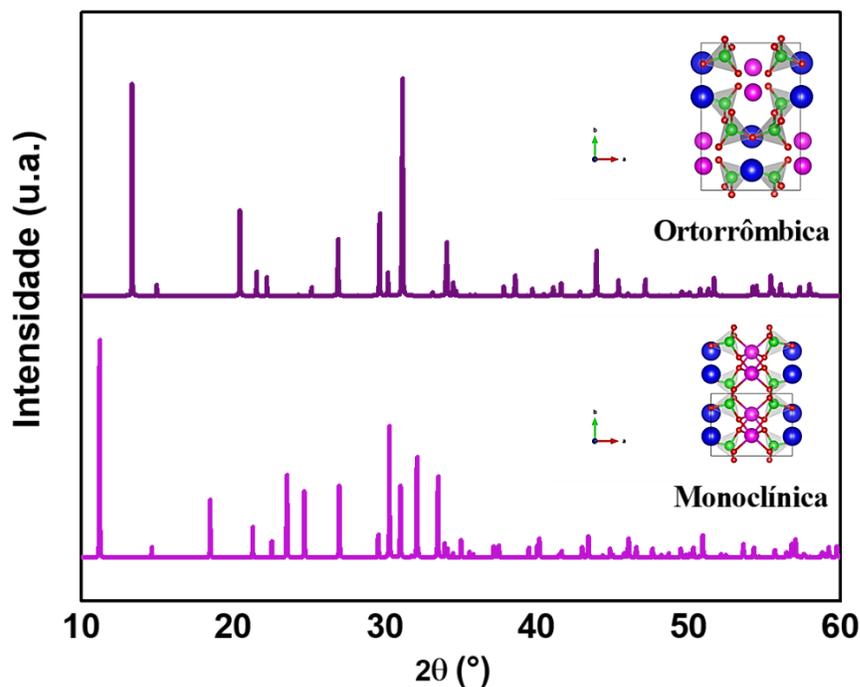


Figura 4.3 - Simulação dos padrões de difração de raio X para cada uma das estruturas cristalinas do KBFO.

4.2 Soluções

Todos os processos utilizados nesse trabalho (síntese sol-gel, eletrofiação e *spin coating*) partiram de uma solução base como explicado anteriormente; porém cada processo demandava uma faixa de viscosidade ideal para que o produto resultante apresentasse as características ideais. No processo de eletrofiação, por exemplo, uma solução pouco viscosa pode levar ao gotejamento da solução ou até mesmo à não formação de fibras; já no processo de *spin coating* uma viscosidade elevada pode levar à formação de uma camada irregular, devido à dificuldade de espalhamento da solução no substrato.

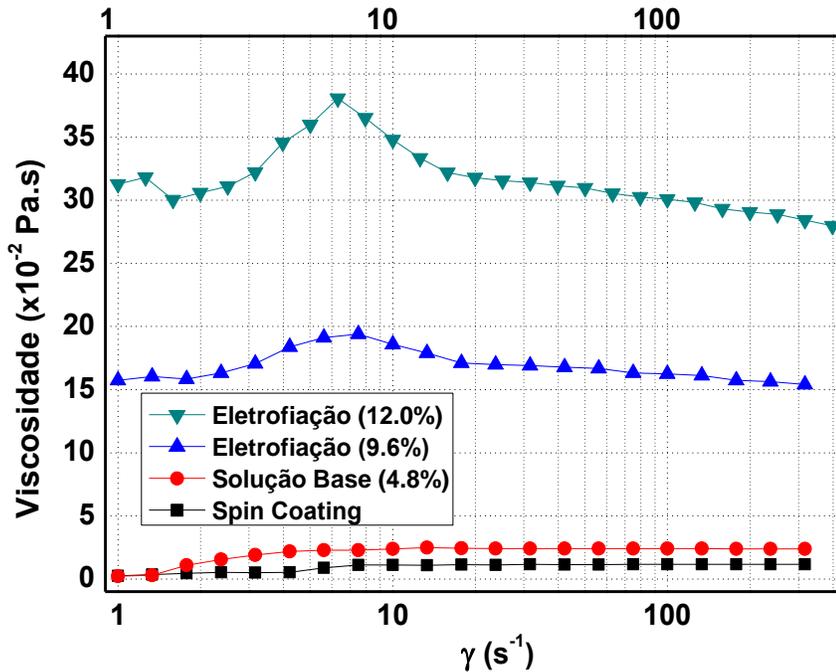


Figura 4.4 - Viscosidade em regime permanente de cisalhamento das soluções utilizadas.

As curvas reológicas das soluções utilizadas em cada processo são apresentadas na Figura 4.4. A solução base foi preparada de acordo com o definido em trabalho anterior [68], possuindo 4.8% g/mL de PVP em solvente; observa-se que a sua viscosidade apresenta um comportamento newtoniano para a maior faixa de taxas de cisalhamento, com uma viscosidade média de 2.4×10^{-2} Pa.s com uma pequena variação de viscosidade entre as taxas de 1 a $5 s^{-1}$. A solução usada para o processo de *spin coating* foi ajustada com a adição de solventes até atingir uma viscosidade média de 1.1×10^{-2} Pa.s; a viscosidade também apresenta um comportamento newtoniano. As outras duas soluções, que foram utilizadas para a eletrofiação, apresentaram um pico entre 2 e $20 s^{-1}$, provavelmente devido à formação de gel por conta do aumento da concentração de PVP em conjunto com a presença dos precursores; após a quebra do gel a viscosidade apresentou um leve decaimento com o aumento da taxa, devido ao comportamento pseudoplástico do PVP e a destruição do próprio gel. A taxa de cisalhamento mais alta no processo

de eletrofiação (que ocorre na agulha) está em torno de 100 s^{-1} ; sendo assim, as viscosidades das soluções de eletrofiação com 9.6 e 12.0% de PVP seriam 16.0×10^{-2} e $30.0 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$, respectivamente, nas taxas de cisalhamento consideradas. Não há um valor ótimo de viscosidade que englobe todos os processos de eletrofiação, já que cada sistema se comporta de uma maneira específica.

4.3 Síntese sol-gel

A síntese pelo método sol-gel é um método bastante simples, que produz uma quantidade significativa de material. A solução base (S_B) foi colocada num cadinho de alumina e submetida aos tratamentos térmicos descritos na Tabela 3.2.

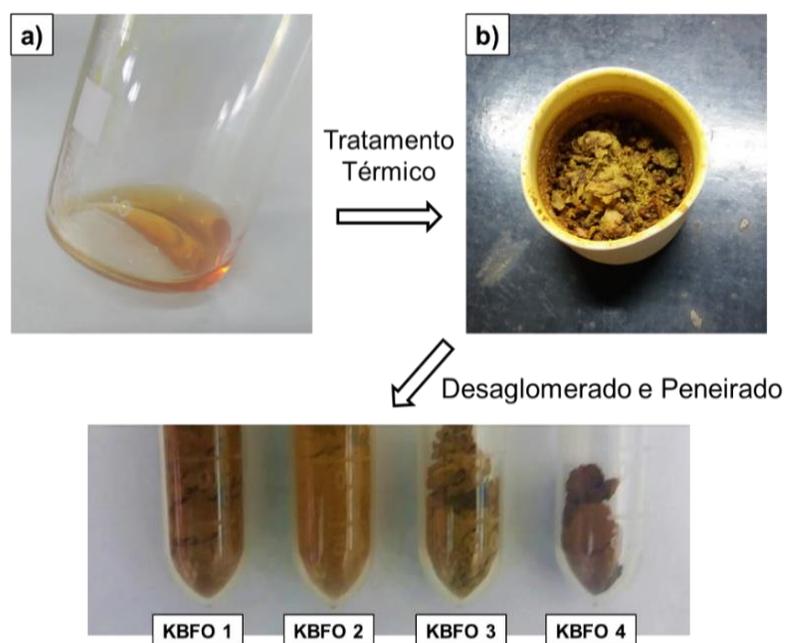


Figura 4.5 - Etapas da síntese pelo método sol-gel: (a) Solução com precursores; (b) Material após o tratamento térmico; (c) Material desaglomerado e peneirado.

O material após cada tratamento térmico é de fácil peneiramento, com um aspecto aerado e com partículas muito finas, que são facilmente carregadas pelo ar. Na temperatura mais alta de tratamento térmico ($750 \text{ }^\circ\text{C}$, referente à amostra

KBFO 1 a amostra apresentou uma coloração entre amarelo e marrom; nas amostras KBFO 2 e 3 a cor amarela foi predominante. Já para as amostras de menor temperatura de síntese a coloração foi avermelhada (Figura 4.5); isso pode indicar que os materiais obtidos após cada tratamento térmico são compostos de fases cerâmicas diferentes.

A morfologia das partículas obtidas (Figura 4.6), analisada por MEV, também foi diferente para as diferentes condições de síntese. A amostra KBFO 1 apresentou partículas maiores que 50 μm , com um formato irregular e uma estrutura que sugere a pré-sinterização das partículas; a amostra KBFO 2 também apresentou partículas com dimensão maior que 50 μm , porém com uma morfologia flocular; as amostras KBFO 3, 4 e 5 tinham também a morfologia flocular, mas com partículas com dimensão menor que 20 μm . Durante o tratamento térmico os seguintes fenômenos ocorreram: i) A evaporação dos solventes, restando somente o PVP e os precursores; ii) Depois, ao redor de 300 °C iniciou-se a decomposição do PVP de modo que os íons que formarão a fase cerâmica ficaram organizados de forma aleatória; essa etapa ocorreu igualmente para todas as amostras; iii) À determinada temperatura esses íons começaram a se organizar para formar uma determinada fase cerâmica de acordo com os mecanismos de nucleação e crescimento. A nucleação é favorecida por menores temperaturas e o crescimento é favorecido a maiores temperaturas; com isso partículas maiores são obtidas em maiores temperaturas. Além disso, à temperatura de 750 °C não apenas o crescimento foi favorecido, mas também a pré-sinterização das partículas.

Quando é analisada a aplicação do KBFO o tamanho de partícula é um fator importante; de modo geral é desejada uma elevada área superficial para garantir as trocas de carga sobre a superfície das partículas; partículas menores apresentam área superficial maior (quando morfologias similares são comparadas). A estrutura flocular e com bastante poros presente nas amostras KBFO de 2 a 4 sugere que a área superficial é maior do que na amostra KBFO 1. Além disso, é desejado que as camadas ativas de células solares sejam da menor espessura possível, portanto, caso essas partículas sejam utilizadas espera-se que elas possuam a menor

espessura possível. Dessa maneira, levando em conta a morfologia, as amostras KBFO 3, 4 e 5 são as mais promissoras visando a aplicação proposta.

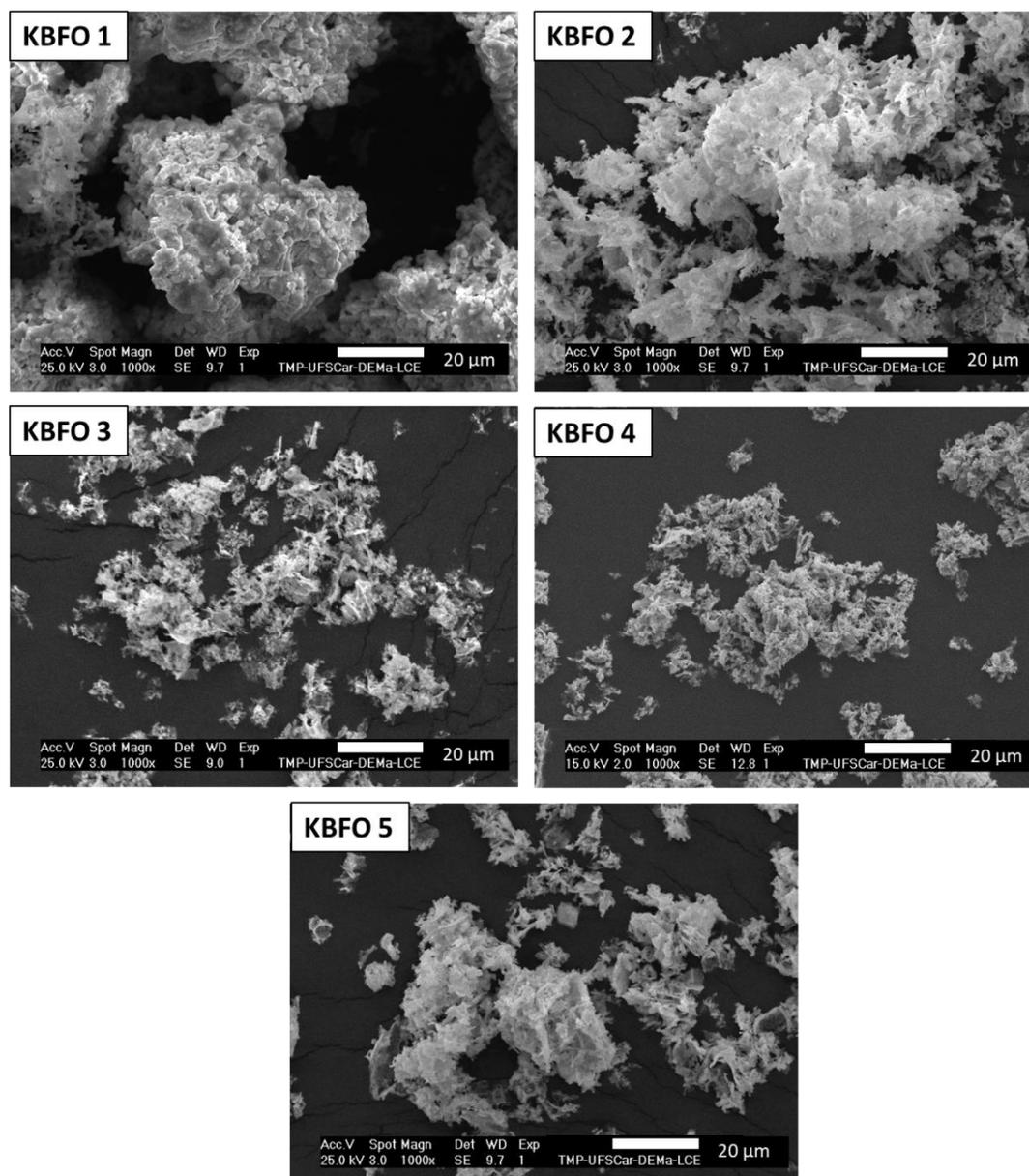


Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas por sol-gel (magnificação de 1000x)

Os padrões de DRX na Figura 4.7 fornecem informações a respeito do tamanho de cristalito da fase em questão, através da equação de Scherrer. Para a identificação do tamanho de cristalito da fase KBFO foi utilizado o pico mais intenso

(em torno de $2\theta = 11^\circ$) das amostras KBFO 1, 2, 3 e 4; os resultados são mostrados na Tabela 4.1. A amostra KBFO 1, com maior temperatura de síntese, apresentou um tamanho médio de cristalitos de 97 nm, o maior valor dentre as amostras. Os cristalitos formados são maiores quanto maior a temperatura de síntese, sendo que as amostras KBFO 2 e 3 possuem tamanhos de cristalito similares (87 e 86 nm respectivamente) e a amostra KBFO 4, cristalitos de 61 nm em média; essa tendência vai de encontro com a análise qualitativa das imagens de MEV, onde a temperatura atua como um fator que favorece o crescimento de cristalitos da fase KBFO. Os valores de cristalito menores que 100 nm indicam que as partículas formadas (em escala micrométrica) são policristalinas.

