

Universidade Federal do Paraná
Curso de Pós-graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Guilherme Alexandre Emidio

Difusão Eletrônica em Uma Rede Nanoestruturada

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: *Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire*

Curitiba - PR

2014

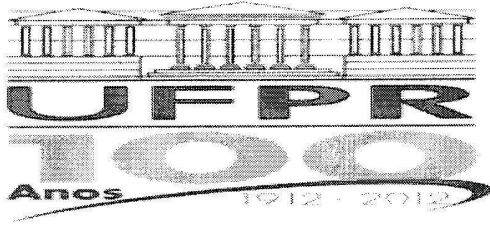
E53d Emidio, Guilherme Alexandre
 Difusão eletrônica em uma rede nanoestruturada / Guilherme Alexandre
Emidio. – Curitiba, 2014.
 65f. : il. color. ; 30 cm.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

 Orientador: José Arruda de Oliveira Freire.
 Bibliografia: p. 62-65.

 1. Semicondutores - Difusão. 2. Redes elétricas. 3. Materiais
nanoestruturados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Freire, José Arruda
de Oliveira. III. Título.

CDD: 621.38152



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno GUILHERME ALEXANDRE EMIDIO, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: DIFUSÃO ELETRÔNICA EM UMA REDE NANOESTRUTURADA.

Curitiba, 28 de fevereiro de 2014.

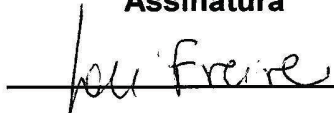
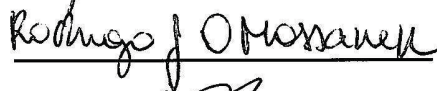

Banca Examinadora

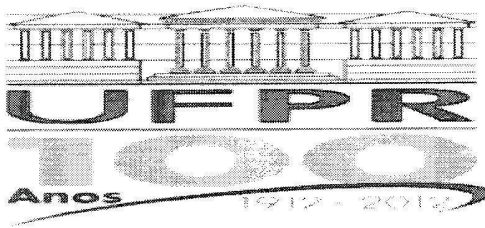
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire
(UFPR)

Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck
(UFPR)

Prof. Dr. Vitor B. Pereira Leite
(UNESP – Ribeirão Preto)

Assinatura



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DIFUSÃO ELETRÔNICA EM UMA REDE NANOESTRUTURADA

ALUNO

GUILHERME ALEXANDRE EMIDIO

Em sessão pública iniciada às nove horas e trinta minutos do dia 28 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Vitor B. Pereira Leite (UNESP – Ribeirão Preto)		<u>A</u>

Agradecimentos

- Ao orientador José Arruda de Oliveira Freire pelos conhecimentos e pela paciência
- Aos familiares e amigos, que sempre estiveram presentes;
- A CAPES pelo suporte financeiro;
- Ao Grupo FISUX pelo código de formatação dessa dissertação.

Resumo

Neste trabalho apresentamos um modelo baseado na equação mestra para tentar representar a difusão eletrônica em uma rede nanoestruturada, com objetivo de representar a rede nanoporosa de TiO_2 que está presente em dispositivos como a célula solar de Grätzel e também é estudado em experimentos de medida de fotovoltagem de superfície. Primeiramente fizemos um estudo 1D para analisar se nosso modelo apresenta resultados significativos. Conseguimos obter uma expressão dependente do tempo para o coeficiente de difusão no caso 1D. Esse coeficiente mostrou inicialmente uma dependência com o número de elétrons, mas se torna independente a tempos longos. Fizemos uma simulação de uma rede 3D de forma a comparar com resultados existentes nos estudos sobre difusão eletrônica no TiO_2 . Conseguimos representar dados com respeito a porosidade de uma rede de nanopartículas e estudamos o coeficiente de difusão no caso 3D.

Abstract

In this work we present a model based on a master equation to describe the electron diffusion in a nanostructured network, such as the nanoporous TiO_2 network present in the Grätzel solar cell. First we made a one-dimensional study to examine whether our model presented significant results. We obtained a time dependent diffusion coefficient. At short times, this coefficient showed a dependency on the number of electrons, but it became independent at long times. We made a three-dimensional simulation using a network of hard-spheres in order to compare our results with existing measurements of electron diffusion in nano-structured TiO_2 . We found the dependency of the diffusion constant with the network porosity and with the capacitance of each nano-sphere.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Sumário	iv
1 Introdução	1
2 A Célula Solar de Grätzel e o Experimento de SPV	4
2.1 Da Injeção de Elétrons ao Eletrodo Coletor	4
2.2 Transporte por Difusão	6
2.3 O Modelo de Múltiplas Armadilhas	7
2.4 A Morfologia do Filme	11
2.5 O Experimento de Medida de SPV	14
3 Modelo Para a Difusão Eletrônica em Uma Rede Nanoestruturada	17
3.1 Distribuição de Cargas nas Nanopartículas	17

3.2	Taxas de Transferência	18
3.3	A Constante Capacitiva C	20
4	A Difusão em 1D	22
4.1	A Versão Contínua da Equação Mestra	22
4.2	O Coeficiente de Difusão Efetivo Obtido Diretamente da Equação Mestra .	25
4.3	O Cálculo Numérico de $\langle x^2 \rangle(t)$ e D	26
5	A Difusão em 3D	30
5.1	Distribuição de Esferas Rígidas	30
5.2	Análise da Morfologia do Filme	32
5.3	O Transporte Eletrônico 3D	37
6	Conclusão	48
A	Derivação da Equação (2.16)	50
A.1	Formalismo da Cinética de Transporte	50
A.2	Condições de Quase Equilíbrio	51
A.3	Redução das Múltiplas Armadilhas a uma Difusão Ordinária	52
A.4	Coeficiente de Difusão Químico	53
B	Análise de $\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx$ na Equação (4.15)	55
C	Prova de que $\sum_n P_n(t)$ é Constante na Equação (4.16)	57
D	O cálculo de $\frac{d}{dt} \left(\frac{\sum_n n^2 P_n}{\sum_n P_n} \right)$	58
E	O Algoritmo Para a Solução Estacionária da Equação Mestra (3.9)	60

Introdução

Neste trabalho temos como objetivo estudar o transporte eletrônico por difusão em uma rede nanoestruturada, constituída por um aglomerado de nanopartículas, onde consideraremos que o transporte eletrônico é influenciado pela carga dessas nanopartículas.

Nossa motivação para estudar esse problema vem da difusão em células solares sensibilizadas por corante (DSSC)¹, e experimentos de medidas de fotovoltagem de superfície (SPV) em TiO₂ nanoestruturado. A (DSSC) em questão na qual nos basearemos é conhecida como célula de Grätzel, que começou a ser bastante estudada após o trabalho de Grätzel e O'Regan em 1991 [1]. A célula é composta de duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor transparente de SnO₂. Sobre o lado condutor de uma dessas placas é depositado um filme de nanopartículas de TiO₂ de diâmetro de $\sim 20\text{nm}$, e a espessura desse filme pode variar entre 10-40 μm . O TiO₂ é sensibilizado por um corante, geralmente um complexo de Rutênio [2], isso forma o eletrodo negativo da célula. Na outra placa é depositada uma fina camada de platina ou grafite que será o eletrodo positivo. A célula é preenchida com um eletrólito contendo íons de iodo e triiodeto, um esquema da célula pode ser visto na Figura (1.1). A sensibilização do TiO₂ por um corante é necessária pois ele é transparente à luz visível possuindo um gap de energia de 3 eV [3]. O corante sensibilizador pode absorver luz, e após absorver a luz pode injetar um elétron na banda de condução do TiO₂. Após esse processo o corante fica oxidado e sua regeneração ocorre devido ao eletrólito. O experimento de medida de (SPV) trata de um dispositivo bem

¹Do inglês, Dye Sensitized Solar Cell.

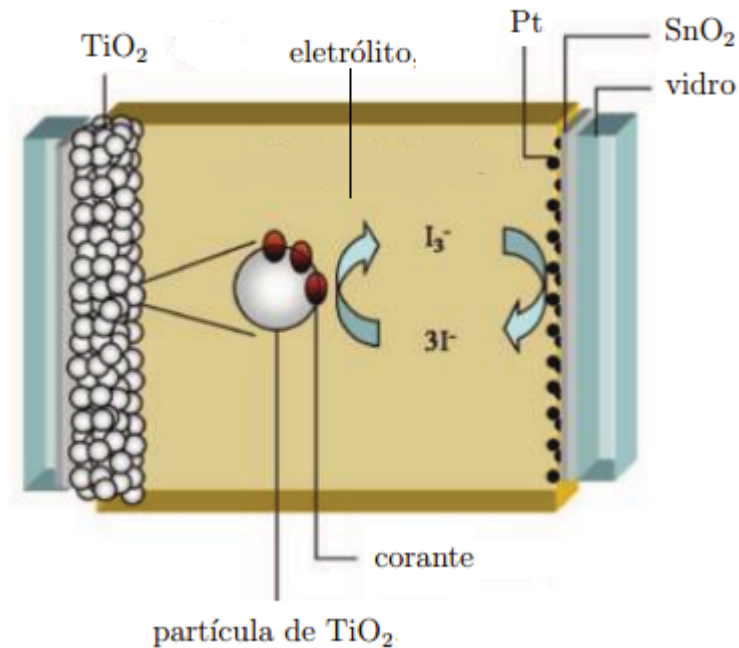


Figura 1.1: Esquema de operação da célula. A difusão eletrônica estudada nesse trabalho acontece na camada de nanopartículas de TiO_2 . Figura tirada da referência [2].

semelhante à célula de Grätzel, com a diferença de que o TiO_2 não está permeado por um eletrólito. Será visto nesse trabalho que o elétron atravessa o filme de TiO_2 por um processo de difusão no qual é bem conhecido que o coeficiente de difusão D é influenciado pela densidade de elétrons no filme [4]. Resultados esses que são geralmente explicados em termos de um modelo de múltiplas armadilhas [5] que será visto no capítulo 2, porém esse modelo não leva em conta a interação Coulombiana entre os elétrons. Outra característica que também influencia no transporte é a morfologia do filme de TiO_2 . Nosso estudo está concentrado no processo de difusão eletrônica na rede nanoestruturada de TiO_2 , que é caracterizada como o transporte de elétrons por essa rede.

Nos propusemos a investigar a possibilidade da estrutura morfológica da rede de nanopartículas, combinada ao inevitável efeito de carregamento quando elétrons se encontram em estruturas tão pequenas, produzir uma constante de difusão efetiva dependente da densidade eletrônica e da porosidade². A idéia básica do mecanismo que vislumbramos seria:

²Porosidade é uma grandeza que mede a porcentagem de volume vazio em um filme poroso.

- i) Em um filme nanoestruturado os caminhos percolativos, que são caminhos construídos pelas conexões das nanopartículas que se interligam de um lado ao outro do filme, são os responsáveis pela difusão eletrônica de um extremo do filme até o outro.
- ii) Os caminhos percolativos sempre contém vários “ramais” não percolativos que aprisionam os elétrons, que podem ser pensados em “ruas sem saída” ligadas a “auto estrada principal”.
- iii) Na presença de uma grande densidade eletrônica, os elétrons que ocupassem os ramos não percolativos repeliriam os outros elétrons (por efeitos Coulombianos) e a esses só restaria o ramal percolativo, resultando em uma melhora na difusão com o aumento na densidade eletrônica.

Assim como vários estudos baseados na célula de Grätzel, começamos com uma análise 1D, pois esse tipo de análise torna mais possível um resultado analítico, que pode nos dar uma noção de como será a análise em 3D que é o objetivo principal desse trabalho.

A Célula Solar de Grätzel e o Experimento de SPV

2.1 Da Injeção de Elétrons ao Eletrodo Coletor

A operação da célula começa imediatamente depois da absorção da luz pelo corante, onde a partir daí ocorre a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Podemos classificar em oito as etapas que ocorrem na DSSC desde a injeção de elétrons até sua coleta no eletrodo coletor. A Figura (2.1) mostra um esquema dessas etapas. Primeiro ocorre uma excitação dos elétrons do nível HOMO para o nível LUMO do corante (1). Segundo esses elétrons no nível LUMO podem ser injetados na banda de condução do TiO_2 (2), esses elétrons também tem uma certa probabilidade de voltar (3) para o nível LUMO. A eficiência de injeção de elétrons é definida como [2]

$$\varphi_{inj} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \quad (2.1)$$

onde k_2 e k_3 são as taxas para injeção de elétrons e decaimento (radioativo ou não radioativo) do corante excitado respectivamente. Para uma injeção eficiente, k_2 deve ser pelo menos 100 vezes maior do que k_3 [2]. A escala de tempo para a injeção é da ordem de 10^{-12} s, para o decaimento é da ordem de 10^{-8} s [2].

Após a injeção do elétron na banda de condução do TiO_2 , o corante está em um

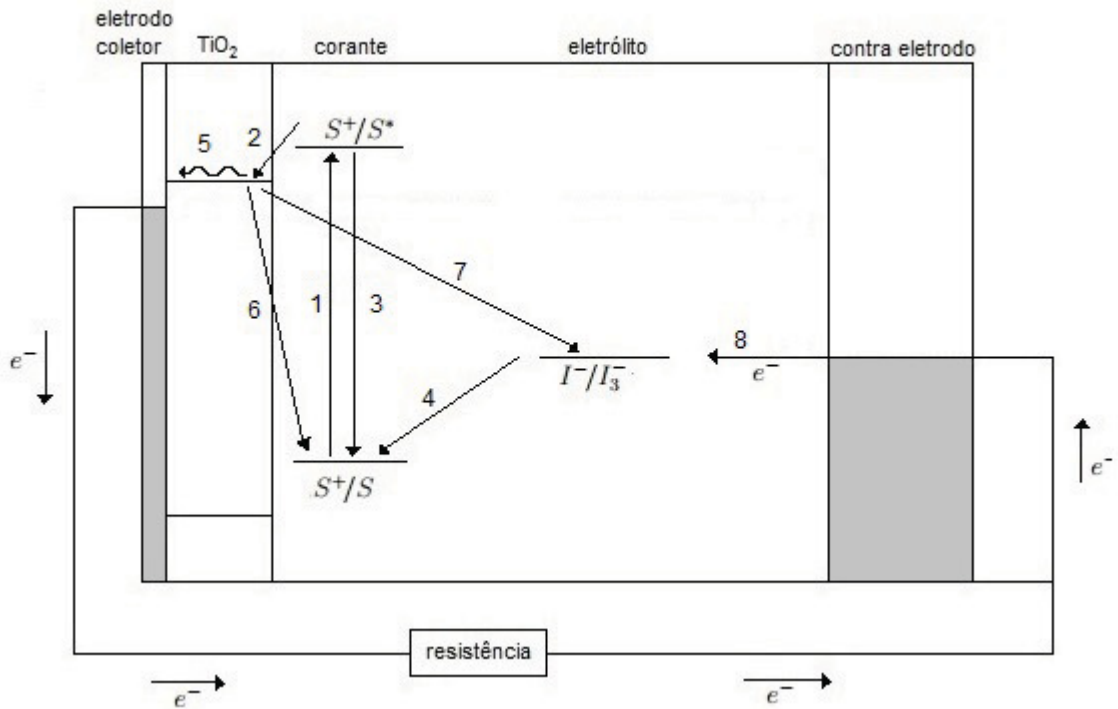


Figura 2.1: Etapas de 1 a 8 possíveis para o elétron após a excitação do corante.

estado oxidado e pode ser reduzido por um íon doador no eletrólito (4), geralmente I^- por regeneração [2]. A seguinte reação mostra como ocorre este processo



onde S^+ representa o corante oxidado e e^- é o elétron cedido pelo contra eletrodo (etapa (8)) ou por um elétron livre na banda de condução do TiO_2 (etapa (7) ver adiante).

A etapa (5) é o transporte eletrônico pela rede de TiO_2 . O semiconductor TiO_2 consiste de inúmeras nanopartículas interconectadas. Devido a essas nanopartículas não serem dopadas e estarem cercadas por íons do eletrólito, elas não possuem um campo elétrico interno apreciável [2]. Como veremos mais a frente o gradiente na concentração de elétrons é a principal força motriz para o transporte no TiO_2 , ou seja o transporte ocorre por difusão [6, 7], e a escala de tempo envolvida é da ordem de 10^{-3} s para um filme de TiO_2 com uma espessura típica de $10 \mu m$ [2]. Os elétrons injetados na banda de condução

do TiO_2 podem recombinar com o corante oxidado (6) e a escala de tempo envolvida é da ordem de 10^{-4} s [2]. Durante o transporte através do filme de TiO_2 nanoporoso os elétrons estão a poucos nanômetros de distância da interface semiconductor/eletrólito, e a recombinação de elétrons com aceitadores no eletrólito é possível [2] etapa (7). Sob iluminação em circuito aberto, a taxa de injeção de elétrons no TiO_2 é balanceada pela taxa transferida para os aceitadores de elétrons e para o eletrodo coletor [2]. Na maioria dos estudos, é assumido que somente a recombinação de elétrons com aceitadores do eletrólito ocorre, pelo fato de as moléculas oxidadas do corante serem rapidamente regeneradas pelos íons de iodo. O tempo médio que o elétron no TiO_2 leva para recombinar com o uso do par I_3^-/I^- do eletrólito é observado ser da ordem de 10^{-2} s (sob iluminação 1 sol¹) [2]. Por fim a etapa (8) é a redução do I_3^- do eletrólito com um elétron do contra eletrodo. Esse contra eletrodo pode ser preparado facilmente por uma deposição de uma fina camada de platina sobre a camada de óxido condutor [2]. O transporte do par redox I_3^-/I^- entre os eletrodos é principalmente guiado por difusão, e dá origem a uma impedância de difusão, que age como uma resistência em série na célula solar. A impedância de difusão depende do coeficiente de difusão da concentração do par redox e da distância entre os eletrodos [8]. Han e outros, otimizaram a DSSC com ajuda de medidas de espectroscopia e alcançaram um valor para a resistência de difusão abaixo de $0,7 \Omega \text{ cm}^2$ para uma separação entre o eletrodo coletor e o contra eletrodo, enquanto uma separação de $20 \mu\text{m}$ leva a um valor de $2 \Omega \text{ cm}^2$ [9].

