

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**



Tese

**Aprimoramento de Fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO,
por Meio do Controle Estrutural e Eletrônico, para Uso em Células
Fotovoltaicas**

Cristian Dias Fernandes

Cristian Dias Fernandes

Aprimoramento de Fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO, por Meio do Controle Estrutural e Eletrônico, para Uso em Células Fotovoltaicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

F364a Fernandes, Cristian Dias

Aprimoramento de fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO, por meio do controle estrutural e eletrônico, para uso em células fotovoltaicas / Cristian Dias Fernandes ; Mario Lúcio Moreira, orientador. — Pelotas, 2021.

92 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Ciência e engenharia de materiais. 2. ZnO. 3. ZnS. 4. ZnO/ZnS. 5. Célula fotovoltaica. I. Moreira, Mario Lúcio, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Cristian Dias Fernandes

Aprimoramento de Fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO, por Meio do Controle Estrutural e Eletrônico, para Uso em Células Fotovoltaicas

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 20/04/2021

Banca examinadora:

Prof. Dr. Mario Lúcio Moreira (orientador), Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof. Dr. Rubens Camaratta, Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava, Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério, Doutor em Física da Matéria Condensada pelo Instituto de Física da USP, Brasil.

Profa. Tatiana Martelli Mazzo, PhD em Química/Nanotecnologia pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

*Dedico essa Tese
com amor e carinho
a minha esposa Fabiane
Knepper Zehetmeyr Fernandes
e aos meus filhos Guilherme e Isabela.*

Agradecimentos

A minha esposa por ter sido a base para este trabalho, pela paciência, incentivo e companheirismo tornando possível esse sonho.

A meus filhos Guilherme e Isabela por servirem de motivação e inspiração.

Aos meus pais pelo incentivo.

A meu orientador Prof. Dr. Mario Lúcio Moreira pela confiança, paciência, amizade e também por disseminar em mim o espírito científico.

Aos amigos e colegas do grupo CCAF pelas colaborações no trabalho e motivação.

Aos demais professores do PPGCEM e IFM que contribuíram significativamente em muitos momentos, de modo a tornar possível a realização deste trabalho.

Ao LIEC/São Carlos/SP pelas medidas de MEV-FEG e DRX.

A UNIPAMPA-BAGÉ/RS pelas medidas ópticas de Espectroscopia de fotoluminescência(PL) e espectroscopia Raman.

A Deus por me dar força para tornar essa jornada possível.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.”

(Albert Einstein)

Físico Teórico

1879 - 1955

Ulm, Alemanha

Resumo

FERNANDES, Cristian Dias. **Aprimoramento de Fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO, por Meio do Controle Estrutural e Eletrônico, para Uso em Células Fotovoltaicas** 2021. 92f. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

A busca por formas alternativas de energia como substituinte aos combustíveis fósseis é eminente. Várias são as formas de energias renováveis capazes de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera podendo ser citadas a biomassa, energia eólica, energia fotovoltaica, dentre outras. Tratando-se de energia fotovoltaica, vários tipos de células e módulos fotovoltaicos vêm sendo abarcadas e produzidas por empresas consolidadas no mercado. Entretanto, ainda apresentando relação entre eficiência e custo operacional não suficientemente atrativo para a popularização deste meio de geração de energia elétrica. Com essa perspectiva, muitas pesquisas ao redor de tecnologias ainda não plenamente viáveis, técnica e comercialmente, neste panorama destacam-se as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's), core-shell, multicamadas e perovskitas. Muitos compostos vêm sendo estudados para aplicação em fotoeletrodos de células solares, dentre estes destacam-se o Óxido de Zinco (ZnO) e o Sulfeto de Zinco (ZnS). Nesse sentido, a busca por melhores respostas e o segmento de um trabalho realizado por um estudante de nosso grupo de pesquisa embasou e motivou à realização deste trabalho, visando o aprimoramento dos sistemas ZnO/ZnS aplicados a células fotovoltaicas, via síntese Solvothermal assistida por micro-ondas (SAM). Estabeleceram-se dois momentos, um que convergiu para um trabalho teórico-experimental focado no crescimento de cristais de ZnS sobre ZnO, onde percebeu-se a possibilidade de realização de recobrimentos seletivos de ZnS sobre o plano preferencial ($10\bar{1}1$) de ZnO, em função da estequiometria do composto. Tais fatores influenciaram a energia de superfície dos planos em questão e conseqüentemente apresentaram respostas fotovoltaica diferentes para cada sistema, dependendo do precursor utilizado. Assim, as amostras recobertas por ZnS no plano ($10\bar{1}1$) significou um incremento de 17% na corrente de curto-circuito e de 8% na tensão de circuito aberto. O outro momento foi à realização de um trabalho experimental sobre o crescimento de cristais de ZnS sobre ZnO modificando-se as fontes de Zinco (Zn) e Enxofre (S), no recobrimento de ZnO, via método SAM. Neste segundo momento incluímos um segundo precursor para o enxofre e um terceiro precursor para o Zinco, e modificamos alguns passos do processo de síntese. Como precursores de Zn foram utilizados Acetato de Zinco(ZA), Nitrato de Zinco(ZN) e Cloreto de Zinco(ZC) e, como precursores de S a tioureia(TIO) e a tioacetamida(TAA). Foram avaliadas seis possibilidades de compostos ZnO/ZnS mais o ZnO puro: (i) ZnO; (ii) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (iii) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (iv) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (v) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (vi) ZnO/ZnS(ZC+TIO) e (vii) ZnO/ZnS(ZC+TAA). Neste conjunto de amostras, a célula que ofereceu melhor resposta fotovoltaica foi a com o fotoeletrodo de ZnO/ZnS(ZC+TAA). Os resultados obtidos para ZnO/ZnS(ZC+TAA) indicaram a ausência de ZnO, o que revelou um ZnO/ZnS(ZC+TAA) com característi-

cas diferenciadas. Assim, tais resultados fotovoltaicos foram comparados a de uma célula formada apenas por ZnS(ZC+TAA), porém os resultados de fotocorrente para ZnO/ZnS(ZC+TAA) foram 8 vezes maior (1,2 mA), assim como o de FF e V_{OC} também foram maiores, sendo $FF = 0,6594$ e $V_{OC} = 0,63 \text{ V}$.

Palavras-chave: ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, Célula fotovoltaica.

Abstract

FERNANDES, Cristian Dias. **Enhancement of Photoelectrodes ZnS grown on ZnO, through Structural and Electronic Control, for Use in Photovoltaic Cells** . 2021. 92f. Thesis - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

The search for alternative forms of energy as a substitute for fossil fuels is eminent. There are several forms of renewable energy capable of reducing the emission of pollutants in the atmosphere, including biomass, wind energy, photovoltaic energy, among others. In the case of photovoltaic energy, several types of photovoltaic cells and modules are being embraced and produced by companies consolidated in the market. However, it still presents a relationship between efficiency and operating cost that is not sufficiently attractive for the popularization of this means of electric energy generation. With this perspective, many researches around technologies that are not yet fully viable, technically and commercially, in this panorama stand out the dye-sensitized solar cells (DSSC's), core-shells, multilayers and perovskites. Many compounds have been studied for application in photoelectrodes of solar cells, among which stand out Zinc Oxide (ZnO) and Zinc Sulphide (ZnS). In this sense, the search for better answers and the segment of a work carried out by a student in our research group supported and motivated this work, aiming at the improvement of the ZnO/ZnS systems applied to photovoltaic cells, microwave-assisted solvothermal method (SAM). Two moments were established, one that converged on a theoretical-experimental work focused on the growth of ZnS crystals on ZnO, where the possibility of selective ZnS coatings was realized on the preferential plane ($10\bar{1}1$) of ZnO, when the ZnS stoichiometry was modified. Such factor influenced the surface energy of the planes in question and consequently presented different photovoltaic responses for each system, depending of the precursor used. Thus, the samples covered by ZnS in the plan ($10\bar{1}1$) meant an increase of 17% in the short-circuit current and 8% in the voltage open-circuit. The other moment was the realization of an experimental work on the growth of ZnS crystals on ZnO, modifying the sources of Zinc (Zn) and Sulfur (S), in the ZnO coating, using the SAM method. In this second moment, we include a second precursor for sulfur and a third precursor for Zinc, and we modified some steps of the synthesis process. As precursors of Zn, Zinc Acetate (ZA), Zinc Nitrate (ZN) and Zinc Chloride (ZC) were used, and as precursors of S thiourea (TIO) and thioacetamide (TAA). Six possibilities of ZnO/ZnS compounds plus pure ZnO were evaluated: (i) ZnO; (ii) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (iii) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (iv) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (v) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (vi) ZnO/ZnS(ZC+TIO) and (vii) ZnO/ZnS(ZC+TAA). In this set of samples, the cell that offered the better photovoltaic response was the one with the ZnO/ZnS(ZC+TAA) photoelectrode. The results obtained for ZnO/ZnS(ZC+TAA) indicated the absence of ZnO, which revealed a ZnO/ZnS(ZC+TAA) with different characteristics. Thus, such photovoltaic results were compared to that of a cell formed only by ZnS (ZC+TAA), however the results of photocurrent were 8 times higher (1.2 mA) to ZnO/ZnS(ZC+TAA), as well that of FF and V_{OC} also were higher, with $FF = 0.6594$ and $V_{OC} = 0.63$ V.

Palavras-chave: ZnO, ZnS ZnO/ZnS, Photovoltaic cell.

Sumário

1	Introdução	19
1.1	Motivação	19
2	Objetivos	23
2.1	Objetivo Geral	23
2.2	Objetivos Específicos	23
3	Revisão da literatura	25
3.1	O efeito fotovoltaico	25
3.2	Gerações das células fotovoltaicas	25
3.3	A célula de Grätzel	27
3.4	Parâmetros Fotovoltaicos, Modelagem e Circuito Equivalente	29
3.4.1	Parâmetros Fotovoltaicos	29
3.4.2	Modelo de equacionamento e circuito equivalente de uma célula fotovoltaica	30
3.5	Eletrodos de Semicondutores	34
3.6	ZnO e ZnS nanoestruturados	38
3.7	Sistema Core-shell e decorados	44
3.8	O Método Solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM)	46
3.9	Nucleação e crescimento de cristais	49
4	Técnicas de caracterização utilizadas	55
4.1	Difração de raios-X (DRX)	55
4.2	Espectroscopia de UV-Vísivel	55
4.3	Espectroscopia Raman	55
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	56
4.5	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	56
4.6	Medidas elétricas J - V	57
4.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	57
5	Hipótese	58
6	Artigo 1	59
6.1	Apresentação do Artigo 1	59

7 Artigo 2	70
7.1 Apresentação do Artigo 2	70
8 Conclusões	82
9 Trabalhos futuros	85
REFERÊNCIAS	86

Lista de Figuras

1	Publicações sobre células fotovoltaicas a base de ZnO entre 2011 e 2020.	21
2	Publicações sobre células fotovoltaicas a base de ZnO/ZnS entre 2011 e 2020.	21
3	Publicações sobre células fotovoltaicas Core-Shell entre 2011 e 2020.	22
4	Estrutura de uma célula de Grätzel sensibilizada por corante (adaptado).	28
5	Mecanismo de operação e diagrama do nível de energia de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado).	28
6	Curvas de densidade de corrente vs. tensão (J-V) para uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação (adaptada).	29
7	Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real.	32
8	Curva de J-V para uma célula PV com: (1) $R_P \rightarrow \infty$ e $R_S \rightarrow 0\Omega$; (Caso ideal); (2) R_P tendendo a valores pequenos e $R_S \rightarrow 0\Omega$; (3) $R_P \rightarrow \infty$ e R_S tendendo a valores maiores que zero (adaptada). .	33
9	Esquema comparativo entre as bandas de condução e banda de valência para um condutor, semicondutor e não-condutor (isolante), genéricos	35
10	Curva I Vs. V de uma célula fotovoltaica, ilustrando a influência da temperatura na tensão de circuito aberto, quando exposta a uma radiação espectral de 1 sol = 1000 W.m^{-2} e a temperaturas diferentes.	36
11	Efeitos da radiação e temperatura quanto às características de uma célula fotovoltaica quando (a) ocorre um incremento na radiação incidente e (b) a temperatura sobre o sistema decresce (adaptado).	36
12	Energias de bandgap para vários semicondutores e isolantes.	37
13	Representação das estruturas nanocristalinas assumidas pelo ZnO. (a) sal de rocha, (b) Blenda de Zinco e, (c) Wurtzita (adaptado).	39
14	Representação do alinhamento de bandas do sistema ZnO@ZnS core-shell e sua respectiva transferência de carga (adaptado).	40
15	Espectro da radiação solar (adaptado).	41
16	Representação das estruturas cristalinas: (a) Wurtzita (ZW) e; (b) Blenda de Zinco (ZB) do ZnS, (adaptado).	42

17	Representação esquemática da borda de alinhamento de bandas dos sistemas core-shell do tipo I e tipo II.	45
18	Descrição do equipamento que compõe o sistema solvotérmico assistido por micro-ondas.....	49
19	Diagrama esquemático da concentração de monômeros durante o processo de nucleação e crescimento de partículas de acordo com o mecanismo de La Mer.....	50
20	Diagrama da variação de energia livre (G) em função do raio (r) para uma partícula em meio ao processo de nucleação (adaptado).	52

Lista de Tabelas

1	Estado da arte das células fotovoltaicas conforme as condições padrão: AM 1.5G (1000 W/m^2) a 25°C (adaptada).	27
2	Eficiência (η) de vários sistemas à base de ZnO nanoestruturado, aplicados como fotoanodos (adaptado).	43
3	Resultados sobre a utilização do composto ZnO@ZnS core-shell em aplicações como foto-eletrodo de células fotovoltaicas (adaptado).	46
4	Eficiência ($\tan \delta$) de diferentes solventes, a 2.45 GHz e 20°C , com seus respectivos pontos de ebulição, (adaptada).	47
5	Perspectivas do segundo artigo: (a) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (b) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (c) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (d) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (e) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (f) ZnO/ZnS(ZC+TAA). Onde: (i) Acetato de Zinco (ZA); (ii) Nitrato de Zinco (ZN); (iii) Cloreto de Zinco (ZC); (iv) Tioureia (TIO) e (V) Tioacetamida (TAA).	70

Lista de abreviaturas e siglas

AM - (do inglês, *Air mass*)

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

c - Velocidade da luz no vácuo

CIGS - Cobre-Índio-Gálio-Selênio

CI's - Circuitos Integrados

ddp - Diferença de Potencial

DFT - (do inglês, *Density Functional Theory*)

DRX - Difração de raios-X

DSSC - (do inglês, *Dye-Sensitized Solar Cell*)

e - carga elementar do elétron

E - Energia do fóton

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FF - Fator de preenchimento

FL - Fotoluminescência

FTO - (do inglês, *Fluorine doped Tin Oxide*)

I_{sc} - Corrente em curto-circuito

gap - potencial de barreira ou energia de banda proibida

h - Constante de planck

HAM - Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

I - Intensidade de Corrente Elétrica

I_D - Intensidade de corrente elétrica da célula no escuro

I_L - Intensidade de corrente elétrica com a célula iluminada

I_o - Intensidade de corrente de saturação reversa

I_p - Corrente de fuga

J_{MAX} - Densidade de Corrente Máxima

J_{PM} - Densidade de corrente na potência máxima

J_{SC} - Densidade de corrente em curto-circuito

J-V - Densidade de corrente-tensão

k - Constante de Boltzman

LED - (do inglês, *Light Emitting Diode*)

m - Fator de idealidade do diodo

MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

P_{MAX} - Potência Máxima

PCE - (do inglês, *Power Conversion Efficiency*)

P_t - Potência Total

$P_{AM1.5}$ - Potência Incidente (P_{inc})

PN - Junção de Material do tipo PN

R - Resistência elétrica

R_P - Resistência paralela

R_S - Resistência série

SAM - Solvotérmico Assistido por Micro-ondas

Si-a - Silício amorfo

Si-c - Silício monocristalino

Si-pc - Silício policristalino

SMU - (do inglês, *Source Measure Unit*)

TCO - (do inglês, *Transparent Conductive Oxide*)

T - Temperatura absoluta da Junção em Kelvin (K)

TAA - Tioacetamida

TIO - Tioureia

UV - Ultra-violeta

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

V - Tensão ou Diferença de Potencial

V_{oc} - Tensão em circuito aberto

V_{PM} - Maior valor de tensão na potência máxima

WZ - Fase wurtzita

ZA - Acetato de Zinco

ZB - Fase blenda de Zinco

ZC - Cloreto de Zinco

ZN - Nitrato de Zinco

ZnO@ZnS - Sistema core-shell (ZnO-núcleo; ZnS-casca)

1 Introdução

1.1 Motivação

A motivação à realização deste trabalho está atrelada a(o):

- trabalho realizado por Flores *et al.* (2016), no qual foi possível verificar o potencial do composto ZnO@ZnS core-shell para aplicações fotovoltaicas;
- busca por maior compreensão dos fenômenos ópticos e elétricos, bem como das eficiências em relação a células fotovoltaicas constituídas com o composto ZnS crescido sobre ZnO;
- inexistência de células fotovoltaicas comerciais com fotoeletrodos a base de ZnO/ZnS;
- crescimento de trabalhos relacionados ao tema óxidos recobertos com sulfetos aplicado a células fotovoltaicas;
- contribuição com o desenvolvimento de uma tecnologia de geração de energia limpa.

A crescente demanda energética mundial observada ao passar dos anos, atrelada ao desenvolvimento econômico e social das populações, principalmente em países em desenvolvimento, aceleraram o consumo de energia elétrica (KANNAN; VAKKEESAN *et al.*, 2016). Com esse viés é eminente a busca por formas alternativas de energia que poderiam reduzir o impacto gerado por usinas hidroelétricas, termoeletricas e nucleares. Tratando-se das usinas termoeletricas, ocorre uma alta emissão de CO₂ na atmosfera. Além das emissões das termoeletricas, ainda temos outros impactos como grandes áreas alagadas pelas hidroelétricas, impactando o microclima regional, e o grande potencial destrutivo de um acidente nuclear em usinas deste tipo, como é o caso da usina de Chernobyl (CARDIS; HATCH, 2011; SAENKO *et al.*, 2011).

Fato que contribui para a utilização de energias renováveis ao invés de combustíveis fósseis (REVELL, 2014; JONG; KIPERSTOK; TORRES, 2015).

Várias formas de energias alternativas têm potencial para reduzir a emissão de poluentes na atmosfera. Nesse sentido, podemos citar a biomassa (BALAT, 2011), a energia eólica (DINCER, 2011), a energia fotovoltaica (BAGNALL; BORELAND, 2008), dentre outras formas. Com esse viés o mundo globalizado busca diminuir a poluição em prol de um desenvolvimento energético sustentável (BARROS *et al.*, 2015).

Tratando-se da energia fotovoltaica, várias empresas abarcam diversos tipos de células solares. Podendo ser citadas as células de primeira geração Si-c (FhG-ISE); Si-pc (Hanerg e Kaneka). Também as de segunda geração: GaAs (Alta Devices); CdTe (First Solar); CIGS (Solar Frontier); Si-a (AIST). Assim, como em estágio inicial as de terceira geração: DSSC (Sharp); Heterojunção Orgânica (Mitsubishi Chemical), células orgânicas (Uni Potsdam), orgânicas- filmes finos (SJTU), perovskitas (ANU), perovskitas-filmes finos (KRICT/MIT), dentre outros tipos (GREEN *et al.*, 2020).