Tabela 4.1 - Dados utilizados na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito da fase KBFO sintetizados pelo método sol-gel.

Amostra	2θ ($^\circ$)	2θ (rad)	$\cos(\theta)$	B (rad)	Cristalito (nm)
KBFO 1	11.22487	0.19591	0.99521	0.00144	97
KBFO 2	11.26395	0.19659	0.99517	0.00160	87
KBFO 3	11.24395	0.19624	0.99519	0.00163	86
KBFO 4	11.20491	0.19556	0.99522	0.00227	61

Além do tamanho de cristalito, os padrões de DRX fornecem as fases presentes em cada amostra; a Figura 4.7 mostra os padrões de DRX das amostras sintetizadas por sol-gel e o padrão simulado para a estrutura monoclinica (P2/c) do KBFO; as amostras KBFO 1, 2, 3 e 4 apresentam os picos relativos à fase monoclinica, tendo como pico mais intenso o pico em torno de $2\theta = 11^\circ$, que é o pico característico dessa fase. Conforme a temperatura de síntese diminui, os picos ficam menos definidos e a intensidade relativa de alguns é alterada, o que indica menor cristalização da fase e a presença de uma fase secundária. Os picos em torno de $2\theta = 22^\circ$ e 32° aumentam de intensidade conforme a redução da

temperatura de síntese; esses picos são justamente os mais intensos da amostra KBFO 5, que não formou a fase KBFO, nem monoclinica e nem ortorrômbica.

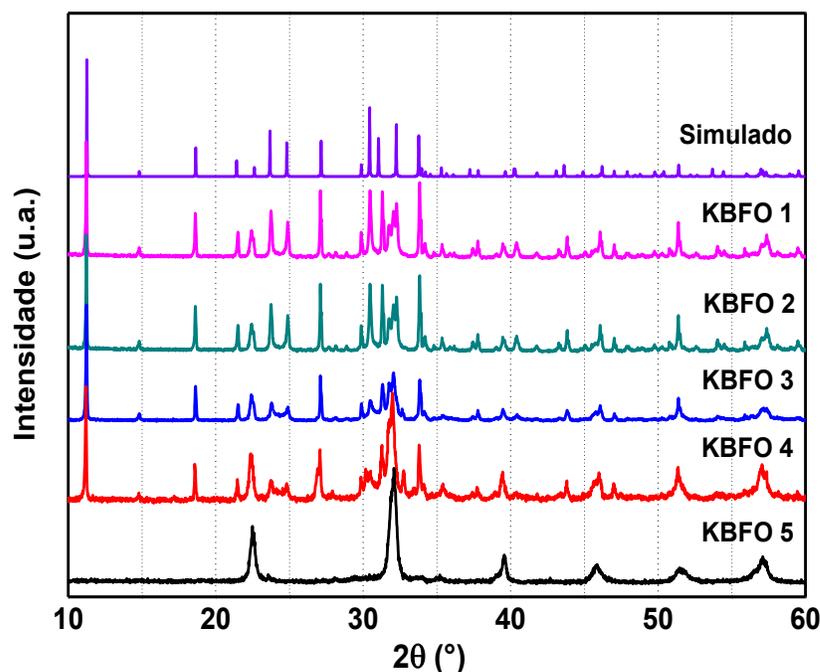


Figura 4.7 - Padrões de DRX da estrutura monoclinica simulada e das amostras sintetizadas por sol-gel.

Com a finalidade de determinar qual fase foi formada na amostra KBFO 5 foram analisados trabalhos sobre óxidos constituídos por K, Bi e/ou Fe [70-73]. Alguns padrões de DRX com reflexões similares às da amostra KBFO 5 estão apresentados na Figura 4.8, juntamente com o padrão da amostra KBFO 5. Os óxidos que possuem apenas K e apenas mais um elemento ($K_{0.44}Bi_{0.56}O_3$ ou $KFeO_2$) apresentam reflexões deslocadas para ângulos menores; isso indica uma estrutura com maior distância interplanar, visto que o K possui maior raio atômico. As outras duas amostras possuem reflexões em ângulos similares ao da amostra KBFO 5, porém o padrão do $BiFeO_3$ possui alguns detalhes que o diferenciam da amostra sintetizada: o primeiro pico em $2\theta = 22^\circ$ possui uma intensidade maior, quase igual à intensidade do pico mais intenso; em $2\theta = 32^\circ$ há dois picos bastante próximos e

com intensidade similares, que são característicos da fase; o aparecimento de dois picos acontece também em 2θ em torno de 38° , 47° , 52° e 57° , enquanto que na amostra KBFO 5 e no outro sistema comparado $((\text{Bi}_{0.93}\text{K}_{0.07})\text{FeO}_3)$ esse picos se alargam e formam apenas um; esse efeito ocorre pois a presença do K na estrutura, substituindo o Bi, aumenta o parâmetro de rede da estrutura.

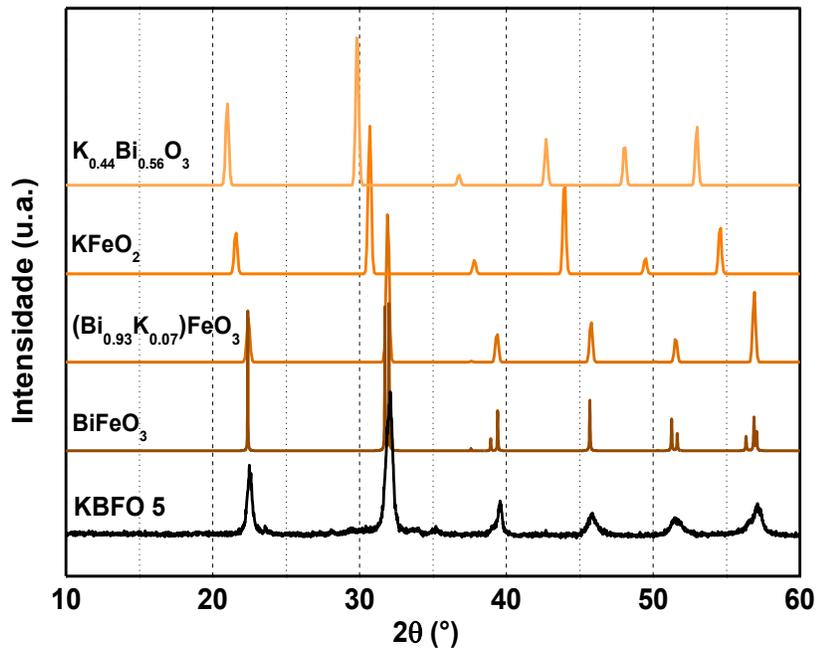


Figura 4.8 - Comparação de padrões de DRX de óxidos contendo K, Bi e/ou Fe com a amostra KBFO 5.

Desse modo pode se concluir que a amostra KBFO 5 possui uma fase do tipo $(\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{FeO}_3$, onde não é possível saber a quantidade exata de K e Bi; essa fase também está presente nas demais amostras na forma de uma fase secundária, em conjunto com a fase monoclinica do KBFO. Esses resultados sugerem que a condição de 500°C por 6 horas não fornece energia suficiente para o início da formação da fase KBFO; enquanto nas demais amostras há energia para a nucleação e quanto maior a temperatura maior é o crescimento e a cristalização,

indicando que a temperatura tem um papel mais importante que o tempo na escala utilizada.

Após obter informações estruturais das amostras é necessário analisar como elas influenciam nas propriedades óticas e magnéticas de cada amostra. As análises de UV-vis no modo reflectância difusa foram convertidas para a criação dos gráficos de Tauc (Figura 4.9), utilizando $n = 1/2$; como visto na Figura 4.9 (a), as amostras apresentaram um primeiro *band gap* acima de 2.00 eV, sendo que o valor mais baixo é o da amostra KBFO 1, com valor de 2.07 eV. As demais amostras que contém a fase KBFO (amostras KBFO 2, 3 e 4) apresentam um primeiro *band gap* em torno de 2.40 eV. Ao se analisar os valores de energia menores, amostras que apresentaram a presença da fase KBFO no DRX (KBFO 1, 2, 3 e 4), apresentaram também um segundo *band gap* com valor próximo de 1.76 eV, enquanto que a amostra KBFO 5 apresentou apenas o *band gap* em torno de 2.00 eV; apesar de alguns trabalhos atribuírem um *band gap* com valores acima de 2.00 eV para a fase KBFO [32, 34], o valor simulado inicialmente era de 1.60 eV [16] e o valor experimental é em torno de 1.70 eV para a estrutura monoclinica e 1.60 eV para a estrutura ortorrômbica. Sendo assim, estes resultados corroboram as conclusões obtidas no DRX: as amostras KBFO 1, 2, 3 e 4 formaram a fase monoclinica do KBFO em conjunto com uma segunda fase, enquanto a amostra KBFO 5 é formada apenas por uma fase, do tipo $(K_{1-x}Bi_x)FeO_3$. O valor do *band gap* de cada amostra pode ser visto na Tabela 4.2.

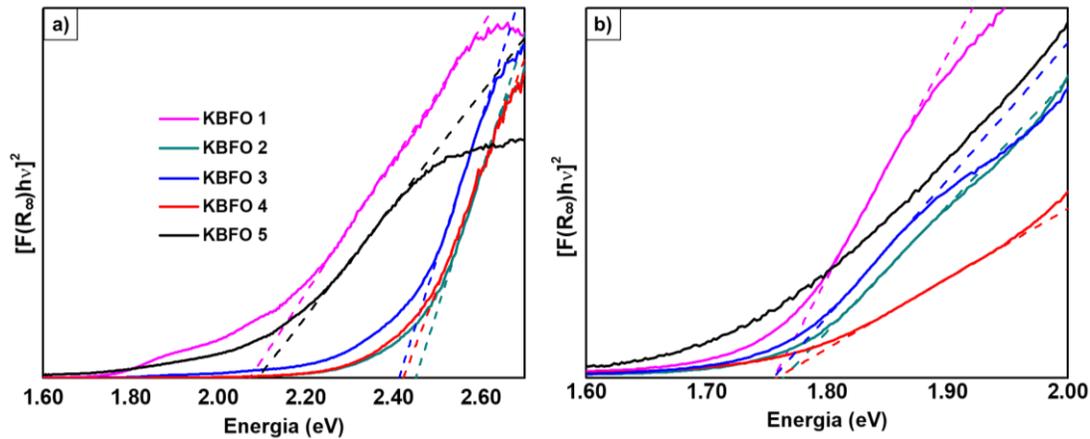


Figura 4.9 - Gráfico de Tauc para amostras sintetizadas pelo método sol-gel (a) Com energia entre 1.60 e 2.70 eV; (b) Com energia entre 1.60 e 2.00 eV.

Tabela 4.2 - Valor de *band gap* das amostras sintetizadas pelo método sol-gel.

	KBFO 1	KBFO 2	KBFO 3	KBFO 4	KBFO 5
E_g 1 (eV)	2.07	2.45	2.41	2.42	2.10
E_g 2 (eV)	1.76	1.76	1.76	1.76	-

O *band gap* é uma propriedade extremamente importante para materiais que serão aplicados na camada ativa de células solares, como mencionado anteriormente; o magnetismo, no entanto, não é essencial, mas é uma propriedade que pode facilitar a separação de cargas, influenciando a interação elétron-elétron no composto, o que leva a um *band gap* menor [33, 36], além de produzir maiores valores de fotocorrente, no caso das perovskitas ferroelétricas [35].

As curvas de magnetização por campo magnético ($M \times H$), apresentadas na Figura 4.10, mostram as histereses magnéticas das amostras sintetizadas por sol-gel; as amostras KBFO 1 e 2 possuem uma baixa magnetização e uma curva com um formato linear que não chega na saturação, mesmo com um campo aplicado de 70 kOe, comportamento bastante similar ao da literatura [16, 33, 35]. As amostras KBFO 3, 4 e 5 apresentam magnetização maior e quase saturada em 70 kOe; a

amostra KBFO 4 apresentou o maior valor de M_s (em torno de 9 emu/g), seguido pelas amostras KBFO 5 (7 emu/g) e KBFO 3 (2 emu/g); os resultados de M_R seguiram a mesma tendência. Os valores de H_c das amostras KBFO 5, KBFO 3 e KBFO 2 foram semelhantes, em torno de 150 Oe; no entanto, o H_c da amostra KBFO 4 foi menor (cerca de 90 Oe), enquanto a amostra KBFO 1 foi a mais alta (300.17 Oe), um pouco maior do que relatado na literatura [33, 39].