2.2 Transporte por Difusão

A densidade de corrente eletrônica no TiO_2 é dada por [10, 11]

$$\vec{j} = eD_0 \nabla n_c + en_c \mu_c \nabla \varphi \quad (2.4)$$

Aqui D_0 é o coeficiente de difusão e μ_c e n_c são respectivamente a mobilidade e a densidade dos elétrons na banda de condução do TiO_2 . O primeiro termo corresponde a corrente de difusão e o segundo é a corrente de arrasto. O transporte é acreditado ocorrer por difusão pelo fato do semiconductor nanoporoso ser permeado por um eletrólito de alta força iônica,

¹A intensidade de luz sobre células solares é medida em unidades de sol, na qual 1 sol corresponde à iluminação padrão de 1 KW/m^2 .

isso faz com que o campo elétrico macroscópico possa ser desprezado [6, 7]. Então, na expressão para a densidade de corrente, omitimos o segundo termo e ficamos com

$$\vec{j} = eD_0\nabla n_c. \quad (2.5)$$

Essa expressão, combinada com a equação de continuidade, resulta em uma simples equação de difusão

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = D_0\nabla^2 n_c. \quad (2.6)$$

A relação do coeficiente de difusão D_0 com o tempo de coleta τ_c (que é o tempo médio que o elétron leva para atravessar o filme de TiO_2) é [12]

$$\tau_c \approx \frac{d^2}{D_0}, \quad (2.7)$$

onde d é a espessura do filme. Medidas como fotocorrente transiente com intensidade modulada (IMPS) [13–16] fotocorrente transiente [13, 16–19] tem sido usadas para analisar as propriedades do filme nanocristalino de TiO_2 . Em uma intensidade de luz de 1 sol, a constante de tempo τ_c é da ordem de 10^{-3} s para um filme com espessura de 10-15 μm [2]

2.3 O Modelo de Múltiplas Armadilhas

Foi observado pela primeira vez em 1991 [20] que o transporte eletrônico em uma célula solar sensibilizada por corante depende fortemente da intensidade da iluminação, que é proporcional à densidade de elétrons, pois com uma maior intensidade de luz mais elétrons são excitados pelo corante e com isso um maior número de elétrons pode entrar na banda de condução do TiO_2 . Essa dependência do coeficiente de difusão com a densidade de elétrons segue uma lei de potência como mostra a Figura (2.2), e foi atribuída à extensa distribuição de armadilhas. As armadilhas nas nanopartículas de TiO_2 são devidas a defeitos cristalinos e a vacâncias de oxigênio [21]. Foi então proposto um modelo de múltiplas armadilhas (modelo MT) para explicar esse fenômeno [23, 24]. Neste modelo que não leva em conta a morfologia do filme nanoporoso explicitamente em consideração, os elétrons podem ser aprisionados em estados localizados (armadilhas) abaixo da banda

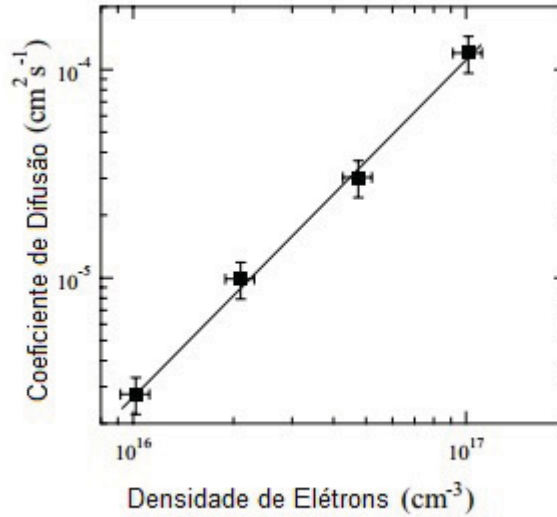


Figura 2.2: Dependência do coeficiente de difusão medido com a densidade de elétrons. Um ajuste com a equação (2.16) é feito. Figura tirada da referência [22]

de condução do TiO₂. A densidade de estados (DOS) das armadilhas é descrita como

$$G(E) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp \left[\frac{(E - E_c)}{k_B T_0} \right] , \quad (E < E_c) \quad (2.8)$$

onde N_t é a densidade total de armadilhas, E_c é a energia do fundo da banda de condução e $k_B T_0$ é a largura da distribuição. A Figura (2.3 a) e a Figura (2.3 b) mostram dois gráficos de (DOS), um de um semicondutor cristalino e o outro de um amorfo onde é possível ver os estados localizados. A cauda de estados localizados é quase sempre modelada como sendo exponencial [25] e a origem física desses estados é semelhante a origem física dos estados localizados no TiO₂ (vacâncias e ligações químicas insatisfeitas (dangling bond)).

Em geral a densidade de elétrons na banda de condução é algumas ordens de grandeza menor do que a densidade de elétrons aprisionados [2]. Embora o transporte de elétrons seja devido aos elétrons livres na banda de condução, a dinâmica da fotocorrente também é influenciada pelo aprisionamento/desaprisionamento uma vez que a ocupação das armadilhas afeta a densidade de elétrons na banda de condução [2]. A Figura (2.4) é uma ilustração do “passeio” dos elétrons nas nanopartículas com esses eventos de aprisionamento e desaprisionamento. Frank e colaboradores realizaram estudos de transporte e

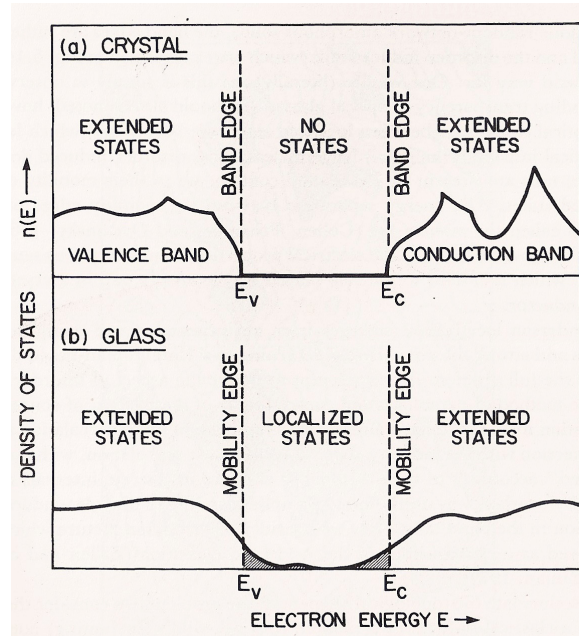


Figura 2.3: Esquema de uma DOS para (a) um semiconductor cristalino e (b) um semiconductor amorfo. Figura tirada da referência [25]

recombinação na DSSC com diferentes tamanhos das nanopartículas de TiO_2 e puderam concluir que as armadilhas estão localizadas nas superfícies do TiO_2 [2]. É evidente a

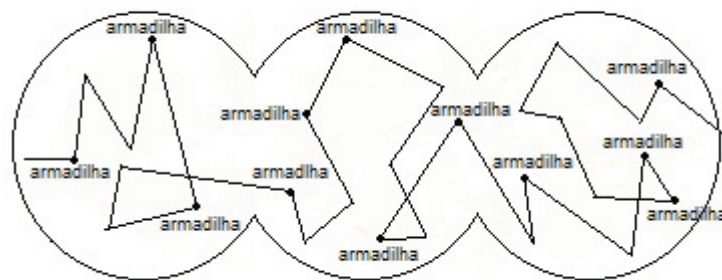


Figura 2.4: Possíveis “trajetórias” dos elétrons nas nanopartículas. As armadilhas estão representadas com um ponto preto nos vértices, os outros vértices representam colisões elásticas dos elétrons em defeitos cristalinos internos nas nanopartículas. Essas colisões (elásticas) resultam em um transporte difusivo dos elétrons, intermeado por armadilhamentos.

partir destes estudos que o aumento do tamanho das nanopartículas leva a um decréscimo na densidade de estados das armadilhas (relativamente a DOS da banda de condução) e a um aumento no coeficiente de difusão.

O tempo de residência $\tau_r(E)$, que é o tempo médio que o elétron permanece em uma armadilha de energia E (menor que E_c) está relacionado com a taxa de emissão por ativação térmica [12]

$$\tau_r(E) = (k_B T N_c v_c \sigma_c)^{-1} \exp \left[\frac{-(E - E_c)}{k_B T} \right] \quad (2.9)$$

onde N_c é a densidade de estados efetiva da banda de condução, v_c é a velocidade média dos elétrons livres, e σ_c é a seção de choque de captura da armadilha². Pela teoria de difusão, é conhecida a seguinte equação para o caso onde o elétron realiza um passeio aleatório

$$R^2 = 6Dt \quad (2.10)$$

onde R^2 é o deslocamento quadrático médio, o fator 6 se deve ao fato de a difusão ser tridimensional e o tempo t é a soma de todos os τ_r respectivos a todas as armadilhas pelas quais o elétron passou até ser coletado no eletrodo.

No modelo MT considerando um dos níveis de energia E_t , a equação da continuidade em termos dos elétrons aprisionados nesse nível e dos elétrons livres fica [4]

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - \beta n_c \left[1 - \frac{n_t}{N_t} \right] + \epsilon n_t, \quad (2.11)$$

e temos

$$\frac{\partial \left(\frac{n_t}{N_t} \right)}{\partial t} = \beta \frac{n_c}{N_t} \left[1 - \frac{n_t}{N_t} \right] - \epsilon \frac{n_t}{N_t}, \quad (2.12)$$

e também

$$J = -D_0 \frac{\partial n_c}{\partial x}, \quad (2.13)$$

onde n_c é a densidade de elétrons na banda de condução, n_t é a densidade de elétrons aprisionados e J é a densidade de corrente dos elétrons na banda de condução. A taxa β para a captura de elétrons é

$$\beta = N_t v_c \sigma_c. \quad (2.14)$$

A taxa ϵ para a liberação térmica dos elétrons das armadilhas para a banda de condução

²Observe que quanto mais abaixo de E_c o nível E da armadilha, maior o tempo de residência do elétron nele.

é relacionada com β pela estatística de Shockley-Read-Hall [4]

$$\epsilon = \frac{k_B T N_c}{N_t} \beta \exp \left[-\frac{(E_c - E_t)}{k_B T} \right], \quad (E_t < E_c). \quad (2.15)$$

A partir dessas equações podemos deduzir uma expressão (apêndice A) para o coeficiente de difusão em função da densidade de elétrons

$$D_n = \frac{N_c}{\alpha (N_t)^{\frac{1}{\alpha}}} n^{\frac{(1-\alpha)}{\alpha}} D_0, \quad (2.16)$$

onde $\alpha = \frac{T}{T_0}$.

2.4 A Morfologia do Filme

Um parâmetro importante no transporte dos elétrons no TiO_2 é a morfologia do filme de TiO_2 nanoporoso. A rede de TiO_2 é uma rede porosa com nanopartículas com tamanhos de ≈ 20 nm, e uma grandeza usada para caracterizar o filme é a porosidade P , que é a porcentagem de volume vazio do filme. A Figura (2.5 a) mostra uma simulação tridimensional de um filme, e a Figura (2.5 b) mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de um filme real de TiO_2 com porosidade de 55%. A porosidade tem uma forte relação com o número de coordenação médio³ das nanopartículas na rede veja a Figura (2.6) tirada da simulação computacional de [26].

Muitos modelos de transporte de elétrons em semicondutores nanoporosos partem da hipótese da não influência da geometria da rede no transporte [23, 27, 28]. A negligência do efeito da geometria da rede sobre o transporte eletrônico se deve em parte a ausência de estudos experimentais relevantes neste assunto [29]. É tipicamente assumido que os elétrons se difundem em três dimensões restritos somente pela dimensão macroscópica do filme, interações elétricas com o eletrólito (difusão ambipolar [29]) e sujeitos ao armadilhamento. A importância da morfologia do filme é que ela pode afetar o caminho percorrido pelo elétron dentro da rede de TiO_2 . Como um exemplo do efeito da morfologia do filme no transporte eletrônico, tem sido encontrado que o transporte no filme nanoporoso de TiO_2

³Número de coordenação médio em uma rede de partículas é quantas conexões em média uma partícula tem com suas vizinhas.

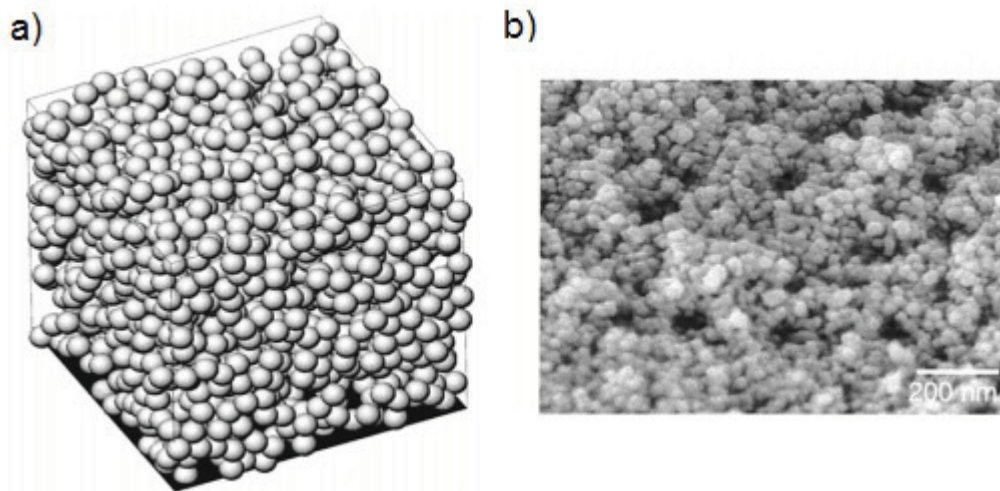


Figura 2.5: a) Representação tridimensional de um filme de nanopartículas tendo porosidade de 55%, b) Uma imagem SEM de um filme nanocristalino de TiO_2 com porosidade não indicada. Figuras tiradas da referência [26].

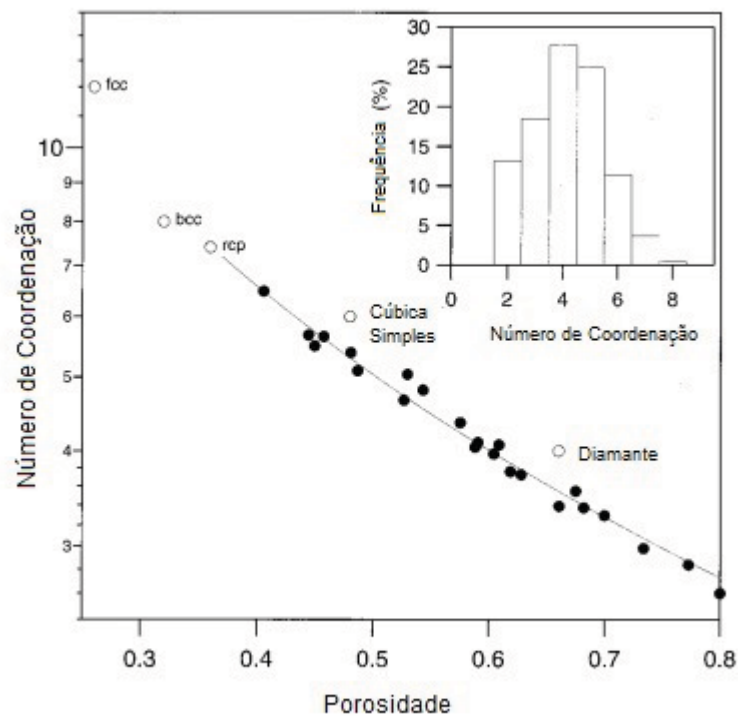


Figura 2.6: Dependência do número de coordenação médio com a porosidade. Figura tirada da referência [26].

na fase Rutilo é uma ordem de grandeza menor do que na fase Anatase [30]. Isso se deve ao fato de que na fase Anatase o número de interconexões entre as partículas é maior do que na fase Rutilo, devido a maior densidade de empacotamento das nanopartículas [30]. A Figura (2.7) mostra a influência da porosidade sobre o coeficiente de difusão em função da densidade de elétrons, determinado a partir de medidas de fotocorrente transiente [29]. O coeficiente de difusão exibe aproximadamente a mesma dependência em lei de potência em função da densidade de elétrons ($D \propto n^m$ onde $m \approx 1,7 \pm 0,1$ [29]) para todas as porosidades ver Figura (2.7). Esse valor de m está de acordo com resultados de trabalhos anteriores [24, 31] e nestes é creditado ao preenchimento das armadilhas.