Outras tecnologias de células fotovoltaicas destacam-se com seu crescente número de publicações científicas, como é o caso das células baseadas em fotoeletródos com ZnO, como pode ser observado a partir dos dados da Figura 1, que ao passar dos anos tem sido notável a busca por seu aprimoramento. Também estão em pauta as células baseadas em partículas recobertas, conhecidas como decoradas ou core-shell, dependendo da sua configuração. Sendo que, vários estudos demonstram seu potencial, situando estas como candidatas a aplicações fotovoltaicas. Dentre as recobertas destaca-se as células de ZnO recobertas com ZnS (ZnO/ZnS), as quais nos últimos dez anos mais do que quadruplicou suas publicações, conforme indicam os dados da Figura 2.

Também pode ser verificado o aumento de trabalhos relacionados sobre o tema *Core-Shell solar Cell*, através da Figura 3, traduzindo boas perspectivas de pesquisa para a área de energia fotovoltaica.

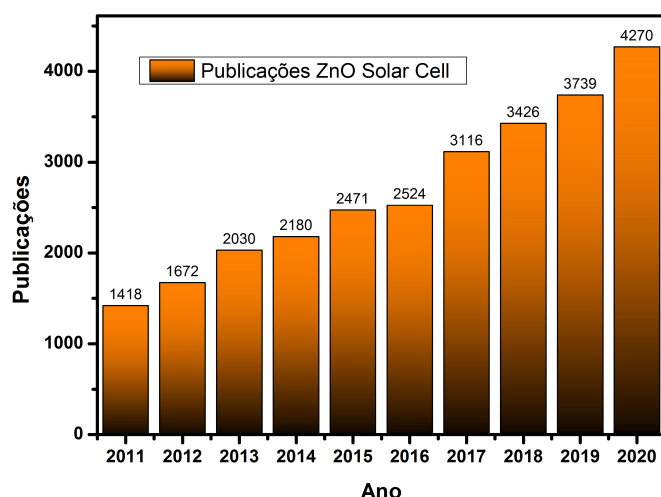


Figura 1: Publicações sobre células fotovoltaicas a base de ZnO entre 2011 e 2020.
Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>

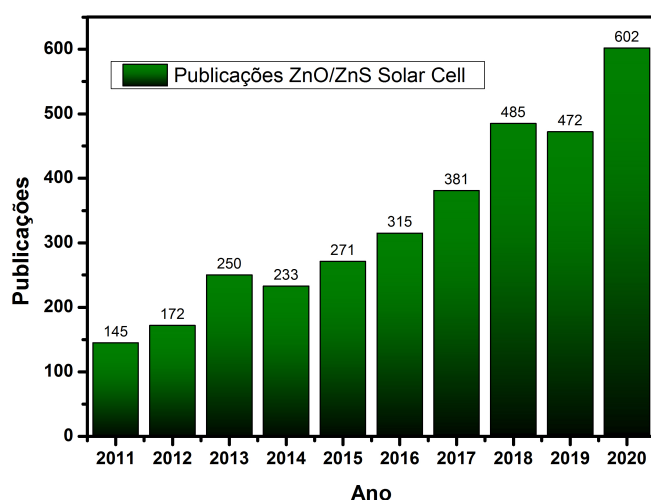


Figura 2: Publicações sobre células fotovoltaicas a base de ZnO/ZnS entre 2011 e 2020.
Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>

A partir destes dados, torna-se interessante buscar meios para melhorar a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica por meio de fotoeletrodos ZnO decorados/recoberto por ZnS ou do tipo ZnO/ZnS core-shell. Como encontramos em outros trabalhos alguns pesquisadores costumam utilizar o termo "decorado" para sistemas parcialmente recobertos e/ou como trago em um dos artigos apresentado na tese foi utilizada a expressão "ZnS crescido sobre ZnO" ou "crescimento de ZnS sobre ZnO", pois vimos assim um novo viés para a perspectiva estudada no artigo "An

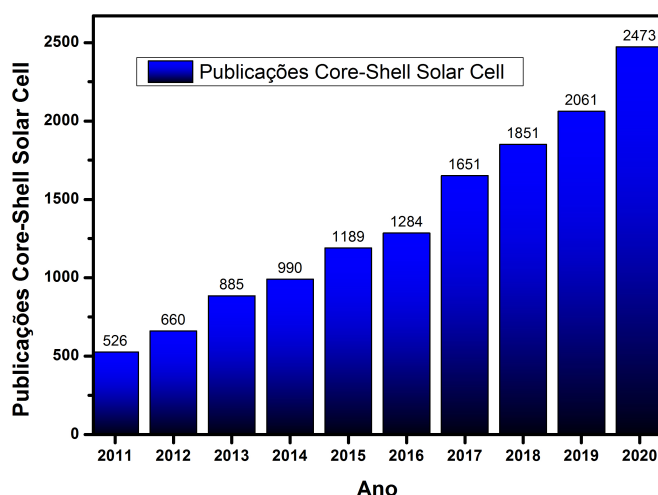


Figura 3: Publicações sobre células fotovoltaicas Core-Shell entre 2011 e 2020.

Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>

investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO (10 $\bar{1}1$)".

Com base no conhecimento adquirido por meio de estudos fundamentais podemos dar contribuições significativas ao desenvolvimento de novas tecnologias fotovoltaicas. Além de porpor novas perspectivas sobre o processo de crescimento de cristais fotoativos e de suas correlações com as respostas elétricas. Todos este aspectos serão tratados nesta tese.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar fotoeletrodos a base de ZnO/ZnS de células fotovoltaicas, com o intuito de otimizar a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (η), a partir do aprimoramento das propriedades ópticas e eletrônicas do composto.

2.2 Objetivos Específicos

- obter pela DFT a energia de superfície, estabilidade e polaridade dos planos cristalográficos do composto ZnO Hexagonal (Wurtzita), a fim de compreender o comportamento do sistema;
- avaliar a capacidade de recobrimento seletivo de ZnS sobre ZnO, bem como as respostas fotovoltaicas aplicadas a células solares, com base no estudo realizado pela DFT;
- aprimorar a ancoragem das partículas de ZnS aos bastões de ZnO a fim de obter-se um sistema ZnO/ZnS, com melhores propriedades ópticas e elétricas;
- depositar os compostos ZnO/ZnS na forma de filme em substratos de FTO de forma controlada;
- obter células fotovoltaicas com fotoeletrodos a base de ZnO/ZnS;
- analisar as medições J-V (Densidade de corrente elétrica Vs. Diferença de Potencial) das células solares obtidas, através da determinação dos parâmetros fotovoltaicos: densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), diferença de potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η);
- avaliar as medições de EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) do(s) composto(s) promissor(es);

- estabelecer as correlações entre os parâmetros fotovoltaicos e as condições de crescimento dos fotoeletrodos;
- identificar qual o melhor fotoeletrodo dentre os obtidos, para utilização em uma célula fotovoltaica;
- propor novas conjecturas a partir do desenvolvimento da tecnologia ZnO/ZnS, aplicada a estudos futuros, como em sensores e aplicações fotocatalíticas.

3 Revisão da literatura

3.1 O efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico foi constatado pela primeira vez em 1839 pelo Físico Francês Edmond Becquerel (BECQUEREL, 1839b). No qual, foi observado o surgimento de uma diferença de potencial entre dois materiais semicondutores com propriedades diferentes, quando ocorre incidência de luz na região da junção dos materiais (BECQUEREL, 1839a). Tal efeito consiste na conversão de energia solar (luminosa) em energia elétrica.

Seu mecanismo de funcionamento ocorre quando sobre um determinado material fotosensível é aplicada uma determinada quantidade de radiação eletromagnética, capaz de excitar os elétrons (considerando o fotoeletrodo como do tipo n), estes podem ser transportados, migrando da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, ao vencer o potencial de barreira (*bandgap*) do material. Característico das propriedades físicas do material, este, atua sobre tais elétrons para produzir uma diferença de potencial (ddp), também chamada de "fotovoltagem", a qual contribui na condução de uma corrente elétrica, através de um circuito elétrico externo, ocorrendo o chamado "Efeito Fotovoltaico"(HERSCH; ZWEIBEL, 1982).

3.2 Gerações das células fotovoltaicas

Em geral, sem um consenso científico, as células fotovoltaicas são divididas em gerações, sendo a primeira baseada na tecnologia a base de silício cristalino, muito utilizado na área de eletrônica servindo para a construção de circuitos integrados (CI's). Suas estruturas chamadas de *Wafers* podem ser encontradas na forma de monocristais (BAGNALL; BORELAND, 2008).

A segunda geração ficou conhecida como células solares de filmes finos, e surgiu com a necessidade de redução no custo de produção dos módulos, compa-

rada a geração anterior, devido ao alto custo das células de primeira geração pelo alto consumo de energia decorrente para a fabricação dos *wafers* de silício (Si) (GREEN, 2013). Na segunda geração foi prevista a remoção do material desnecessário na construção das células fotovoltaicas, uma vez que os dispositivos seriam compostos por mono junções com menos material, sendo depositadas camadas muito finas, de materiais semicondutores como silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe) ou cobre-índio-gálio-selênio (CIGS), em substratos de baixo custo. No entanto, os sistemas propostos apresentaram uma baixa eficiência em relação ao sistema anterior. Ganhou-se com o baixo custo, em contra partida perdeu-se em eficiência (YAMAMOTO, 1999; GREEN *et al.*, 2004). Nesse contexto, percebe-se que as células de Silício (monocristalino e policristalino) possuem uma excelente eficiência comparado ao da maioria das células de segunda geração, mas que aos poucos vêm se aproximando comparativamente ao potencial do Silício.

Além de possuírem alta durabilidade e uma baixa taxa de degradação quando comparadas a outras tecnologias, as células de silício já demonstraram oferecer um bom ciclo de vida, principalmente quando utilizadas em painéis fotovoltaicos. Entretanto, algumas células de segunda geração apresentam valores de eficiência bastante elevados como é o caso do arseneto de gálio (GaAs), o qual chega à eficiências de até 29% (GREEN *et al.*, 2020).

Com a crescente busca por um dispositivo que oferecesse uma melhor eficiência que os das gerações anteriores, e um baixo custo, foram desenvolvidas as células fotovoltaicas de terceira geração, baseada na junção de camadas de materiais diferentes, tanto para aplicações domésticas como comerciais. Ainda, em 1991, O'regan and Gratzel (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991) contruíram a primeira célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (DSSC). Tal descoberta, estimulou grande interesse de pesquisa para melhorar a eficiência das células DSSCs (BAGNALL; BORELAND, 2008; GONG; SUMATHY, 2012).

A partir da tabela 1 pode-se observar os recordes de eficiência de conversão de determinados tipos de células fotovoltaicas, acompanhados de seus respectivos

parâmetros fotovoltaicos, área, fabricante e, principalmente a eficiência de conversão (η) para cada uma destas. Nesta tabela encontram-se células de primeira geração como Si-c e Si-pc, de segunda geração como GaAs e CdTe e de terceira geração denominadas DSSC. Ainda estão listadas células de gerações posteriores como as de perovskitas e as orgânicas.

Pode-se observar que no atual contexto as que se destacam são as de perovskitas, sendo que as DSSC's demandam ainda a busca por aprimoramentos, como é o caso deste trabalho.

Tabela 1: Estado da arte das células fotovoltaicas conforme as condições padrão: AM 1.5G (1000 W/m^2) a 25°C (adaptada) (GREEN *et al.*, 2020)

Classificação	Área (cm^2)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Fabricante
Si-c	79,000	42,65	0,738	0,849	26,7	<i>Kaneka</i>
Si-pc	3,923	41,08	0,6742	0,805	22,3	<i>FhG – ISE</i>
GaAs	0,998	29,78	1,172	0,87	29,1	<i>AltaDevices</i>
CIGS	1,043	39,58	1,13	0,804	23,35	<i>SolarFrontier</i>
CdTe	1,0623	30,25	0,8759	0,794	21,0	<i>FirstSolar</i>
Si-a	1,001	16,36	0,896	0,698	10,2	<i>AIST</i>
DSSC	1,005	22,47	0,744	0,712	11,9	<i>Sharp</i>
Orgânica	1,023	23,28	0,84	0,742	13,45	<i>UniPotsdam</i>
Perovskita	1,0235	21,64	1,193	83,6	21,6	<i>ANU</i>

3.3 A célula de Grätzel

Chamada de célula solar eletroquímica ou geralmente conhecida como DSSC (*dye-sensitized solar cell*), propriamente dita como, célula solar sensibilizada por corante, a qual ao ser desenvolvida por Grätzel e seus colaboradores foi dividida estruturalmente em cinco partes, para sua compreensão, como podem ser observadas na figura 4. Sendo: (i) um substrato de vidro revestido com um óxido transparente condutor (TCO); (ii) um filme semicondutor, em geral de TiO_2 ; (iii) um sensibilizador adsorvido à superfície do semicondutor; (iv) um eletrólito (mediador redox) e; (v) um contra-eletrodo com a capacidade de regenerar o mediador redox (GRÄTZEL, 2005; NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011).

Seu mecanismo de funcionamento inicia a partir do momento em que o sen-

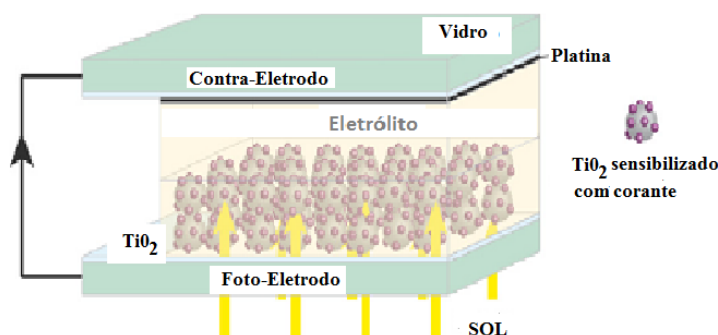


Figura 4: Estrutura de uma célula de Grätzel sensibilizada por corante (adaptado).

Fonte: (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011)

sensibilizador 'S' absorve um fóton com faixa de energia de comprimento de onda da luz visível entre 400 e 700 nm. Sendo o efeito quantizado tal circunstância leva o sensibilizador a um estado excitado S^* . Tal sensibilizador tem a função de absorver fótons dentro de uma faixa de energia, na qual haja maior intensidade de luz disponível, que na região típica de alguns semicondutores como o TiO_2 ou ZnO , os quais têm sua principal faixa de absorção na região do ultravioleta. O elétron injetado na banda de condução cruza através da rede do semicondutor para chegar até o substrato condutor do fotoeletrodo, subsequentemente flui através da carga externa pelo circuito externo até o contra-eletródo, onde capta este elétron e o fornece ao mediador redox (eletrólito), o qual volta a regenerar o sensibilizador, repetindo-se o ciclo sucessivas vezes à medida que fótons são adsorvidos pelo sensibilizador 'S' (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011)..

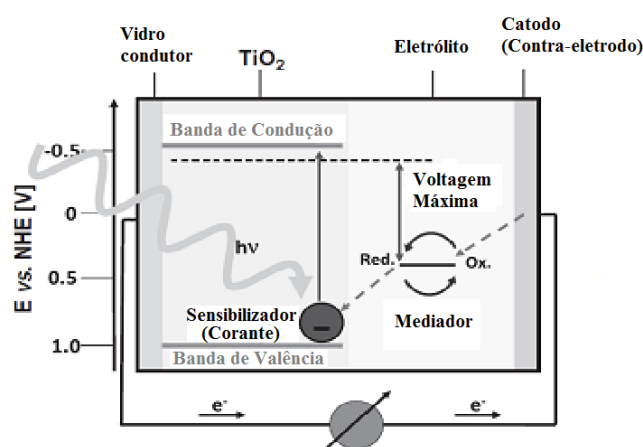


Figura 5: Mecanismo de operação e diagrama do nível de energia de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado).

Fonte: (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011)

3.4 Parâmetros Fotovoltaicos, Modelagem e Circuito Equivalente

3.4.1 Parâmetros Fotovoltaicos

Por meio das curvas J-V apresentadas na Figura 6 podem ser quantificados os parâmetros fotovoltaicos das células, assim como a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica, para tal é necessário conhecer a potência de radiação incidente sobre a mesma.

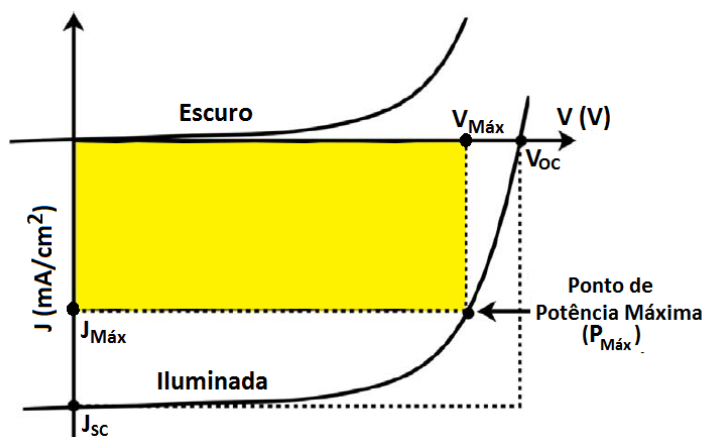


Figura 6: Curvas de densidade de corrente vs. tensão (J-V) para uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação (adaptada).

Fonte: (KUMAVAT; SONAR; DALAL, 2017)

Os parâmetros fotovoltaicos são: densidade de Corrente de Curto Circuito (J_{sc}) o qual está relacionado a capacidade máxima de intensidade de corrente elétrica fornecida por unidade de área (geralmente em cm^2 ou m^2), normalizada, em condições de curto circuito (Resistência elétrica nula ($R = 0$) de carga), sob condições padrão de 1000 W m^{-2} , a 25°C tensão de Circuito-Aberto (V_{oc}) a qual refere-se à capacidade de fornecimento de tensão da célula fotovoltaica em condições de circuito aberto (Resistência elétrica infinita ($R = \infty$) de carga), sob condições padrão de 1000 W m^{-2} a 25°C ; fator de preenchimento (FF), que é dado pela razão entre a potência máxima (P_{max}) fornecida pela célula fotovoltaica, dada pelo produto da tensão máxima (V_{max}) e a densidade de corrente máxima (J_{max}) identificada na Figura 5 e a potência total ideal, dada pelo produto da tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), conforme pode ser determinado pela expressão 1.