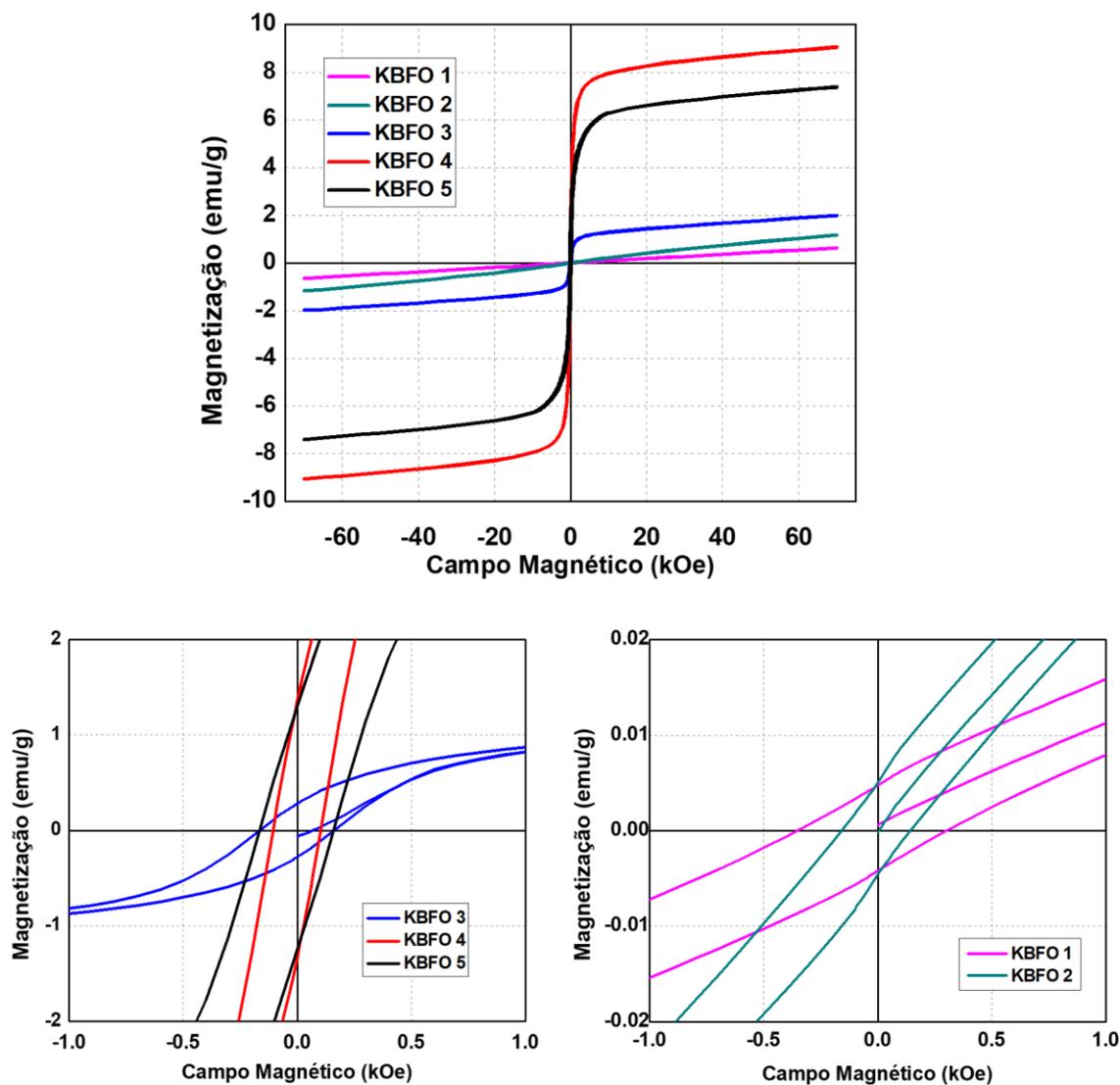


Figura 4.10 - Curvas $M \times H$ das amostras sintetizadas pelo método sol-gel; acima as curvas completas das amostras e abaixo curvas ampliadas para melhor visualização de M_R e H_c .

A Figura 4.11 mostra as propriedades magnéticas obtidas a partir das curvas MxH. Como se pode observar, os valores de magnetização (remanescente e a 70 kOe) aumentaram com a diminuição da temperatura de síntese, atingindo um máximo para a amostra sintetizada a 550 °. A magnetização remanescente para as amostras KBFO 1, KBFO 2, KBFO 3 e KBFO 4 pode ser associada a uma diminuição no tamanho do grão, conforme visto na Tabela 4.1. Conforme discutido anteriormente, a amostra KBFO 5 apresenta um tipo diferente de estrutura e valores diferentes para as propriedades magnéticas são esperados. Esses resultados mostram que o KBFO com estrutura monoclinica apresenta um comportamento paramagnético, como mostrado em outros estudos [16, 33]. Por outro lado, as amostras KBFO 3 e KBFO 4, que possuem maior quantidade de uma segunda fase, possuem propriedades magnéticas com características de material ferromagnético fraco.

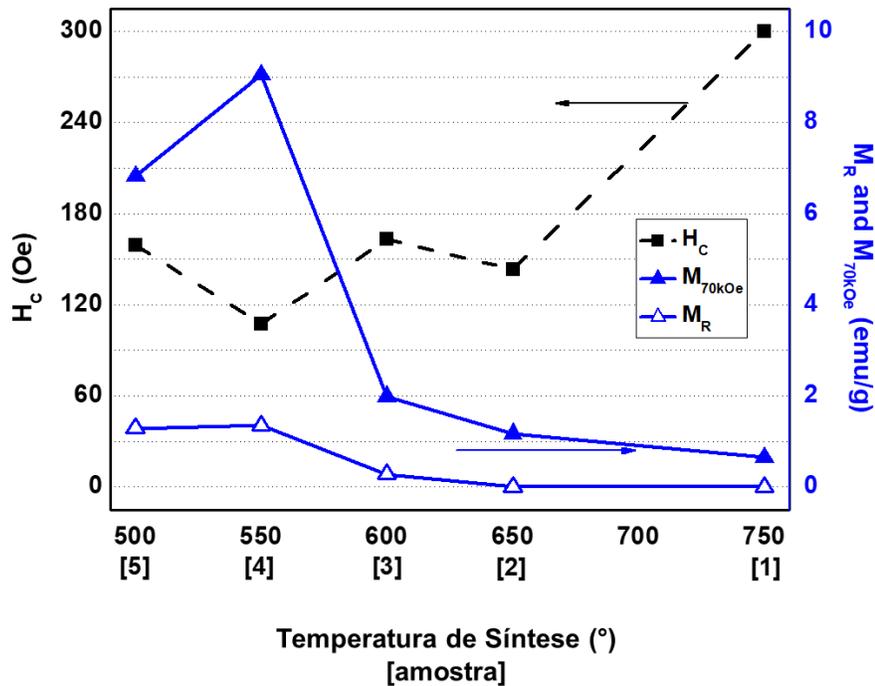


Figura 4.11 -Propriedades magnéticas (M_R , M_{70kOe} e H_C) das amostras sintetizadas pelo método sol-gel de acordo com a temperatura de síntese.

Os resultados das análises magnéticas ajudam a comprovar que as amostras possuem fases diferentes; porém todas as amostras com alguma magnetização (ainda que fraca) o que pode auxiliar na separação de portadores de carga.

Produzir partículas e inserir no dispositivo numa etapa posterior é uma técnica que demanda mais tempo e dinheiro, sendo assim a técnica sol-gel foi utilizada para verificar se era possível obter a fase desejada nas condições pré-estabelecidas. Assim, a seguir foram testados os métodos de eletrofiação e *spin-coating* por serem métodos mais eficazes numa futura produção de dispositivos solares.

4.4 Eletrofiação

Até o momento não havia sido reportado o uso do processo de eletrofiação para a obtenção de nanofibras de KBFO com sucesso. Sendo assim o processo foi testado utilizando três soluções diferentes. A primeira solução a ser testada foi uma solução idêntica à utilizada na síntese sol-gel, com uma concentração de PVP igual a 4.8 % (g/mL) e uma viscosidade de 2.4×10^{-2} Pa.s; tal solução, porém, não produziu bons resultados no processo de eletrofiação, porque tinha uma viscosidade tão baixa que gotejava no substrato antes mesmo do PVP sofrer o estiramento e formar as fibras (Figura 4.12 (a)). A segunda solução utilizada teve um aumento da concentração de PVP para 9.6 % (g/mL); nesse caso, a viscosidade aumentou para cerca de 16.0×10^{-2} Pa.s, possibilitando a formação de fibras num processo relativamente controlado. Apesar de o processo estar em regime permanente observou-se que ao longo do tempo as fibras não formavam uma manta contínua, como era desejado, e sim formavam um aglomerado todo interconectado (Figura 4.12 (b)); esse efeito ocorre quando não há evaporação suficiente dos solventes no caminho entre o capilar e o substrato; assim as fibras depositadas são atraídas umas pelas outras e acabam coalescendo.

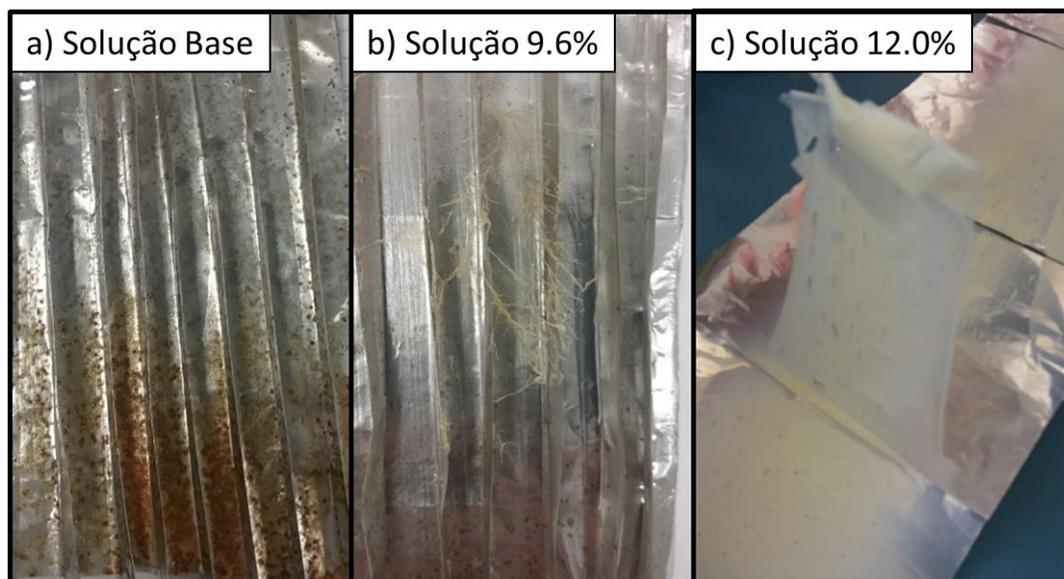


Figura 4.12 - Coletores após o processo de eletrospinação das diferentes soluções: (a) Solução base (4.8% g/mL); (b) Solução 9.6 % g/mL; (c) Solução 12.0 % g/mL.

Assim, o próximo passo foi aumentar mais uma vez a concentração de PVP, desta vez para 12.0 % (g/mL) formando uma nova (terceira) solução; ela apresentou uma viscosidade de 30.0×10^{-2} Pa.s. O produto obtido a partir da eletrospinação dessa solução foi uma manta homogênea, contínua e facilmente removível do substrato (Figura 4.12 (c)), sinais de que os solventes haviam evaporado de forma suficiente ao longo do processo. A morfologia das fibras formadas foi analisada por MEV, como mostrado na Figura 4.13. A Figura 4.13 (a) mostra que todas as fibras resultantes estão interconectadas, formando uma única rede. Na Figura 4.13 (b), observa-se que a distribuição de diâmetro das fibras possui um formato bimodal com um pico em torno de 300 nm e outro em torno de 750 nm, sendo que o diâmetro médio das fibras foi de 384 nm.

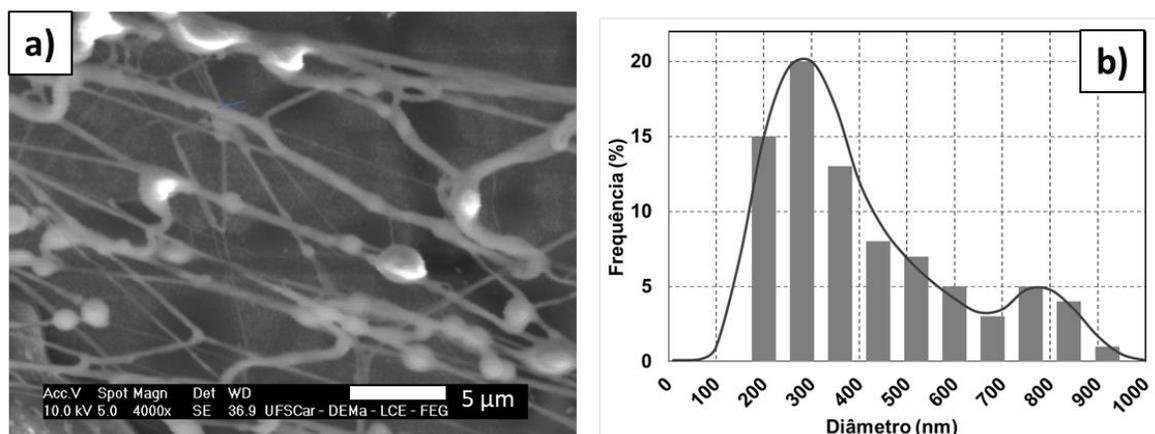


Figura 4.13 - (a) Microscopia Eletrônica da Varredura, (b) Distribuição do diâmetro das fibras logo após o processo de eletrofiação da solução com 12 % g/mL de PVP.