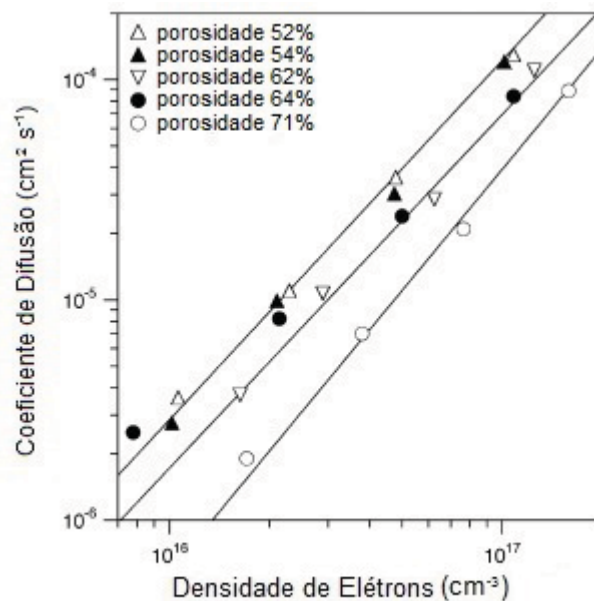


Figura 2.7: Influência da porosidade do filme sobre o coeficiente de difusão em função da densidade de elétrons determinado por medidas de fotocorrente transiente. O eletrólito é iodeto de 1-hexil-2,3-dimetilimidazólio (C6DMII) e I_2 em metroxipropionitrila. As linhas sólidas são um ajuste em lei de potência dos dados para cada porosidade. A potência m é aproximadamente independente de P e D diminui com o aumento de P . Figura tirada da referência [29].

Em uma dada porosidade o número médio de nanopartículas $N_v(P)$ visitadas pelos elétrons durante seu transporte através do filme é independente da densidade eletrônica n (e portanto independente da intensidade da iluminação) [29]. Então a dependência em lei de potência exibida na Figura (2.7) sugere que em uma dada porosidade o tempo médio de residência dos elétrons τ_p em uma nanopartícula varie com a intensidade da luz

I_0 (e portanto com n), resultando na seguinte expressão

$$D^{-1} = N_v(P)\tau_p(n). \quad (2.17)$$

N_v aumenta com a porosidade P pois a trajetória do elétron em uma rede de alta porosidade é menos direta (tem mais “zig-zags”) do que no caso de uma rede de baixa porosidade. Isso se manifesta em uma diminuição de D com P . Em termos do modelo MT, τ_p deve diminuir com o aumento de n pois armadilhas preenchidas deixam de aprisionar novos elétrons, diminuindo τ_p [29].

O transporte em uma rede aleatória de partículas pode ser descrito em termos da teoria de percolação [32]. Um parâmetro importante em teoria de percolação é a concentração crítica p_c . Abaixo dessa concentração de partículas não há material suficiente para formar caminhos percolativos das partículas, e o transporte macroscópico cessa totalmente. A partir da concentração crítica pode-se extrair a porosidade crítica P_c pela relação $P_c = 1 - p_c$ ($P_c=0,76\pm0,01$ [29]). Próximo à porosidade crítica existe uma lei de potência para o coeficiente de difusão em função da porosidade [29]

$$D = a|P - P_c|^\mu, \quad (2.18)$$

onde a é uma constante e μ é o expoente da lei de potência associado com a difusão através da rede percolativa ($\mu = 0,81 \pm 0,05$ [29]). Por razões dimensionais $a \propto \frac{l^2}{\tau_p}$ onde l é a distância média entre as nanopartículas e τ_p é o tempo médio de residência em cada nanopartícula.

As Figuras (2.8 a) e (2.8 b) mostram dois gráficos o primeiro do coeficiente de difusão em função da porosidade e o segundo do coeficiente de difusão em função da diferença entre a porosidade e a porosidade crítica, e ilustra a dependência (2.18).

2.5 O Experimento de Medida de SPV

No experimento de SPV, o TiO_2 nanoestruturado (sem eletrólito) é iluminado por um pulso de luz monocromática de alta intensidade de modo que o corante é excitado e um elétron é injetado na banda de condução do TiO_2 . Os elétrons então se difundem na banda

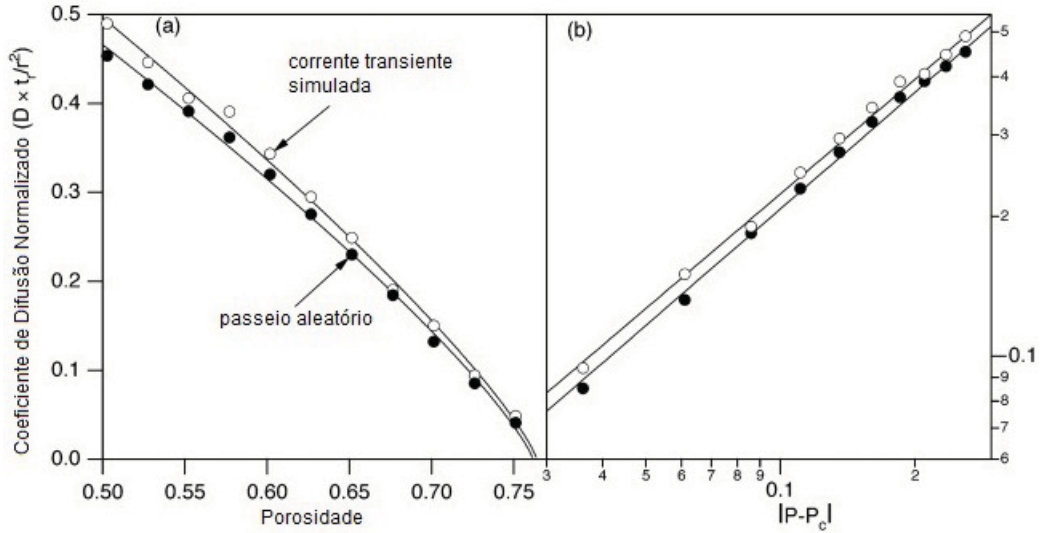


Figura 2.8: Dependência do coeficiente de difusão normalizado em função da (a) porosidade do filme e (b) da quantidade $|P - P_c|$ obtida a partir de simulações usando dois métodos diferentes para determinação do coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão é normalizado com respeito ao raio das nanopartículas e ao tempo de pulso de uma nanopartícula para a outra. Figura tirada da referência [29].

de condução sob a atração dos corantes carregados positivamente, durante essa difusão surge uma tensão que alcança um valor limite e depois diminui e cessa pois os elétrons acabam retornando e se recombinando com as moléculas do corante como ilustrado na Figura (2.9).

Essa tensão é a SPV(t) (o sinal medido) e ela permite investigar processos de difusão e recombinação dos portadores de carga bem como processos de separação de carga espacial em distâncias muito pequenas, da ordem de nanômetros [34]. A SPV(t) pode ser calculada da seguinte forma [35] (considerando que somente cargas entre $x = 0$ e $x = \lambda_S$ contribuem para a SPV)

$$SPV(t) = \frac{2en}{\sqrt{\pi}\epsilon\epsilon_0} \sqrt{Dt} \left(1 - \exp\left(-\frac{\lambda_S^2}{4Dt}\right) \right). \quad (2.19)$$

A Figura (2.10) é um gráfico de SPV(t) para diferentes temperaturas. Pela expressão (2.19) pode-se ver que o coeficiente de difusão no TiO_2 nanoestruturado (na ausência de eletrólito) pode ser extraído da medida de SPV(t).

Não encontramos nas referências estudos sistemáticos usando essa técnica que mostrassem como D depende da densidade eletrônica no TiO_2 nanoestruturado sem eletrólito

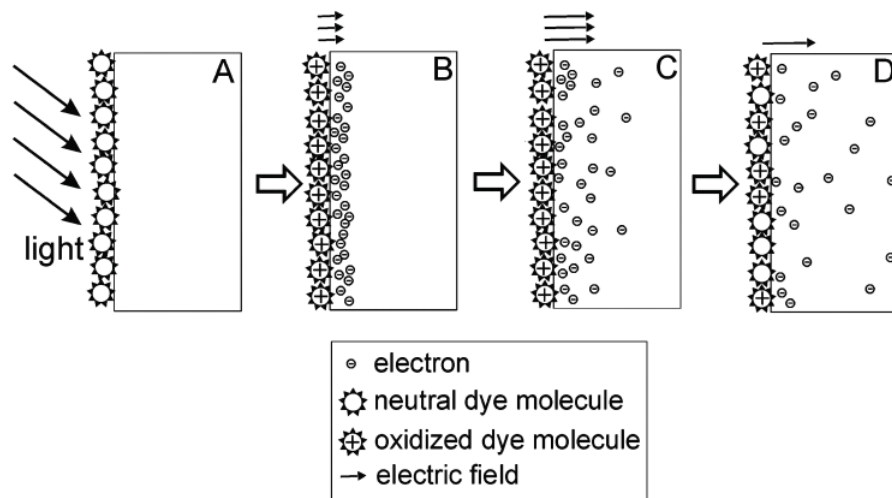


Figura 2.9: Esquema que mostra os processos (A) iluminação das moléculas de corante no TiO_2 , (B) separação inicial de cargas, (C) difusão, (D) recombinação. A fotovoltagem é dada pela quantidade de carga separada e pela distância dessas cargas. Figura tirada da referência [33].

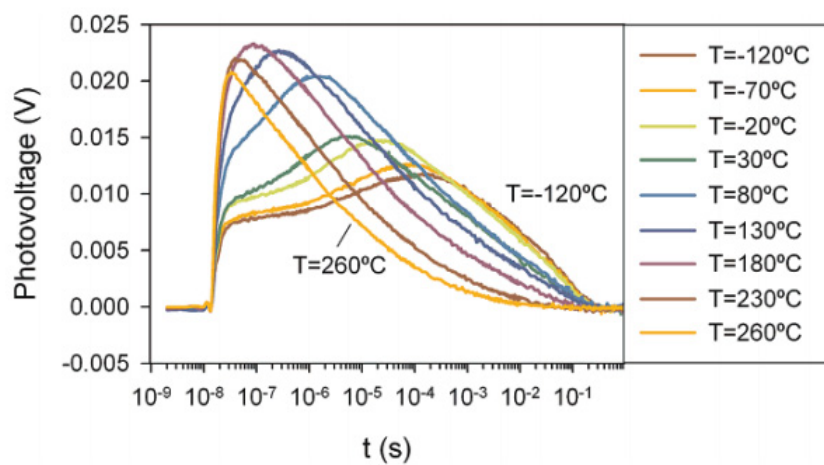


Figura 2.10: Espectro de fotovoltagem para uma camada de TiO_2 de 100 nm em diferentes temperaturas. Figura tirada da referência [33].

Modelo Para a Difusão Eletrônica em Uma Rede Nanoestruturada

Em nosso modelo abandonaremos a ideia de armadilhas e levaremos em conta a repulsão eletrostática entre os elétrons. Nos propusemos a investigar como a difusão eletrônica em um aglomerado de nanopartículas é afetada pela energia eletrostática capacitiva das nanopartículas. Nossa ideia é testar se esse efeito resulta em um coeficiente de difusão efetivo dependente da densidade de elétrons n que também possa estar presente na difusão eletrônica no TiO_2 nanoestruturado da DSSC.

3.1 Distribuição de Cargas nas Nanopartículas

Considere uma nanopartícula dielétrica (com carga uniforme Q , raio R e constante dielétrica ϵ) rodeada por um meio externo de constante dielétrica ϵ_{ext} . Para essa configuração temos em todo o espaço os seguintes campos \vec{D} e \vec{E} (em unidades CGS):

$$\vec{D} = \begin{cases} Q \frac{r}{R^3} \hat{r} & (r < R) \\ \frac{Q}{r^2} \hat{r} & (r > R) \end{cases} \quad (3.1)$$

$$\vec{E} = \begin{cases} Q \frac{r}{\epsilon R^3} \hat{r} & (r < R) \\ \frac{Q}{\epsilon_{ext} r^2} \hat{r} & (r > R) \end{cases} \quad (3.2)$$

A energia eletrostática, $U = \frac{1}{8\pi} \int_V \vec{E} \cdot \vec{D} dV$ fica

$$U = \frac{Q^2}{2R} \left[\frac{1}{5\epsilon} + \frac{1}{\epsilon_{ext}} \right]. \quad (3.3)$$

se escrevemos $Q = Pe$ (e sendo a carga elementar e P o número de elétrons na nanopartícula)

$$U = P^2 c \quad (3.4)$$

onde c é uma constante. Essa é a expressão para a energia escrita em termos da população P .

3.2 Taxas de Transferência

Muitas taxas de transferência que respeitam o balanço detalhado ¹ podem ser usadas para descrever o processo de transferência de elétrons. Escolhemos a taxa simétrica para representar a taxa de transferência de elétrons entre nanopartículas,

$$W_{n \rightarrow m} = W_0 \exp \left[-\frac{(U_f - U_i)}{2k_B T} \right], \quad (3.5)$$

onde W_0 é uma frequência de tentativa constante e U_f e U_i são as energias final e inicial do processo de transferência.

No caso da transferência de um elétron da nanopartícula n para a m temos para uma configuração inicial com populações P_n e P_m ² Figura (3.1) com energia inicial

$$U_i = c(P_n^2 + P_m^2). \quad (3.6)$$

Após a transferência do elétron temos a configuração final Figura (3.2) com energia final

¹ $\frac{W_{i \rightarrow f}}{W_{f \rightarrow i}} = \exp \left[-\frac{(U_f - U_i)}{k_B T} \right]$

² Não confundir P_n , população da nanopartícula n , com P (sem índice) que é a porosidade.

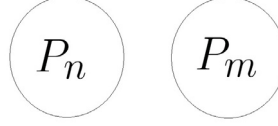


Figura 3.1: Configuração inicial das nanopartículas.

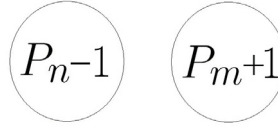


Figura 3.2: Configuração final das nanopartículas.

$$U_f = c[(P_n - 1)^2 + (P_m + 1)^2]. \quad (3.7)$$

Levando essas energias na equação (3.5) obtemos a taxa de transferência da nanopartícula n para a m

$$W_{n \rightarrow m} = W_0 \exp[-C(P_m - P_n + 1)] \quad (3.8)$$

onde $C = \frac{c}{k_B T}$ é adimensional. Essa é a taxa que utilizaremos na equação mestra que governa a evolução temporal das populações de elétrons nas nanopartículas,

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m (W_{m \rightarrow n} P_m - W_{n \rightarrow m} P_n). \quad (3.9)$$

As taxas positivas descrevem os elétrons entrando nas nanopartículas, e as taxas negativas

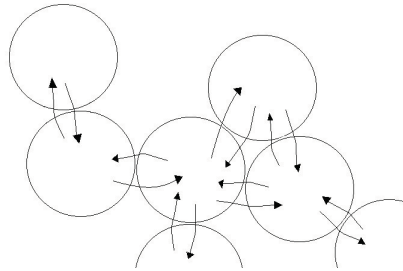


Figura 3.3: Esquema que mostra o transporte do elétron de acordo com as taxas de saída ou entrada nas nanopartículas.

descrevem os elétrons saindo das nanopartículas. Consideraremos apenas transferência de elétrons entre nanopartículas vizinhas. A Figura (3.3) ilustra a taxa de transferência de

elétrons entre as nanopartículas da rede.

3.3 A Constante Capacitiva C

A constante dielétrica do TiO_2 cristalino na fase Rutilo é ~ 100 [36]. Para estimar o valor da constante dielétrica do meio externo, composto por outras nanopartículas de TiO_2 e (no caso da célula de Grätzel) por um eletrólito, supomos que a expressão (3.1) para \vec{D} segue válida. Dentro das nanopartículas de TiO_2 do meio externo temos $\vec{E} = \frac{\vec{D}}{\epsilon_{\text{TiO}_2}}$ e dentro do eletrólito temos $\vec{E} = \frac{\vec{D}}{\epsilon_{\text{elet}}}$. Tratamos o meio externo como um contínuo, segue então que

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{ext}}} = \frac{(1 - P)}{\epsilon_{\text{TiO}_2}} + \frac{P}{\epsilon_{\text{elet}}} \quad (3.10)$$

onde a porosidade P representa a fração de volume do eletrólito, tipicamente $P \sim 0,5$. Supondo que a blindagem do eletrólito seja muito eficiente ($\epsilon_{\text{elet}} \gg \epsilon_{\text{TiO}_2}$) e que $P \sim 0,5$, obtemos

$$U = \frac{7Q^2}{20\epsilon_{\text{TiO}_2}R} \quad (3.11)$$

onde R é o raio da nanopartícula. Usando $Q = eP_i$ (onde P_i aqui é a população eletrônica na nanopartícula), $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ stC, $R = 10$ nm e $\epsilon_{\text{TiO}_2} \sim 100$ encontramos o valor de c em

$$U = cP^2 \quad (3.12)$$

como sendo

$$c = \frac{7e^2}{20\epsilon_{\text{TiO}_2}R} \sim 8,1 \times 10^{-23} \text{ J} = 0,5 \text{ meV}. \quad (3.13)$$

A constante capacitiva C fica ($T = 300\text{K}$)

$$C = \frac{c}{k_B T} = 0,02. \quad (3.14)$$

Isso levanta a suspeita de que, devido ao eletrólito, o efeito capacitivo analisado aqui seja muito pequeno na célula de Grätzel. Contudo, na ausência do eletrólito obtemos (usando $\epsilon_{\text{elet}} = 1 \ll \epsilon_{\text{TiO}_2}$) e $P = 0,5$ em (3.10)

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{ext}}} \sim \frac{1}{2} \quad (3.15)$$

obtendo então a energia eletrostática

$$U = \frac{Q^2}{4R} \quad (3.16)$$

para as nanopartículas de TiO_2 no vácuo encontramos pois:

$$c = \frac{e^2}{4R} \sim 5,8 \cdot 10^{-21} J = 36 \text{ meV} \quad (3.17)$$

temos $C = 1,4$ ($T = 300K$). Analisaremos a dependência $D(n, P)$ para valores de C igual a 0, 1 e 2. O caso $C = 0$ seria pertinente para a célula solar com eletrólito (resultado experimental Figura 2.6), enquanto os casos $C = 1$ ou 2 seriam pertinentes para os experimentos SPV(t) (embora inexistam resultados experimentais para $D(n, P)$ nesse caso).