Compete enfatizar-se ainda que a razão entre as áreas, do retângulo que

determina a potência total (P_t) e do que indica a potência máxima (P_{max}) atingida pela célula fotovoltaica, deriva o parâmetro fotovoltaico chamado de fator de preenchimento (FF) (SHAH *et al.*, 1999; KUMAVAT; SONAR; DALAL, 2017).

$$FF = \frac{P_{max}}{P_t} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (1)$$

Por vez, potência incidente (P_{inc}) vem a ser a potência de irradiação solar incidente sobre a célula, denotada por $P_{AM\ 1.5G}$ quando padrão e equivale a $1000\ Wm^{-2} = 0,1\ Wcm^{-2}$. Por fim, a eficiência de conversão da energia solar em elétrica denotada por (η) ou do inglês por *power conversion efficiency* (PCE) está associada ao potencial que a célula solar tem de converter energia solar em energia elétrica quando iluminada por, uma fonte solar padrão, de potência $P_{AM\ 1.5G}$ ($P_{inc} = 1000\ Wm^{-2} = 0,1\ Wcm^{-2}$). Sendo, sua solução (2), com área em cm^2 , expressa por:

$$\eta = \frac{P_{saida}}{P_{AM1.5}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{OC}}{0,1} \quad (2)$$

onde, P_{saida} representa a potência máxima fornecida pela célula fotovoltaica em função do FF (SHAH *et al.*, 1999; KUMAVAT; SONAR; DALAL, 2017).

3.4.2 Modelo de equacionamento e circuito equivalente de uma célula fotovoltaica

Segundo à literatura, o modelo de célula fotovoltaica pode ser embasado partindo-se do comportamento de uma célula fotovoltaica tratada como um diodo semicondutor (uma junção PN), que ao sofrer incidência de luz por uma fonte radiante torna-se capaz de funcionar como uma fonte geradora de corrente elétrica, com a capacidade de entregar energia elétrica a uma carga (HECKTHEUER, 2001).

Considerando-se o sistema ideal, a corrente elétrica (I) que uma célula foto-

voltaica pode fornecer a uma carga é dada por:

$$I = I_L - I_D(V) \quad (3)$$

Na qual, I_L representa a fotocorrente quando a célula está iluminada e I_D a intensidade de corrente elétrica da célula no escuro.

Desse modo, temos:

$$I_D(V) = I_0 \cdot [exp(\frac{eV}{mkT}) - 1] \quad (4)$$

onde:

I_0 é a corrente de saturação reversa (da ordem de 10^{-8} A); e corresponde a carga elétrica elementar ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C); V é a diferença de potencial (ddp) nos terminais da célula (V); m é o fator de idealidade do diodo ($m = 1$ para diodo ideal; $m > 1$ para diodo real); k representa a constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) e T é a temperatura absoluta da junção da célula em Kelvin (K)

Substituindo-se (4) na equação (3), obtém-se (5):

$$I = I_L - I_0 \cdot [exp(\frac{eV}{mkT}) - 1] \quad (5)$$

No entanto, para uma célula fotovoltaica real surgem mais dois elementos que são duas resistências elétricas (R_P e R_S). O circuito da Figura 7 denota o comportamento de uma célula fotovoltaica idealizado com as devidas resistências R_P e R_S .

Os termos representados no circuito são: I que representa a intensidade de corrente elétrica real da célula fotovoltaica; I_L que é a intensidade de corrente elétrica entregue pela fonte de corrente, sendo proporcional à radiação solar incidente; I_D (V) o qual diz respeito à intensidade de corrente elétrica na junção PN do diodo (função da tensão entre os terminais da célula fotovoltaica e da temperatura); I_P que representam

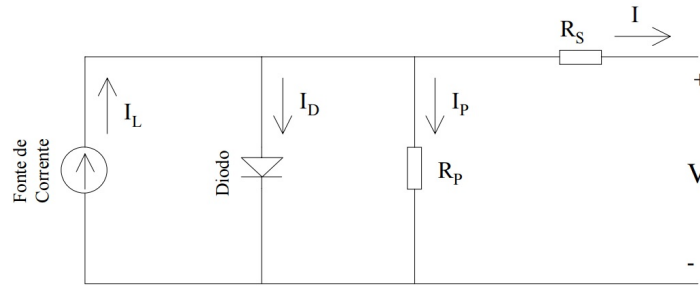


Figura 7: Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real.
Fonte: (HECKTHEUER, 2001)

as correntes de fuga circulantes à célula fotovoltaica, sendo função das correntes que circulam pelas bordas da célula e pelas correntes devido a imperfeições do material e microfissuras; R_P vem a ser a resistência elétrica relacionada ao processo de fabricação do material, associada a todas as correntes de fuga no dispositivo, sendo devida ao processo de recombinação parcial dos portadores de carga, e ocorrendo geralmente nas superfícies de contato entre os meios. Por vez, R_S é a resistência elétrica relacionada com as resistências de contato do filme ativo e do circuito (PETRITSCH, 2000).

Considerando-se o sistema fotovoltaico como ideal R_P deveria tender ao infinito ($R_P \rightarrow \infty$) e R_S a zero ($R_S \rightarrow 0\Omega$), conforme a curva 1 da figura 8. Desse modo, toda a corrente fluiria pelo circuito sem perdas devido a defeitos e interfaces.

Com a contribuição das resistências R_P e R_S , temos à equação (6):

$$\left[\frac{V + IR_S}{R_P} \right] \quad (6)$$

Logo, acrescentando o fator atenuante (6) em (5), obtém-se a equação (7):

$$I = I_L - I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{eV}{mkT}\right) - 1 \right] - \left[\frac{V + IR_S}{R_P} \right] \quad (7)$$

Tanto o valor da resistência elétrica R_S quanto o da R_P modificam o FF, como pode ser observado através da deformação sofrida pelas curvas 2 e 3 da figura 8

e, conseqüentemente impacta sobre a eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica (η).

Conforme a Figura 8 temos o retângulo cinza representando a deformação sofrida pela curva 3, em função do incremento no valor da resistência série (R_S), enquanto que a partir do retângulo preto pode ser observada a deformação sofrida pela curva 2, proveniente do decréscimo decorrente no valor da resistência paralelo (R_P).

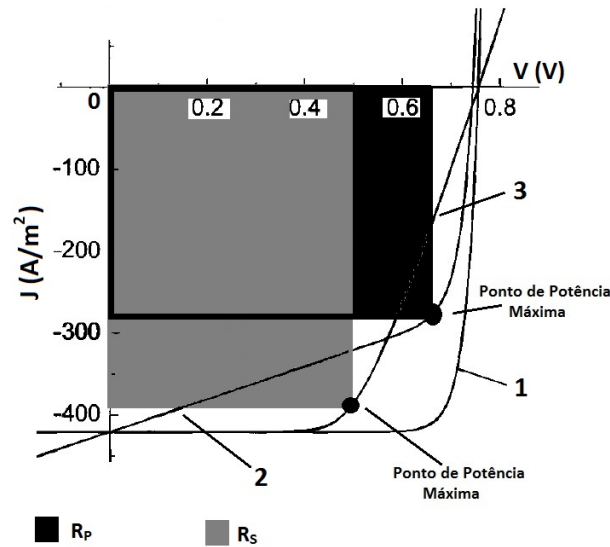


Figura 8: Curva de J-V para uma célula PV com: (1) $R_P \rightarrow \infty$ e $R_S \rightarrow 0\Omega$; (Caso ideal); (2) R_P tendendo a valores pequenos e $R_S \rightarrow 0\Omega$; (3) $R_P \rightarrow \infty$ e R_S tendendo a valores maiores que zero (adaptada).

Fonte: (WÜRFEL, 2005)

Visto que a resistência R_P tem seu valor ideal tendendo a infinito, um decréscimo nesta pode influenciar na redução dos valores de J_{sc} e V_{oc} e, por conseguinte na redução de FF . No entanto, ao considerar-se o ponto de potência máxima sobre a curva 2, pode-se ressaltar que a redução de J_{PM} (densidade de corrente do ponto de potência máxima) torna-se mais acentuada que a redução de V_{PM} (tensão no ponto de potência máxima), quando R_P diminui, tornando a curva achatada no sentido do eixo das tensões (V), como pode-se observar no retângulo preto, da figura 8.

Já a resistência R_S possuindo seu valor ideal igual a zero, ao sofrer um aumento também contribui na redução de J_{sc} , V_{oc} e FF . Todavia, ao avaliar-se o ponto de potência máxima sobre a curva 3, observa-se que um aumento no valor de R_S pro-

voca uma diminuição maior no valor da tensão (V_{PM}) comparada a redução ocorrida no valor de densidade de corrente (J_{PM}). Isto é, ao concorrerem uma com a outra (J com V) em termos de R_S , prevalece uma maior diminuição para a ddp , tornando a curva mais achatada no sentido do eixo da densidade de corrente, conforme pode ser observado no retângulo cinza, da figura 8. Para R_S muito grande e R_P muito pequena a curva apresentará o comportamento praticamente linear – próximo ao de um resistor – (PETRITSCH, 2000; WÜRFEL, 2005).

Em termos de resultados, a equação (6) relacionada à figura 8 demonstra as influências de R_S e R_P sobre a corrente total final por área (J_{sc}), apontado na equação (7), a qual tem seu valor atenuado à medida que R_S aumenta e/ou R_P diminui. Consequentemente, decrescendo (J_{sc}) e/ou (V_{oc}), também diminuirá FF e por vez impactará no valor final da eficiência (η) da célula fotovoltaica, que também sofrerá um decréscimo.

3.5 Eletrodos de Semicondutores

Relacionado a aspectos de transporte elétrico, entre os materiais sólidos temos os condutores, isolantes e semicondutores. Materiais condutores possuem baixos valores de resistividade elétrica, estando abaixo de $10^{-2} (\Omega.cm)$ (SERWAY, 1996), enquanto que os materiais isolantes possuem altos valores de resistividade elétrica, em geral acima de $10^8 (\Omega.cm)$ (GRIFFITHS, 2005).

Já os materiais semicondutores, possuem propriedades intermediárias entre os condutores e isolantes (Figura 9) e, para serem classificados precisam do valor da resistividade que varia entre 10^{-2} e $10^8 (\Omega.cm)$ (PETER; CARDONA, 2010). Em determinados casos os sistemas semicondutores podem ser convertidos em condutores por meio de dopagens químicas e/ou modificações estruturais (KREISEL; ALEXE; THOMAS, 2012). A estrutura de bandas de semicondutores é bastante semelhante à de materiais isolantes, apresentando uma banda de valência e uma banda de condução, separadas por um bandgap. A -273°C (0 K) a banda de valência encontra-se totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, de acordo com a

distribuição de Fermi-Dirac.

Este intervalo tem relação com as bandas de energia, que corresponde a um espaçamento pequeno o suficiente, entre as bandas de energia (valência e condução)(RESNICK; EISBERG, 1979), no entanto, suficiente para que alguns elétrons, ao serem excitados, sejam promovidos para além do nível de Fermi, alcançando a banda de condução. E, ao vencerem o bandgap, que é a mínima energia para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, então será capaz de produzir uma fotocorrente (CALISTER, 2007; SHACKELFORD, 2008).

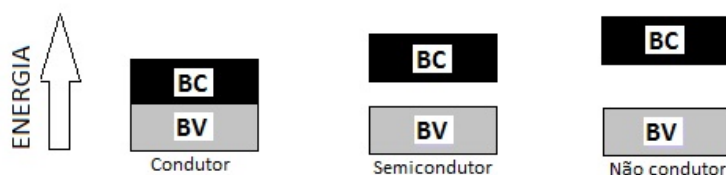


Figura 9: Esquema comparativo entre as bandas de condução e banda de valência para um condutor, semicondutor e não-condutor (isolante), genéricos

Fonte: Próprio autor

Este fenômeno da foto-excitação somente pode ser obtido por meio de fótons com energias da ordem do bandgap, logo a foto-excitação é dependente da energia que por sua vez depende do comprimento de onda do fóton. Assim, controlar o comprimento de onda do fóton e/ou a magnitude do bandgap são processos muito interessantes para a concepção de dispositivos fotovoltaicos

A modificação da magnitude do bandgap é uma propriedade relevante a ser considerada para os semicondutores. O fato de se ter controle sobre tal energia por meio dos defeitos estruturais, dentre outros, confere ao material diferentes propriedades e consequentemente vários tipos de aplicações, como em lasers, janelas infravermelho, sensores ópticos, dentre outras (YAMAMOTO; KISHIMOTO; IIDA, 2001; YANG *et al.*, 2004; PENG *et al.*, 2006).

Convém salientar ainda, que as células fotovoltaicas não devem ser submetidas a temperaturas muito elevadas. Estudos já demonstraram que células expostas a mesma intensidade de radiação, porém a temperaturas diferentes sofrem

decréscimos na tensão de circuito aberto (V_{oc}) (figura 10)(SINGER; ROZENSHTAIN; SURAZI, 1984).

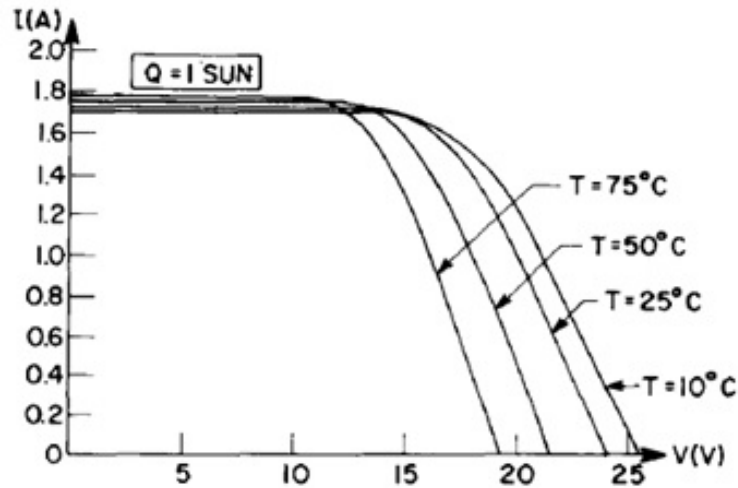


Figura 10: Curva I Vs. V de uma célula fotovoltaica, ilustrando a influência da temperatura na tensão de circuito aberto, quando exposta a uma radiação espectral de 1 sol = 1000 W.m^{-2} e a temperaturas diferentes.

Fonte: (SINGER; ROZENSHTAIN; SURAZI, 1984)

Assim como a temperatura influencia significativamente em V_{oc} , a intensidade da radiação proveniente da fonte solar, por sua vez tem um papel preponderante na resposta de I_{sc} para uma célula fotovoltaica. Segundo Chikate e Sadawarte (2015), um aumento na intensidade de radiação sobre uma célula fotovoltaica propicia um incremento em I_{sc} para o sistema (CHIKATE; SADAWARTE, 2015).

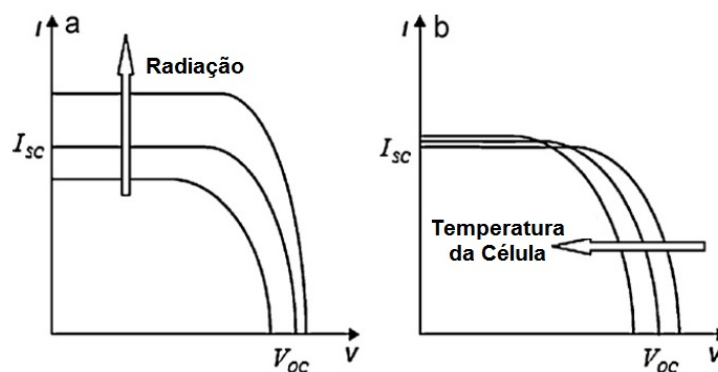


Figura 11: Efeitos da radiação e temperatura quanto às características de uma célula fotovoltaica quando (a) ocorre um incremento na radiação incidente e (b) a temperatura sobre o sistema decresce (adaptado).

Fonte: (CHIKATE; SADAWARTE, 2015)

Desta maneira, além dos fatores como comprimento de onda da radiação inci-

dente, dimensão do bandgap e a intensidade da radiação incidente seres importantes para um bom rendimento das células. Vale ressaltar ainda que os semicondutores apresentam dependência com a temperatura e assim também haverá interconexão entre os fatores descritos acima.

Vários valores de bandgap de semicondutores podem ser observados na Figura 12, a seguir:

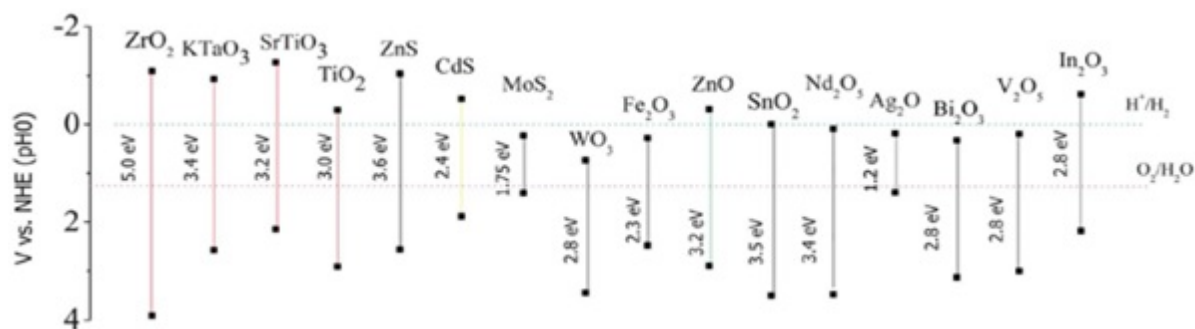


Figura 12: Energias de bandgap para vários semicondutores e isolantes.

Fonte: (WANG *et al.*, 2013)

Tratando-se em especial de células fotovoltaicas, os eletrodos semicondutores (fotoeletrodo e contraeletrodo) têm um papel importante, sendo que, o fotoeletrodo também conhecido como fotoanodo como, por exemplo, o TiO₂ (semicondutor do tipo *n*) (PICHAT *et al.*, 1982), ilustrado nas figuras anteriores, vem a ser a porta de entrada para a energia radiante a ser transformada em energia elétrica. Os fotoeletrodos em células eletroquímicas e DSSC's consistem em óxidos metálicos semicondutores depositados sobre substratos de vidro transparentes condutores, usualmente um deles é o *FTO* (substrato de vidro com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor). Enquanto que o contra-eletrodo, usualmente também de *FTO*, deve ser revestido com uma camada catalisadora como grafite, platina, dentre outras a fim de facilitar o mecanismo de doação de elétrons para o eletrólito (YEOH; CHAN, 2017).

Em gerações anteriores de fotoeletrodos, em células eletroquímicas com materiais semicondutores com bulk de Si, GaAs ou CdS quando expostas a luz sofriam foto degradação devido a reação com o eletrólito, resultando na perda de estabilidade eletroquímica da célula e conseqüentemente diminuindo sua vida útil (SOUNDER *et al.*, 2016; YEOH; CHAN, 2017).

Com o intuito de aumentar a estabilidade, o uso de semicondutores de banda larga como o TiO_2 e o ZnO (QUINTANA *et al.*, 2007) no desenvolvimento de fotoanodos, tais compostos demonstram ser promissores pela alta estabilidade química e maior resistência a fotodegradação (SOUNDER *et al.*, 2016). Todavia, um dos percalços dos monocristais e dos policristais com gaps de banda larga é a baixa luminosidade absorvida para que ocorra a fotoconversão e se obtenha uma eficiência satisfatória. Um dos fatores ao qual se deve o processo de absorção é a área de superfície do fotoeletrodo, que impacta tanto em células sem corante, quanto em células DSSC. Um aumento na área da superfície causa modificações nas propriedades mecânicas, ópticas, químicas, elétricas e magnéticas de materiais nano estruturados, fatores que contribuem para atrair uma considerável atenção da comunidade científica (SOUNDER *et al.*, 2016). Outro fator extremamente relevante é a estrutura eletrônica dos materiais envolvidos, as quais serão determinantes para o processo de absorção em função da estruturas de bandas de cada composto.