O material eletrofiado desta última solução foi removido do coletor, armazenado em um cadinho de alumina (Figura 4.14 (a)) e logo em seguida foi submetido aos diversos tratamentos térmicos, descritos na Tabela 3.3; o material resultante após cada tratamento térmico reduziu drasticamente de volume (Figura 4.14 (b)) devido à decomposição do PVP e a permanência apenas do material cerâmico formado. A Figura 4.14 (c) mostra que as amostras denominadas Fibra 1, 2, 3 e 4 apresentaram uma coloração amarelada, enquanto a amostra Fibra 5 apresentou uma coloração entre vermelho e laranja, o que sugere novamente uma diferença de composição química entre as amostras.

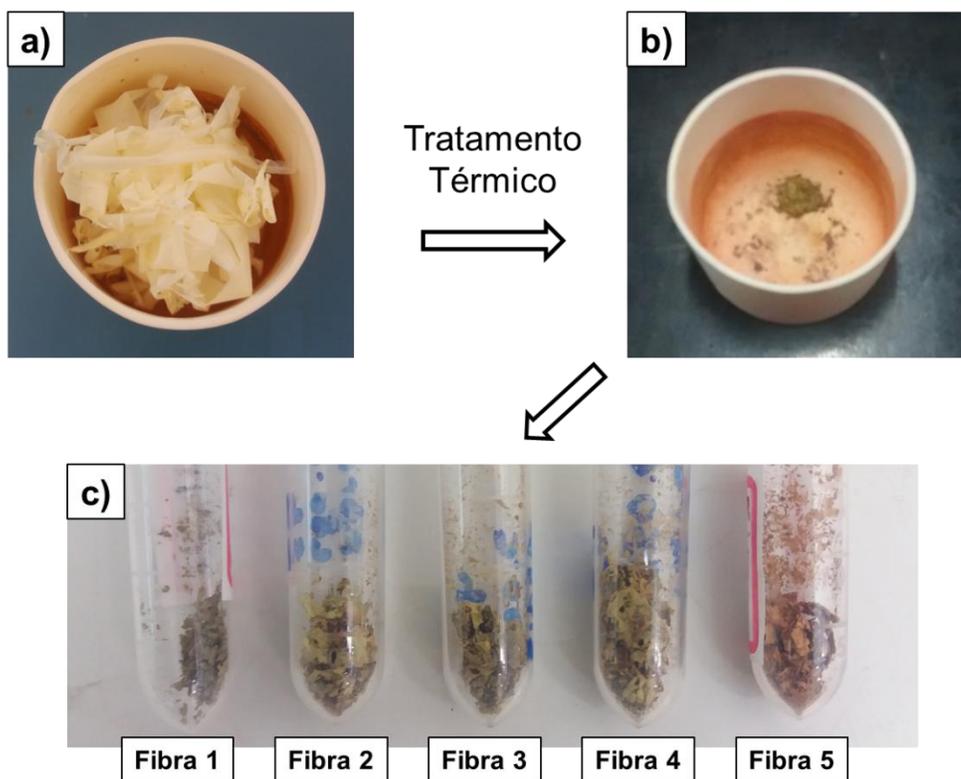


Figura 4.14 - Etapas da síntese a partir da eletrofiação: (a) Material eletrofiado removido do coletor; (b) Material após o tratamento térmico; (c) Amostras após cada tratamento térmico.

Após a etapa de tratamento térmico é necessário que a morfologia fibrilar seja mantida. Através das micrografias eletrônicas de varredura verifica-se que há uma evolução de acordo com a temperatura de síntese. As Figura 4.15 (a) e (b) da amostra Fibra 5, sintetizada a 500 °C, manteve a estrutura fibrilar com diâmetro médio de 80 nm, valor inferior ao das fibras antes do tratamento térmico; já a amostra Fibra 4 apresentou variações de morfologias, em algumas regiões apresentando fibras menores, com um diâmetro em torno de 150 nm (Figura 4.15 (d)) e em outras regiões com fibras coalescidas, sem formas definidas (Figura 4.15 (c)).

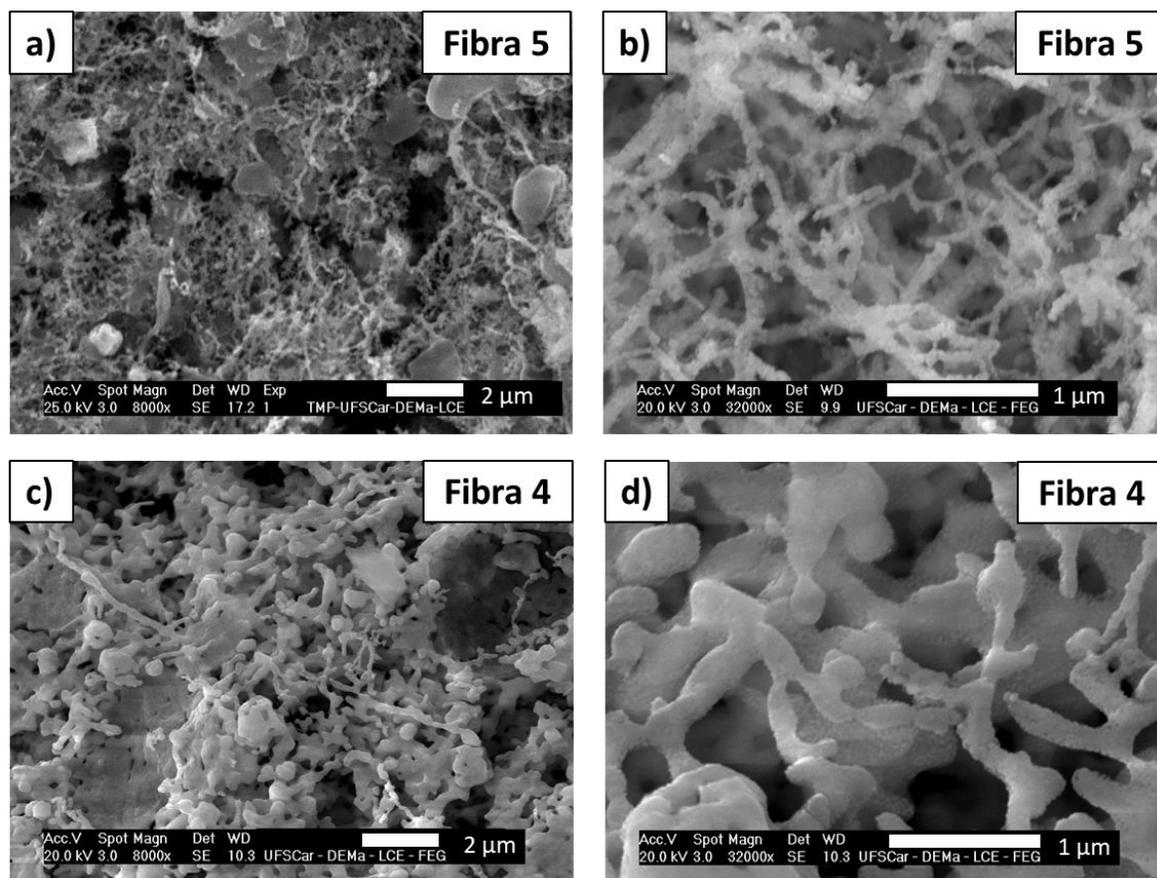


Figura 4.15 - Micrografia Eletrônica de Varredura das amostras: (a) e (b) Fibra 5; (c) e (d) Fibra 4.

Em temperaturas de sínteses maiores a morfologia muda substancialmente, não é mais possível ver fibras, aparentemente as fibras coalesceram e formaram uma rede contínua, com um formato que remete à rede tridimensional formada em separação da fases como em decomposição espinodal, por exemplo; o que ocorre nesse caso é o crescimento da fase cerâmica a partir das fibras, assim elas acabam coalescendo e formando a rede em questão. A morfologia da rede formada nas amostras Fibra 3 e 2 são bastante similares, com dimensões de parede da rede em torno de 200 nm (Figura 4.16); já a dimensão da parede da rede formada na amostra Fibra 1 é maior, em torno de 550 nm. Esse resultado segue as mesmas tendências apresentadas na síntese pelo método sol-gel.

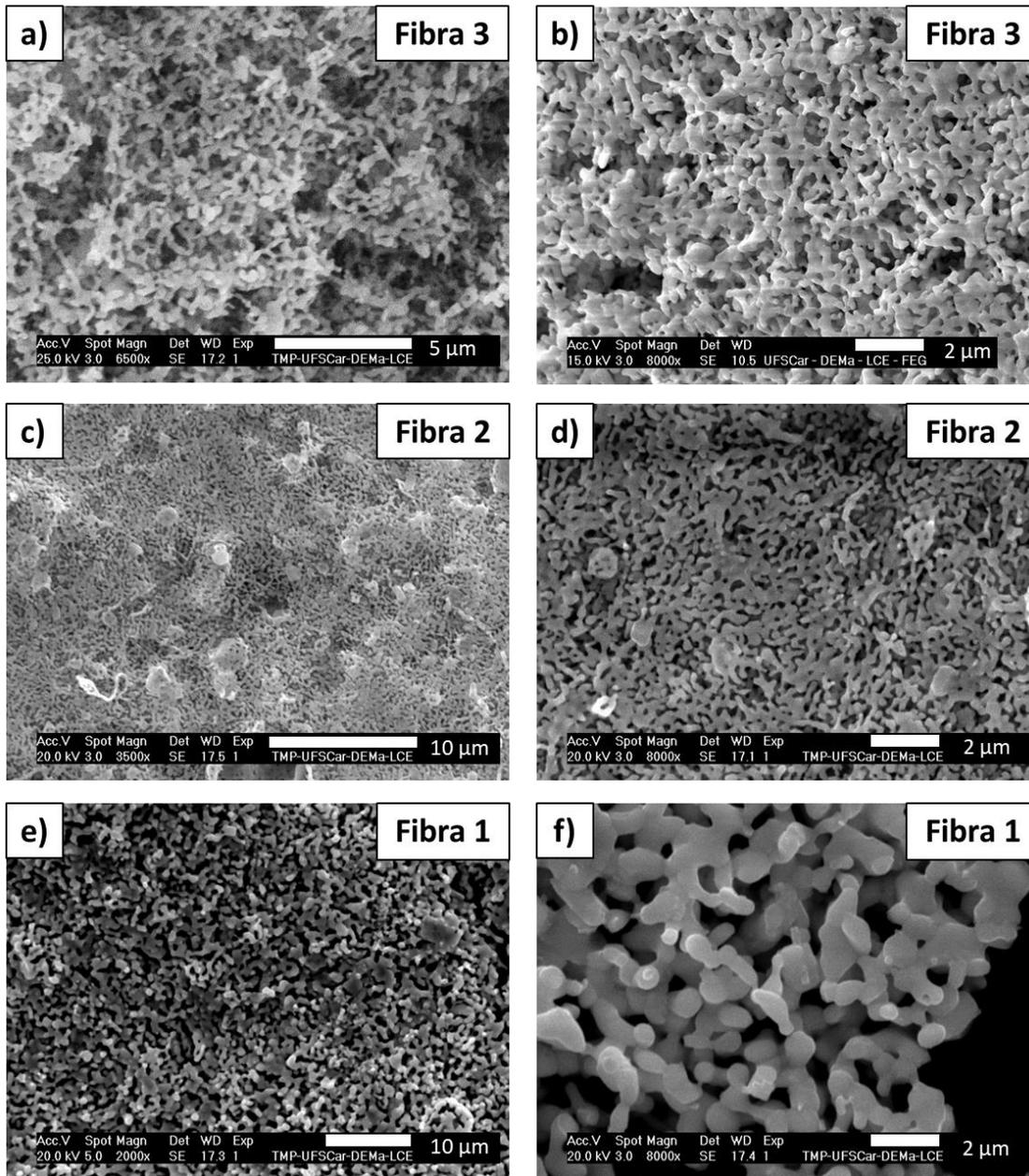


Figura 4.16 - Micrografia Eletrônica de Varredura das amostras: (a) e (b) Fibra 3; (c) e (d) Fibra 2; (e) e (f) Fibra 1.

Apesar de não haver a morfologia fibrilar em todas as amostras, a nova morfologia também é interessante para aplicação em células solares, principalmente por manter uma estrutura com dimensões em escala nanométrica e com grande área superficial que só foi possível devido ao processo de eletrofiação.

Os padrões de DRX das amostras obtidas a partir do processo de eletrofiação (Figura 4.17) seguiram a mesma tendência das amostras sintetizadas pelo método sol-gel: padrão mais refinado quanto maior a temperatura de síntese, presença da fase monoclinica do KBFO nas amostras Fibra 1, 2, 3 e 4, presença de uma fase secundária (em maior quantidade quanto menor a temperatura de síntese) e uma fase completamente diferente na amostra sintetizada na menor temperatura. Apesar das semelhanças com o método sol-gel os padrões para as amostras obtidas a partir da eletrofiação apresentaram algumas particularidades: com exceção da amostra Fibra 1, as demais amostras que apresentaram a fase monoclinica do KBFO possuem picos largos e em alguns casos sobrepostos, como por exemplo nos dois picos em $2\theta = 23$ e 25° ou nos quatro picos entre $2\theta = 29$ e 33° ; uma explicação para tal efeito pode ser a incompleta cristalização da fase ou até mesmo cristalitos muito pequenos.