Capítulo 4

A Difusão em 1D

Este capítulo serve como uma preliminar 1D ao estudo dessa taxa de transferência escolhida por nós para descrever o transporte eletrônico, na rede nanoestruturada 3D. Consideraremos uma cadeia 1D de nanopartículas e exploraremos a difusão de um conjunto de elétrons nesse sistema usando as taxas da equação (3.8).

4.1 A Versão Contínua da Equação Mestra

A ideia desta seção é mostrar que, no caso de uma cadeia unidimensional de nanopartículas, usando aproximações de diferenças finitas a equação mestra (3.9) se torna uma equação de difusão não linear, e fazendo analogia com a equação de difusão tradicional buscaremos um coeficiente de difusão efetivo. A equação mestra para o caso 1D fica

$$\frac{dP_n}{dt} = W_{n-1 \rightarrow n} P_{n-1} + W_{n+1 \rightarrow n} P_{n+1} - W_{n \rightarrow n+1} P_n - W_{n \rightarrow n-1} P_n. \quad (4.1)$$

Podemos escrever essa equação explicitamente como

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & W_0 \exp[-C(P_n - P_{n-1} + 1)] P_{n-1} + W_0 \exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)] P_{n+1} \\ & - W_0 \exp[-C(P_{n+1} - P_n + 1)] P_n - W_0 \exp[-C(P_{n-1} - P_n + 1)] P_n. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Essa equação mestra é equivalente (no limite $t \rightarrow \infty$) a uma equação de difusão não-linear. Para ver isso considere que, nesse limite, as populações nas nanopartículas ficam muito próximas, então podemos fazer, para um termo genérico das taxas, a seguinte aproximação

$$\exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)] \approx e^{-C}(1 - C(P_n - P_{n+1})) \quad (4.3)$$

procedemos da mesma forma para todos os termos e reescrevemos a equação (4.2) como

$$\frac{dP_n}{dt} = W_0 e^{-C} [P_{n+1} - 2P_n + P_{n-1} + C(P_{n+1}^2 - 2P_n^2 + P_{n-1}^2)] \quad (4.4)$$

se a rede discreta tiver um parâmetro de rede $a = 1$ e fizermos $P_n(t) \rightarrow P(n = x, t)$ e $W_0 = 1$ chegaremos a

$$\frac{\partial P}{\partial t} = e^{-C} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + C e^{-C} \frac{\partial^2 P^2}{\partial x^2}, \quad (4.5)$$

que é uma equação de difusão não-linear.

Vamos analisar primeiro o caso $C = 0$, neste caso a equação mestra e a equação de difusão ficam lineares como segue

$$\frac{dP_n}{dt} = P_{n+1} + P_{n-1} - 2P_n \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (4.7)$$

A equação de difusão tem coeficiente de difusão $D = 1$.

O coeficiente de difusão se manifesta no crescimento da variância $\langle x^2 \rangle(t)$ (a escolha que fizemos da condição inicial faz com que $\langle x \rangle = 0$) com o tempo¹. Podemos obter da EDP (4.7) uma EDO para a variância

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) x^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx}. \quad (4.8)$$

Como a normalização $N = \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx$ é preservada pela dinâmica da equação (4.7), podemos escrever

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) x^2 dx \quad (4.9)$$

¹ $\sqrt{\langle x^2 \rangle(t)}$ é a largura do pacote de elétrons no instante t .

então derivamos em relação ao tempo para obter

$$\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} x^2 dx = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} x^2 dx \quad (4.10)$$

onde usamos no último passo a equação (4.7). É fácil mostrar (usando integração por partes) que

$$\frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} x^2 dx = 2 \quad (4.11)$$

o que então resulta em

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2. \quad (4.12)$$

Esse fato é bem conhecido que o desvio quadrático médio cresce linearmente com o tempo, com taxa igual a $2D$, na equação de difusão unidimensional usual. Analisaremos agora o caso $C \neq 0$. A EDP (4.5), assim como a equação de difusão linear (4.7), conservam a norma $N = \int P(x,t) dx$.² Multiplicamos a equação (4.5) por $\frac{x^2}{N}$ em ambos os lados e integramos para obtermos

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} x^2 dx &= \frac{e^{-C}}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} x^2 dx \\ &+ \frac{e^{-C}C}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} x^2 dx \end{aligned} \quad (4.13)$$

fazendo duas integrações por partes no lado direito obtemos

$$\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt} = 2e^{-C} + \frac{2e^{-C}C}{N} \int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx. \quad (4.14)$$

Podemos obter a partir da equação (4.14) a seguinte expressão para o coeficiente de difusão

$$D = e^{-C} \left[1 + \frac{C}{N} \int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx \right]. \quad (4.15)$$

O coeficiente de difusão não é constante no tempo. Sabemos que $\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t) dx$ se conserva, mas e quanto à $\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx$? Este resultado é importante e está mostrado no apêndice (B), de fato $\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx$ decresce monotonicamente com o tempo. Com esse resultado podemos observar que quando $t \rightarrow \infty$, $D \rightarrow e^{-C}$, isso significa que a tempos

² Isso ocorre porque tanto o lado direito da equação (38) como o da (40) são uma divergência.

longos D é constante, e seu valor é definido somente pela constante capacitiva C das nanopartículas. Porém para tempos pequenos, enquanto o pacote inicial ainda está concentrado, D pode ser substancialmente maior que e^{-C} (ver adiante). A equação (4.15) descreve uma violenta “explosão inicial” seguida de uma difusão normal com $D = e^{-C}$.

4.2 O Coeficiente de Difusão Efetivo Obtido Diretamente da Equação Mestra

Vimos na seção anterior que é possível obter uma expressão para o coeficiente de difusão a partir da análise de $\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt}$ da EDP não linear. Analisaremos aqui $\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt}$ diretamente da equação mestra (4.2), que reescrevemos novamente aqui como

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & \exp[-C(P_n - P_{n-1} + 1)]P_{n-1} + \exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)]P_{n+1} \\ & - \exp[-C(P_{n+1} - P_n + 1)]P_n - \exp[-C(P_{n-1} - P_n + 1)]P_n, \end{aligned} \quad (4.16)$$

onde fizemos $W_0 = 1$. Com uso da equação mestra podemos mostrar que $\sum_n P_n(t)$ é constante (ver apêndice C). Agora derivamos a variância (ver apêndice D) e obtemos no limite $t \rightarrow \infty$

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} \rightarrow 2e^{-C} \quad (t \rightarrow \infty). \quad (4.17)$$

Então, se definirmos um coeficiente de difusão efetivo como $D(t \rightarrow \infty) = D_\infty$ teremos

$$D_\infty = e^{-C}. \quad (4.18)$$

Vemos que esse coeficiente obtido a partir da equação mestra coincide com o obtido da EDP. Para uma condição inicial, $P_n(0) = \delta_{n,0}P_0$ (P_0 elétrons concentrados inicialmente no sítio central $n = 0$), temos em $t = 0$

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2e^{-C} e^{CP_0} \quad (t = 0) \quad (4.19)$$

podemos definir também $D(t \rightarrow 0) = D_0$ e teremos

$$D_0 = e^{-C} e^{CP_0} \quad (t = 0). \quad (4.20)$$

Observamos então que D inicialmente começa com um certo valor que é definido por C e por P_0 , e tende assintoticamente quando $t \rightarrow \infty$, para um valor que é definido somente por C . Dependendo do valor P_0 o coeficiente de difusão inicial D_0 pode ser substancialmente menor que D_∞ .

4.3 O Cálculo Numérico de $\langle x^2 \rangle(t)$ e D

Nesta seção calcularemos numericamente os coeficientes de difusão efetivos do transporte do elétron em uma rede de nanopartículas de uma dimensão. Temos a seguinte equação mestra para as populações (fizemos $W_0 = 1$)

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & \exp[-C(P_n - P_{n-1} + 1)]P_{n-1} \exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)]P_{n+1} \\ & - \exp[-C(P_{n+1} - P_n + 1)]P_n - \exp[-C(P_{n-1} - P_n + 1)]P_n. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Calculamos $P_n(t)$ usando o algoritmo de Runge Kutta de 4ª ordem com uma condição inicial $P_n(0) = P_0\delta_{n,0}$ como ilustrado na Figura (4.1).

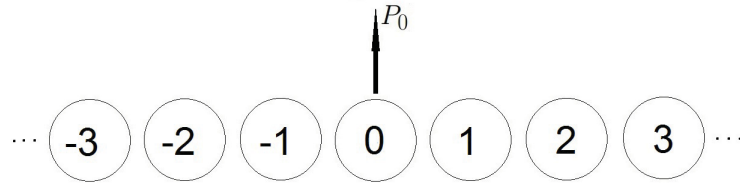


Figura 4.1: Condição inicial $P_n(0) = P_0\delta_{n,0}$

A cada instante calculamos $\langle x \rangle(t)=0$ pela escolha da condição inicial)

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{\sum_n P_n(t)(x_n)^2}{\sum_n P_n(t)}. \quad (4.22)$$

A Figura (4.2) é um gráfico de $\langle x^2 \rangle(t)$ para alguns valores de P_0 (fixamos $C = 1$), é possível verificar que todas as curvas se alinham (para $t \rightarrow \infty$) com um coeficiente angular $2e^{-C}$, que implica em um coeficiente de difusão $D_\infty = e^{-C}$ que está de acordo com (4.18).

Tentamos uma expressão para $\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt} = 2D(t)$ em forma de série assintótica para

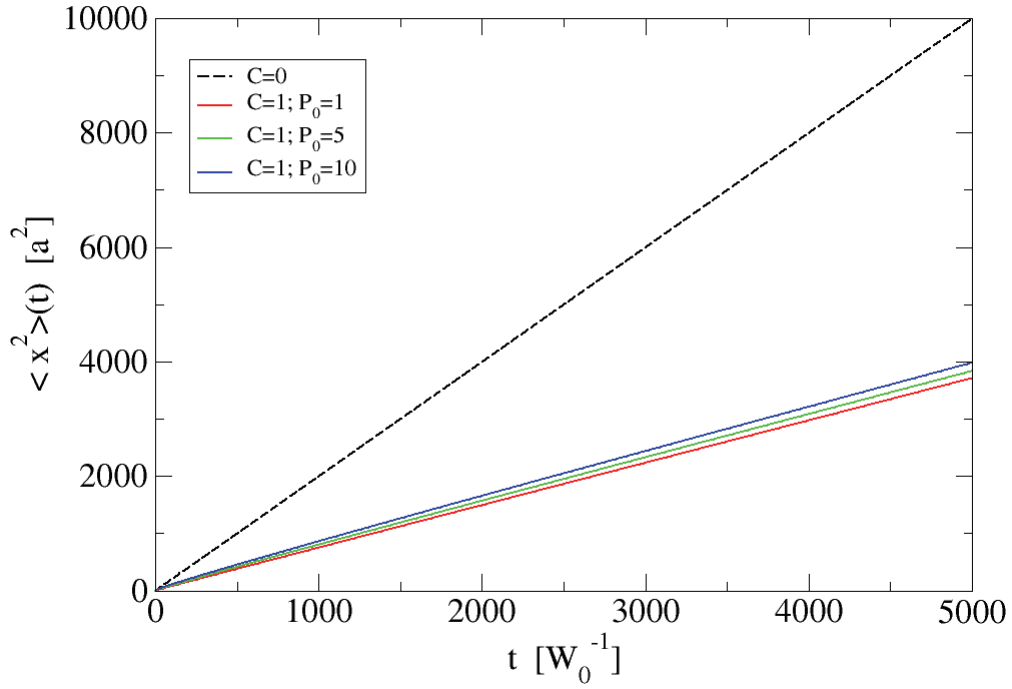


Figura 4.2: Gráfico de $\langle x^2 \rangle(t)$ para alguns valores de P_0 com $C = 1$ e também para $C = 0$ que é independente de P_0 . Pode-se ver que quando $t \rightarrow \infty$ as curvas tendem para a mesma inclinação.

$t \rightarrow \infty$, partindo de:

$$\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt} = 2 \exp(-C) \left[1 + \frac{C}{N} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx \right] \quad (4.23)$$

da seguinte forma

$$\frac{d\langle x^2 \rangle(t)}{dt} \sim a + bt^{-\alpha} + ct^{-2\alpha} + dt^{-3\alpha} \dots \quad (t \rightarrow \infty) \quad (4.24)$$

com isso teremos

$$\langle x^2 \rangle(t) \sim at + \frac{b}{1-\alpha} t^{1-\alpha} + \frac{c}{1-2\alpha} t^{1-2\alpha} + \frac{d}{1-3\alpha} t^{1-3\alpha} \dots \quad (t \rightarrow \infty) \quad (4.25)$$

O ajuste das 3 curvas na Figura (4.2) à expressão (4.25) produz os parâmetros listados na Tabela (4.1)

P_0	a	α
1	0,73572	0,49342
5	0,73421	0,45992
10	0,73346	0,45654

Tabela 4.1: Parâmetros de ajuste

Como $a = 2D_\infty$ então temos $D_\infty = 0,36786$ para $P_0 = 1$, $D_\infty = 0,36711$ para $P_0 = 5$ e $D_\infty = 0,36673$ para $P_0 = 10$, enquanto o valor analítico é (para $C = 1$) $D_\infty = e^{-1} = 0,36788$ e aqui podemos ver que conforme P_0 aumenta um maior tempo é necessário para atingir o limite assintótico e^{-C} . O maior valor de α para $P_0 = 1$ significa que o regime assintótico, $D \rightarrow e^{-C}$ é atingido mais rapidamente nesse caso.

Para $t \rightarrow 0$ Figura (4.3), podemos ver que a derivada temporal da variância aumenta muito conforme o valor de P_0 aumenta, de acordo com $D_0 = e^{-C}e^{CP_0}$ antecipado em (4.19). O pacote inicial tem uma rápida expansão da sua largura (que dura muito pouco tempo) seguida de uma expansão mais lenta, onde a largura cresce com \sqrt{t} , característica da difusão usual.

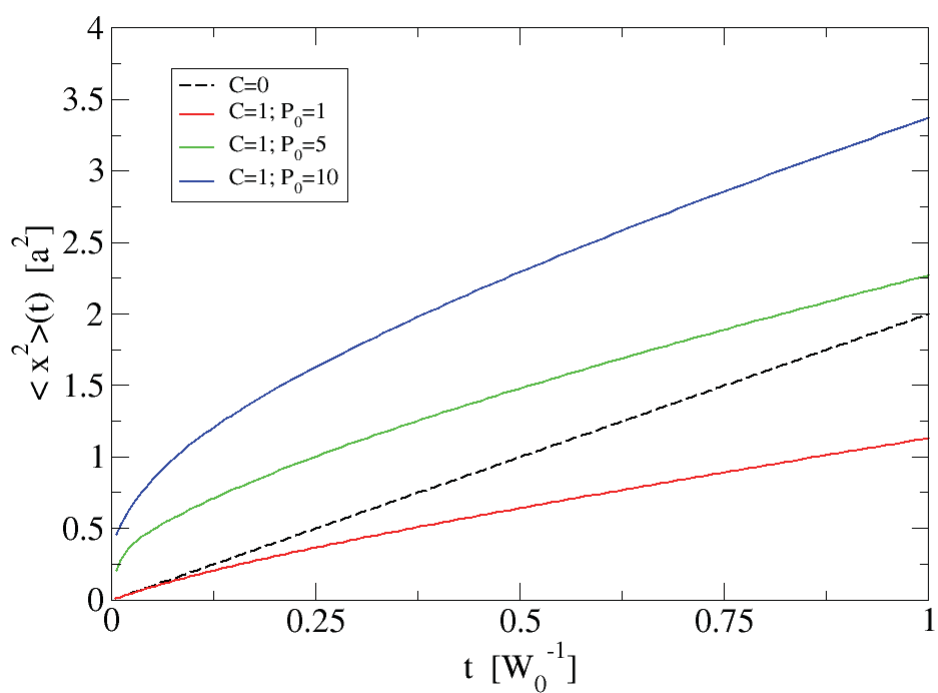


Figura 4.3: Figura (4.2) em uma escala menor, aqui é possível ver o crescimento abrupto de D para valores pequenos de t .