3.6 ZnO e ZnS nanoestruturados

Várias características e propriedades do Óxido de Zinco (ZnO) vêm chamando a atenção de pesquisadores. A não toxicidade (ZHANG *et al.*, 2012), segundo Morkoç e Özgür (2008) demonstra sua versatilidade e sustentabilidade. Conforme o autor, alguns fatores como boas propriedades elétricas e ópticas, baixo custo, baixa temperatura de deposição, dentre outros fatores, são preponderantes para que tal material se destaque em várias áreas do cenário tecnológico mundial (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008).

Como principais características do ZnO podemos citar o seu caráter semicondutor binário do grupo II-VI (KLINGSHIRN *et al.*, 2010), podendo cristalizar-se, conforme a Figura 13, tanto na forma hexagonal (wurtzita) quanto na forma cúbica (blenda de zinco e sal de rocha). Somente a fase wurtzita é estável, à temperatura ambiente, enquanto que a fase blenda de zinco é estável, somente se o crescimento

for realizado em substratos cúbicos (epitaxial). Já a fase sal de rocha só é possível em altas pressões (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008; BORYSIEWICZ, 2019).

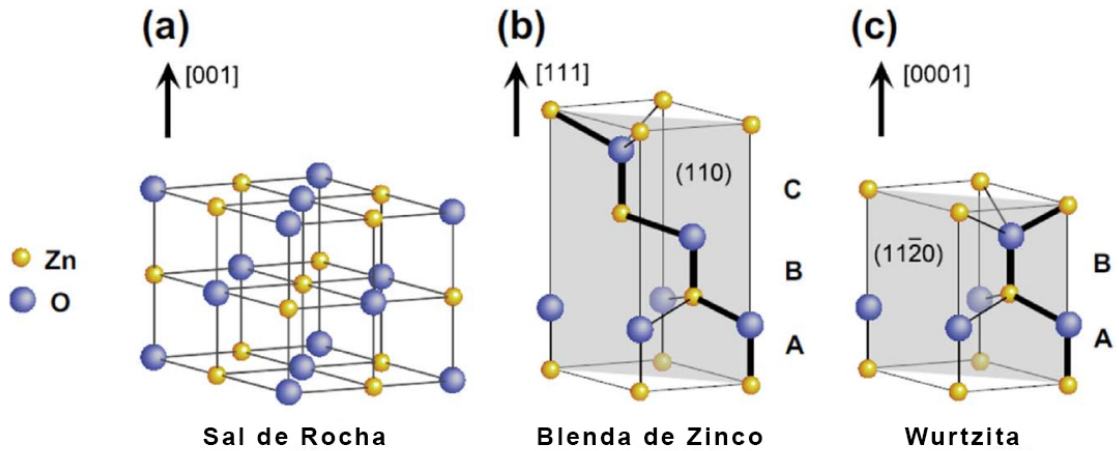


Figura 13: Representação das estruturas nanocristalinas assumidas pelo ZnO. (a) sal de rocha, (b) Blenda de Zinco e, (c) Wurtzita (adaptado).

Fonte: (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018)

Pode-se perceber ainda a importância do material ZnO, por possuir um band-gap grande ($E_g = 3,3$ eV a 300 K), para a classe dos semicondutores. Existem muitas vantagens associadas a um grande bandgap, como: alta temperatura e operação de alta potência; menor geração de ruído; tensões de degradação mais altas; e capacidade de sustentar grandes campos elétricos. Nesse contexto, a capacidade do material ZnO gera várias perspectivas voltadas a aplicações, em especial na optoeletrônica. (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008; HARUN *et al.*, 2020).

Assim, a energia mínima para que pelo menos um elétron do ZnO seja promovido da banda de valência para a banda de condução é de aproximadamente 3,3 eV. Com esse valor, a partir da equação 8 pode-se estabelecer o comprimento de onda máximo (λ_{MAX}), para que esses elétrons sofram tal transição.

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (8)$$

Para a qual, h representa a constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s (S.I), c é a

velocidade da luz (no vácuo) correspondendo a $3 \cdot 10^8$ m/s (S.I) e λ é o comprimento de onda da energia radiante incidente [m].

Levando em consideração a energia de bandgap do ZnO como $E \approx 3,3$ eV a partir da equação 8 obtemos um λ_{MAX} de aproximadamente 376 nm (absorção na faixa do Ultra-violeta (UV)). Nessa faixa de comprimento de onda (UV), representada pela cor lilás, conforme a Figura 15, a contagem de fótons é da ordem de apenas 6,6 % do espectro solar (LIOU, 2002), sendo assim mesmo que a energia seja suficiente para uma foto-excitação, a densidade de fótons nessa região é extremamente baixa, portanto representa uma contribuição pequena para a foto-corrente.

O ZnO não possui a faixa de absorção óptica mais indicada que produziria uma alta absorção (alta eficiência) devido a baixa intensidade de radiância espectral de UV na superfície terrestre, assim associando o ZnO a outro composto, se tem outra perspectiva, que é a de deslocar o espectro de absorção do composto para dentro da faixa do espectro visível que é onde, segundo a figura 15, demonstra ser apropriado demonstrando possuir uma maior intensidade de radiação solar, com uma maior densidade de fótons. Tal fato pode ser exemplificado a partir do trabalho realizado por Flores e colaboradores, no qual ao inserir o ZnS a matriz do ZnO obteve um sistema ZnO@ZnS core-shell, produzindo um alinhamento de bandas conforme a Figura 14, que por vez deslocou o espectro de ZnO para maiores comprimentos de onda, onde se tem uma maior absorção óptica (FLORES *et al.*, 2018).

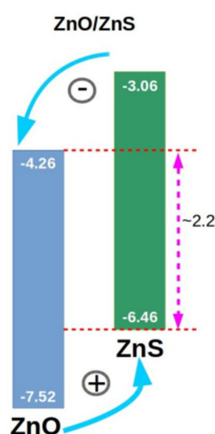


Figura 14: Representação do alinhamento de bandas do sistema ZnO@ZnS core-shell e sua respectiva transferência de carga (adaptado).

Fonte: (FLORES *et al.*, 2018)

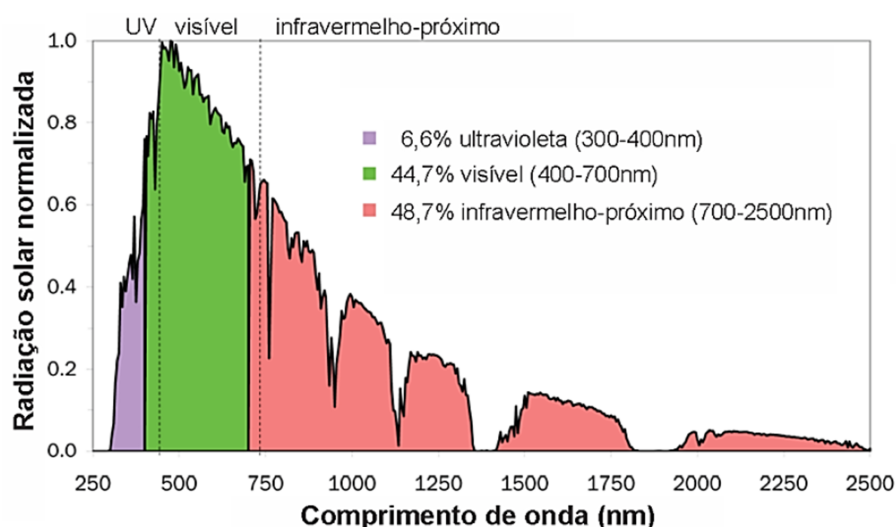


Figura 15: Espectro da radiação solar (adaptado).
Fonte: (LIOU, 2002)

Já o sulfeto de Zinco (ZnS), semiconductor pertencente ao grupo II-VI possui duas formas estruturais principais, como apresentadas nas figuras 16(a) e 16(b). Apresenta um bandgap de aproximadamente 3,72 eV para a fase blenda de Zinco (ZB) cúbica, enquanto que um bandgap de 3,77 eV para a fase Wurtzita (WZ) hexagonal. A fase ZB é a mais estável, enquanto que WZ é a menos estável (BISWAS; KAR, 2008). Sua faixa de absorção está em torno de 330 nm, como pode ser demonstrado a partir da equação 8. Devido a sua versatilidade e propriedades físicas e químicas vem sendo muito utilizado em dispositivos fotoluminescentes, eletroluminescentes e catodoluminescentes por possuir uma excelente estabilidade química, se comparado a outros compostos como, por exemplo, o ZnSe (JAYANTHI *et al.*, 2007).

Visto sua aplicabilidade, seu uso desponta aplicações em dispositivos como: diodo emissor de luz (LED); célula solar; sensores ativos; catalisadores; dentre outras aplicações (UMMARTYOTIN; INFHAESAENG, 2016).

Acharya *et al.* (2013) reporta a importância de surfactantes na modificação estrutural do composto ZnS, no que concerne a transição da fase cúbica para hexagonal, tendo a etilenodiamina como a principal responsável pela mediação entre as fases (ACHARYA *et al.*, 2013).

Outra possibilidade de modificação estrutural do composto é a partir da utili-

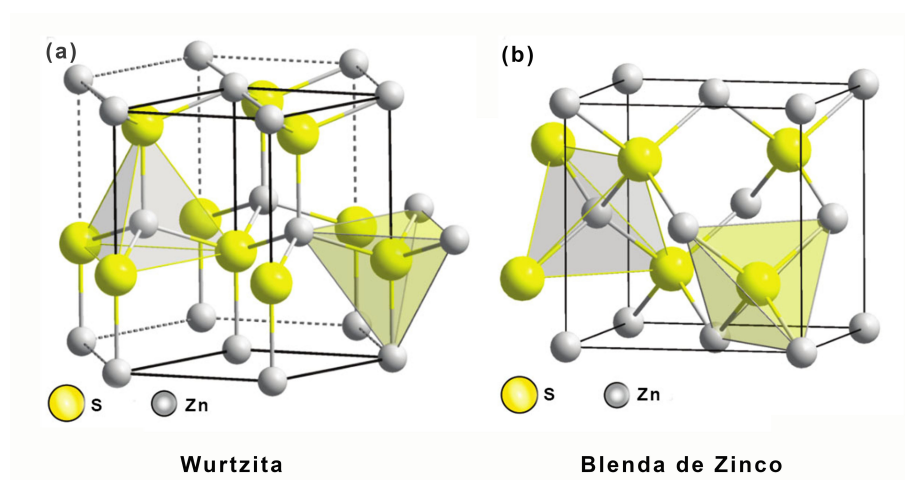


Figura 16: Representação das estruturas cristalinas: (a) Wurtzita (ZW) e; (b) Blenda de Zinco (ZB) do ZnS, (adaptado).

Fonte: (BOYCE *et al.*, 2015)

zação de aditivos como acetato de Índio e nitrato de prata, que segundo Synnott *et al.* (2013) promove uma atividade fotocatalítica para o composto, superior a do TiO_2 comercial (P-25) (SYNNOTT *et al.*, 2013).

LA PORTA *et al.* (2014) sugere ainda, a possibilidade de utilização do hidróxido de tetrabutilamônio na síntese de ZnS, via síntese solvotérmica assistida por micro-ondas (SAM) a baixas temperaturas, o qual promove mudanças estruturais na fase do composto de cúbica para hexagonal, impactando nas propriedades ópticas do composto. Tal transição modifica o bandgap do ZnS e conseqüentemente suas propriedades de absorção (LA PORTA *et al.*, 2014).

Em outro estudo, através de uma investigação teórica e experimental, LA PORTA *et al.* (2017) propõe o uso do método SAM, a partir da utilização dos precursores Nitrato de Zinco (ZN), cloreto de zinco (ZC) e acetato de zinco (ZA) na obtenção de ZnS. A partir dos cálculos de primeiros princípios foi observado que, a amostra sintetizada com ZN apresenta uma superfície ativa maior que as sintetizadas com ZC e ZA, em concordância com os dados experimentais de fotoluminescência e atividade fotocatalítica. Com isso, o papel crucial dos defeitos estruturais pôde, a princípio, propiciar uma separação mais eficiente das cargas fotogeradas. Sendo ainda, a fase wurtzita obtida facilmente a baixas temperaturas e, com grande rendimento, propiciando sua futura obtenção em grande escala (LA PORTA *et al.*, 2017).

Nesse sentido, o composto ZnS demonstra potencial a aplicações fotovoltaicas. Sendo que, são observados vários estudos que concernem a utilização de ZnS a aplicações nessa linha, inclusive no que tange sua utilização no recobrimento de estruturas com o ZnO originando o sistema ZnO@ZnS core-shell, tornando-o promissor a mais estudos (UMMARTYOTIN; INFHAESAENG, 2016).

A partir da Tabela 2, conforme o trabalho realizado por Kushwaha e colaboradores, sobre fotoeletrodos a base de ZnO, verifica-se o potencial do composto ZnO@ZnS core-shell, comparado aos demais citados. Foram apresentadas as eficiências de conversão solar em elétrica, das quais a do composto ZnO@ZnS core-shell demonstrou ser superior a dos demais fotoeletrodos. O que demonstra o diferencial do uso do ZnS atrelado ao ZnO (KUSHWAHA; ASLAM, 2014).

Tabela 2: Eficiência (η) de vários sistemas à base de ZnO nanoestruturado, aplicados como fotoanodos (adaptado).

n.	Estrutura do fotoanodo	Processo de crescimento	η (%)
1	Nanofios de ZnO:N	Hidrotermal	0.15
2	Nanotetrápodes de ZnO:N	Hidrotermal	0.31
3	Filme fino de ZnO:Al	Deposição por banho químico	0.02
4	Nanofios de ZnO dobrado	Hidrotermal	0.08
5	Matriz de nanofios Si/ZnO core-shell	Método sol-gel	0.38
6	Nanofios de ZnO/WOx	Evaporação térmica	0.2
7	Nano arquiteturas de ZnO:C	Método sol-gel	0.75
8	Matriz de Nanofios Si/ZnO core-shell	Ataque químico e ALD	0.035
9	Filme nanoestruturado de ZnO:Cu	Técnica Spray pyrolysis	0.28
10	Sistema ZnFe ₂ O ₄ /ZnO	Hidrotermal + PLD	0.15
11	ZnO-ZnS core-shell	Hidrotermal	0.38

Fonte: (KUSHWAHA; ASLAM, 2014)

Ainda, em estudo computacional, Flores *et al.* (2018) indica a partir de resultados onde ZnO/ZnX (X = S, Se, Te) que, o composto ZnO/ZnS core-shell foi considerado como um candidato promissor a aplicações como células fotovoltaicas, ao demonstrar que, ao serem adicionadas camadas de ZnS ao ZnO é dificultado o processo de recombinação. Tal processo (inserção de camadas de ZnS) também contribui no deslocamento para o vermelho, ou seja, para um comprimento de onda maior comparado ao do ZnO sozinho, no espectro de fotoluminescência, localizando o com-

posto em um patamar com uma irradiância espectral mais intensa. Neste caso, este processo de alinhamento e de recobrimento leva a uma faixa de absorção dentro da região visível, a qual favorece uma melhor absorção de energia solar. Tais fatos são positivos para uma melhor eficiência dos sistemas fotovoltaicos (FLORES *et al.*, 2018).

3.7 Sistema Core-shell e decorados

Os sistemas core-shell são classificados em tipo I e tipo II, de acordo como estão localizados seus portadores de carga foto-excitados, resultante de seu alinhamento de bandas.

A figura 17, expõe os diferentes alinhamentos de bandas (tipo I e tipo II). No tipo I, a energia do semicondutor externo (shell – casca) é maior do que a do semicondutor interno (core – núcleo). A energia de banda de valência da casca é menor do que da banda de condução. Neste caso, o *bandgap* tem como predomínio o do material do núcleo. Conseqüentemente, com a energia da banda de valência do núcleo os elétrons e buracos confinam-se no núcleo (figura 17).

Para um sistema do tipo II, as energias da banda de condução e da banda de valência da casca são menores que do núcleo, ficando os elétrons excitados localizados na casca enquanto que os buracos ficam confinados no núcleo (figura 17). No tipo II, o *bandgap* é menor do que o do material que compõe o núcleo, o qual é igual a diferença entre as bordas da banda de condução da camada shell e a borda da banda de valência do núcleo (YUAN, 2012).

Outro caráter relevante do tipo II que é extremamente valioso para aplicações fotovoltaicas, consiste justamente na separação espacial entre os elétrons-buracos, diminuindo a recombinação eletrônica (YUAN, 2012).

Nesse sentido, vários estudos demonstram o potencial do sistema core-shell semelhante ao ZnO@ZnS para aplicações fotovoltaicas. Dentre estes, destacam-se: ZnO@ZnTe (SCHRIER; DEMCHENKO; ALIVISATOS, 2007); ZnO@CdS (ZHU *et al.*, 2014); ZnO@ZnSe (AKRAM *et al.*, 2016); ZnO@ZnS (ROUHI *et al.*, 2015); ZnO@Ag₂S (ZHANG *et al.*, 2015).

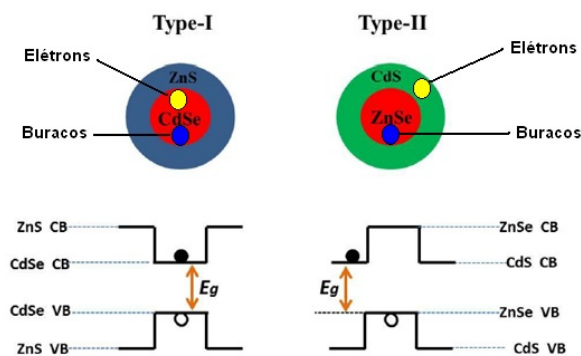


Figura 17: Representação esquemática da borda de alinhamento de bandas dos sistemas core-shell do tipo I e tipo II.
Fonte: (YUAN, 2012)

Por sua vez, destaca-se o ZnO@ZnS , o qual demonstrou ter boas propriedades pela mobilidade eletrônica do ZnO e excelentes propriedades ópticas (alta absorção) do ZnS responsáveis pela diminuição na taxa de recombinação, o que o torna um possível candidato a aplicações fotovoltaicas (CAO *et al.*, 2012; FLORES *et al.*, 2016).

Sun *et al.* (2013) propôs um sistema ZnO@ZnS multicamadas no qual eram sobrepostas camadas de ZnS sobre um sistema de ZnO propiciando uma melhora na ddp de circuito aberto (V_{OC}) para a célula fotovoltaica. O resultado mais relevante foi a eficiência de conversão (η) de 0,62%, $V_{OC} = 0,59 \text{ V}$ e a $J_{SC} = 3,59 \text{ mA/cm}^2$ para o fotoeletrodo S-10 (com 10 camadas) (SUN *et al.*, 2013). No entanto, não foi o melhor resultado comparado aos demais estudos apresentados a seguir.