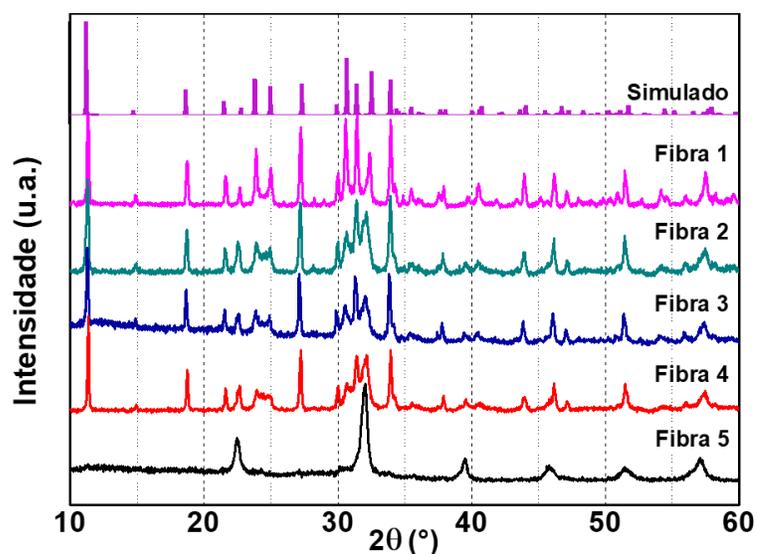


Figura 4.17 - Padrões de DRX da estrutura monoclinica simulada e das amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação.

A partir da equação de Scherrer o tamanho de cristalito da fase monoclinica foi avaliado para as amostras Fibra 1, 2, 3 e 4, como mostrado na Tabela 4.3; o tamanho de cristalito é menor do que o valor encontrado para as amostras

sintetizadas pelo método sol-gel, variando entre 40 e 50 nm, uma variação pequena entre amostras. Esse resultado sugere que a síntese através do processo de eletrofição pouco interfere no tamanho de cristalito da fase formada, mesmo para temperaturas mais altas de síntese.

Tabela 4.3 - Dados utilizados na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito da fase KBFO sintetizados a partir do processo de eletrofição.

Amostra	2θ (°)	2θ (rad)	Cos(θ)	B (rad)	Cristalito (nm)
Fibra 1	11.30290	0.197273	0.995139	0.003106	45
Fibra 2	11.28361	0.196936	0.995156	0.003443	41
Fibra 3	11.26313	0.196579	0.995173	0.002743	51
Fibra 4	11.34180	0.197952	0.995106	0.002873	49

A análise da fase formada na amostra sintetizada em menor temperatura a partir do processo de eletrofição segue exatamente a mesma linha de raciocínio da obtida pelo método sol-gel: uma estrutura do tipo $(K_{1-x}Bi_x)FeO_3$ (Figura 4.18) pode ser atribuída à mesma. A razão K:Bi, avaliada por EDS e apresentada na Tabela 4.4, ficou em torno de 1 para todas as amostras; isso é uma evidência de que não houve volatilização de nenhum dos componentes e sugere que a fase formada na amostra Fibra 5 e presente como fase secundária nas demais amostras seja do tipo $(K_{0.5}Bi_{0.5})FeO_3$. Nessa análise foram observados apenas átomos de K, Bi e Fe, então a proporção ideal seria 25:25:50 % atom., porém a quantidade de Fe foi levemente maior, provavelmente por interferência do porta amostra utilizado na análise.

Tabela 4.4 - Proporção atômica dos elementos K, Bi e Fe nas amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofição.

Amostra	K (% atom.)	Bi (% atom.)	Fe (% atom.)	K:Bi
Fibra 1	22.80	21.94	55.26	1.04
Fibra 2	23.10	21.14	55.87	1.09
Fibra 3	23.65	23.11	53.25	1.02
Fibra 4	24.94	22.40	52.66	1.11
Fibra 5	23.30	22.87	53.82	1.02

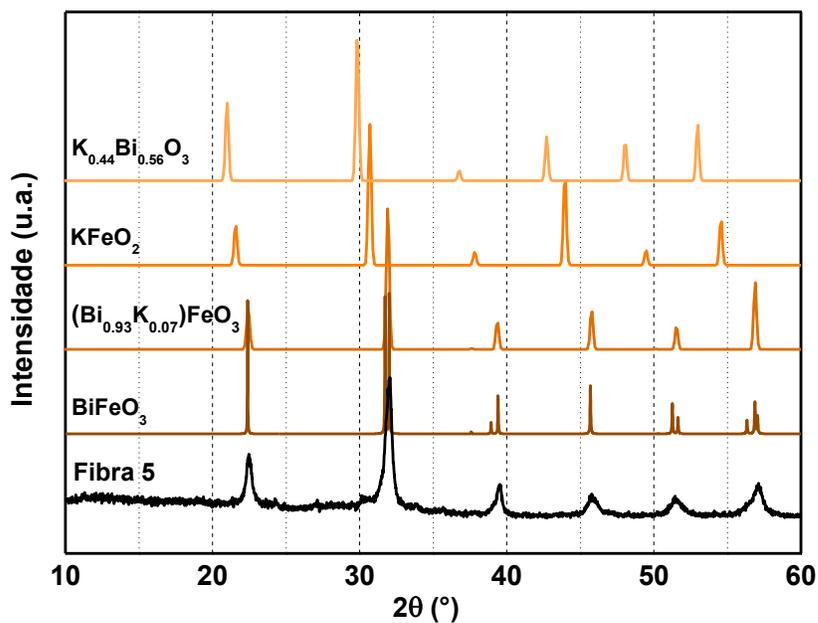


Figura 4.18 - Comparação de padrões de DRX de óxidos contendo K, Bi e/ou Fe com a amostra Fibra 5.

Assim como os padrões de DRX, os gráficos de Tauc das amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofação (Figura 4.19) foram similares aos obtidos para as amostras sintetizadas via sol-gel: um primeiro *band gap* em torno de 2.00 eV em todas as amostras e um segundo em torno de 1.75 eV para as amostras Fibra 1, 2, 3 e 4 (justamente as que apresentaram a fase monoclinica da

KBFO); esse segundo *band gap*, referente à estrutura monoclinica da KBFO, foi ligeiramente menor para as amostras sintetizadas a partir da eletrofiação e foi menor quanto maior a temperatura de síntese (1.72 eV para a amostra Fibra 1, sintetizada a 750 °C). Tal resultado é uma evidência de que os dois processos produzem a mesma fase, porém com algumas diferenças como a morfologia e tamanho de cristalito.

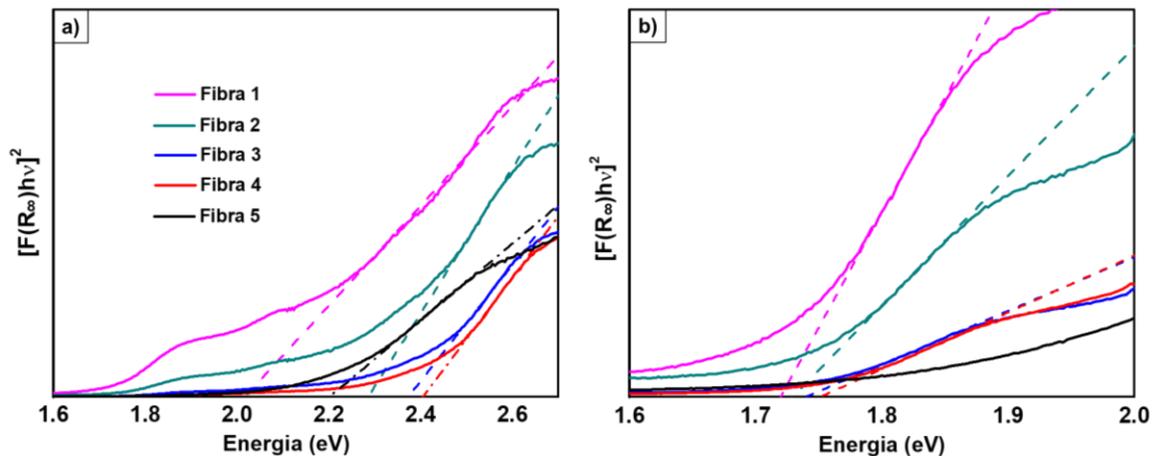


Figura 4.19 - Gráfico de Tauc para amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação (a) Com energia entre 1.60 e 2.70 eV; (b) Com energia entre 1.60 e 2.00 eV.

Tabela 4.5 - Valor de *band gap* das amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação.

	Fibra 1	Fibra 2	Fibra 3	Fibra 4	Fibra 5
E_g 1 (eV)	2.02	2.28	2.37	2.40	2.20
E_g 2 (eV)	1.72	1.73	1.74	1.75	-

As propriedades magnéticas das amostras eletrofiadas também foram analisadas, o padrão foi similar ao das sintetizadas via sol-gel: amostra Fibra 1 com baixa magnetização (valor máximo em 10 kOe de 0.23 emu/g) e variação linear da magnetização com o campo; amostra Fibra 3 já com um formato de histerese e magnetização em 10 kOe de 0.32 emu/g; e amostra Fibra 5 com uma histerese bem

definida e magnetização em 10 kOe de 6.92 emu/g, muito maior que as outras duas amostras. Os valores de M_s seguiram a mesma tendência da magnetização máxima (0.014, 0.038 e 0.888 emu/g para as amostras Fibra 1, 2 e 3 respectivamente) e o valor de H_c pouco alterou para as amostras, ficando em torno de 150 Oe (167, 137 e 138 Oe para as amostras Fibra 1, 2 e 3 respectivamente);

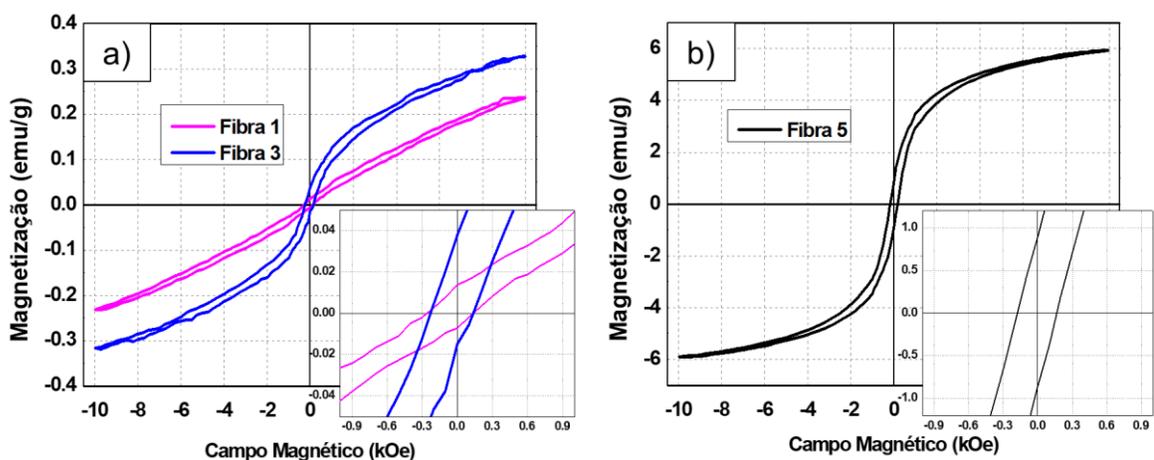


Figura 4.20 - Curvas $M \times H$ de amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação com *insets* da curva ampliada para melhor visualização de M_R e H_c .

Comparando os dois métodos de síntese foi possível observar algumas diferenças e correlacionar propriedade, estrutura e processo. O tamanho de cristalito de KBFO foi maior para as amostras sintetizadas via sol-gel em todas as condições, cerca de duas vezes maior (Figura 4.21); isso porque as condições de nucleação e crescimento são diferentes, na síntese sol-gel há majoritariamente a nucleação homogênea e em todo o volume do gel, sem nenhum limitador espacial (além do cadinho); na síntese a partir da eletrofiação os fenômenos estão delimitados pelas dimensões da fibra previamente formada. Os valores de *band gap* também seguiram o mesmo padrão do tamanho de cristalito, porém a diferença de valores é insignificante (entre 0.01 e 0.04 eV).

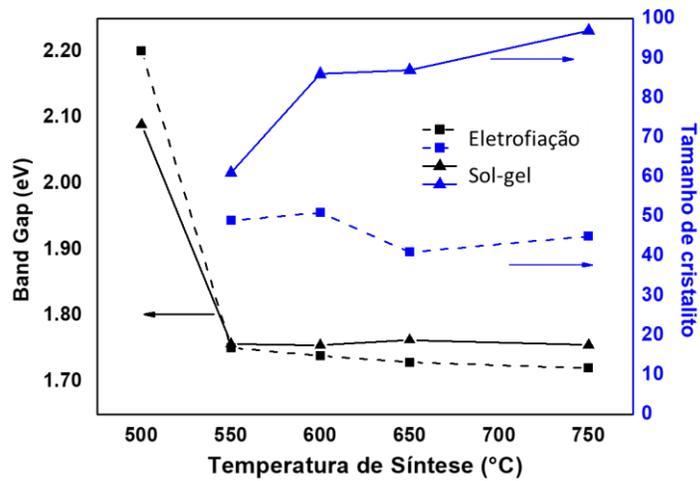


Figura 4.21 – *Band gap* e tamanho de cristalito de KBFO das amostras sintetizadas via sol-gel e eletrofiação.