Capítulo 5

A Difusão em 3D

O objetivo deste capítulo é obter o coeficiente de difusão para o caso de uma rede 3D de nanopartículas a partir da equação mestra (3.9). Discutiremos o nosso método de modelagem dessa rede, visando representar a rede de nanopartículas do TiO_2 .

5.1 Distribuição de Esferas Rígidas

A fim de tentar representar uma rede 3D parecida com a rede porosa de TiO_2 utilizamos o programa NFL versão 1.4 [37]. Este programa gera uma distribuição aleatória de esferas onde os parâmetros de entrada são o número de esferas N e a densidade de esferas ρ , após usa-se um executável onde se informa o diâmetro d das esferas, então elas são movidas em vários passos até atingir uma configuração de esferas rígidas. A porosidade é definida como a porcentagem de volume vazio

$$P = \frac{V_T - \frac{N4\pi(\frac{d}{2})^3}{3}}{V_T} \quad (5.1)$$

onde $V_T = \frac{N}{\rho}$ é o volume total da caixa onde se encontram as esferas. A relação entre a porosidade e os parâmetros ρ e d do programa é

$$P = 1 - \frac{\rho4\pi(\frac{d}{2})^3}{3}. \quad (5.2)$$

As Figuras (5.1) e (5.2) mostram um corte em um plano paralelo a uma das faces do cubo que contém as esferas, para porosidades de 0,5 e 0,7 respectivamente, para esferas de 20 nm de raio.

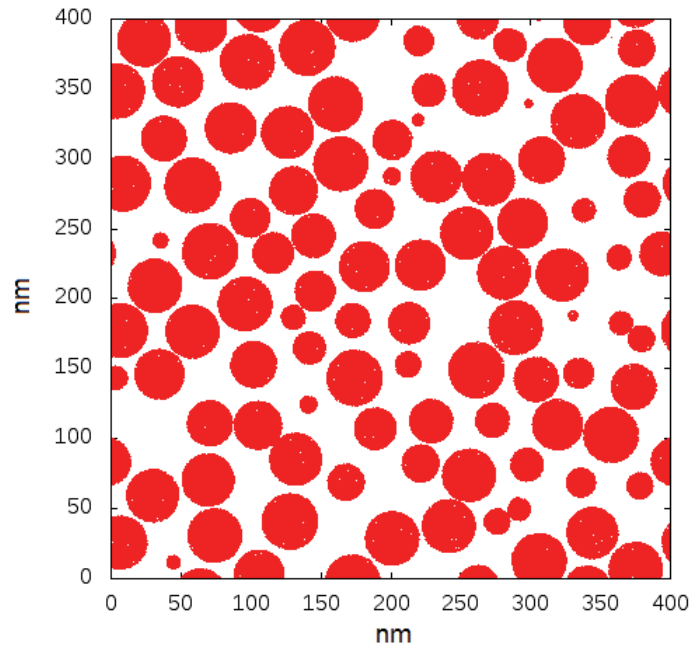


Figura 5.1: Simulação para uma distribuição de esferas com porosidade 0,5.

Mas na realidade, nas redes porosas de TiO_2 , existe uma certa sobreposição das esferas como pode ser visto na Figura (5.3) e uma distribuição de esferas rígidas não é totalmente adequada para representar o filme poroso, por isso nós fizemos uma expansão nos raios nominais das esferas a fim de obter essas sobreposições, a Figura (5.4) ilustra essa ideia. Podemos ver que com a expansão as esferas podem se sobrepor. É claro que nesse procedimento a porosidade se altera e não conseguimos mais obtê-la a partir de (5.2) pois não temos capacidade de saber quanto volume se perde em cada sobreposição. Dessa forma, para obter a porosidade real após a redefinição dos raios montamos um programa que distribui milhares de pontos aleatórios pelo volume da caixa, e os pontos que caem nas regiões de volume das esferas são descartados, sobrando assim somente os pontos fora como na Figura (5.5). Mostramos a correspondência das porosidades (nominal e real) na Tabela (5.1) para o caso de uma expansão dos raios de 12 % que foi o valor que utilizamos em nossos cálculos, para produzir números de coordenação por esfera próximos aos de Frank [26]. O número de pontos usados nessa integração de Monte Carlo foi de 10^5 .

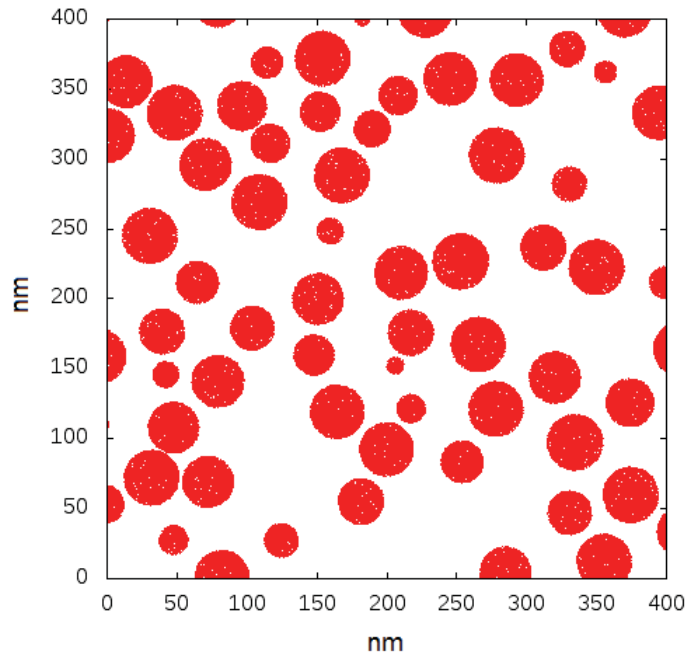


Figura 5.2: Simulação para uma distribuição de esferas com porosidade 0,7.

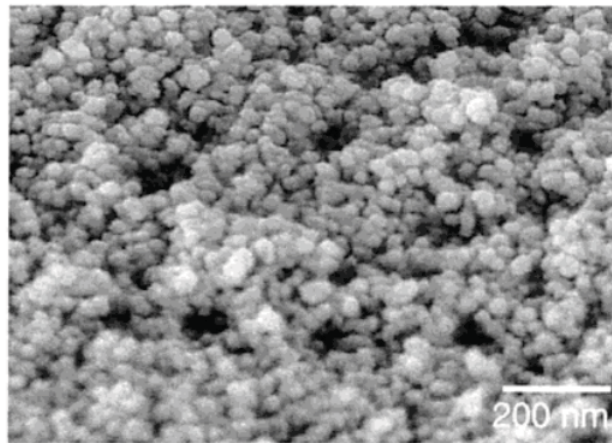


Figura 5.3: Imagem SEM de um filme de TiO_2 . Figura tirada da referência [26].

5.2 Análise da Morfologia do Filme

Antes de estudarmos o transporte eletrônico iremos analisar algumas grandezas relacionadas à morfologia do filme de TiO_2 simulado.

Uma relação importante é a variação do número de coordenação médio ¹ com a poro-

¹ Número de coordenação médio, é a média do número de conexões que cada esfera tem com suas

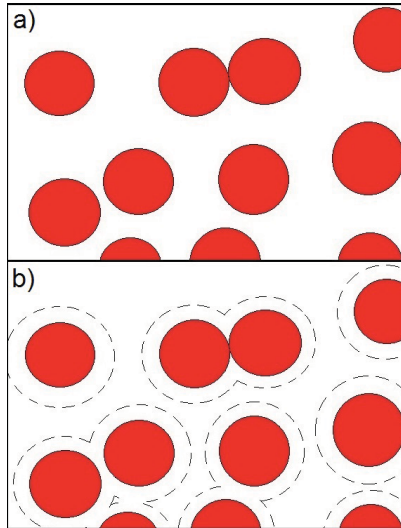


Figura 5.4: Esquema que mostra a renormalização no raio das nanopartículas, a) antes e b) depois.

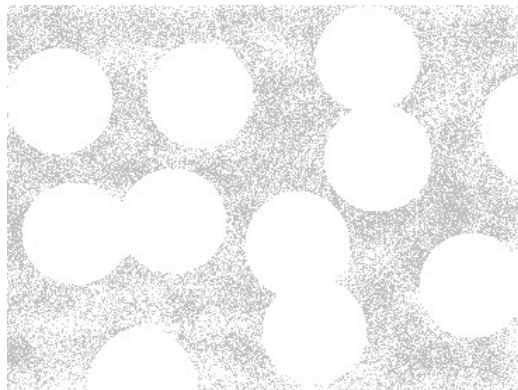


Figura 5.5: Esquema que mostra o cálculo da porosidade final.

Porosidade nominal	Porosidade real
0.50000	0,31113
0.55000	0,37641
0.60000	0,44483
0.65000	0,51404
0.70000	0,57993
0.75000	0,65064
0.80000	0,72051

Tabela 5.1: Relação entre a porosidade nominal obtida usando a equação (5.2) e a porosidade real obtida numericamente para uma expansão de 12% das esferas.

tidade que está representado na Figura (5.6). Podemos ver na Figura (5.6) que o número de coordenação diminui com o aumento da porosidade o que já era esperado e foi visto por Frank [26], ver Figura (2.6) de fato quando se aumenta a porosidade, isso resulta em um “afastamento” das nanopartículas umas em relação as outras.

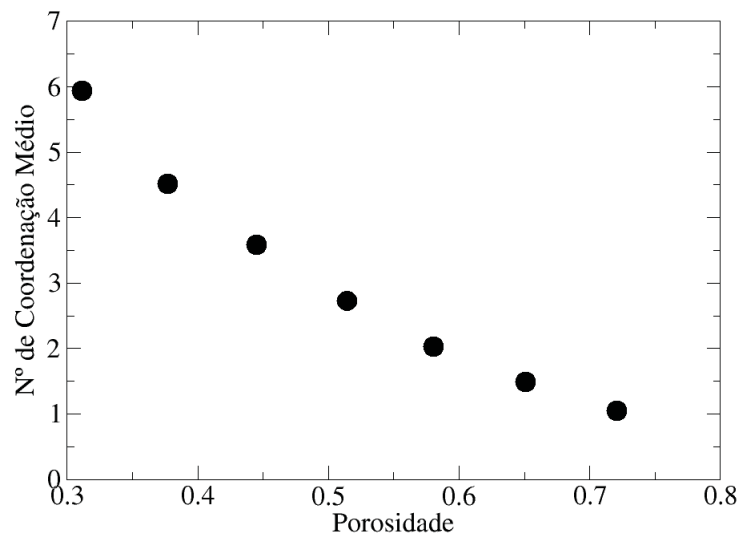


Figura 5.6: Número de coordenação médio em função da porosidade.

Outra grandeza importante para caracterizar a rede nanoporosa é a distribuição de número de coordenação das esferas. As Figuras (5.7), (5.8) e (5.9) são gráficos que mostram essa distribuição para 3 valores distintos de porosidade (fator de expansão de 12%).

Podemos ver que para $P = 0,31$ a maior fração de partículas possui número de coordenação 6 o que já poderia ser adiantado pelo gráfico da Figura (5.6), e número de coordenação máximo é igual a 10. Agora já para $P = 0,58$ podemos ver que a maior fração possui número de coordenação 2 e o número de coordenação máximo é 6, então com a nossa ideia de que os caminhos percolativos influenciem na difusão eletrônica, realmente é esperado que tenhamos uma melhora na difusão para valores pequenos de P .

Uma grandeza importante e que tem uma forte relação com a porosidade crítica P_c é o número de nanopartículas no maior cluster presente para uma respectiva porosidade, na Figura (5.10) damos uma ideia do que é um cluster para uma rede de nanopartículas.

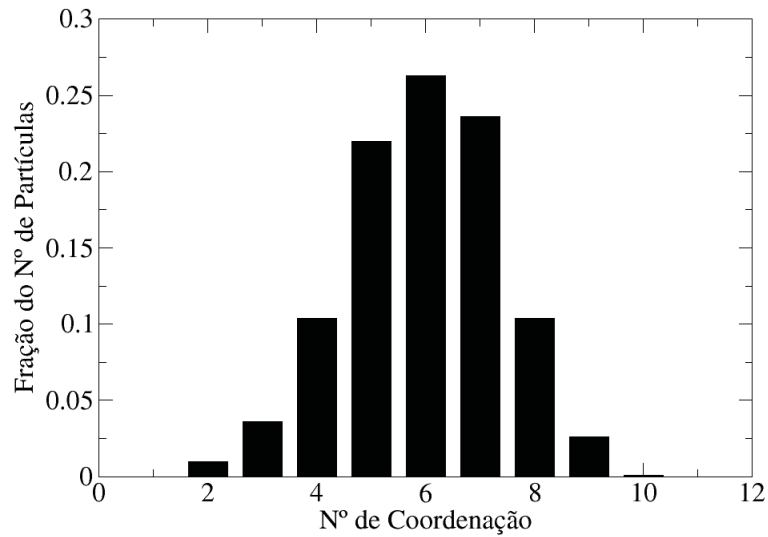


Figura 5.7: Distribuição de número de coordenação para porosidade real 0,31.

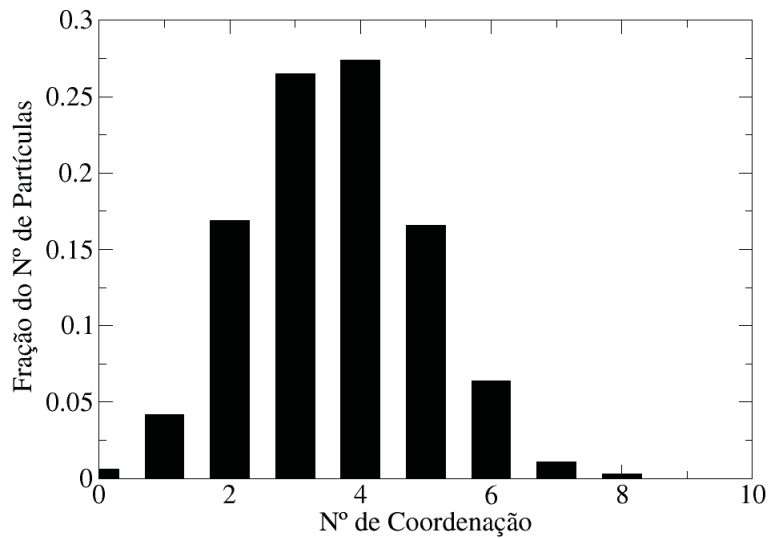


Figura 5.8: Distribuição de número de coordenação para porosidade real 0,44.

A tabela (5.2) mostra o número de nanopartículas no maior cluster e sua respectiva porosidade. Pode-se ver que para P acima de 0,58 o número de nanopartículas no maior cluster cai abruptamente, isso tem uma relação com a porosidade crítica P_c , mas a porosi-

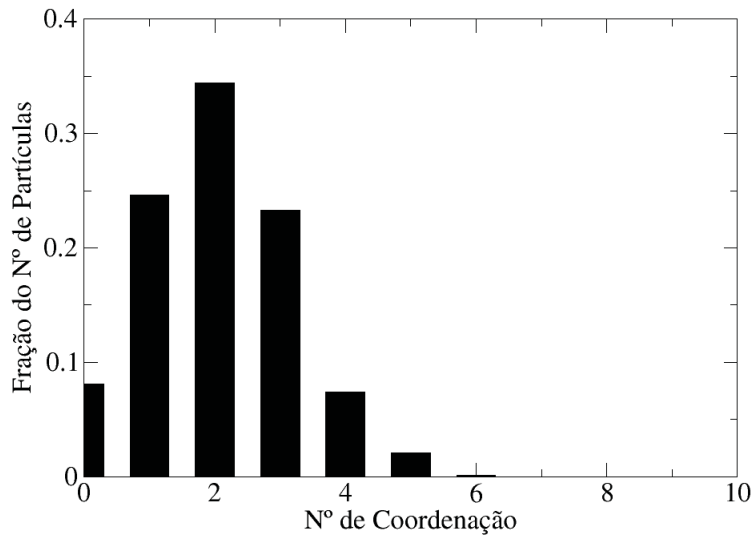


Figura 5.9: Distribuição de número de coordenação para porosidade real 0,58.

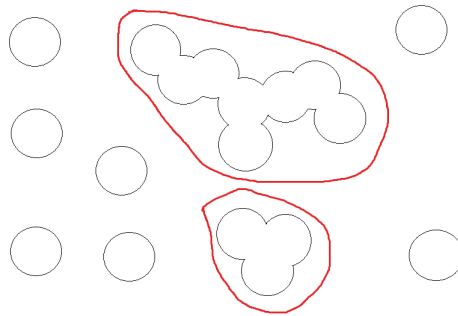


Figura 5.10: Esquema que mostra em uma rede de nanopartículas dois clusters identificados pelos contornos vermelhos

dade crítica é determinada analisando a difusão, ver adiante. Nas Figuras (5.11) e (5.12) mostramos a distribuição do número de clusters para $P = 0,58$ (onde há um cluster de 828 nanopartículas presente) e $P = 0,72$ (onde há 2 clusters de 24 nanopartículas). O “esfarelamento” do cluster percolativo é evidente.