No estudo realizado por Chen *et al.* (2014) pode ser observado o potencial do composto ZnO@ZnS core-shell como fotoanodo aplicado a células fotovoltaicas. Um sistema ZnO@ZnS core-shell com FTO+Pt com camada de alumínio refletora no contra-eletrodo e fotoeletrodo sensibilizado com rutênio apresentou eficiência de conversão (η) máxima de 2,09%, com $V_{oc} = 0,52 \text{ V}$ e $J_{sc} = 7,44 \text{ mA/cm}^2$ (CHEN *et al.*, 2014).

Rouhi *et al.* (2015), a partir de um processo controlável da forma dos cristais de nanocones obteve alta performance em células solares sensibilizadas por corante, sintetizadas sobre FTO. Neste trabalho Rouhi obteve eficiência de conversão de aproximadamente 4,07%, com $V_{oc} = 0,68 \text{ V}$ e um $J_{sc} = 12,2 \text{ mA/cm}^2$ (ROUHI *et al.*, 2015).

Com base no exposto, podem ser observados, em síntese, na Tabela 3, alguns resultados que tornam o composto ZnO@ZnS promissor para aplicações em células fotovoltaicas.

Tabela 3: Resultados sobre a utilização do composto ZnO@ZnS core-shell em aplicações como foto-eletródo de células fotovoltaicas (adaptado).

n.	Composto	Ref.	Corante	Multicamada	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
1	ZnO@ZnS	Sun et al. (2013)	-	Sim	3,59	0,59	0,37	0,62
2	ZnO@ZnS (Hexagonal)	Chen et al. (2014)	Rutênio (N719)	-	7,44	0,52	0,48	2,09
3	ZnO@ZnS (Nanocones)	Rouhi et al. (2015)	C218	-	12,2	0,68	0,49	4,07

Fonte: (SUN *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014; ROUHI *et al.*, 2015)

3.8 O Método Solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM)

O método SAM tem demonstrado ser uma técnica promissora na síntese de partículas de vários compostos ou óxidos simples. Diversos trabalhos, como o de Djouadi *et al.* (2014) vêm utilizando esta técnica para obtenção de nanopós cerâmicos de ZnO. Sua utilização pode estar atrelada ao fato de consumir muito menos energia e tempo que outros métodos, além de propiciar uma grande variação de tamanho e da forma das partículas (QUIRINO *et al.*, 2014; DJOUADI *et al.*, 2014).

Um simples ajuste de temperatura da reação, tempo e/ou concentração do precursor, podem modificar a forma e o tamanho das partículas. Como características importantes, também devem ser citadas a baixa temperatura do processo, custo reduzido, menor impacto ambiental e menor tempo de síntese (MOREIRA *et al.*, 2008; DJOUADI *et al.*, 2014).

Outro fato importante diz respeito a escolha do solvente utilizado na síntese. Quanto maior for sua polaridade maior será sua capacidade de acoplar com a energia do micro-ondas, ocasionando um rápido aquecimento e uma aceleração na reação pretendida. A utilização de solventes com uma boa capacidade de absorção de micro-

ondas resulta em altas taxas de aquecimento, cujo fator de dissipação ($\tan \delta$), o qual denota sua eficiência, pode ser mensurado a partir da expressão (9) (ZHU *et al.*, 2014). Onde,

$$\tan \delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (9)$$

Sendo ϵ' a constante dielétrica do meio e ϵ'' a perda dielétrica do meio, sendo que estes valores dependem de cada meio reacional. O fator de dissipação está relacionado com a capacidade que o solvente tem em converter a radiação eletromagnética em energia térmica (calor). Segundo a Tabela 8, os solventes podem ser classificados como: ($\tan \delta > 0.5$) para alta taxa de dissipação; ($0.1 \leq \tan \delta \leq 0.5$) para média taxa de dissipação; ($\tan \delta < 0.1$) para baixa taxa de dissipação (ZHU *et al.*, 2014).

Conforme a Tabela 4 pode ser observada a eficiência de alguns solventes orgânicos mais usuais com seus respectivos pontos de ebulição em 1 atm.

Tabela 4: Eficiência ($\tan \delta$) de diferentes solventes, a 2.45 GHz e 20 °C, com seus respectivos pontos de ebulição, (adaptada).

Solvente	Ponto de Ebulição (°C)	$\tan \delta$
Etilenoglicol	~ 198	1.350
Etanol	78	0.941
2-propanol	82	0.799
metanol	65	0.659
1,2-diclorobenzeno	180.5	0.280
N-metil-2-pirrolidona	202	0.275
1-Butil-3-metilimidazólio	-	0.185
hexafluorofosfato		
ácido acético	118-119	0.174
N,N-dimetilformamida	153	0.161
1,2-dicloroetano	84	0.127
água	100	0.123
clorobenzeno	131	0.101
acetona	56-57	0.054
tetrahidrofurano	66	0.047
diclorometano	39.8	0.042
tolueno	111	0.040
hexano	68-69	0.020

Fonte: (ZHU *et al.*, 2014)

Logo, a escolha do solvente é determinante para a maior eficiência na sín-

tese, a qual deve estar associada com as condições de ambiente químico capaz de proporcionar condições favoráveis à formação do composto.

Entretanto há um limite de atuação, onde em temperaturas acima de 300 °C mesmo alguns solventes como a água tornam-se transparentes a radiação eletromagnética de microndas e o processo não será capaz de acoplar e elevar a temperatura acima deste valores, exceto pelo ocorrência pontual de pontos quentes (hotspots) devido a superposição construtiva da ondas eletromagnéticas.

Conforme a Figura 18 pode-se observar um sistema utilizado para a realização de sínteses a partir do método SAM desenvolvido a partir de um micro-ondas doméstico adaptado. Outros dois fatores preponderantes para o método são: a rotação de dipolo; e a condução iônica. Na rotação de dipolo, as moléculas que possuem dipolos permanentes ou induzidos ao serem excitadas – expostas a um campo eletromagnético variável no tempo – sofrem o alinhamento dipolar com o campo elétrico, fazendo com que as moléculas rotacionem e relaxem em uma dada frequência, que faz com que o movimento das moléculas perturbem outras moléculas ao seu redor, fazendo com que o calor se propague rapidamente a partir das interações geradas (PECORARO; DAVOLOS; JÚNIOR, 1997; SANSEVERINO, 2002; SIMÕES *et al.*, 2012).

Nesta situação, o nome solvotérmico, do método SAM, provém de moléculas de água como solvente e aceptoras da radiação eletromagnética. Entretanto se a molécula polar utilizada como solvente for apenas a água, o método pode receber em particular o nome de hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). Neste sentido a formação de óxidos simples e/ou mistos podem estar diretamente relacionados com o processo de desidratação dos hidróxidos durante o processo de síntese por micro-ondas (MOREIRA *et al.*, 2012).

Na condução iônica ocorre a migração de íons no interior da solução/suspensão orientados pelo campo elétrico, aumentando a mobilidade iônica na solução e provocando o incremento de choques efetivos (PECORARO; DAVOLOS; JÚNIOR, 1997; SIMÕES *et al.*, 2012). Neste processo íons de cargas opostas são acelerados pelo campo elétrico uns contra os outros, aumentando assim a taxa de

nucleação no processo de síntese por meio de incremento dos choques efetivos.

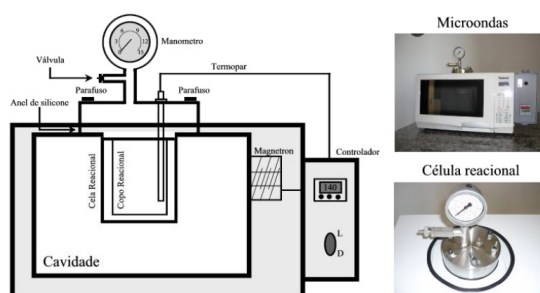


Figura 18: Descrição do equipamento que compõe o sistema solvotérmico assistido por micro-ondas.

Fonte: (FERRER, 2012)

3.9 Nucleação e crescimento de cristais

O processo de nucleação e crescimento de cristais impacta na forma final de uma partícula, sendo este processo composto de vários mecanismos. Para os modelos clássicos como a teoria de La Mer, se considera a nucleação como um processo rápido limitado aos estágios iniciais, nos quais núcleos primários formam-se rapidamente em pequenos intervalos de tempo, sem nucleações futuras (LAMER; DINEGAR, 1950).

Deste forma o processo de síntese por meio de hidrotermalização via micro-ondas em tais processos de nucleação e crescimento são fundamentais para compreender a formação das nanopartículas e/ou mesocristais crescidos por este método.

A partir da figura 18 podem ser verificados os 3 estágios que descrevem, respectivamente, a supersaturação, nucleação e crescimento na formação de nanopartículas. No estágio I ocorre a supersaturação do sistema, fenômeno típico do processo de síntese por co-precipitação utilizada na síntese por microondas, resultando em um aumento na concentração de “monômeros” até que comece a acontecer o processo de nucleação. No estágio II com a nucleação e o consequente crescimento dos cristais, diminuem a concentração de monômeros abaixo do limite de nucleação até que esta acabe. No estágio III acontece o crescimento dos núcleos existentes até a

concentração atingir um patamar muito abaixo da supersaturação, ocorrendo assim a estabilidade do sistema (SILVA, 2015).

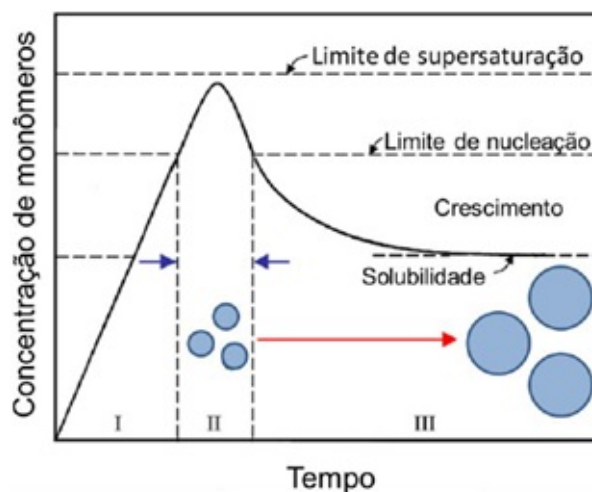


Figura 19: Diagrama esquemático da concentração de monômeros durante o processo de nucleação e crescimento de partículas de acordo com o mecanismo de La Mer.
Fonte: (SILVA, 2015)

O processo que norteia a teoria clássica de nucleação (TCN) está baseado na descrição termodinâmica desenvolvido por Gibbs, no final do século XIX. Trata-se da teoria mais amplamente utilizada para descrever o processo de nucleação. Embora tenha sido primordialmente utilizada para explicar o fenômeno de condensação de vapor em um líquido, tal teoria também vem sendo utilizada para explicar o processo de precipitação de cristais através de soluções supersaturadas (FINNEY; FINKE, 2008; ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009).

Para analisar esse mecanismo considera-se que o sistema é composto por partículas esféricas, o qual descreve qual é a variação de energia livre necessária para a formação de cluster (ΔG_T), conforme a figura 19. Assumindo-se que os núcleos são esféricos, tem-se ΔG_T como a soma da variação de energia livre à formação de superfície (ΔG_S) com a variação de energia livre suficiente para a transformação de fase (ΔG_V), como indica a expressão 10 (FINNEY; FINKE, 2008; ERDEMIR; LEE;

MYERSON, 2009).

$$\Delta G_T = 4\pi r^2 \Delta G_S + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (10)$$

no qual, ΔG_S representa a energia livre de superfície e ΔG_V a energia livre por unidade de volume.

Tratando-se de um processo de cristalização, o primeiro termo refere-se à tendência espontânea que uma solução pode ter de precipitar – de sofrer deposição –. A redução de energia associada ao volume do cristal (ΔG_V) é negativa e ao diminuir é contrabalanceada pela formação de uma nova fase decorrente do aumento da energia de superfície (ΔG_S). Nesse sentido, o crescimento de clusters depende da concorrência entre o decréscimo de ΔG_V e o aumento de ΔG_S , até que o núcleo atinja um valor crítico de raio r_c . A partir deste momento a energia ΔG_T diminui favorecendo o crescimento espontâneo de núcleos (ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009).

O termo positivo (ΔG_S) domina os valores pequenos de r enquanto que o termo negativo (ΔG_V) os valores maiores de r . Tal fato pode ser observado pelo aumento inicial de ΔG_T até ser atingido um valor máximo que corresponde a energia livre total crítica. A partir desse valor, o crescimento do cristal ocorre mais facilmente devido a energia ser suficientemente capaz de formar clusters mais estáveis. Portanto, sistemas com $r < r_c$ são menos estáveis sendo suscetíveis a dissolução enquanto que, sistemas com $r > r_c$ são mais estáveis e com capacidade de crescimento (FINNEY; FINKE, 2008; ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009; SILVA, 2015).

Nas últimas décadas uma série de teorias vêm sendo desenvolvidas para explicar a nucleação e crescimento de nanocristais além das diferentes etapas da curva de La Mer. Devido aos átomos serem considerados os blocos básicos de construção para a nucleação e crescimento de nanopartículas esses modelos são designados como modelos de crescimento e nucleação mediados por átomos. Tratando-se da

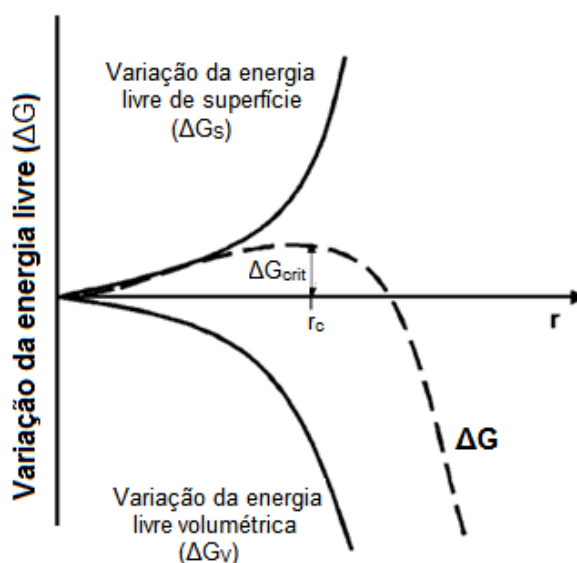


Figura 20: Diagrama da variação de energia livre (G) em função do raio (r) para uma partícula em meio ao processo de nucleação (adaptado).
Fonte: (ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009)

fase de nucleação foram propostas as teorias: da nucleação homogênea, nucleação heterogênea e segunda nucleação (PENG; YANG, 2009; SUN, 2013). Quanto à etapa de crescimento uma variedade de processos, como por exemplo: crescimento limitado por reação; crescimento limitado por difusão; Ostwald ripening; tipo Finke-Watzky; crescimento de dois passos; dentre outros, foram observados durante o processo de crescimento (YOU; FANG, 2016).

Com base nessas teorias alguns mecanismos foram desenvolvidos, com o objetivo de controlar a forma e a estrutura de nano cristais sintetizados. Tais processos foram baseados em diferentes formas termodinâmicas ou parâmetros cinéticos que podem modificar o comportamento atômico durante as etapas de nucleação e crescimento (WANG *et al.*, 2015).

Várias técnicas para sintetizar compostos, ou melhor, nuclear e crescer cristais vêm sendo utilizadas. Dentre elas encontra-se o método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM), o qual demonstra grande potencial e cujo objetivo é alcançar uma melhor performance, a aplicações que envolvam o melhoramento das propriedades ópticas, mecânicas, elétricas dentre outras de materiais nano estruturados (ZHU; CHEN, 2014).

Segundo Jhung *et al.* (2007), o efeito da radiação acelera não apenas a nucleação de clusters, mas também o crescimento de cristais (JHUNG *et al.*, 2007). Mesmo sendo a energia de micro-ondas pequena para quebrar ligações químicas, foi proposto que a maior influência da radiação sobre reações químicas é que esta pode alterar o perfil de reações rapidamente, para dadas temperaturas relativas, e às vezes até periodicamente. Fato possivelmente decorrente por diferenças nas estruturas moleculares que afetam de forma significativa as propriedades de absorção, particularmente em interfaces (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; ZHU; CHEN, 2014).

Apesar de várias tentativas, a explicação dos processos de aquecimento via micro-ondas ainda são complexos no que tange a compreensão dos mecanismos de crescimento e nucleação de cristais. Vários estudos comparativos entre o método solvotérmico convencional e o micro-ondas vêm sendo realizados, porém sem uma compreensão absoluta. Uma vez que, comparativamente, os sistemas a base de radiação por micro-ondas possuem características diferentes aos do que utilizam aquecimento convencional, bem como por discrepâncias experimentais no que concerne, por exemplo, diferentes condições à utilização do tempo de síntese e temperaturas divergentes (ZHU; CHEN, 2014).

No processo de crescimento de cristais, inhomogeneidades podem ser amplificadas devido ao efeito de gradientes térmicos durante a reação, o que provoca a produção de partículas com núcleos de tamanhos amplos. Nesse sentido, o aquecimento dielétrico – via solvotérmico por micro-ondas – corrobora para a obtenção de uma mistura muito homogênea e, em um tempo muito menor relativo ao aquecimento convencional, propiciando condições ideais à formação de nanopartículas. Tal fato foi confirmado na síntese de quantum dots (QDs) do tipo II-VI e III-V (GERBEC *et al.*, 2005). A utilização de radiação micro-ondas, não apenas reduz a ocorrência de gradientes térmicos, como também mostrou ser desnecessária a utilização de altas temperaturas quando se deseja controle sobre o tamanho do cristal. Foi reportado por Wang e Nann (2009), um excelente controle sobre a nucleação e crescimento, via síntese assistida por micro-ondas, de NaYF₄, seguindo o esquema de La Mer. Para o

qual, observaram que nanocristais diferentemente dopados possuíam relevantes propriedades quando comparadas com nanopartículas preparadas por outros métodos, as quais algumas das amostras apresentaram um aumento maior que 30 vezes na intensidade de fotoluminescência (WANG; NANN, 2009).

O tempo de irradiação é a forma mais simples de controlar o tamanho do cristal na síntese assistida por micro-ondas. Sendo observado que em sínteses por micro-ondas o tempo de irradiação prolongado contribui para o aumento do tamanho das partículas o que corrobora à idéia de La Mer que após a estabilização, o núcleo formado pode crescer sem ressolubilização por tempos longos. Em estudo realizado na obtenção de CoO e ZnO, em álcool benzílico, foi verificado que o tamanho do cristal aumenta continuamente em função do tempo de irradiação (GIGUERE *et al.*, 1986; BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Com esse enfoque, acredita-se que a utilização da radiação micro-ondas em sínteses solvotérmicas seja uma forma pertinente para nuclear e crescer cristais, quando se deseja obter nanomateriais homogêneos e de forma rápida, comparativamente a outros métodos de aquecimento já estabelecidos, como, por exemplo, o solvotérmico convencional que utiliza a condução e convecção térmica.