A comparação dos resultados das análises magnéticas seguiu o mesmo comportamento para as diferentes condições de síntese, porém em valores diferentes para cada processo. A magnetização em 10 kOe foi maior quanto menor a temperatura de síntese para ambos os processos (devido à mistura de fases), porém foi ligeiramente superior em todas as condições para as amostras sintetizadas a partir do processo de eletrofiação (devido à diferença de tamanho de cristalito). A magnetização remanescente variou de forma similar à magnetização em 10 kOe, porém a comparação entre processos ocorreu de forma oposta (maior para a síntese via sol-gel e menor para a eletrofiação) isso porque cristalitos maiores têm maior capacidade de reter a magnetização aplicada. O campo coercivo, que é o campo necessário para que o material perca a magnetização, é maior quanto menor a temperatura de síntese e maior para as amostras sintetizadas via sol-gel, ou seja, é necessário o uso de um campo menor quanto maior o tamanho de cristalito da amostra.

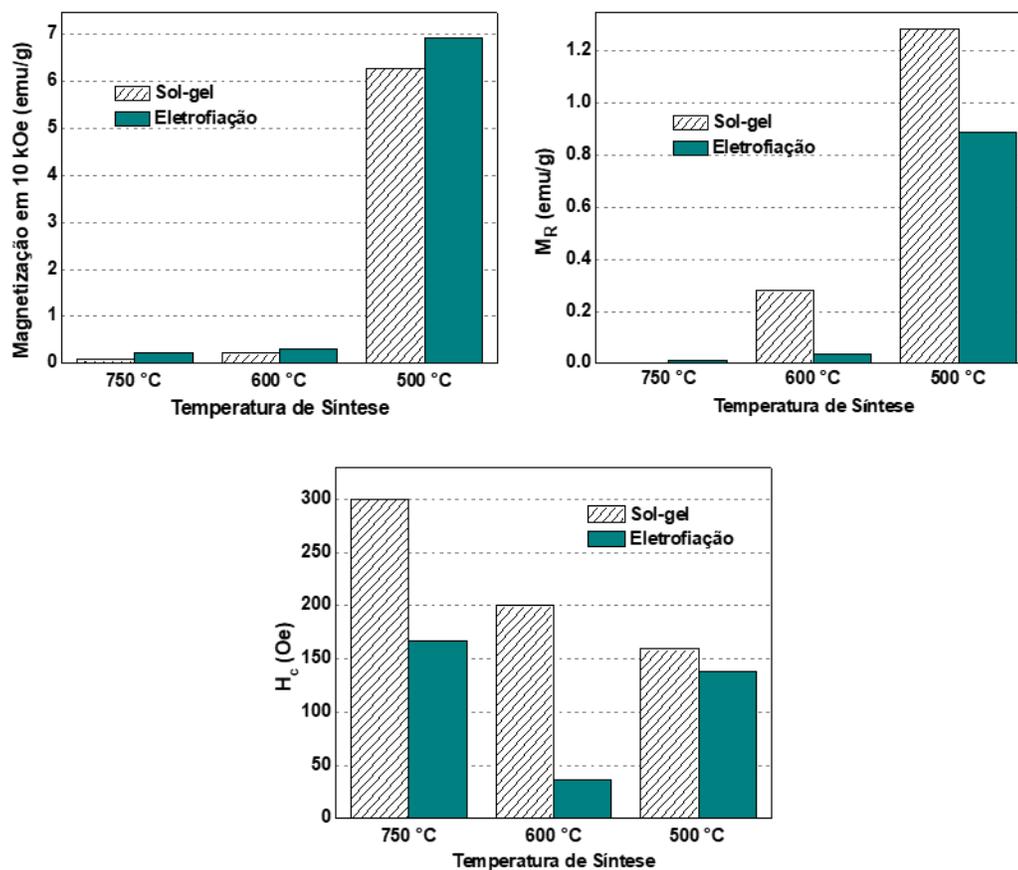


Figura 4.22 – Magnetização em 10 kOe, Magnetização Remanescente e Campo Coercivo para amostras sintetizadas via sol-gel e eletrofiação em três condições de síntese diferentes.

4.5 Spin Coating

Após a investigação dos materiais obtidos pelo método sol-gel e a partir do processo de eletrofiação é necessário verificar a aplicabilidade direta em um substrato que será utilizado no dispositivo fotovoltaico; o processo de *spin coating* é o mais utilizado por ser simples, rápido, menor custo, facilmente reproduzível em escalas comerciais, além de proporcionar camadas finas do material desejado. A primeira limitação é a temperatura, já que os substratos possuem uma temperatura de serviço máxima; por esse motivo substratos de vidro/FTO foram submetidos aos

tratamentos térmicos de maior temperatura das amostras sintetizadas pelo método sol-gel e eletrofição. A Figura 4.23 mostra o substrato vidro/FTO antes e após os tratamentos térmicos: o tratamento térmico de 750 °C por 1.5 hora foi o que produziu a fase KBFO monoclinica com o DRX mais refinado, porém tal tratamento leva a uma deformação severa do substrato; o tratamento térmico de 650 °C por 3 horas também leva a uma deformação do substrato, porém um pouco menos intensa; já o tratamento térmico de 600 °C por 4 horas não deforma o substrato, portanto essa foi a temperatura escolhida para o tratamento térmico após a etapa de *spin coating*. É importante comentar que nenhum dos tratamentos térmicos danificou a condutividade elétrica dos substratos.

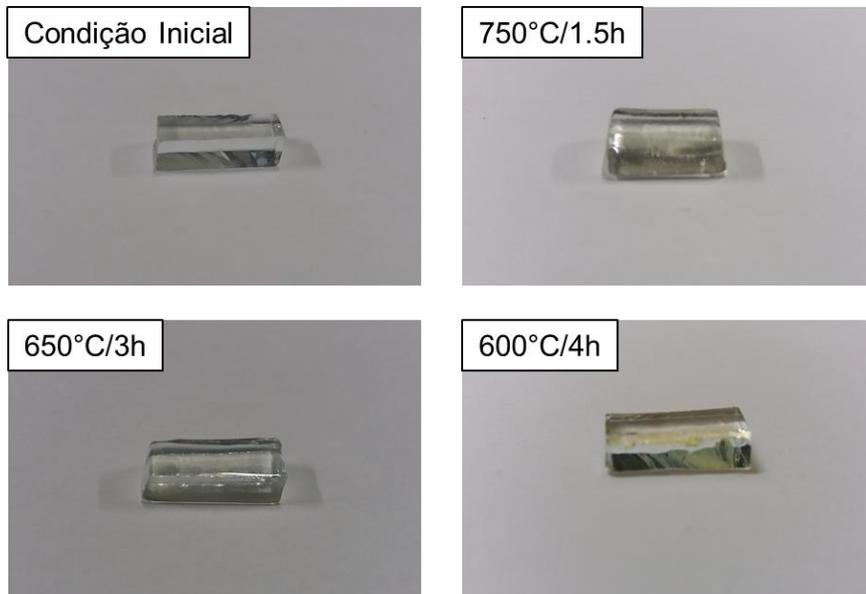


Figura 4.23 - Fotografias do substrato vidro/FTO antes do tratamento térmico e após os respectivos tratamentos térmicos.

A qualidade do filme depositado é definida pela distribuição uniforme ao longo de todo o substrato. Uma solução com viscosidade acima da ideal pode não se espalhar perfeitamente ao longo do substrato, gerando uma distribuição irregular do material depositado; em contrapartida, uma viscosidade abaixo da ideal pode fazer com que toda a solução seja removida do substrato durante a etapa de deposição.

Neste trabalho duas soluções foram utilizadas para o processo de *spin coating*, a primeira foi a solução base (S_B) com viscosidade de 2.4×10^{-2} Pa.s e a segunda foi a solução ajustada com viscosidade de 1.1×10^{-2} Pa.s. Após a deposição e tratamento térmico os substratos adquiriram uma coloração alaranjada; o substrato no qual foi depositada a solução apresentou uma coloração opaca e maior concentração de material em suas bordas; o substrato no qual foi depositada a solução de 1.1×10^{-2} Pa.s apresentou uma aparência mais translúcida e distribuição regular ao longo da região depositada, como mostrado na Figura 4.24. As amostras após tratamento térmico foram denominadas *spin coating* base e *spin coating* 1.1×10^{-2} Pa.s.

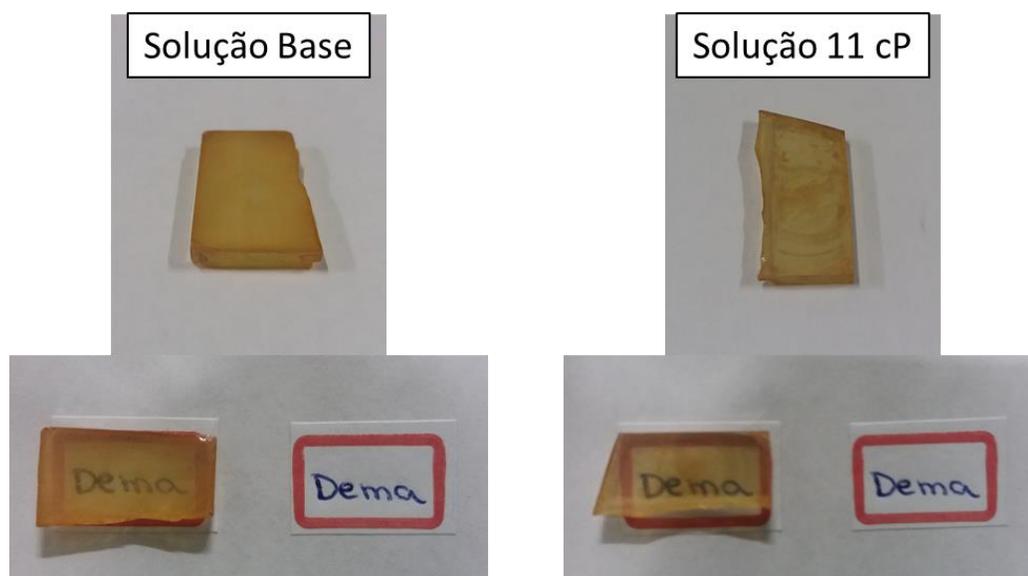


Figura 4.24 - Substratos após a deposição via *spin coating* com diferentes soluções e o tratamento térmico a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas.

A morfologia dos filmes depositados foi avaliada por MEV e mapeamento de EDS. O filme depositado com a solução base (Figura 4.25) apresentou pequenas irregularidades e regiões com distribuição irregular do material, sendo provavelmente a causa da aparência opaca. A distribuição dos elementos também não foi uniforme; os elementos bismuto e ferro ficaram localizados em baixa

concentração em algumas regiões da amostra, enquanto o elemento potássio ficou distribuído ao longo de toda a área analisada; essa heterogeneidade é um indício de que as fases formadas também não são uniformes e muito provavelmente a fase KBFO pura não foi formada e se foi formada, foi na presença de alguma fase secundária. O filme depositado com a solução de viscosidade igual a 1.1×10^{-2} Pa.s (Figura 4.26) apresentou uma distribuição mais uniforme de elementos; o mapeamento de EDS mostra que todos os elementos estão distribuídos homogeneamente ao longo da área analisada, como é o esperado; por esse motivo essa amostra foi selecionada para ser caracterizada por DRX e espectrometria de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por reflectância difusa.

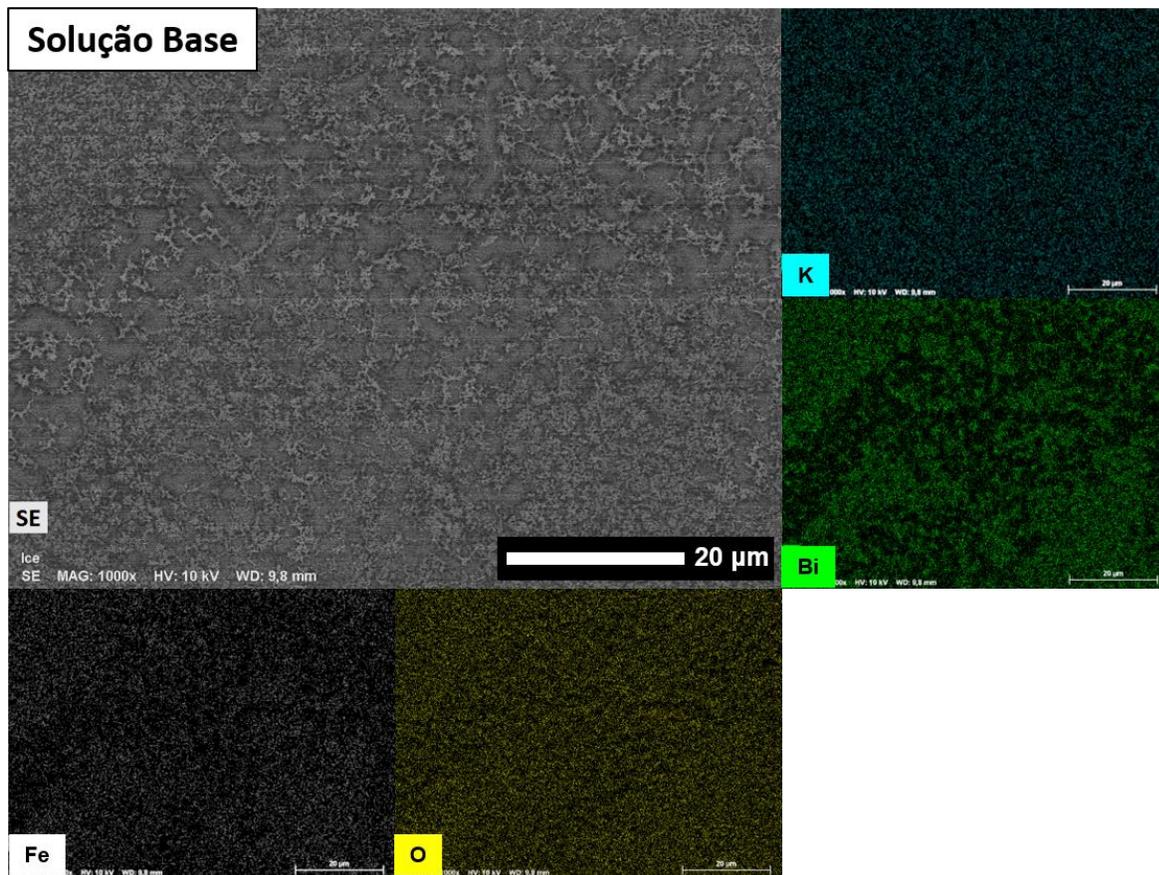


Figura 4.25 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento de EDS da amostra *spin coating* base.