Porosidade real	Número de nanopartículas no maior cluster
0,31113	1000
0,37641	999
0,44483	994
0,51404	967
0,57993	828
0,65064	168
0,72051	24

Tabela 5.2: Número de nanopartículas no maior cluster com suas respectivas porosidades. Observa-se uma queda abrupta no número de nanopartículas no maior cluster para porosidades maiores que 58%.

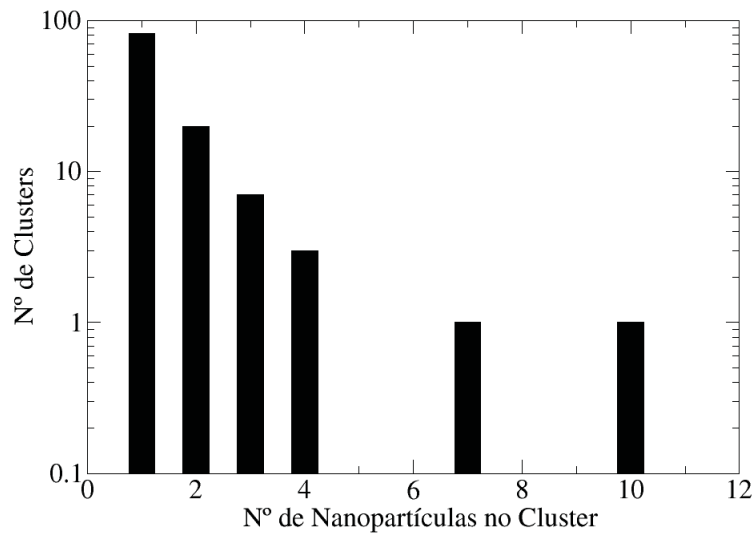


Figura 5.11: Distribuição do número de clusters para a porosidade $P = 0,58$, onde omitimos o cluster com 828 sítios para não prejudicar à análise da Figura. A escala em y está em log.

5.3 O Transporte Eletrônico 3D

Calculamos o coeficiente de difusão eletrônico em uma rede tridimensional de nanopartículas usando um método iterativo para obter a solução estacionária da equação mestra (3.9).

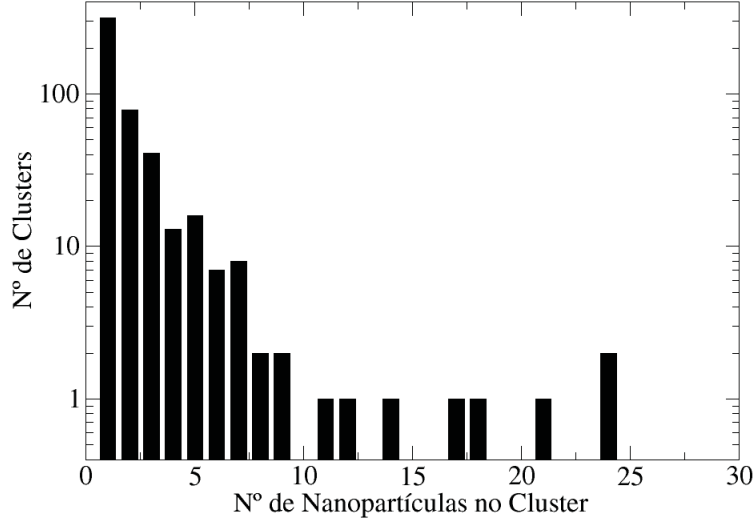


Figura 5.12: Distribuição do número de clusters para a porosidade $P = 0,72$. A escala em y está em log.

O método requer a presença de um campo elétrico (que orientamos na direção x)². A mobilidade (função do campo) é então calculada pela definição

$$\mu(E) = \frac{\langle \vec{v} \rangle \cdot \hat{E}}{|\vec{E}|} \quad (5.3)$$

onde a velocidade média $\langle \vec{v} \rangle$ é dada por

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\sum_{i,j} P_i W_{i \rightarrow j} (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}{\sum_i P_i}. \quad (5.4)$$

\vec{r}_i , e \vec{r}_j são as posições das nanopartículas que participam da transferência de elétrons, P_i é a população de elétrons na nanopartícula i no estado estacionário e $W_{i \rightarrow j}$ é a nova taxa que é modificada pelo campo elétrico e é dada por

$$W_{i \rightarrow j} = W_{i \rightarrow j}^0 \exp \left[\frac{-e\vec{E} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}{2k_B T} \right] \quad (5.5)$$

²Para os volumes cúbicos considerados (contendo 1000 esferas) é possível que haja uma diferença no transporte entre as direções cartesianas, mas isso não foi testado.

aqui $W_{i \rightarrow j}^0$ é a taxa (3.8).

O coeficiente de difusão (dependente do valor do campo) é obtido pela relação de Einstein

$$D(E) = \frac{\mu(E)k_B T}{e}. \quad (5.6)$$

$D(0)$ nessa expressão corresponde ao limite assintótico, $t \rightarrow \infty$, do coeficiente de difusão discutido no caso 1D na seção anterior. Como aqui D é obtido da solução estacionária da equação mestra não há como obter sua dependência temporal.

Abaixo mostraremos a dependência de D com o campo aplicado para diferentes valores da constante C . O caso da célula de Grätzel, onde a difusão ocorre na presença de eletrólito, corresponde a $C = 0$ e a campo nulo (o eletrólito blindava os elétrons de qualquer campo externo). O caso do experimento SPV corresponde a C entre 1 e 2 (ver cap. 3) pois não há eletrólito nesse experimento. A ausência de eletrólito faz também com que os elétrons experimentem o campo elétrico devido aos corantes carregados, isso torna a dependência $D(E)$ relevante nesse caso.

A obtenção da solução estacionária da equação mestra (3.9) apresentou problemas numéricos (veja o algoritmo usado no Apêndice E) para valores elevados de campos elétricos, por isso alguns dos resultados a seguir tem um corte em certos valores de campo. Nas Figuras (5.13), (5.14) e (5.15), mostramos o coeficiente de difusão contra o campo elétrico aplicado, com $C = 0, 1$ e 2 para $P = 0, 31$, com diferentes valores da densidade eletrônica (expressa em termos do número médio de elétrons por nanopartícula).

Os pontos que observamos nessas figuras são:

1) $D(E)$ não apresenta dependência significativa com a densidade eletrônica em nenhum dos 3 casos.

2) O valor de $D(E)$ diminui com o aumento da constante C (observe a escala vertical das 3 figuras).

Nas figuras (5.16), (5.17), (5.18) mostramos o coeficiente de difusão contra o campo com $C = 0, 1$ e 2 para $P = 0, 58$

Observamos nessas figuras:

1) Uma substancial dependência de D com E , mas apenas no caso $C = 1$.

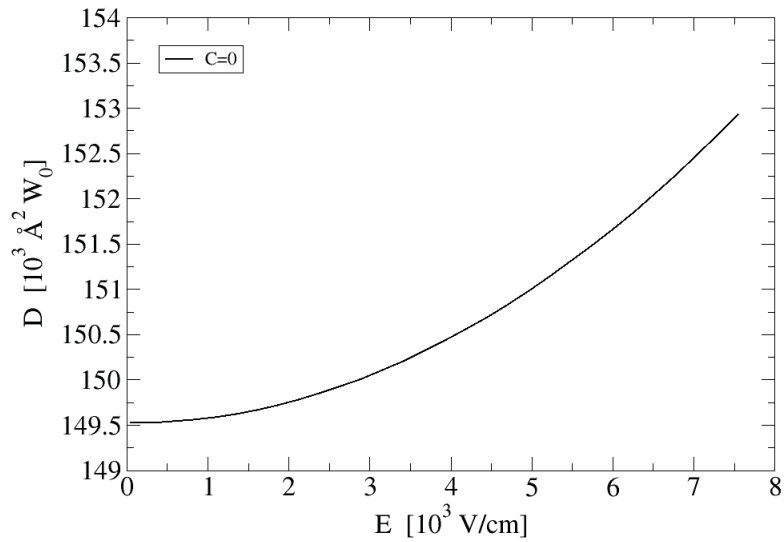


Figura 5.13: D vs. E para $C = 0$ e $P = 0,31$.

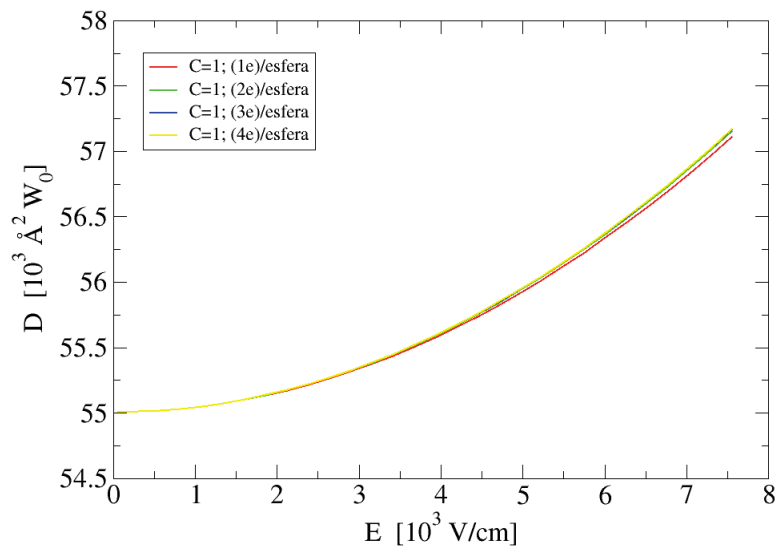


Figura 5.14: D vs. E para $C = 1$ e $P = 0,31$ e alguns valores de densidade de elétrons. Podemos ver que não há uma dependência significativa em D para nenhum valor de campo.

2) O valor de $D(E)$ diminui com o aumento da constante C .

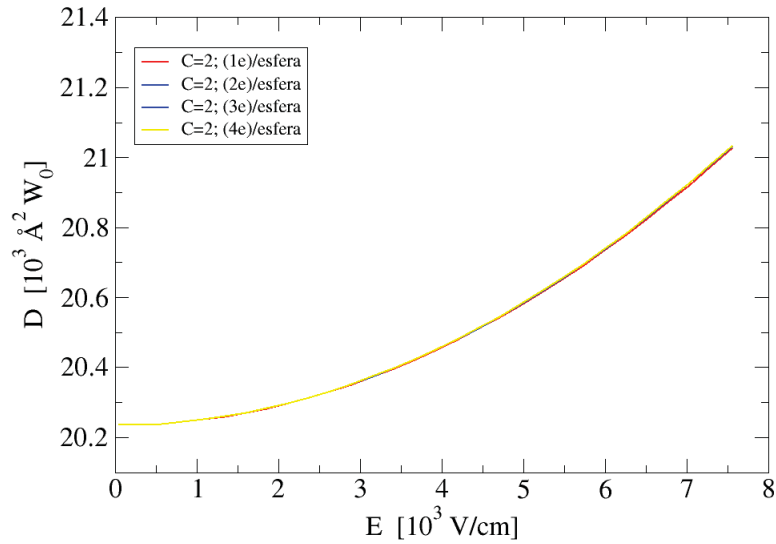


Figura 5.15: D vs. E para $C = 2$ e $P = 0,31$ e alguns valores de densidade de elétrons. Novamente não há nenhuma dependência significativa em D para nenhum valor de campo.

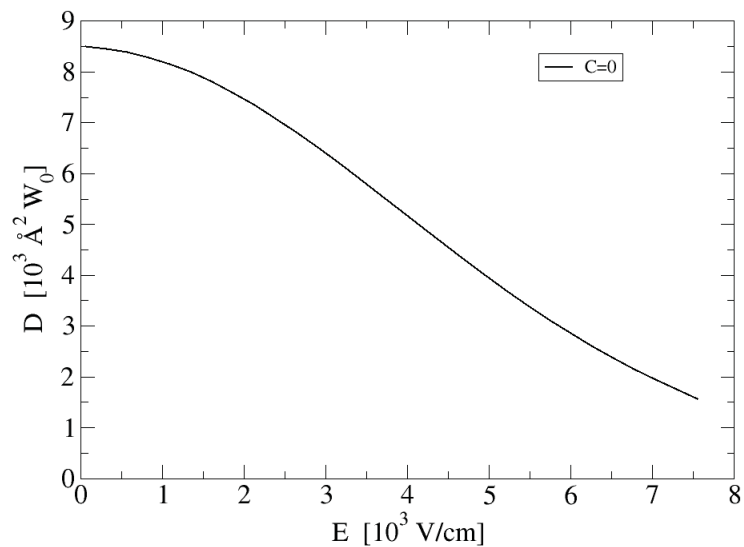


Figura 5.16: D vs. E para $C = 0$ e $P = 0,58$

3) Um decaimento de $D(E)$ com E para $C = 0$ e para $C = 1$, mas apenas nos casos de baixa densidade eletrônica.

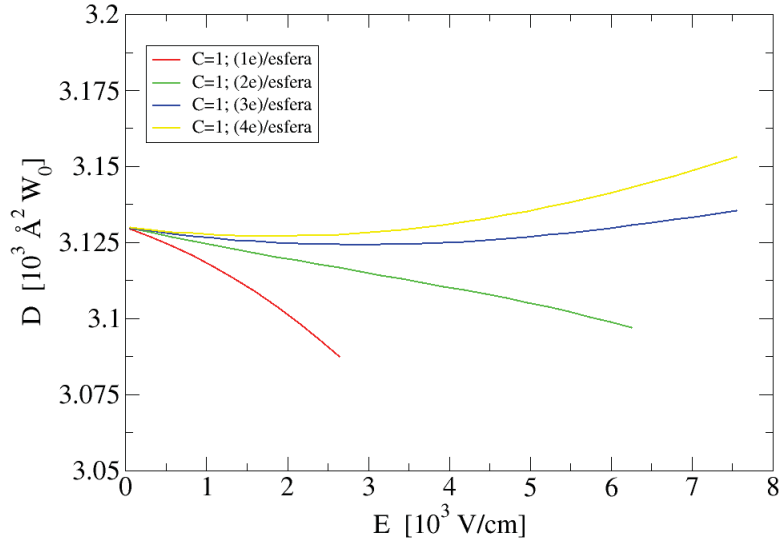


Figura 5.17: D vs. E para $C = 1$ e $P = 0,58$ e alguns valores de densidade de elétrons.

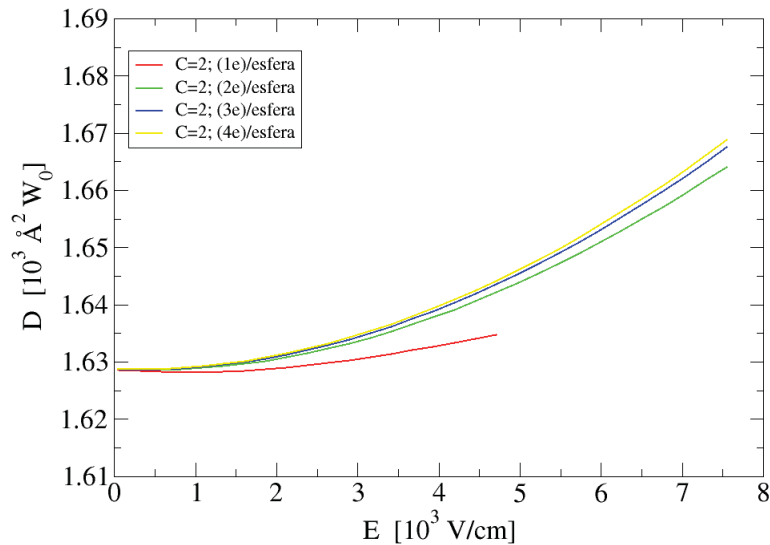


Figura 5.18: D vs. E para $C = 2$ e $P = 0,58$ e alguns valores de densidade de elétrons.

Nos casos $C = 0$ (onde não existe interação Coulombiana) o decaimento de D com E para P maior, ver Figura (5.16) ocorre porque o campo suprime caminhos que possuem trechos onde o elétron é forçado a ir contra a direção do campo, alguns desses

caminhos podem ser vistos na Figura (5.19 b)). Para P menor esses caminhos “contra o campo” devem ter uma participação menor pois a rede altamente interconectada tem muitos outros caminhos diretos, isto é, na direção do campo e seus “desligamentos” pelo campo não influenciam o valor de D . Nos casos onde $C \neq 0$ existe interação Coulombiana e esses caminhos “contra o campo” já contribuem pouco para D mesmo a campo nulo, pois ocorre acúmulo de elétrons no “joelho”, ver Figura (5.19), e isso impede a difusão eletrônica pois esses elétrons acumulados repelem os próximos que passariam por esses caminhos. Dessa forma o efeito do campo elétrico em “desligar” caminhos contra o campo perde relevância posto que a interação Coulombiana já produz o efeito. O resultado disso é que o decaimento de D com o campo só é observado em sistemas de alta porosidade (apenas nesses os caminhos contra o campo representam uma fração significativo do total de caminhos) e apenas quando a interação Coulombiana é inexistente ($C = 0$, ver Figura (5.16)) ou fraca ($C = 1$, para baixas densidades, ver Figura (5.17))

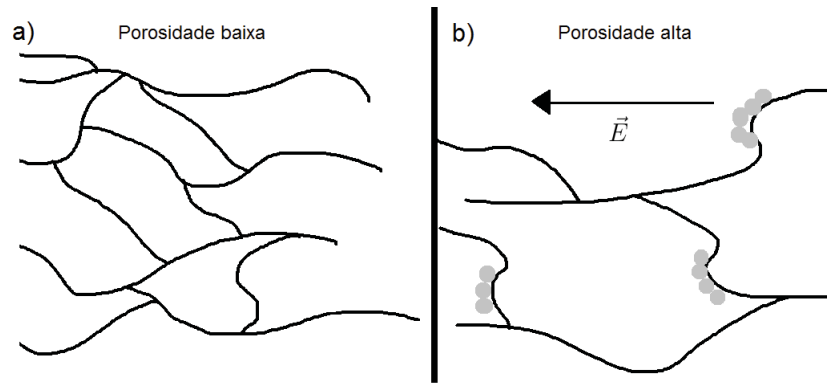


Figura 5.19: a) Uma rede com porosidade baixa b) uma rede com porosidade alta, onde o campo dificulta o transporte do elétron.