4 Técnicas de caracterização utilizadas

4.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para a identificação da fase estrutural e o nível de cristalinidade das amostras. Para tais medidas foi utilizado um difratômetro Rigaku com radiação Cu-K de 20 ° a 100 °, um passo de 0,02 ° e uma taxa de varredura de 5 s para cada ponto.

4.2 Espectroscopia de UV-Vísivel

O método teve como objetivo a determinação do bandgap óptico, a partir da reflexão difusa das amostras de ZnO e ZnO/ZnS's. Indicou a diferença de bandgap entre as amostras com diferentes precursores de enxofre (tioureia *versus* tioacetamida), na composição de diferentes ZnO/ZnS's. Para tais medições foi utilizado um espectrômetro de alta resolução Ocean Optics HR2000 +, em uma faixa de varredura de 300 a 1000 nm, com a utilização de uma esfera integradora Thorlabs IS200.

4.3 Espectroscopia Raman

A partir desse método foram identificados os modos vibracionais dos compostos ZnO e ZnO/ZnS's. Podendo identificar a presença de suas fases estruturais, bem como distorções e a ausência/presença de modos vibracionais característicos para cada composto. Os espectros FT-Raman foram registrados em um espectrômetro Bruker MultiRam usado com nitrogênio líquido resfriando o sistema e um diodo de Ge como detector. Uma linha de excitação de 1064 nm Nd:YAG-laser resfriada a ar foi aplicada como fonte de luz. O sinal FT-Raman foi coletado na direção retroespalhada, registrado em uma faixa de 100 a 1700 cm^{-1} usando uma resolução espectral operacional de 1,0 cm^{-1} e uma potência de saída do laser de 100 mW.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

Com essa técnica foi possível determinar a forma, rugosidade e o tamanho médio dos grãos que compunham ZnO e ZnO/ZnS's. Também foi possível identificar qualitativamente o grau de recobrimento dos bastões de ZnO sofrido pelos partículas de ZnS. Corroborou ainda com o DRX e com a Espectroscopia Raman para a identificação da fase dos materiais. A morfologia das amostras foi obtida usando FE-SEM (Zeiss Supra35), operando a 5 kV e as medições de EDX foram realizada por um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo, modelo Inspeccionar F50, operando a 20 kV.

4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência foi possível analisar o comportamento dos compostos ZnO e ZnO/ZnS's quanto a emissão de fótons após absorção de energia pela matéria e excitação do material por radiação eletromagnética (SHINDE *et al.*, 2012), bem como compreender em que comprimento de onda ocorre o processo de decaimento. Sendo que, tal processo de decaimento com consequente emissão de fótons está estreitamente relacionado com a taxa de recombinação eletrônica sofrido por portadores de carga que não conseguem manter-se em seu estado fundamental e decaem. Tal técnica foi importante uma vez que, demonstrou qualitativamente o potencial dos portadores de carga do material de manterem-se na banda de condução do semicondutor, podendo corroborar para a formação de uma corrente elétrica. Além disso, em parte, esses elétrons que não recombinam podem ter tempo de vida extremamente longos e também não serem detectado em uma emissão luminescente.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando-se o sistema Mini PL/Raman, sistema de fótons EUA, por meio de excitação a laser 5,0 eV (248,6 nm) (cerca de 50 mW e largura de pulso de 20 μ s), monocromador 1/8M e detector PMT resultando em um sistema de alta resolução (0,2 nm).

4.6 Medidas elétricas J-V

Pelas curvas J-V das células fotovoltaicas, foram mensurados os parâmetros fotovoltaicos das células de ZnO e ZnO/ZnS's. Por meio dos parâmetros fotovoltaicos J_{SC} , V_{OC} foi determinado o FF e conseqüentemente a eficiência de conversão solar em elétrica denotada por η ou PCE. Nesse tipo de medida verifica-se o potencial da célula fotovoltaica em transformar energia solar em elétrica, em termos da resposta J-V, normalizando-se a área ativa do fotoeletrodo em questão.

A resposta fotovoltaica J-V das células foi medida sob 100 mW.cm^{-2} (AM 1.5G), temperatura ambiente de 25°C usando um simulador solar (SLB-300A - ScienceTech) operando em conjunto com um potenciostato (VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments).

4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Neste trabalho, a medida de EIE realizada no escuro permitiu verificar primordialmente, no artigo 2, a variação da resistência de recombinação em relação a dois fotoeletródos, comparando a diferença entre ZnO/ZnS(ZC+TAA) e ZnS(ZC+TAA), como posteriormente discutido.

As medidas de EIE foram realizadas no escuro com amplitude de sinal de 10 mV em uma faixa de frequência de 10 KHz a 20 mHz com potencial de polarização de -0,65 V. Tais aferições foram realizadas com um potenciostato (VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments).

5 Hipótese

Fotoeletrodos com filmes de ZnO/ZnS e ZnS, com materiais obtidos pelo método SAM, quando sintetizados com precursores de Zn e S diferentes, na obtenção de ZnS crescido sobre ZnO ou pela conversão de ZnO em ZnS, oferecem respostas estruturais e ópticas promissoras à aplicações fotovoltaicas.

6 Artigo 1

6.1 Apresentação do Artigo 1

Este artigo apresenta a investigação do crescimento de ZnS sobre ZnO quando são utilizados dois precursores diferentes como fonte de Zn (Acetado de Zinco e Nitrato de Zinco) para obtenção do ZnS. Como fonte de Enxofre (S) foi utilizada a tioureia (TIO). Quanto ao ZnO foram mantidos fixos seus precursores (Acetato de Zinco (ZA), Tioureia (TIO) e NaOH).

Acknowledgement to reproduced from Ref. (FERNANDES et al., 2020) with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Royal Society of Chemistry.¹

¹<https://www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/licences-copyright-permissions/reuse-permission-requests>)

PAPER



Cite this: *New J. Chem.*, 2020, **44**, 20600

An investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(10 $\bar{1}$ 1)

Cristian Dias Fernandes,^{id}*^a Mateus Meneghetti Ferrer,^{id}^a
Cristiane Wienke Raubach,^{id}^a Eduardo Ceretta Moreira,^{id}^b Luciano Timm Gularte,^{id}^{ac}
Sergio Cava,^{id}^{ad} Mauricio Jeomar Piotrowski,^{id}^d Pedro Lovato Gomes Jardim,^d
Ramon Dadalto Carvalho,^{id}^d and Mario Lucio Moreira,^{id}*^{ad}

In the present work, a relationship between the pencil-like growth of wurtzite zinc oxide (ZnO) with specific surfaces to support zinc sulfide (ZnS) deposition and its photovoltaic behavior is proposed. The wurtzite ZnO and zinc blende ZnS were explored in the context of the ZnO/ZnS interfaces obtained from zinc acetate (ZA) and zinc nitrate (ZN). A more effective ZnS coating was obtained on polar (10 $\bar{1}$ 1) ZnO surfaces, using ZN precursors, since the growth of planes is electronically and sterically favored because of the accentuated charge polarization. The hexagonal rod shaped ZnO with pencil-like end was examined by scanning electron microscopy, its surface stability was confirmed by density functional theory, and the shape change diagram obtained from the classic Wulff construction demonstrated that the (10 $\bar{1}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 1) ZnO planes have increased energetic stability. From photovoltaic measurements we observed improvements in the ZnO/ZnS (ZN) (i) photocurrent density, from 0.88 to 1.03 mA cm⁻², corresponding to an increment of 17%; (ii) open-circuit photovoltage, from 0.62 to 0.67 V, equivalent to an increment of 8%; and (iii) photoconversion efficiency, from 0.40 to 0.42%, representing an improvement of 4.7% in the case of the predominant (10 $\bar{1}$ 1) plane growth. On the other hand all ZnO/ZnS systems have the same main absorption bandgap of 3.1 eV. Significantly, this data set demonstrates that better photovoltaic behavior can be achieved in ZnO/ZnS (ZN) through covering and surface growth control, resulting in adequate band alignment.

Received 15th August 2020,
Accepted 24th October 2020

DOI: 10.1039/d0nj04119j

rsc.li/njc

1 Introduction

Several studies have shown that control of the shape of semiconductor particles is the key to manipulating their electrical, magnetic, mechanical, and optical properties.^{1,2} The different kinds of exposed facets, which represent different crystallographic indices, can generate different excess of surface energy or energy distribution.³ Therefore, the possibility of modulating specific characteristics can directly contribute to material applications. For this purpose, some strategies are used frequently for structural and morphological changes, such as different synthesis routes,^{4,5} heat treatments,⁶ pH control,⁷ different precursors,⁸ additives⁹ or surfactants,¹⁰ doping,¹¹ different precursor concentrations,¹² and others.

The verification and possible control of the properties based on structural changes allow unlimited applications. In this

context, ZnO is an interesting material,^{13,14} and it has received considerable attention since it has several advantages, such as various methods of synthesis, plentiful reserves on Earth, and the fact that it is environmentally friendly.¹⁵ Beyond that, it is a unique material with semiconductor, piezoelectric, and pyroelectric properties.¹⁶ The possible ZnO nanostructures have great potential for applications in several prominent fields, e.g., photocatalysis, optoelectronics, nanopiezotronics, sensors, battery anodes, nanoelectronics, and others.^{17–22}

New applications of ZnO are directly related to the search for methods or procedures to modify the surface and/or shape of the particles, without harming the physical/chemical properties.^{13,23,24} At the same time, modifications can be employed to improve the desired properties, such as photocatalytic activity. ZnO is an important semiconductor that has exhibited favorable optical, electronic, and surface properties.²⁵ Also, such properties can be easily modified by alterations in the synthesis route.^{26,27} Several synthesis routes have been used to explore different exposed ZnO surfaces, such as the sol-gel method,^{27,28} thermal decomposition,²⁹ hydrothermal and solvothermal methods with conventional heating,^{30,31} microwave-assisted hydrothermal (HAM) methods,^{32–34} chemical bath

^a CCAF, IFM/CDTec-PPGCEM, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil. E-mail: cristiandf2003@gmail.com

^b Federal University of Pampa, 96413-172, Bagé, RS, Brazil

^c Federal Institute of Sul-rio-grandense, 96015-360, Pelotas, RS, Brazil

^d IFM/PPGFis, Federal University of Pelotas, 96160-000, Capão do Leão, RS, Brazil

deposition (CBD),³⁵ sputtering,³⁶ electron beam evaporation,³⁷ spray pyrolysis,³⁸ and other techniques. The many ways of combining routes, conditions and methods make it possible to obtain ZnO with different shapes such as wires or nanowires,³⁹ rods or nanorods,⁴⁰ nanoplates,⁴¹ flowers,⁴² tetrapods,⁴³ nanotubes,⁴⁴ and other types of particle structures.^{45,46} Abd-Ellah *et al.*⁴⁴ reported the specific growth of nanotubes, which can be used as photoanodes in dye-sensitized solar cell (DSSC) applications. The type of exposed surfaces in the different shapes is a key point in tuning and optimizing the properties.

Manikandan *et al.*⁴⁷ showed the photovoltaic capacity development of Ag grown on ZnO nanoparticles, which have three-dimensional pyramid structures and are applied as photoanodes in DSSCs. These authors reported increased photovoltaic energy for the DSSCs, with light dispersion induced and photo-generated electrons on the plasmonic surface, which is related specifically to the Ag nanoparticles.

Saidani *et al.* highlight the photocatalytic potential of ZnO, especially when the zinc acetate precursor is used instead of zinc nitrate. In addition, they demonstrated that zinc acetate has a better electrical conductivity than zinc nitrate, as well as a higher methylene blue (MB) degradation capacity.⁴⁸

In this context, understanding the structural, energetic and electronic characteristics is vital when studying the surface stability of a crystalline system, mainly to verify its ability to anchor itself to another material. For this reason, both theoretical and experimental approaches are important, mainly because the surface region of the nanoparticles is challenging to evaluate experimentally. The role of the computational simulation is to provide a model that best represents the microscopic situation of the experiment, contributing to the comprehension of the system properties.⁴⁹

In addition to the structural changes, the combination of different materials is an interesting way to explore the property modulation due to the synergistic effects.⁵⁰ Synergistic properties of ZnO bound to other compounds can be seen in the literature, *e.g.*, Castillejos-López *et al.*⁵¹ have shown that the synergy of the contacts between ZnO planes and PdZn nanostructures improves the chemical properties in hydrogenation processes. Some specific planes become more active and selective in these material systems, which can be used to favor catalytic positions on specific surfaces. The study of the synergism of ZnO with the interfaces of other materials, such as ZnO/ZnS;^{52,53} ZnO/ZnWO₄;⁵⁴ ZnO/CuO;⁵⁵ ZnO–TiO₂;⁵⁶ ZnO/ZnX (X = S, Se, Te);⁵⁷ and ZnO/ZnF₂,⁵⁸ is important in the search for optimized properties for applications such as photocatalysis;^{52,54,59} anodes for lithium-ion batteries;⁵³ supercapacitors;⁶⁰ solar cells;⁶¹ and gas sensors,⁵⁵ among other applications. Thus, particle growth on ZnO offers important possibilities to change and tune particular properties.

A variety of theoretical studies based on modifying the surface parameters of ZnO and/or ZnS are being carried out to optimize the structural, electronic, optical and energetic responses of various types of photocatalytic systems.^{62–64} In the case of photovoltaic systems based on ZnO/ZnS, Saha *et al.*⁶⁵ highlight the possibility of improving the photovoltaic response of

a ZnO/ZnS system by controlling the core diameter and shell thickness, which are responsible for the variation of the system's bandgap and also for the type II band alignment, modified by a change in the structure. Schrier *et al.*,⁶⁶ in a theoretical study on heterostructures related to photovoltaic systems, highlight the importance and the capacity of the ZnO/ZnS system to be used as a photovoltaic device upon reducing the bandgap. This study also stresses that many features of the ZnO/ZnS system can be exploited to further reduce the bandgap, such as the use of piezoelectric effects, alloys and interfacial roughness.

Joicy *et al.* suggest that ZnS growth on ZnO produces changes in the surface because of ZnS anchoring, which causes improvements in the optical properties of the system. Beyond that, the type II band alignment structure provides emission in the blue region while the UV and green ZnO emissions suffer a decrease in intensity due to the charge transition between the semiconductors.⁶⁷ In this context, the ZnO/ZnS combination seems to be an excellent choice, since previous work⁶⁸ has achieved highly efficient photocatalytic activity for this composite. Also, ZnS has several advantages, for example, reduced charge recombination,⁶⁹ abundance and the fact that it is relatively inexpensive.⁷⁰

Wang *et al.*⁶¹ performed a theoretical study involving ZnO/TiO₂ and N3 where they showed that N3 adsorption can be improved with the introduction of ZnO in the ZnO/TiO₂ system. In this sense, the novel behaviour caused by the synergistic effect of the ZnO/TiO₂ component transformed the system into an excellent specific structure for DSSCs.

In our study, we seek to show the growth behavior of ZnO crystals from both theoretical and experimental points of view. The theoretical models served as a tool to assist the explanation of the characteristics of the ZnO crystal growth and the ZnS growth on ZnO, utilizing the structure and energy of the selective interface associated with the surface structural features. In this context, it was experimentally inferred that the coating of ZnO with ZnS could be selective. The selective interface associated with the surface structural characteristics may represent a significant advance in the control of the synergistic properties and may be reflected in the photovoltaic behavior of the solar cells.

2 Methodology

2.1 Experimental section

All the reagents were analytical grade purity and were used as received without further purification.

2.1.1 Synthesis of ZnO particles. The ZnO compound synthesis was carried out by dissolving 2.6 mmol of Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (Sigma-Aldrich) in 45 mL of distilled water and 0.1 mol of NaOH (Synth) in 45 mL of distilled water, both under constant magnetic stirring for 10 min at room temperature. After complete dissolution of the solutes, the Zn(CH₃COO)₂·2H₂O was added to the NaOH under constant stirring for another 10 min until a homogeneous suspension was obtained. Then, the resulting

homogeneous suspension was placed in a reaction cell and heated in a microwave oven, operating at 2.45 GHz with a power of 800 W, at 403 K for 40 min. The temperature and reaction time were chosen based on previous work by our group.⁷¹ After the synthesis process, the precipitate obtained was washed with distilled water several times until the pH reached a neutral value (approximately 7.0). Finally, the material was collected and dried at 353 K for 5 h.

2.1.2 Synthesis of ZnS grown on ZnO. The ZnS growth on ZnO was investigated with two samples using zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) and zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) as sources of zinc, which were named ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN), respectively. Initially, 5 mmol of ZnO obtained in the previous synthesis were dispersed and then added to 25 mL of distilled water in an ultrasonic bath for 10 min. After that, a solution of 10 mmol of thiourea (Sigma-Aldrich) in 75 mL of distilled water was prepared separately, and then 5 mmol of zinc acetate was added after complete dissolution. The resulting solution of thiourea and zinc acetate was then added to the ZnO suspension initially dispersed in distilled water and transferred to the microwave reaction cell to be heated at 403 K for 40 min to prepare the first sample denoted by ZnO/ZnS (ZA). After the synthesis, with an approximately neutral pH (7.0), the product was sequentially washed with distilled water and isopropyl alcohol, and dried at 353 K for 5 h to obtain the first sample denoted by ZnO/ZnS (ZA). The process was repeated, replacing zinc acetate (ZA) with zinc nitrate (ZN) to obtain the second sample denoted by ZnO/ZnS (ZN).

2.1.3 Photovoltaic devices. For the preparation of single layer ZnO, ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN) photoanodes, dispersions of 0.25 g of powder, 18 μL of ethylene glycol (Synth) and 15 μL of Triton X-100 (Sigma-Aldrich) were prepared. Afterwards, ethanol (Synth) was dripped into the solution until the desired consistency similar to a paste was obtained. These pastes were deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates (Sigma-Aldrich) with a delimited area of 1 cm^2 by the doctor blade technique. After the deposition step the substrates were heat treated at 723 K for 30 min and naturally cooled to room temperature, and then sensitized with ruthenium(II) *cis*-(SCN)₂ bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate) (N-3) (Sigma-Aldrich) with a concentration of 0.3 M in ethanol, for 24 h, at room temperature and without light.

For the blocking layer deposition, the FTO substrates were cleaned by immersion in isopropanol at 353 K. The deposition of the TiO_2 layer was performed using the spin-coating technique. We prepared a solution of 5 mL titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Sigma-Aldrich) with a concentration of 0.30 M. Then, the solution was deposited on the FTO substrate by spin-coating in two steps: (i) 1500 rpm for 15 s and (ii) 3000 rpm for 30 s. The layer was left to dry for 10 min at 398 K followed by thermal treatment at 773 K for 30 min. Considering the heterojunctions of TiO_2 with ZnO, ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN), counter electrodes with a layer of platinum deposited by thermal decomposition were used in all assembled cells. The photoanode and counter electrode were connected and sealed

by introducing a potassium iodide/triiodide electrolyte. The schematic model is similar to that used in the papers of Lilge *et al.*⁷² and Gularte *et al.*⁷³

2.1.4 Characterization. The structural phase and crystallinity level of the samples were identified by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku diffractometer with Cu-K radiation from 20 to 100° with a 0.02° step width and a scanning rate of 5 s for each point. UV-Vis measurements were performed with a high-resolution Ocean Optics HR2000+ spectrometer, in the range of 300 to 1000 nm. FT-Raman spectra were recorded on a Bruker MultiRam spectrometer using a liquid nitrogen-cooled Ge diode as the detector. The 1064 nm excitation line of an air-cooled Nd:YAG laser was applied as the light source. The FT-Raman signal was collected in the backscattered direction, and recorded over a range of 100 to 1700 cm^{-1} using an operating spectral resolution of 1.0 cm^{-1} , and a laser power output of 100 mW. The morphological properties of the samples were examined using FE-SEM (Zeiss Supra35), operating at 5 kV, and EDX measurements were performed with an Inspec F50 field emission scanning electron microscope, operating at 20 kV. The photovoltaic *J-V* responses of the DSSCs were measured at 100 mW cm^{-2} (AM 1.5G) and 298 K using a solar simulator (SLB-300A – ScienceTech) together with a potentiostat (VersaSTAT 3 – AMETEK Scientific Instruments).