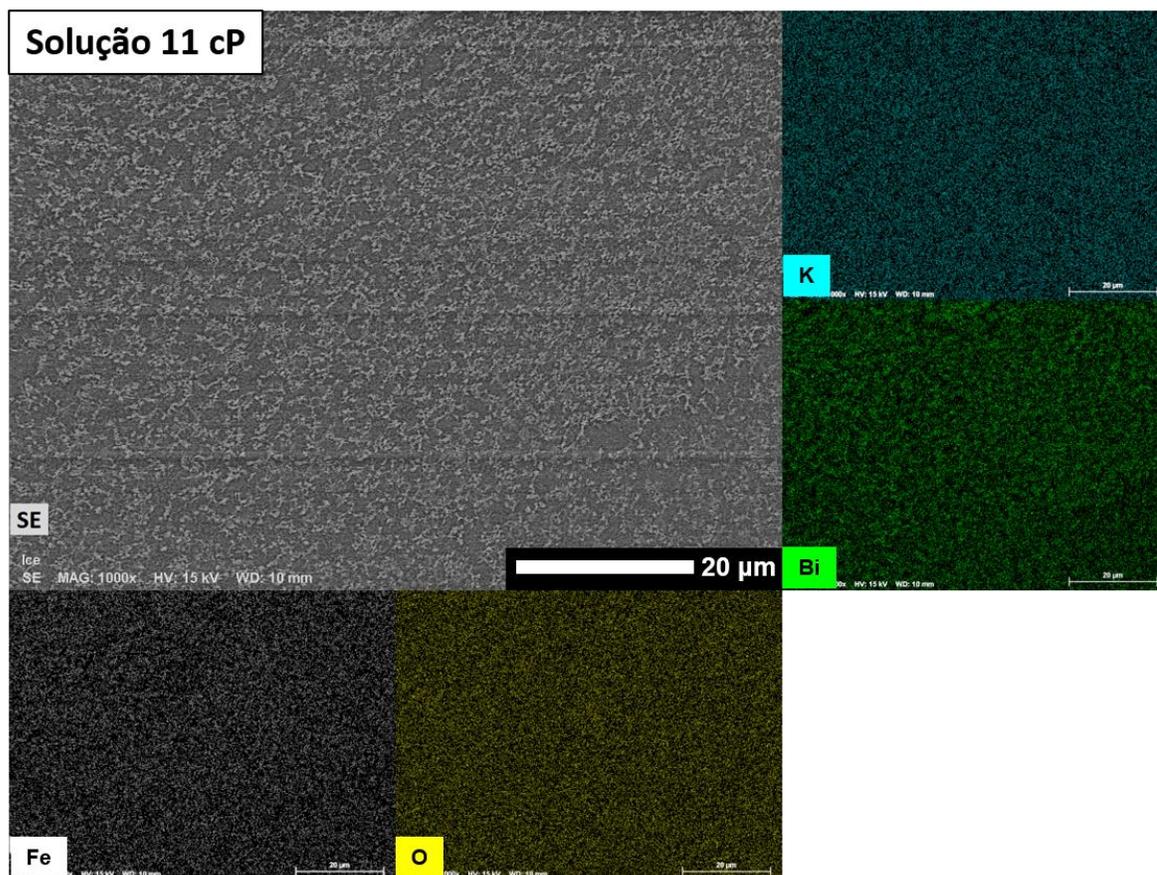


Figura 4.26 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento de EDS da amostra *spin coating* 1.1×10^{-2} Pa.s.

Mesmo com a distribuição uniforme dos elementos a formação da fase KBFO não foi obtida; o DRX da amostra (Figura 4.27) apresenta picos de três fases: picos com $2\theta = 26, 38$ e 51° , referentes ao FTO presente no substrato, picos com $2\theta = 22, 32, 46$ e 57° os mesmo encontrados nas amostras KBFO 5 e Fibra 5 (amostras sintetizadas na temperatura de 500°C por 6 horas) e outros dois picos menores em $2\theta = 11$ e 13° , que são justamente os picos mais intensos das fases monoclinica e ortorrômbica, respectivamente, da KBFO. Portanto esses resultados sugerem que o substrato interfere na formação da fase KBFO, anulando o efeito conseguido com o PVP nas outras duas formas de síntese, provavelmente por conta da prevalência de uma nucleação heterogênea ao invés da homogênea.

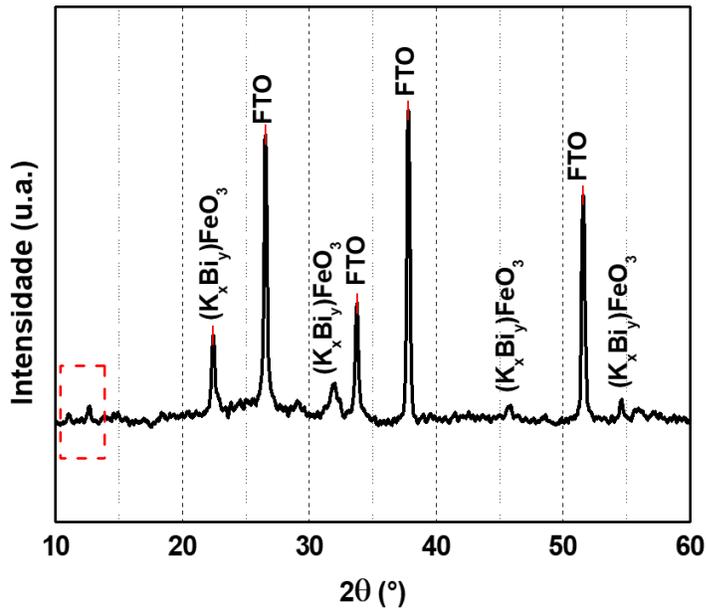


Figura 4.27 - DRX da amostra *spin coating* 1.1×10^{-2} Pa.s

Assim como nas amostras sintetizadas na temperatura de 500 °C por 6 horas, o gráfico de Tauc da amostra sintetizada por *spin coating* com tratamento térmico de 600 °C por 4 horas apresentou apenas um *band gap*, com valor de 2.42 eV, valor muito maior que o 1.75 eV encontrado nas demais amostras e maior ainda que o 1.60 eV teórico previsto na literatura.

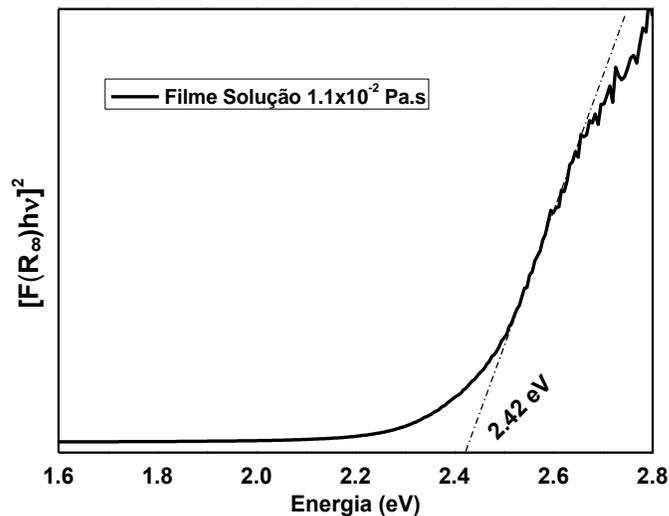


Figura 4.28 - Gráfico de Tauc da amostra *spin coating* 1.1×10^{-2} Pa.s

5 CONCLUSÃO

A fase KBFO com estrutura cristalina monoclinica foi obtida com sucesso, tanto pelo método sol-gel, quanto a partir da eletrofiação.

No método sol-gel as partículas apresentaram uma morfologia bastante porosa e com cristalitos entre 60 e 100 nm; nas amostras sintetizadas em temperaturas superiores ou iguais a 550 °C foi formada uma segunda fase do tipo $(K_{1-x}Bi_x)FeO_3$, além da fase desejada. Na temperatura de síntese igual a 500 °C apenas a fase $(K_{1-x}Bi_x)FeO_3$ foi formada. Nas amostras com duas fases foram observados dois *band gaps*, referentes a cada fase, sendo que a fase KBFO apresentou um *band gap* de 1.76 eV. As propriedades magnéticas foram analisadas e observou-se que a presença da fase secundária aumenta a magnetização das amostras. Pela primeira vez essa fase foi sintetizada em temperaturas abaixo de 650 °C em um método sem o uso de pressão elevada.

Para viabilizar o processo de eletrofiação, foi necessário ajustar a viscosidade da solução, possibilitando então a formação de fibras com diâmetro médio de 384 nm. Após o tratamento térmico em diferentes temperaturas observou-se que morfologia e formação de fase são objetivos conflitantes: amostras mais puras são obtidas em temperaturas maiores, enquanto morfologias mais refinadas e com menor dimensão são obtidas em temperaturas menores. As amostras, assim como na síntese sol-gel, apresentaram duas fases em sínteses com temperatura acima de 550 °C, *band gap* em torno de 1.73 eV e magnetização maior para temperaturas de síntese menores.

Com isso, a condição de síntese de 600 °C por 4 horas foi escolhida como a melhor, pois nessas condições a fase KBFO é formada com sucesso, a morfologia é adequada, o *band gap* também é adequado e o mais importante, é uma condição em que não há deformação do substrato vidro/FTO. Apesar dos bons resultados do tratamento térmico na formação da fase KBFO nos processos sol-gel e eletrofiação, tais resultados não se repetiram após a deposição da solução sobre o substrato via *spin coating*, mesmo com tratamento térmico idêntico, mostrando que o substrato dificulta a formação da fase.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise de outras combinações de tempo e temperatura, a fim de se entender melhor as condições de formação da fase KBFO com o uso do PVP como aditivo;
- Uso de métodos quantitativos que permitam calcular a proporção das fases formadas de maneira quantitativa, como por exemplo, um refinamento Rietveld;
- Eletrofiação direta no substrato vidro/FTO;
- Buscar métodos para montar dispositivos fotovoltaicos e obter valores de eficiência de conversão energética.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RITCHIE, H., ROSER, M. *Energy Production & Changing Energy Sources*. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>> Acesso em: 26/12/2019, 20:23.
- [2] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, *Best Research-Cell Efficiency Chart*. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 26/12/2019, 20:20.
- [3] FRAAS, L., PARTAIN, L.; “*Solar Cells and their applications*”. Ed. 2. Publicado por John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
- [4] LUQUE, A., HEGEDUS, S.; *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2011.
- [5] ROSA, A. V. da. *Fundamentals of Renewable Energy Processes*. **J. Chem. Inf. Model.** 53, 2013.
- [6] BECQUEREL, A. E. *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaire*, **Comptes Rendus** 9, 561, 1839.
- [7] EINSTEIN, A. *About a Heuristic Aspect Regarding the Generation and Transmutation of Light*, **Annalen der Physik** 17, 132–148, 1905.
- [8] KENIER, G. *What is Photovoltaics?* Disponível em: <<https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells>> Acesso em: 24/01/2019, 9:11.
- [9] MI-TANG, W.; JIN-SHU, C. *Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda–lime–silicate glass*. **J. Alloys Compd.** 504, 273–276, 2010.
- [10] LIMA, M. M.; MONTEIRO, R. *Characterization and thermal behavior of a borosilicate glass*. **Thermochima Acta** 373, 69-74, 2001.
- [11] HUBE, R. H., “*Photovoltaic Materials*”, Vol. 1. Publicado por Imperial College Press, Londres, 1998.
- [12] ROTHWART, A. “*Criteria for the design of high efficiency thin film solar cells: Theory and practice*” **Solar Cells**, 21, 1-14, 1987.
- [13] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. “*Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*” **Journal of Applied Physics**, 32, 510–519, 1961.

- [14] POLMAN, A., KNIGHT, M., GARNETT, E. C., EHRLER, B., SINKE, W. C. "Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges" **Science**, 352, aad4424-2, 2016.
- [15] GRINBERG, I. et al. "Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials" **Nature**, 503, 509–512, 2013.
- [16] ZHANG, G. et al. "New high T_c multiferroics $KBiFe_2O_5$ with narrow band gap and promising photovoltaic effect" **Scientific Reports**, 3, 1265, 2013.
- [17] WU, P. et al. "Enhanced visible light absorption and photocatalytic activity of $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-\delta}]_x$ synthesized by sol-gel based Pechini method" **RSC Adv.** 6, 82409–82416, 2016.
- [18] ZHOU, W., DENG, H., YANG, P. & CHU, J.; "Investigation of microstructural and optical properties of $(K,Ba)(Ni,Nb)O_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition" **Mater. Lett.** 181, 178–181, 2016.
- [19] NASCIMENTO, C. C. "SÍNTESE DE CERÂMICAS TIPO PEROVSKITA COM POTENCIAL USO EM CÉLULAS SOLARES" Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. São Carlos, SP. 2017.
- [20] ORILALL, M. C.; WIESNER, U.; "Block copolymer-based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells" **Chem. Soc. Rev.** 40, 520–535, 2011.
- [21] CROSSLAND, E. J. W. et al.; "A Bicontinuous Double Gyroid Hybrid Solar Cell" **Nano Lett.**, 9, 2009
- [22] WANG, L., MA, H., CHANG, L., MA, C., YUAN, G., WANG, J., WU, T., "Ferroelectric $BiFeO_3$ as an Oxide Dye in Highly Tunable Mesoporous All-Oxide Photovoltaic Heterojunctions" **Small** 13, 1602355, 2017.
- [23] SABBA, D.; MATHEWS, N.; CHUA, J.; PRAMANA, S. S.; MULMUDI, H. K.; WANG, Q.; MHAISALKAR, G., "High-surface-area, interconnected, nanofibrillar TiO_2 structures as photoanodes in dye-sensitized solar cells" **Scr. Mater** 68, 487–490, 2013.