Nas Figuras (5.20) e (5.21) mostramos a dispersão nas populações eletrônicas das nanopartículas da solução estacionária da equação mestra (os P'_i s da equação (5.4)) para $P = 0, 31$, e nas Figuras (5.22) e (5.23) para $P = 0, 58$.

A dispersão é descrita pela equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (P'_i - \langle P \rangle)^2}. \quad (5.7)$$

Observamos nessas figuras que a dispersão é nula a campo zero, isto é, a solução

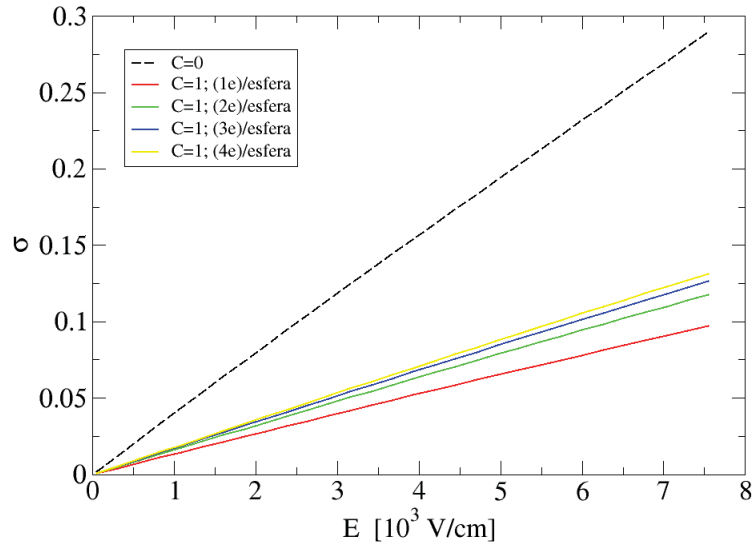


Figura 5.20: σ vs. E para $C = 0$, $C = 1$, $P = 0,31$ e alguns valores da densidade de elétrons.

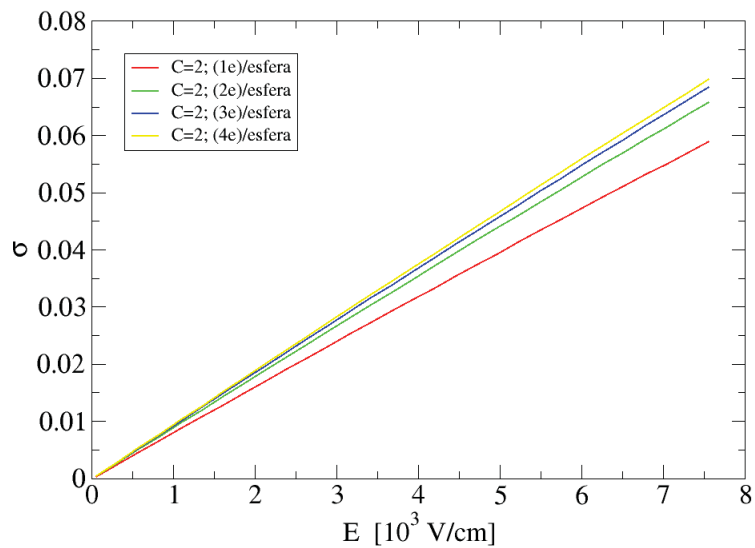


Figura 5.21: σ vs. E para $C = 2$, $P = 0,31$ e alguns valores da densidade de elétrons.

estacionária a campo zero tem população de elétrons uniforme $P_i = \langle P \rangle$. Isso poderia ter sido antecipado observando que uma população uniforme é de fato solução estacionária

da equação mestra a campo nulo (3.9). Na presença de campo aplicado aparece uma dispersão na população de elétrons nas nanopartículas e ela aumenta com o aumento de P (observe a escala vertical das figuras), isso significa que uma diminuição em P causa uma homogeneidade na dispersão. Para uma dada porosidade P , a dispersão diminui com o aumento de C , isso significa que o aumento de C (aumento da importância da interação Coulombiana entre os elétrons) causa também uma homogeneidade na dispersão.

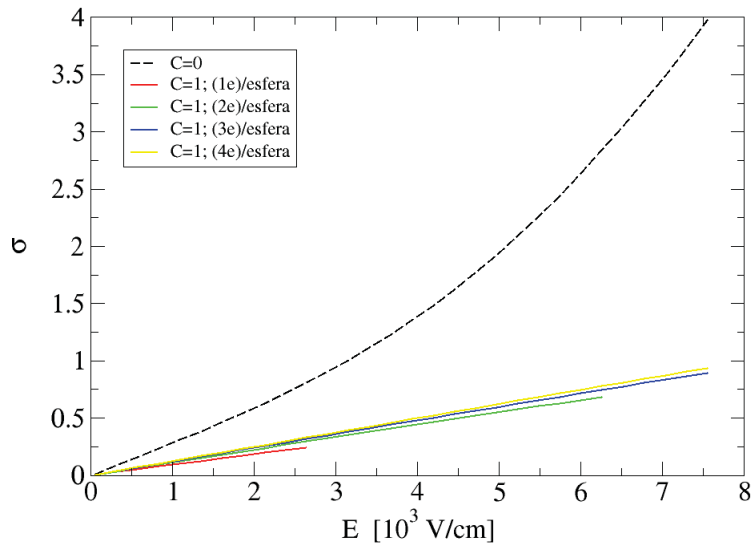


Figura 5.22: σ vs. E para $C = 0$, $C = 1$, $P = 0,58$ e alguns valores da densidade de elétrons.

Na Figura (5.24) mostramos o gráfico do coeficiente de difusão (a campo nulo) contra a porosidade para $C = 0, 1$ e 2 . Observamos que D decai com a porosidade e com o aumento de C . Pode ser visto que o fator de “decaimento” dessas curvas é e^{-C} , e mostramos isso com a Figura (5.25), que é um gráfico de D (a campo nulo) contra P com os respectivos fatores de multiplicação, e^{-1} e e^{-2} . Esse resultado significa que o coeficiente de difusão assintótico é $D_{\infty} = e^{-C} f(P)$, onde $f(P)$ é uma função da porosidade, compare com o resultado correspondente em 1D, equação (4.18)

Um ajuste nesse gráfico é feito e obtemos a função $f(P) = 1298(0,73 - P)^{2,5}$, esse valor $0,73$ é de muita importância, ele corresponde à porosidade crítica P_c para o nosso sistema. Frank encontrou $0,76$ para a porosidade crítica [29], a razão para discrepância de nosso valor se deve talvez a forma como geramos nossa configuração de nanopartículas

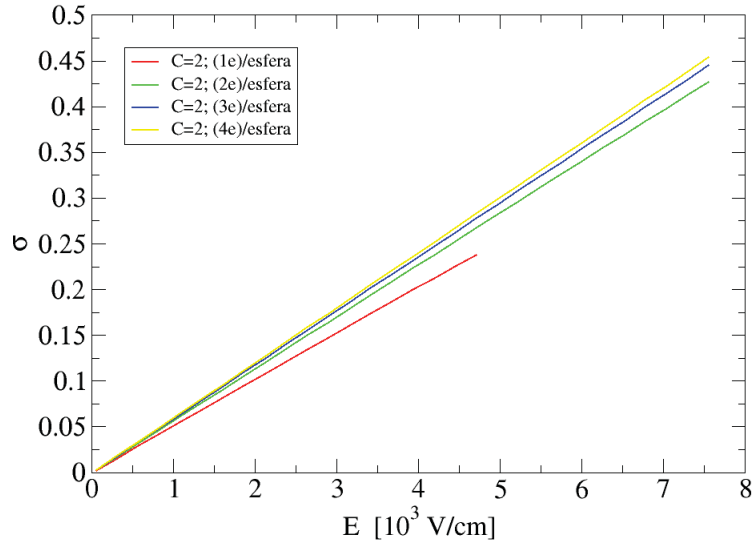


Figura 5.23: σ vs. E para $C = 2$, $P = 0,58$ e alguns valores da densidade de elétrons.

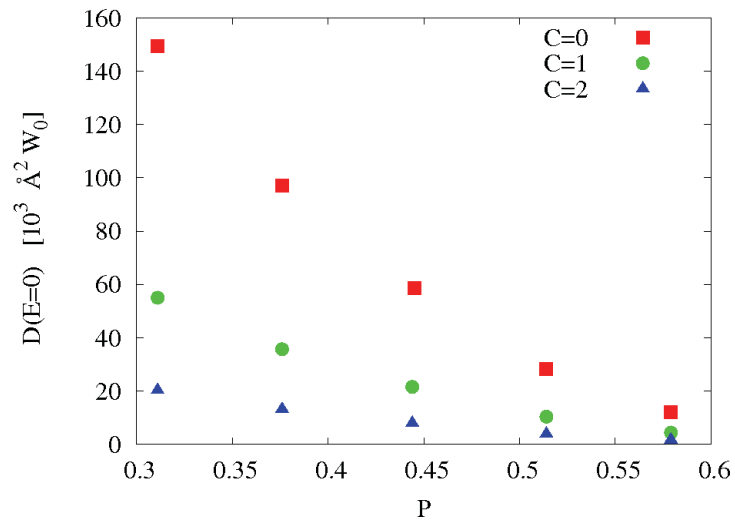


Figura 5.24: D vs. P para $C = 0, 1$ e 2 . As curvas diferem por um fator e^{-C} .

ser um pouco diferente da dele, pois ele usou uma expansão radial das esferas de 2,5% e usou uma maneira diferente para gerar suas nanopartículas. Com esta função podemos escrever uma expressão geral para D em função de C e P como segue

$$D_{E=0}(C, P) = 1298(0,73 - P)^{2,5} e^{-C}. \quad (5.8)$$

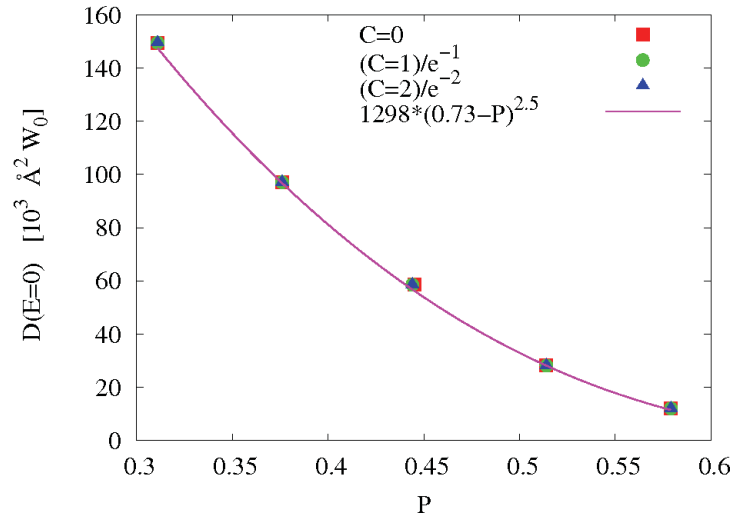


Figura 5.25: D vs. P . Dados da figura 5.24 multiplicados por seus respectivos fatores e^{-C} , com um ajuste que fornece $D_{E=0}(C, P) = 1298(0,73 - P)^{2,5}e^{-C}$.

Na Figura (5.26) mostramos um gráfico de D contra $P_c - P$ para $C = 0$ em escala log-log juntamente com a função $1298(0,73 - P)^{2,5}$. Essa Figura é qualitativamente semelhante à Figura (2.8), porém naquela Figura a porosidade crítica é 0,76% e o expoente crítico é 0,82. Isso provavelmente se deve à maneira diferente de se gerar a morfologia das esferas, e também do método escolhido para calcular a difusão.

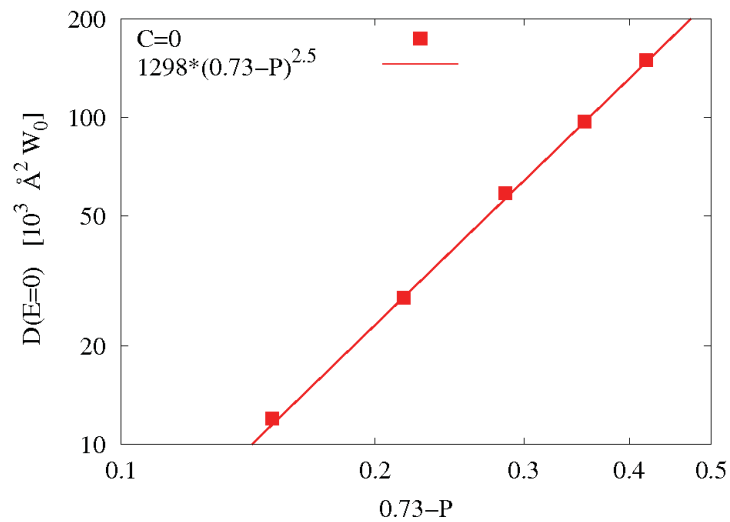


Figura 5.26: D vs. $P_c - P$, $P_c = 0,73$.

Capítulo 6

Conclusão

No modelo 1D para a difusão eletrônica, obtivemos um coeficiente de difusão dependente do tempo, que para tempos pequenos depende da densidade de elétrons nas nanopartículas. Essa dependência se mostrou ser a desejada, que o coeficiente de difusão aumentasse com o número de elétrons, porém esse coeficiente se torna independente para tempos longos e alcança um valor assintótico de e^{-C} .

Vimos no capítulo 5 uma maneira de representar o filme nanoporoso de TiO_2 a partir de uma distribuição de esferas rígidas com uma expansão dos diâmetros das esferas permitindo assim uma sobreposição (de 12% nos nossos resultados). Essa nossa simulação representou o comportamento qualitativo esperado para o número de coordenação médio em função da porosidade, e também o histograma do número de coordenação. Na nossa obtenção da difusão 3D esperávamos a dependência do coeficiente de difusão assintótico com a densidade de elétrons, mas vimos que essa dependência não ocorre (a campo nulo). Conseguimos obter o coeficiente de difusão em função da porosidade e ajustamos uma função capaz de nos informar o valor da porosidade crítica que foi de 0,73 que está bem próximo do obtido nas referências.

Do ponto de vista da célula de Grätzel a conclusão é que os fenômenos de interação Coulombiana são irrelevantes por causa da presença do eletrólito e a difusão depende apenas da porosidade da rede. No caso dos experimentos de SPV, que são feitos em TiO_2 nanoestruturado na ausência de eletrólito, deve ser possível, a princípio, observar as dependências de D com E ilustradas nas Figuras (5.14), (5.15), (5.17) e (5.18). Mas

mesmo nesses casos, o coeficiente de difusão só depende da densidade eletrônica: (i) em sistemas de alta porosidade, (ii) a campo não nulo e (iii) para baixas densidades eletrônicas.

Um outro detalhe importante é que consideramos o valor da constante capacitiva C o mesmo para todas nanopartículas, e talvez esse não seja o método mais correto de se fazer isso. Uma alternativa que ficará para trabalhos futuros, é fazer uma distribuição dos valores de C em cada nanopartícula, assim talvez mesmo na solução estacionária o coeficiente de difusão exiba uma dependência com a população de elétrons.

Apêndice **A**

Derivação da Equação (2.16)

A.1 Formalismo da Cinética de Transporte

Assumindo a equação de cinética de transporte no modelo MT para um único tipo de armadilha, consistindo de equações de conservação para elétrons livres e aprisionados e a lei de Fick para elétrons livres [bisquert,17]:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - \beta n_c \left[1 - \frac{n_t}{N_t}\right] + \epsilon n_t \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial \left(\frac{n_t}{N_t}\right)}{\partial t} = \beta \frac{n_c}{N_t} \left[1 - \frac{n_t}{N_t}\right] - \epsilon \frac{n_t}{N_t} \quad (\text{A.2})$$

$$J = -D_0 \frac{\partial n_c}{\partial x} \quad (\text{A.3})$$

temos a taxa para captura de elétrons

$$\beta = N_t v_c \sigma_c \quad (\text{A.4})$$

e a taxa para liberação térmica

$$\epsilon = \frac{N_c}{N_t} \beta \exp \left[-\frac{(E_c - E_t)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.5})$$

No estado de equilíbrio, $\frac{\partial n_t}{\partial t} = 0$, os elétrons na banda de condução e aprisionados mantêm um equilíbrio com um nível de Fermi, E_f . As densidades eletrônicas nesses estados são dadas explicitamente por

$$n_c = N_c \exp \frac{(E_f - E_c)}{k_B T} \quad (\text{A.6})$$

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \exp \frac{(E - E_f)}{k_B T}} \quad (\text{A.7})$$

Agora definiremos as condições que permitem a redução das equações (A.1-A.3), para a equação de difusão convencional consistindo da equação da continuidade e a lei de Fick.