2.2 Theoretical section

The ZnO theoretical models were obtained by quantum mechanical calculations according to periodic density functional theory (DFT)⁷⁴ implemented in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP).^{75,76} The exchange–correlation energy functional was described by the semilocal formulation proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE).⁷⁷ To solve the Kohn–Sham equations, we employed the projector-augmented-wave pseudo-potentials found in the VASP database.^{76,78} The plane-wave expansion was truncated at a cut-off energy of 520 eV, and the total energy converged at 10^{−6} eV for the self-consistent interaction. The Brillouin zone was sampled employing the Monkhorst–Pack *k*-points method, with a *k*-mesh of 5 × 5 × 5 for the bulk model and 5 × 5 × 1 for the surface models. As an initial procedure, the optimizations of the lattice parameters and internal coordinates of wurtzite ZnO were performed until the forces on the atoms were <0.01 eV Å^{−1}. The structural parameters of the input data were extracted from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) card no. 180050.⁷⁹ From the optimized unit cell, the low index (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), and (11 $\bar{2}$ 1) surfaces were modeled.

All possible stoichiometric terminations without reconstruction were tested. A vacuum spacing of 15 Å was introduced to avoid interactions between the slabs. In addition, dipole correction for the long-range dipole interactions between the slabs was performed by introducing a dipole sheet in the middle of the vacuum region in order to result in zero electric field in the vacuum region, as implemented in VASP. In the optimization of the surfaces, the five external-most layers on the top and the bottom side were relaxed (ten in total), while the central layers were frozen in the relaxed bulk positions. The atoms were

allowed to relax while keeping fixed the parameters related to the optimized unit cell in the directions perpendicular to the vacuum. The convergence criterion for the atomic coordinates was that the forces experienced by each atom had to be smaller than $0.01 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. All the slab models had a thickness higher than $20 \text{ \AA}$ to guarantee the stability of the surfaces which represent 16, 28, and 32 layers of the (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), and (11 $\bar{2}$ 1) surfaces, respectively. This procedure is intended to include the bulk properties in the model and to represent an equilibrium condition. The surface energy (E_{surf}) values were calculated according to the following equation:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A}, \quad (1)$$

where E_{slab} is the slab model energy, n is the number of molecular units in the model, E_{bulk} is the bulk energy and A is the surface area.

The shape estimation and the diagram of morphological changes were obtained from a classic Wulff construction. This model provides a simple relationship between the E_{surf} of a surface plane and its respective distance from the center of the particle.⁸⁰

3 Results and discussion

The crystallinity of the ZnO, ZnO/ZnS (ZA), and ZnO/ZnS (ZN) samples was initially analyzed by XRD, as shown in Fig. 1.

According to Fig. 1, the ZnO sample crystallizes in the hexagonal phase (zinc wurtzite – ZW) since all peaks could be indexed from the JCPDS card 3-888. The ZnO/ZnS systems were indexed from the same JCPDS card, 3-888, and a small shoulder at $2\theta = 27^\circ$ could be identified with the JCPDS card 65-309, which indicates a small amount of growth of ZnS in the cubic phase (zinc blende – ZB). In the case of the ZnO/ZnS samples, with both ZA and ZN precursors, an additional peak is present in the diffractogram besides the ZnO peaks. This peak is attributed to the (111) plane of the ZnS material in the ZB

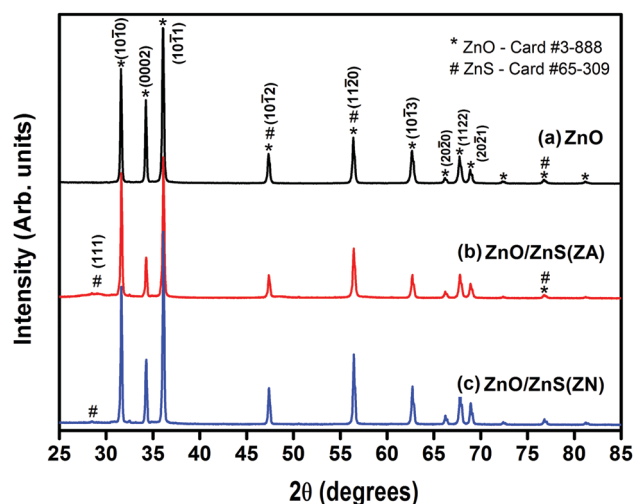


Fig. 1 XRD patterns of the samples: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS (ZA); and (c) ZnO/ZnS (ZN).

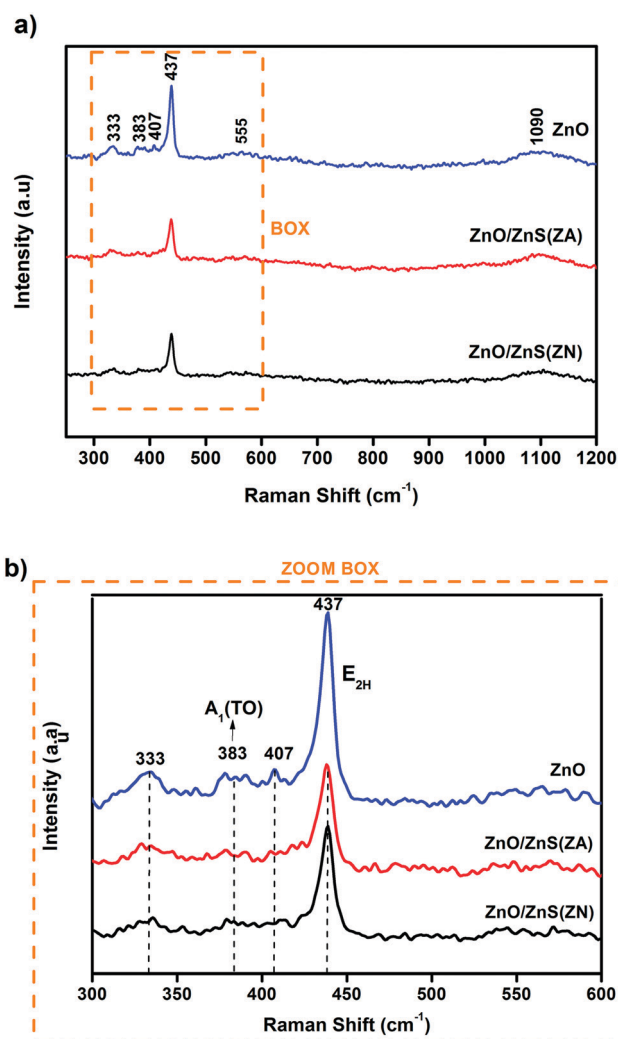


Fig. 2 Raman spectroscopy of samples: (a) ZnO, ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN); (b) zoomed in box in the range of 300 to 600 cm^{-1} .

phase, as reported in the JCPDS card 65-309. After the ZnS is inserted as a shell in the system, it is possible to observe the (111) diffraction plane. The ZnO peaks are narrow, indicating good crystallinity; on the other hand, after the ZnS growth on ZnO, the lack of widening of the peaks may indicate a thin ZnS coating on ZnO.

In the Raman spectra of the samples (Fig. 2a and b), it was possible to identify modes at 333, 383, 407, 437, 555 and 1090 cm^{-1} . The 437 cm^{-1} vibrational mode is equivalent to the main vibrational mode which is a ZW band, corresponding to the optical phonon E_{2H} ⁸¹ as observed in Fig. 2. The vibrations at 333 (second-order) and 383 ($A_1(\text{TO})$) cm^{-1} correspond to transverse vibrations which are also related to the typical modes of the ZW structure. The 407 cm^{-1} mode is related to the E_{1T} (first process) vibration and completes the set of vibration modes of wurtzite ZnO.⁸² The mode at approximately 555 cm^{-1} with weak intensity results from the contribution of the $E_1(\text{LO})$ vibration of ZnO and is attributed to defects in the structure (oxygen vacancies), depending on the orientation and crystallinity of the system and the synthesis method adopted.^{81,83}

Above 1000 cm^{-1} , modes are assigned to overtones or combined bands.⁸³ The lack of the 860 cm^{-1} mode corroborates the absence of impurities introduced during the material manufacturing process.⁸⁴ All Raman modes were attenuated after ZnS growth on ZnO, as a result of electromagnetic radiation absorption by ZnS nanoparticles. No ZnS vibrational modes were observed, because the ZnS was not crystalline.

There were no obvious differences in the bandgap values, and the bandgaps of all samples were around 3.1 eV. If we consider that the bandgap practically did not vary, then we can conclude that the synergistic effect mainly acted as a mediator in the formation of ZnS crystals, which would explain the selectivity of the coating as shown in the microscopic images (Fig. 3).

The pure ZnO obtained by the microwave-assisted synthesis, as shown in Fig. 3a and b, is stable in hexagonal rod forms with pencil-like ends. Also, it is possible to observe flower-like shapes in some regions as a result of the growth of rods from a common central point. The rods have a typical microstructure composed of a hexagonal-based tapered prism with a diameter between 85 nm and 193 nm, as measured by the high-resolution microscope. The shape of the rod extremities varies from a pencil-like shape, with exposure of the $(10\bar{1}1)$ surface, to flattened tips, with stabilization of the (0001) surface. Since the growth appears to originate from the same nucleus, the tips and the body appear to undergo epitaxial growth, where each rod is, in fact, a single crystal, as observed in the literature.⁸¹

Regarding the ZnO/ZnS (ZA) compound form, a partial covering of the ZnS compound was observed over the ZnO hexagonal-based tapered prisms (HTPs), as shown in Fig. 3c and d, making the system a “ZnS grown on ZnO” system. Also, the ZnS nanoparticles are homogeneously distributed over all

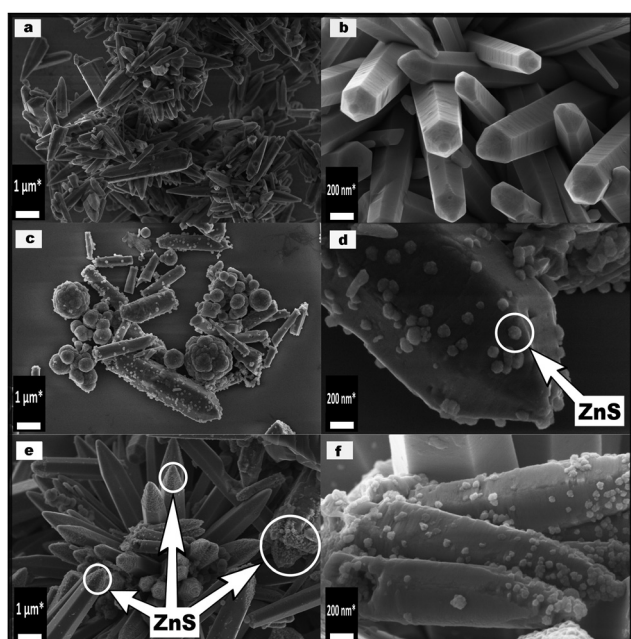


Fig. 3 SEM-FEG images with magnification $20.0\times$ and $100.0\times$ of (a and b) ZnO, (c and d) ZnO/ZnS (ZA), and (e and f) ZnO/ZnS (ZN) samples.

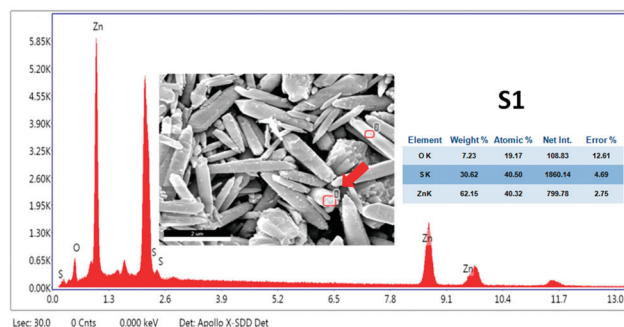


Fig. 4 EDX spectrum of the ZnO/ZnS composite obtained from point 1 (left), shown in conjunction with the MEV-FEG image and the respective percentage levels of Zn, S and O.

ZnO faces. Thus, it is shown that few ZnS particles are able to adhere to the surface of the ZnO rods. This could be caused by the solvent used, as suggested by Flores (2016).⁷¹

In order to ascertain if the partial covering on ZnO is really composed of ZnS, EDX measurements were used to analyze the elemental composition of the ZnO/ZnS (ZA) structures. Thus, the presence of the Zn and S components has been verified in selected regions, as shown in Fig. 4 and 5 for two identified sites. The tables included in Fig. 4 and 5 show the percentages of Zn, S and O at sites 1 and 2, respectively, demonstrating that the particles adhered to the ZnO sticks are actually non-crystalline ZnS. Furthermore, it is noted from the spectra in Fig. 4 and 5 that the signal ratios of the elements are very similar. As confirmed by the tables, it can be said that the ZnS growth is practically homogeneous over ZnO.

The best apparent covering was obtained for the ZnO/ZnS (ZA) system, which suggests homogeneous growth of ZnS on the ZnO rod faces. Moreover, this situation is not the best option since from the XRD pattern (Fig. 1) it is possible to observe a lower intensity for the $(10\bar{1}1)$ peak when the covering is not concentrated at the tip ($(10\bar{1}1)$ plane), and the intensity is smaller for ZnO/ZnS (ZA) than ZnO/ZnS (ZN).

On the other hand, ZnO/ZnS (ZN) presents new behavior concerning ZnS growth. From Fig. 3e and f and more clearly in Fig. 6, it is possible to observe selective covering of the two facets located at the rod extremities. More specifically,

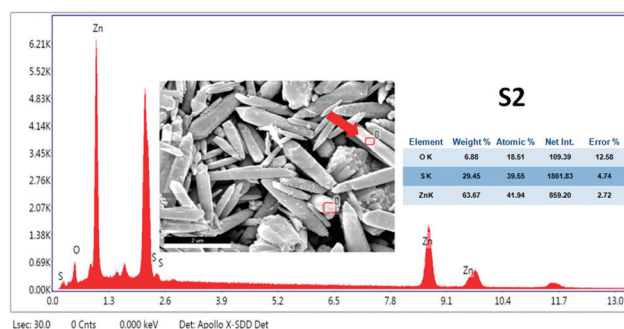


Fig. 5 EDX spectrum of the ZnO/ZnS composite obtained from point 2 (right), shown in conjunction with the MEV-FEG image and the respective percentage levels of Zn, S and O.

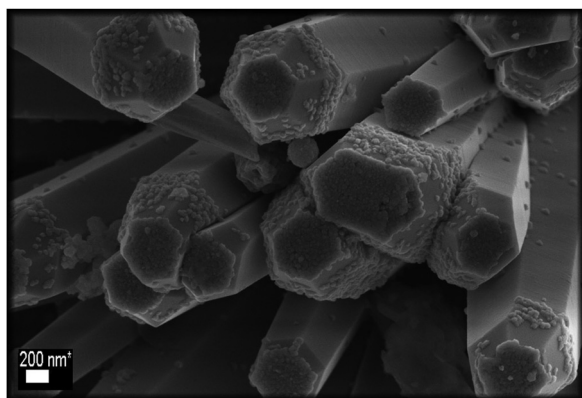


Fig. 6 SEM-FEG image of the ZnO/ZnS (ZN) sample with magnification 50.0k $\times$.

ZnS grows preferentially on the (10 $\bar{1}$ 1) and (0001) facets of the ZnO rods. It is already established that different from the (10 $\bar{1}$ 0) surfaces, the (0001) and (10 $\bar{1}$ 1) surfaces are polar. This fact is probably the key point for the growth orientation of ZnS and will be investigated further.^{85–87}

This preferential selective growth over ZnO may create specific conditions that change the optical behavior due to exposure of specific planes, which is also correlated with surface exposure and coverage by ZnS. Thiourea is the vector responsible for the non-crystallinity of ZnS, offering less potential for ZnO coating compared to other sulfur sources, such as thioacetamide (TAA), as suggested by Hu *et al.* in the case of ZnO/ZnS core-shell nanostructures.⁸⁸

Theoretical modeling of the ZnO surfaces was also performed to provide a basis for the understanding of the experimental ZnO and ZnS growth. Fig. 7 shows a side view of the (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) and (0001) relaxed stoichiometric surfaces with the cutting conditions based on the lowest energy configurations found for our models.

The structural schemes shown in Fig. 7 allow us to obtain valuable information about each cutting plane. As previously mentioned, the (10 $\bar{1}$ 0) surface has a nonpolar layer condition with a 1:1 stoichiometry with respect to the Zn and O. It is worth mentioning that after the relaxation process, the (10 $\bar{1}$ 0) slab model is showed a small displacement of the more exposed oxygen on the top side and the more exposed Zn on

the bottom side, of the order of 0.01 Å. In the case of the (10 $\bar{1}$ 1) slab, the layer distribution consists of two Zn layers followed by two O layers. This model presents a charge separation between the Zn and O layers. In the theoretical calculations, the most stable condition is Zn termination on both sides of the model. The relaxation process resulted in compression of the most exposed Zn in the direction of the nearest oxygen layer due to the unsaturated surface and charge separation of the layers. Lastly, the (0001) slab has a Zn layer followed by an O layer, and so it continues alternately. The external layers did not present obvious changes during the relaxation process.

The surface energies (E_{surf}) showed that the stability order of the studied surfaces is: (10 $\bar{1}$ 0) > (10 $\bar{1}$ 1) > (0001), where the values are also depicted in Fig. 7. Many studies report the energies of different surfaces separately.^{89,90} However, the direct evaluation of the surface energies found by different methods can generate misleading results regarding relative stability. Park *et al.*⁹¹ presented a comparative table for different surfaces of ZnO. According to this study, the (10 $\bar{1}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 1) surface energies were 1.12 eV and 1.73 eV, respectively. Both energies are 0.3 eV higher than our values. In the case of the polar (0001) surface, Park estimated energies of 2.04 eV and 2.25 eV for Zn-termination and O-termination, respectively. The average difference between these two values and our result for the (0001) surface is 0.5 eV. Even with the differences in relation to the absolute energies, the order of stability proved to be the same in both cases. It is also important to highlight that the stabilization of the polar surfaces, mainly the (0001) surface, is constantly studied.^{92,93} In addition, periodic surface arrangements over a long distance can also play an important role in the charge stabilization.⁹⁴ In our models, the slabs were simplified to the stoichiometric conditions without reconstruction in the vacuum and with the addition of dipole correction generated by the asymmetric charges, according to Neugebauer and Scheffler,⁹⁵ in order to obtain the starting point for the surface energies of the polar (0001) and (10 $\bar{1}$ 1) surfaces. Besides the E_{surf} values, Fig. 7 also shows the respective estimated shapes under vacuum conditions (also shown in the table in Fig. 8a).