- [24] ARCHAMA, P.S.; JOSE, R.; VIJILA, C.; RAMAKRISHNA, S.; “*Improved Electron Diffusion Coefficient in Electrospun TiO₂ Nanowires*” **J. Phys. Chem. C** 113, 21538–21542, 2009.
- [25] DING, J., CHEN, M., QIU, J. et al. “*Photovoltaic properties of ferroelectric solar cells based on polycrystalline BiFeO₃ films sputtered on indium tin oxide substrates*” **Sci. China Phys. Mech. Astron** 58, 1-6, 2015.
- [26] SERWAY, R. A. *Principles of Physics* 2nd ed. Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub. p. 602, 1998.
- [27] STRANKS, S. D., SNAITH, H. J., “*Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices*” **Nature Technology** 10, 391-402, 2015.
- [28] SAHLI, F. et al. “*Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency*” **Nature Materials** 17, 820–826, 2018.
- [29] CATALAN, G., SCOTT, J. F. “*Physics and Applications of Bismuth Ferrite*” **Adv. Mater** 21, 2463–2485, 2009.
- [30] NONATO, A. et al. “*Pressure-induced structural phase transition in multiferroic KBiFe₂O₅*” **J. Alloys Compd.** 787, 1195-1203, 2019.
- [31] ZHANG, G., Liu, F., GU, T., ZHAO, Y., LI, N., YANG, W., FENG, S. “*Enhanced Ferroelectric and Visible-Light Photoelectric Properties in Multiferroic KBiFe₂O₅ via Pressure-Induced Phase Transition*” **Adv. Electron. Mater.** 3, 1600498, 2017.
- [32] ZHAI, X. et al. “*Optical and magnetic properties of KBiFe₂O₅ thin films fabricated by chemical solution deposition*” **Mater. Lett.** 161, 423–426, 2015.
- [33] ZHANG, M. et al.; “*Investigation on a new multiferroic compound KBiFe₂O₅: Structural, optical, electrical and magnetic properties*” **J. Alloys Compd** 699, 561–566, 2017.
- [34] FIX, T. et al. “*Investigation of KBiFe₂O₅ as a Photovoltaic Absorber*” **ACS Appl. Energy Mater.** 2, 8039–8044, 2019.
- [35] VAVILAPALLI, D. S. et al. “*Multifunctional brownmillerite KBiFe₂O₅: Structural, magneto-dielectric, optical, photoelectrochemical studies and enhanced photocatalytic activity over perovskite BiFeO₃*” **Solar Energy Materials and Solar Cells** 200, 109940, 2019.

- [36] VAVILAPALLI, D. S., SRIKANTI, K., MANNAM, R., TIWARI, B., KANT, M., RAO, M. S. R., SINGH, S., “*Photoactive Brownmillerite Multiferroic KBiFe_2O_5 and Its Potential Application in Sunlight-Driven Photocatalysis*” **ACS Omega** 3, 16643–16650, 2018.
- [37] CYROT, M. et al. “*Magnetism: I- Fundamentals*” Norwell, Massachusetts, USA, edited by Etienne W. TREMOLET de LACHEISSERIE, Damien GIGNOUX, Michel SCHLENKER, 2002.
- [38] CALLISTER, W. D. & RETHWISCH, D. G., “*Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*” Oitava Edição, Rio de Janeiro, LTC, 2013.
- [39] RAI, R., MOLLI, M. “*Temperature dependent magnetic properties of KBiFe_2O_5* ” **AIP Conference Proceedings** 2142, 090003, 2019.
- [40] JALAJA, M. A.; DUTTA, S.; “*Switchable photovoltaic properties of multiferroic KBiFe_2O_5* ” **Mat. Res. Bulletin** 88, 9–13, 2017.
- [41] JALAJA, M. A.; PREDEEP, P.; DUTTA, S.; “*Ferroelectric, ferromagnetic and optical properties of KBiFe_2O_5 thin film: a structure property relationship*” **Mater. Res. Express** 4, 016401, 2017.
- [42] LI, J., ZHANG, G., FAN, L., HUANG, G., GAO, Z., ZENG, T., “*Enhanced Visible-light-driven Photocatalytic Activity of Multiferroic KBiFe_2O_5 by Adjusting pH Value*” **J. Inorg. Mater.** 33, 805-810, 2018.
- [43] RAI, R., GEORGE, A., MUTHUKUMAR, V. S., VARMA, K. B. R., PHILIP, R., MOLLI, M. “*Investigation of nonlinear optical and photocatalytic properties of sol-gel KBiFe_2O_5* ” **J. Mater. Sci.: Materials in Electronics** 30, 11451–11457, 2019.
- [44] BHARDWAJ, N., KUNDEU, S. B.; “*Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*”, **Biotechnology Advances** 28, 325–347, 2010.
- [45] ANTON, F.; “*Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads*” US Patent\ 1,975,504, 1934.
- [46] RENEKER, D. H., YARIN, A.L., FONG, H., KOOBHONGSE, S.; “*Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning*” **J. Appl. Phys.**, 87, 4531, 2000.

- [47] SHIN, Y. M., HOHMAN, M. M., BRENNER, M. P., RUTLEDGE, G. C.; "Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities" **Polymer**, 42, 9955, 2001.
- [48] LI, D., XIA, Y.; "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?" **Advanced Materials**, 16, 361-366, 2004.
- [49] ZONG, X., KIM, K., FANG, D., RAN, S., HSIAO, B.S., CHU, B.; "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes" **Polymer**, 43, 4403, 2002.
- [50] SILL, T. J., RECUM, A. H. von; "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering" **Biomaterials** 29, 1989-2006, 2008
- [51] THELANDER, C., AGARWAL, P., BRONGERSMA, S., EYMERY, J., FEINER, L.F., FORCHEL, A., SCHEFFLER, M., RIESS, W., OHLSSON, B. J., GÖSELE, U., SAMUELSON, L.; "Nanowire-based one-dimensional electronics", **Mater. Today** 9, 28–35, 2006.
- [52] XIA, Y.N., YANG, P.D., SUN, Y.G., WU, Y.Y., MAYERS, B., GATES, B., YIN, Y.D., KIM, F., YAN, H. Q.; "One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications" **Adv. Mater.** 15, 353, 2003.
- [53] GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S., "The rise of graphene" **Nat. Mater.** 6, 183, 2007.
- [54] KRETININ, A.V., et al. "Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals" **Nano Lett.** 14, 3270–3276, 2014.
- [55] RADISAVLJEVIC, B., RADENOVIC, A., BRIVIO, J., GIACOMETTI, V., KIS, A.; "Single-layer MoS₂ transistors" **Nat. Nanotechnol.** 6, 147–150, 2011.
- [56] LOPEZ-SANCHES, O., LEMBKE, D., KAYCI, M., RADENOVIC, A., KIS, A.; "Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂" **Nat. Nanotechnol.** 8, 497–501, 2013.
- [57] WU, H., PAN, W., LIN, D., LI, H.; "Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications" **Journal of Advanced Ceramics**, 2-23, 2012.

- [58] TARARAM, R. et al.; “*Uniaxially aligned ceramic nanofibers obtained by chemical mechanical processing*” **Journal of Alloys and Compounds**, 604, 175–180, 2014.
- [59] YUH, J., PEREZ, L., SIGMUND, W. M., NINO, J. C.; “*Sol-gel based synthesis of complex oxide nanofibers*”. **J Sol-Gel Sci Techn** 42, 323–329, 2007.
- [60] COSTA, D. L., LEITE, R. S., NEVES, G. A., SANTANA, L. N. L., MEDEIROS, E. S., MENEZES, R. R.; “*Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning*” **Materials Letters** 183, 109–113, 2016.
- [61] WU, L. et al. “*One-dimensional BiFeO₃ nanotubes: Preparation, characterization, improved magnetic behaviors, and prospects*”, **Applied Surface Science**, 384, 368–375, 2016.
- [62] MELO, G. H. F., SANTOS, J. P. F., GUALDI, A. J., TSAI, C., SIGMUND, W. M., BRETAS, R. E. S., “*Correlation between electrospinning parameters and magnetic properties of BiFeO₃ nanofibers*”. **Electrospinning** 1, 73–86, 2017.
- [63] SARVI, A., CHIMELLO, V., SILVA, A. B., BRETAS, R. E. S., SUNDARARAJ, U.; “*Coaxial electrospun nanofibers of poly (vinylidene fluoride)/polyaniline filled with multi-walled carbon nanotubes.*” **Polym. Compos.** 35, 1198-1203, 2014.
- [64] SANTOS, J. P. F., ARJMAND, M., MELO, G. H. F., CHIZARI, K., BRETAS, R. E. S., SUNDARARAJ, U.; “*Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes*” **Materials and Design** 141, 333-341, 2018.
- [65] SANTOS, J. P. F., SILVA, A. B., ARJMAND, M., SUNDARARAJ, U., BRETAS, R. E. S.; “*Nanofibers of poly (vinylidene fluoride)/cooper nanowire: microestructural analysis and dielectric behavior*”. **Euro. Polym. Journal** 101, 46-55, 2018.
- [66] GROPO, M. F. et al. “*The effect of a hydroxyapatite impregnated PCL membrane in rat subcritical calvarial bone defects.*” **Archives of Oral Biology** 82, 209-215, 2017.
- [67] DHARANI, S., et al. “*High efficiency electrospun TiO₂ nanofiber-based hybrid organic–inorganic perovskite solar cell*” **Nanoscale**, 6, 1675, 2014.

- [68] BRETAS, R.E.S., NASCIMENTO, C., SIGMUND, W.; “*Synthesis of KBiFe_2O_5 by eletrospinning*”, *8th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*, Maresias, SP entre 26 e 31 de Agosto de 2018.
- [69] LOPEZ, R., GOMEZ, R. “*Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study*”. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 61, 1–7, 2012.
- [70] KIRSCH, A.; MURSHED, M. M.; KIRKHAM, M. J.; HUQ, A.; LITTERST, F. J.; GESING, T. M. “*Temperature-dependent structural and spectroscopic studies of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{FeO}_3$* ” **Journal of Physical Chemistry C** 122, 28280 – 28291, 2018.
- [71] KHASANOVA, N. R.; IZUMI, F.; KAMIYAMA, T.; YOSHIDA, K.; YAMAMOTO, A.; TAJIMA, S. “*Crystal Structure of the $(\text{K}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})\text{BiO}_3$ Superconductor*” **Journal of Solid State Chemistry**. 144, 205 – 208, 1999.
- [72] ALI, N. Z.; NUSS, J.; SHEPTYAKOV, D.; JANSEN, M. “*The AFeO_2 ($\text{A}=\text{K}$, Rb and Cs) family: A comparative study of structures and structural phase transitions*” **Journal of Solid State Chemistry** 183, 752 – 759, 2010.
- [73] DHAHRI, J.; BOUDARD, M.; ZEMNIA, S.; ROUSSEL, H.; OUMEZZINE, M. “*Structure and magnetic properties of potassium doped bismuth ferrite*” **Journal of Solid State Chemistry**. 181, 808 – 811, 2008.

ANEXO A

Tabela A.1 – Posição de cada elemento utilizado na simulação estrutural através do software VESTA

<i>P2/c (Monoclínica)</i>						
Elemento	x	y	z	B	Sítio	Sym.
Fe	0.2282(1)	0.1635(2)	0.2625(2)	1.000	4g	1
Bi	0.5000(0)	0.6724(3)	0.2500(0)	1.000	2f	2
K	0.0000(0)	0.6850(1)	0.2500(0)	1.000	2e	2
O1	0.7188(3)	0.0666(4)	0.5289(0)	1.000	4g	1
O2	0.6567(3)	0.4151(4)	0.1064(5)	1.000	4g	1
O3	0.0000(0)	0.2273(5)	0.2500(0)	1.000	2e	2
<i>P2₁cn (Ortorrômbica)</i>						
Elemento	x	y	z	B	Sítio	Sym.
Bi	0.0231(3)	0.3347(4)	0.2494(5)	1.000	4a	1
K	1.0103(9)	0.8644(9)	0.2476(9)	1.000	4a	1
Fe1	0.2387(2)	0.5890(3)	0.2751(4)	1.000	4a	1
Fe2	0.3060(3)	0.4112(4)	0.7757(4)	1.000	4a	1
O1	1.0183(0)	0.6412(5)	0.2513(0)	1.000	4a	1
O2	0.3072(0)	0.5292(1)	0.9835(1)	1.000	4a	1
O3	0.2382(0)	0.4753(1)	0.5073(1)	1.000	4a	1
O4	0.1768(2)	0.2940(1)	0.9152(0)	1.000	4a	1
O5	0.3746(2)	0.7060(1)	0.4082(0)	1.000	4a	1

Tabela A.2 - Informação estrutural das estruturas simuladas através do software
VESTA

Informação	Monoclínica	Ortorrômbica
<i>Fórmula Química</i>	KBiFe ₂ O ₅	KBiFe ₂ O ₅
<i>Grupo Espacial</i>	P2/c	P2 ₁ cn
<i>a (Å)</i>	7.87637	7.98415
<i>b (Å)</i>	5.97525	11.81928
<i>c (Å)</i>	5.77440	5.73934
<i>α (°)</i>	90.0000	90.0000
<i>β (°)</i>	94.4790	90.0000
<i>γ (°)</i>	90.0000	90.0000
<i>Volume (Å³)</i>	270.9322	541.6037
<i>Densidade (g/cm³)</i>	5.3910	5.3930