A.2 Condições de Quase Equilíbrio

Em geral, condições quase estáticas são aplicáveis à processos termodinâmicos que são suficientemente lentos para que a alteração consiste em sucessão de estados de equilíbrio. Estamos considerando um sistema composto por duas classes de estados eletrônicos, inicialmente em equilíbrio indicado pelo valor comum da temperatura e do nível de Fermi nas eqs (A.6) e (A.7). Quando E_f é perturbado por alguma causa externa (por exemplo, a injeção de Δn_c elétrons na banda de condução), as variações subsequentes $\frac{\partial n_c}{\partial t}$ e $\frac{\partial n_t}{\partial t}$ são governadas pela ocupação instantânea e pelas taxas de transição descritas nas equações (A.1-A.3). definimos um particular tipo de evolução que obedece as condições quase estáticas

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \frac{\partial n_t}{\partial n_c} \frac{\partial n_c}{\partial t} \quad (\text{A.8})$$

de modo que os elétrons livres e aprisionados mantêm um equilíbrio comum mesmo quando o sistema está deslocado para fora do equilíbrio. A equação (A.8) pode ser escrita alternativamente em termos dos fatores cinéticos para aprisionamento e desaprisionamento $\frac{\partial n_t}{\partial n_c} = \frac{\beta}{\epsilon}$. Dada a taxa constante β , o balanço detalhado de ϵ na equação (A.5) através de ocupações de equilíbrio[20]. então o fator $\frac{\partial n_t}{\partial n_c}$ entre as ocupações de equilíbrio na equação (A.8) aparece mais fundamentalmente para afirmar que a proporção das taxas de mudança de populações de elétrons aprisionados e livres ($\frac{\partial n_t}{\partial t} / \frac{\partial n_c}{\partial t}$), mantém essas populações em equilíbrio comum.

A.3 Redução das Múltiplas Armadilhas a uma Difusão Ordinária

A partir de agora assumiremos, salvo indicação em contrário, que o desenvolvimento obedece as condições quase estáticas. Somando equações (A.1),(A.2) e (A.8) obtemos

$$\left(1 + \frac{\partial n_t}{\partial n_c}\right) \frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{A.9})$$

a equação (A.9) sugere a formação de uma nova corrente de partículas, \hat{J} , como

$$\hat{J} = -D_n \frac{\partial n_c}{\partial x} \quad (\text{A.10})$$

onde D_n é definido como

$$D_n = \frac{1}{1 + \frac{\partial n_t}{\partial n_c}} D_0 \quad (\text{A.11})$$

e então, desde que D_n seja aproximadamente independente da posição (nível de Fermi homogêneo), equação (A.1) pode ser escrita como

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial \hat{J}}{\partial x} \quad (\text{A.12})$$

O efeito de aprisionamento no coeficiente de difusão químico (A.11) é importante somente quando $\frac{\partial n_t}{\partial n_c} \gg 1$, e a expressão (A.11) fica

$$D_n = \left(\frac{\partial n_c}{\partial n_t}\right) D_0 \quad (\text{A.13})$$

O transporte em condições de quase equilíbrio pode ser obtido usando as equações (A.3) e (A.9), que fornecem

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} - D_0 \left(\frac{\partial n_c}{\partial n_t}\right) \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A.14})$$

A.4 Coeficiente de Difusão Químico

Na aproximação quase estática o fator $\left(\frac{\partial n_t}{\partial n_c}\right)^{-1}$ pode ser calculado para alguma distribuição de nível localizado, com abundância $G(E)$ (a densidade de estados localizados, DOLS, para a energia E na banda) e a ocupação $f_t(E - E_f)$, usando a distribuição de equilíbrio para os elétrons livres e aprisionados indicados nas equações (A.6) e (A.7). Na aproximação de temperatura zero para a função de Fermi, uma mudança no nível de Fermi implica uma mudança da carga localizada correspondendo a DOLS

$$\frac{\partial n_t}{\partial E_f} = G(E_f) \quad (\text{A.15})$$

por outro lado, para elétrons livres, a estatística de Boltzmann da equação (A.6) fornece

$$\frac{\partial n_c}{\partial E_f} = \frac{n_c}{k_B T} \quad (\text{A.16})$$

contudo

$$\frac{\partial n_t}{\partial n_c} = \frac{k_B T}{n_c} G(E_f) \quad (\text{A.17})$$

a partir das equações (A.13) e (A.17) a expressão geral para o coeficiente de difusão químico é

$$D_n = \frac{n_c}{k_B} G(E_f)^{-1} D_0 \quad (\text{A.18})$$

Para distribuição exponencial com o parâmetro de cauda T_0 (com $\alpha = \frac{T}{T_0}$)

$$G(E) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp\left[\frac{(E - E_c)}{k_B T_0}\right] \quad (\text{A.19})$$

nos obtemos a partir da equações (A.6) e (A.17)

$$\frac{\partial n_t}{\partial n_c} = \alpha \frac{N_t}{N_c^\alpha} n_c^{\alpha-1} \quad (\text{A.20})$$

e segue que

$$D_n = \frac{N_c^\alpha}{\alpha N_t} n_c^{1-\alpha} D_0. \quad (\text{A.21})$$

Temos que

$$n_t = \frac{N_t}{N_c^\alpha} n_c^\alpha \quad (\text{A.22})$$

e em condições de múltiplas armadilhas temos $n_t \gg n_c$, então $n = n_t + n_c$ fica $n \approx n_t$, e por fim temos

$$D_n = \frac{N_c}{\alpha(N_t)^{\frac{1}{\alpha}}} n^{\frac{(1-\alpha)}{\alpha}} D_0. \quad (\text{A.23})$$

Apêndice B

Análise de $\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx$ na Equação (4.15)

Começamos derivando $\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx$ no tempo

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} 2P(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx \quad (\text{B.1})$$

podemos observar que no lado direito desta equação aparece o lado esquerdo da equação (4.5), então podemos escrever

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} 2P(x, t) \exp(-C) \left[\frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} + C \frac{\partial^2 P(x, t)^2}{\partial x^2} \right] dx \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t)^2 dx &= 2 \exp(-C) \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} dx \\ &\quad + C 2 \exp(-C) \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) \frac{\partial^2 P(x, t)^2}{\partial x^2} dx \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

agora vamos resolver o lado direito separadamente, e vamos fazer uma mudança de notação e chamar $\frac{\partial P(x, t)}{\partial x}$ de P' e $\frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}$ de P'' , então teremos para o primeiro termo

$$\int_{-\infty}^{\infty} P P'' dx = P P' \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} P' P' dx \quad (\text{B.4})$$

nesta equação o primeiro termo é 0, e ficamos com

$$\int_{-\infty}^{\infty} PP'' dx = - \int_{-\infty}^{\infty} P'^2 dx. \quad (\text{B.5})$$

Agora o segundo termo da equação (4.5)

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(P^2)'' dx = \int_{-\infty}^{\infty} 2PP'^2 dx + \int_{-\infty}^{\infty} 2P^2 P'' dx \quad (\text{B.6})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(P^2)'' dx = -2 \int_{-\infty}^{\infty} PP'^2 dx \quad (\text{B.7})$$

onde usamos $2P^2 P'' = (2P^2 P')' - 4PP'^2$ e o segundo termo do lado direito se anula quando integrado. Por fim temos

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx = -4 \exp(-C) \left[\int_{-\infty}^{\infty} P'^2 dx + C \int_{-\infty}^{\infty} P(P'^2) dx \right] \quad (\text{B.8})$$

claramente o termo entre colchetes é positivo, isso significa que $\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx$ decresce monotonicamente com o tempo, com isso concluímos que

$$D = \exp(-C) \left[1 + \frac{C}{N} \int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)^2 dx \right]. \quad (\text{B.9})$$

que tem um valor máximo em $t = 0$ e tende assintoticamente até seu valor mínimo, e^{-C} , em $t \rightarrow \infty$.

Apêndice C

Prova de que $\sum_n P_n(t)$ é Constante na Equação (4.16)

Começamos derivando em relação ao tempo

$$\begin{aligned} \frac{d\sum_n P_n}{dt} = & \sum_n \exp[-C(P_n - P_{n-1} + 1)]P_{n-1} + \sum_n \exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)]P_{n+1} \\ & - \sum_n \exp[-C(P_{n+1} - P_n + 1)]P_n - \sum_n \exp[-C(P_{n-1} - P_n + 1)]P_n \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

fazendo $n + 1 \rightarrow m$ no segundo somatório somatório temos

$$\sum_m \exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)]P_{n+1} \rightarrow \sum_m \exp[-C(P_{m-1} - P_m + 1)]P_m \quad (\text{C.2})$$

que cancela o quarto somatorio, fazendo $n - 1 \rightarrow m$ no primeiro somatório temos

$$\sum_m \exp[-C(P_{n-1} - P_n + 1)]P_{n-1} \rightarrow \sum_m \exp[-C(P_{m+1} - P_m + 1)]P_m \quad (\text{C.3})$$

que cancela o terceiro somatório e assim

$$\frac{d\sum_n P_n}{dt} = 0 \quad (\text{C.4})$$

Apêndice **D**

O cálculo de $\frac{d}{dt} \left(\frac{\sum_n n^2 P_n}{\sum_n P_n} \right)$

Começamos derivando a variância usando a equação mestra (4.16) para representar $\frac{dP_n}{dt}$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\sum_n n^2 P_n}{\sum_n P_n} \right) &= \frac{1}{N} \sum_m (m+1) P_m \exp[-C(P_{m-1} - P_m + 1)] \\ &\quad - \frac{1}{N} \sum_m (m+1) P_m \exp[-C(P_{m+1} - P_m + 1)] \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

onde usamos que $N = \sum_n P_n$ é constante (ver apêndice C) e trocamos

$$\sum_n n^2 P_{n+1} \exp[-C(P_n - P_{n+1} + 1)] \quad (\text{D.2})$$

por

$$\sum_n (m-1)^2 P_m \exp[-C(P_{m-1} - P_m + 1)] \quad (\text{D.3})$$

e similarmente para $\sum_n n^2 P_{n-1} \exp[-C(P_n - P_{n-1} + 1)]$. No limite $t \rightarrow \infty$ podemos admitir $P_n \approx P_{n+1} \approx P_{n-1}$, e (D.1) fornece

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2e^{-C}, \quad (t \rightarrow \infty) \quad (\text{D.4})$$

No limite $t \rightarrow 0$, admitindo condição inicial $P_n = P_0 \delta_{n,0}$, (D.1) fornece diretamente

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2e^{-C} e^{CP_0}, \quad (t = 0) \quad (\text{D.5})$$

O Algoritmo Para a Solução Estacionária da Equação Mestre (3.9)

O sistema de equações algébricas não linear (sem campo, o caso com campo não apresenta nenhuma diferença essencial):

$$0 = \sum_k W_0 e^{CP_k - CP_n - C} P_k - \sum_k W_0 e^{CP_n - CP_k - C} P_n. \quad (\text{E.1})$$

(1) usamos $y_n = e^{CP_n}$ como variável (usar P_n como variável no esquema abaixo não funciona);

(2) iniciando com uma tentativa inicial uniforme, $P_n = N_e/N_{\text{esf}} \Rightarrow y_n = e^{CN_e/N_{\text{esf}}}$ (onde N_e é o número total de elétrons e N_{esf} é o número total de esferas), usamos

$$y_n = \sqrt{\frac{\sum_k y_k \log y_k}{\sum_k y_k^{-1} \log y_n}} \quad (\text{E.2})$$

para obter o novo valor de y_n . Os novos valores das variáveis foram obtidos *sequencialmente*, isto é, os valores atualizados foram sendo usados a medida em que foram sendo obtidos (atualizações em bloco não funcionam aqui).

(3) após todas as variáveis terem sido atualizadas procedemos a uma normalização.

Se $\sum_n \log y_n = S$ então as novas variáveis, propriamente normalizadas, são

$$y'_n = y_n^{CN_e/S}. \quad (\text{E.3})$$

(4) as novas populações $P'_n = (1/C) \log y'_n$ são usadas na equação mestra e o maior erro é registrado. Caso seja menor que uma certa tolerância (usamos 10^{-6}) o algoritmo para, caso contrário voltamos ao ponto (1).

Referências Bibliográficas

- [1] M. O'Regan, Brian. Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737 (1991).
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo e H. Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **110**, 11, 6595–6663 (2010).
- [3] S. Munnix e M. Schmeits. Origin of defect states on the surface of TiO₂. *Phys. Rev. B* **6**, 3369 (1985).
- [4] J. Bisquert e V. S. Vikhrenko. Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 7, 2313–2322 (2004).
- [5] N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Transport-Limited Recombination of Photocarriers in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 41, 11307–11315 (2003).
- [6] A. Zaban, A. Meier e B. A. Gregg. Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 40, 7985–7990 (1997).
- [7] K. Schwarzburg e F. Willig. Origin of Photovoltage and Photocurrent in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 28, 5743–5746 (1999).

- [8] A. Hauch e A. Georg. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **46**, 22, 3457 – 3466 (2001).
- [9] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui e R. Yamana. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. *Applied Physics Letters* **86**, 21, 213501 (2005).
- [10] P. Würfel. *Basic Structure of Solar Cells*, páginas 109–136 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007).
- [11] L. M. Peter. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2630–2642 (2007).
- [12] J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Nonthermalized Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Transient Photocurrent and Random-Walk Modeling Studies. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 45, 11194–11205 (2001).
- [13] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer e P. C. Searson. Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 42, 17021–17027 (1996).
- [14] P. E. de Jongh e D. Vanmaekelbergh. Trap-Limited Electronic Transport in Assemblies of Nanometer-Size TiO₂ Particles. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3427 (1996).
- [15] P. E. de Jongh e D. Vanmaekelbergh. Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO₂ Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 14, 2716–2722 (1997).
- [16] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker e K. G. U. Wijayantha. Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5, 949–958 (2000).
- [17] K. Schwarzburg e F. Willig. Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO₂. *Applied Physics Letters* **58**, 22, 2520–2522 (1991).

- [18] T. Dittrich. Porous TiO₂: Electron Transport and Application to Dye Sensitized Injection Solar Cells. *physica status solidi (a)* **182**, 1, 447–455 (2000).
- [19] T. Dittrich, E. A. Lebedev e J. Weidmann. Electron Drift Mobility in Porous TiO₂ (Anatase). *physica status solidi (a)* **165**, 2, R5–R6 (1998).
- [20] K. Schwarzburg e F. Willig. Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO₂. *Applied Physics Letters* **58**, 22, 2520–2522 (1991).
- [21] J. A. F. J. R. D. L. R. Silva, L. G. C. Rego e V. S. Batista. Study of Redox Species and Oxygen Vacancy Defects at TiO₂-Electrolyte Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19433 (2010).
- [22] A. J. Frank, N. Kopidakis e J. van de Lagemaat. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 13-14, 1165 – 1179 (2004).
- [23] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer e P. C. Searson. Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 42, 17021–17027 (1996).
- [24] L. Dloczik, O. Ilerperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw e I. Uhlendorf. Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 49, 10281–10289 (1997).
- [25] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids* (1998).
- [26] J. van de Lagemaat, K. D. Benkstein e A. J. Frank. Relation between Particle Coordination Number and Porosity in Nanoparticle Films: Implications to Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 50, 12433–12436 (2001).
- [27] N.-G. Park, J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 38, 8989–8994 (2000).
- [28] C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover e M. Gratzel. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 12, 3157–3171 (1997).

- [29] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 31, 7759–7767 (2003).
- [30] K. Gotoh. Liquid Structure and the Coordination of Equal Spheres in Random Assemblage. *Nature* **231**, 108 (1971).
- [31] J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 18, 4292–4294 (2000).
- [32] D. S. A. Aharony. *Introduction To Percolation Theory* (1994).
- [33] A. B. G. G. B. I. M. S, T. Dittrich e J. Bisquert. Observation of Diffusion and Tunneling Recombination of Dye-Photoinjected Electrons in Ultrathin TiO₂ Layers by Surface Photovoltage Transients. *J. Phys. Chem. B* **109**, 14932 (2005).
- [34] G. G. B. T. Dittrich, I. M. Sero e J. Bisquert. Temperature dependent normal and anomalous electron diffusion in porous TiO₂ studied by transient surface photovoltage. *Phys. Rev. B* **73**, 1 (2006).
- [35] T. D. G. G. B. J. B. I. M. Sero, J. A. Anta. Continuous time random walk simulation of short-range electron transport in TiO₂ layers compared with transient surface photovoltage measurements. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **182**, 280 (2006).
- [36] R. A. Parker. Static Dielectric Constant of Rutile (TiO₂), 1. 6-1060 K. *Phys. Rev.* **124**, 1719 (1961).
- [37] A. Mellergard. <ftp://ftp.studsvik.uu.se/pub/WinNFLP>.