The obtained shapes have a different rod length to the experimental shapes observed in Fig. 3. The imposition of a relative stabilization of the (10 $\bar{1}$ 0) surface with respect to the other surfaces is needed for the enlargement of particles, as shown in Fig. 8a. These data show the preferential stabilization of the (10 $\bar{1}$ 0) surface during the growth step under our experimental conditions. According to our model, the estimated relative surface energies of the (10 $\bar{1}$ 0) and (0001) surfaces of the ZnO particles with the experimental shape (Fig. 3) show that the stability of the (10 $\bar{1}$ 0) surface is about 8 times greater under our reaction conditions, as presented in the final step of the path in Fig. 8a (0.2 J m $^{-2}$). Also, it is essential to highlight the variation of the particle extremities, where particles with both flat-tipped extremities ((0001) surface exposed) and pointed extremities ((10 $\bar{1}$ 1) surface exposed) can be found (Fig. 3). Such a change can be observed in Fig. 8b with the (10 $\bar{1}$ 1) stabilization, as expected. Our theoretical route of morphological change estimates that going from the flat-tipped shape

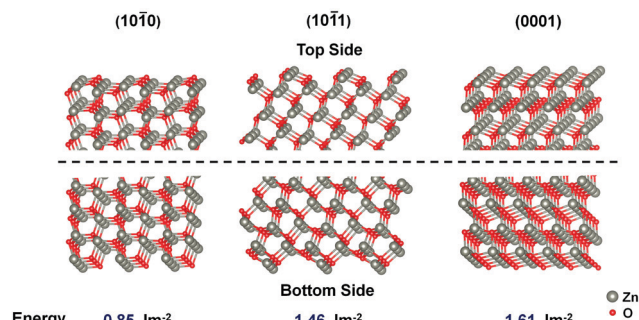


Fig. 7 ZnO surface regions of the (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) and (0001) slab models.

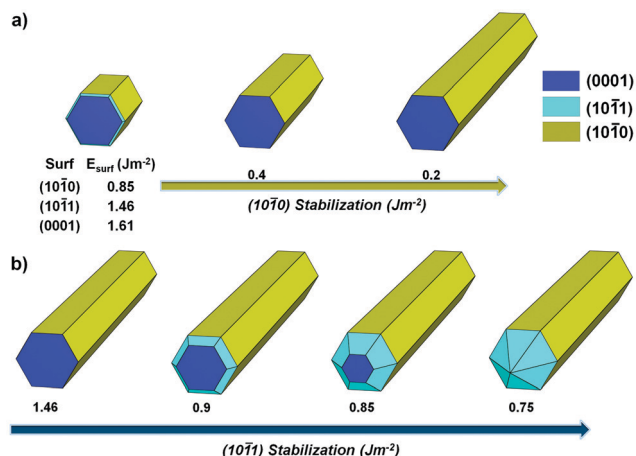


Fig. 8 Wulff constructions for (a) the $(10\bar{1}0)$ surface energy stabilization with respect to the estimated system in vacuum and (b) stabilization of the $(10\bar{1}1)$ surface.

(exposed (0001) surface) to the pointed-tipped shape (exposed $(10\bar{1}1)$ surface) involves a surface stabilization rate, $(10\bar{1}1)/(0001)$, of 53%. According to the experimental thickness and length values obtained from a sampling of our particles, we estimate that the relative stabilization rate of the $(10\bar{1}1)$ surface in relation to the (0001) surface oscillates between 1.8 and 2.15 times more stable. In general, it is clear that the environment, which includes the precursors, solvent and heating method, promotes significant stabilization of the $(10\bar{1}0)$ surface and intermediate stabilization of the $(10\bar{1}1)$ and (0001) surfaces, resulting in a mixture of morphologies with extremities of different shapes.

Based on the theoretical models, it is possible to understand the experimental facts in a more in-depth way. Even though the most stable theoretical terminations of the surfaces (Fig. 7) may not represent the real ones, it is evident that any termination of the $(10\bar{1}0)$ surface generates a plane with nonpolar characteristics and termination of the $(10\bar{1}1)$ and (0001) surfaces results in polar characteristics. We believe that these characteristics are the key point for the oriented growth observed under our conditions.

The only difference in the ZnS growth on ZnO between the samples was the Zn precursor, as previously discussed. Besides, it is essential to emphasize that the ZnO particles result from the same synthesis in both cases. Therefore, the precursors change the nucleation and growth points over the ZnO. In this sense, it is evident that the use of ZN in the synthesis of ZnS generates ZnS with favorable characteristics, electronically and sterically, for growth on planes that exhibit higher charge polarization. On the other hand, we believe that ZA has a certain preference for ZnS coating, causing a hindrance and, consequently, blocking the preferential kinetic growth at the tips, allowing homogeneous growth during the synthesis process.

3.1 Photovoltaic behavior

In this section we intend to demonstrate the correlation between the crystal growth and the preferential growth of ZnS

on ZnO presented in the previous section, and the photovoltaic response of each system.

Fig. 9a shows the photocurrent density–voltage (J – V) curves of solar cells based on ZnO/ZnS (ZN) (dash-dot/blue line), ZnO/ZnS (ZA) (dot/red line) and ZnO (dash/black line). The results revealed that devices with photoelectrodes of ZnS grown preferentially oriented on ZnO show better J_{SC} and V_{OC} , but with a slight reduction in the fill factor (FF) with respect to the ZnO cell. Note that ZnO/ZnS (ZN) showed better energy conversion efficiency, attributed to higher J_{SC} (1.03 mA cm^{-2}) and V_{OC} (0.67 V). The photovoltaic parameters are summarized in Table 1 where we observe the corresponding increases in J_{SC} (17%), V_{OC} (8%) and photon conversion efficiency (PCE) (4.7%), even though the FF decreases by 17%.

Other reports have already discussed the photovoltaic efficiency of ZnO/ZnS systems with better response than those presented here. These reports present results for devices using counter electrodes with reflective Al layers, electrolytes with high capacity to increase the response of the photovoltaic cell, and multilayered systems, among other peculiarities, which can improve the overall efficiency.^{96,97} On the other hand, our devices present greater simplicity in the preparation methods and efficiencies comparable to those of other more robust devices previously reported in the literature.

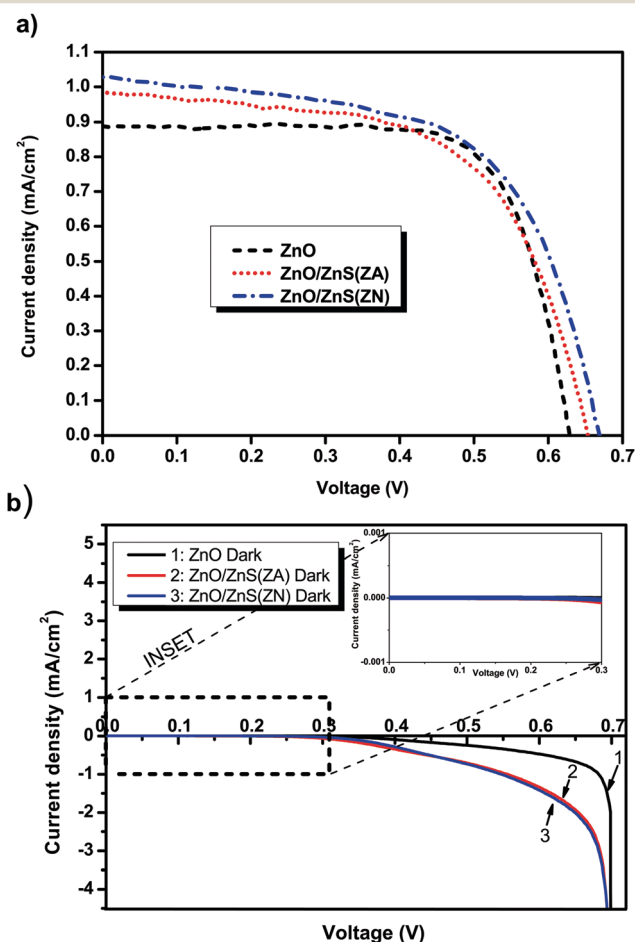


Fig. 9 Photovoltaic behavior of the ZnO, ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN) systems: (a) under 100 mW cm^{-2} (AM 1.5G) illumination, (b) in the dark.

Table 1 Photovoltaic parameters of the cells measured under AM 1.5G illumination at 100 mW cm⁻²

Cell	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
ZnO	0.88	0.62	0.74	0.40
ZnO/ZnS (ZA)	0.98	0.65	0.61	0.36
ZnO/ZnS (ZN)	1.03	0.67	0.60	0.42

From the dark curves presented in Fig. 9b, it is possible to verify that the devices exhibited diode type behavior under dark conditions. Under forward bias the current increases exponentially as a function of the applied potential; when $V = 0$ the J_{SC} value is respectively 1.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 1.4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ and 1.2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ for photovoltaic cells with ZnO, ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN) photoelectrodes, which indicates that there are no significant differences in the current density values. The current densities of the same cells under illumination (AM 1.5G at 100 mW cm⁻²), whose data can be seen in Fig. 9a and are listed in Table 1, are 0.88 mA cm⁻², 0.98 mA cm⁻² and 1.03 mA cm⁻², respectively. The relationship between the current densities of the illuminated and non-illuminated cells shows an increase of nearly 10³ orders of magnitude when the cells receive light, which demonstrates the interesting photovoltaic potential of ZnO/ZnS systems. A faster J_{SC} response can also be perceived in Fig. 9b for ZnO/ZnS (ZA) and ZnO/ZnS (ZN), which respond more quickly and at lower potentials.

In this sense, in agreement with the study by Wang *et al.*,⁹⁸ it is observed that the higher current density obtained under illumination for the ZnO/ZnS system is due to the band alignment and increasing charge separation, as observed in Fig. 9a. On the other hand, in the dark, the formation of the heterojunction also increases the transfer of charge between ZnO and ZnS, as observed in Fig. 9b, where the current in the dark flows in the same direction as the photocurrent and the migratory charges from ZnS are fed back into the electrolyte by the diffusion process.⁹⁸

In this context, for comparison, in previous work the FF goes from 29% for ZnO up to 37% for ZnO/ZnS,⁹⁹ while our results provide FF values from 73.54% for ZnO to 60.25% for ZnO/ZnS (ZN). In our results, the FF values decrease significantly, but the absolute values are still high, indicating the efficient conversion of photons into electrons. Additionally the final efficiencies reported in the literature for similar systems⁹⁹ were 0.19% for ZnO up to 0.62% for ZnO/ZnS (ZA) with 10 layers, and in our work the values 0.40% for ZnO and 0.42% for single-layer ZnO/ZnS were obtained. Therefore, we propose that our selective crystal growth can improve the photovoltaic behavior, even for single-layer systems. It is important to note that ZnS grown on the (10 $\bar{1}$ 1) plane of ZnO obtained with the ZN precursor (ZnO/ZnS (ZN)) provided our best result, improving the photocurrent by 17% and PCE by 4.7%, while in the literature,⁹⁹ the ZA precursor is normally used.

Lastly it is important to note that all photocurrents were improved with specific ZnS growth on ZnO as can be observed in Fig. 9, and confirmed in Table 1. Thus, ZnS has the potential to increase charge transfer if it is deposited on specific faces (planes) of ZnO crystals, providing the best arrangement to obtain an adequate

type II band alignment even if the (10 $\bar{1}$ 1) plane does not correspond to a highly stable surface. In this case, charge transfer is probably more favored (indicated by the photocurrent increase) compared with ZnO/ZnS systems where ZnS covers other surfaces.⁵⁷

4 Conclusions

The increase in photovoltaic parameters is related to increased charge transfer as a result of the type II alignment present in this material. The fill factor decreases slightly from ZnO to ZnO/ZnS (ZN). On the other hand the efficiency increases, suggesting that this crystal growth model can help to improve our comprehension of the photovoltaic behavior in solar cells consisting of ZnS grown on the ZnO (10 $\bar{1}$ 1) surface.

In this sense, the polarities, surface stability, and the obtained energies corroborated to show that selective growth (covering) of another material (in this case, ZnS) on the (10 $\bar{1}$ 1) faces of ZnO crystals is possible, to isolate other faces. As observed in the study, this directly influences the photovoltaic behavior of DSSC systems, which is strongly favored by the better band alignment occurring on this surface, resulting in improvement of the photovoltaic behavior and increasing the photocurrent from 0.88 mA cm⁻² for ZnO up to 1.03 mA cm⁻² for ZnO/ZnS (ZN), corresponding to a 17% increase.

It is important to highlight that this observation shows new possibilities for studies of the ZnO/ZnS pair involving other types of properties. The possibility of modulating the results according to changes in charge transfer mechanisms and by controlling the concentrations of nanoparticles deposited on different surfaces can be useful in directing this material towards different types of applications.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support from the Brazilian agencies CAPES, (MCT/CNPq 458452/2014-9), CNPq (432242/2018-0), FAPERGS (17/2551-0000889-8) and Unipampa/PROPESQ. The field-scanning electron microscopy (SEM-FEG) and X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at the LIEC Laboratory of the Federal University of São Carlos, SP, Brazil. This study was financed in part by the Higher Education Personnel Improvement Coordination – Brazil (CAPES) – Finance Code 001.

Notes and references

- Y. Li, D. Yan, Y. Zou, C. Xie, Y. Wang, Y. Zhang and S. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 25494–25500.
- C. W. Raubach, L. Polastro, M. M. Ferrer, A. Perrin, C. Perrin, A. R. Albuquerque, P. G. Buzolin, J. R. Sambrano, Y. B. de Santana and J. A. Varela, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 2014, 115, 213514.

- 3 M. M. Ferrer, G. S. Fabris, B. V. de Faria, J. B. Martins, M. L. Moreira and J. R. Sambrano, *Helvion*, 2019, **5**, e02500.
- 4 T. Strelow Lilge, C. dos Santos Bezerra, G. F. da Cunha Bispo, A. Borges Andrade, Z. Soares Macedo, M. L. Moreira and M. E. Giroldo Valerio, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 8540–8548.
- 5 S. Musić, D. Dragčević and S. Popović, *J. Alloys Compd.*, 2007, **429**, 242–249.
- 6 R. Ambrosio, F. Galindo, F. Morales-Morales, M. Moreno, A. Torres, M. Vásquez-A, S. P. Garca and A. Morales-Sánchez, *Opt. Mater.*, 2019, **96**, 109339.
- 7 A. Rayerfrancis, P. B. Bhargav, N. Ahmed, B. Chandra and S. Dhara, *Phys. B*, 2015, **457**, 96–102.
- 8 B. Avc, Y. Caglar and M. Caglar, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2019, **99**, 149–158.
- 9 H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, M.-H. Jao, S. B. Darling and W.-F. Su, *Mater. Today*, 2013, **16**, 326–336.
- 10 S. B. Dkhil, M. Gaceur, W. Dachraoui, D. Hannani, S. Fall, F. Brunel, M. Wang, G. Poize, J. Mawyin and I. Shupyk, *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, **159**, 608–616.
- 11 B. Abderrahmane, A. Djamila, N. Chaabia and R. Fodil, *J. Alloys Compd.*, 2020, **829**, 154498.
- 12 F. Konan, J. N'cho, H. T. Nkuissi, B. Hartiti and A. Boko, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **229**, 330–333.
- 13 A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, *Materials*, 2014, **7**, 2833–2881.
- 14 Z. L. Wang, *ACS Nano*, 2008, **2**, 1987–1992.
- 15 V. Kalpana and V. R. Devi, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2018, **2018**, 1–12.
- 16 S. Goel and B. Kumar, *J. Alloys Compd.*, 2020, **816**, 152491.
- 17 G. Singh, A. Choudhary, D. Haranath, A. G. Joshi, N. Singh, S. Singh and R. Pasricha, *Carbon*, 2012, **50**, 385–394.
- 18 P. Madhusudan, Y. Wang, B. N. Chandrashekar, W. Wang, J. Wang, J. Miao, R. Shi, Y. Liang, G. Mi and C. Cheng, *Appl. Catal., B*, 2019, **253**, 379–390.
- 19 H. Li, Y. Wei, Y. Zhang, C. Zhang, G. Wang, Y. Zhao, F. Yin and Z. Bakenov, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 12371–12377.
- 20 X. Wang, J. Song, J. Liu and Z. L. Wang, *Science*, 2007, **316**, 102–105.
- 21 L. Shi, D. Li, J. Yu, H.-M. Zhang, S. Ullah, B. Yang, C. Li, C. Zhu and J. Xu, *et al.*, *J. Power Sources*, 2018, **387**, 64–71.
- 22 Z. L. Wang, *Mater. Today*, 2007, **10**, 20–28.
- 23 S. A. Kim, M. A. Abbas, L. Lee, B. Kang, H. Kim and J. H. Bang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 30475–30483.
- 24 M. Montero-Muñoz, J. E. Ramos-Ibarra, J. E. Rodríguez-Páez, G. E. Marques, M. D. Teodoro and J. A. H. Coaquira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 7329–7339.
- 25 K. Harun, N. A. Salleh, B. Deghfel, M. K. Yaakob and A. A. Mohamad, *Results Phys.*, 2020, **16**, 102829.
- 26 S. Majumder, M. Jain, P. Dabal and R. Katiyar, *Mater. Sci. Eng., B*, 2003, **103**, 16–25.
- 27 H. B. Wannes, R. B. Zaghouani, R. Ouertani, A. Araújo, M. Mendes, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins and W. Dimassi, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018, **74**, 80–87.
- 28 J. Hasnidawani, H. Azlina, H. Norita, N. Bonnia, S. Ratim and E. Ali, *Procedia Chem.*, 2016, **19**, 211–216.
- 29 E. Alp, E. C. Araz, A. F. Buluç, Y. Güner, Y. Değer, H. Esgin, K. B. Dermenci, M. K. Kazmanlı, S. Turan and A. Genç, *Adv. Powder Technol.*, 2018, **29**, 3455–3461.
- 30 C.-H. Lu and C.-H. Yeh, *Ceram. Int.*, 2000, **26**, 351–357.
- 31 T. Wirunmongkol, O. Narongchai and S. Pavasupree, *et al.*, *Energy Procedia*, 2013, **34**, 801–807.
- 32 T. N. Peiris, J. S. Sagu, Y. H. Yusof and K. U. Wijayantha, *Thin Solid Films*, 2015, **590**, 293–298.
- 33 A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. Costa, T. Monteiro, R. Martins and E. Fortunato, *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**, 5777–5787.
- 34 R. Krishnapriya, S. Praneetha and A. V. Murugan, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 5080–5089.
- 35 T. N. Peiris, H. Alessa, J. S. Sagu, I. A. Bhatti, P. Isherwood and K. U. Wijayantha, *J. Nanopart. Res.*, 2013, **15**, 2115.
- 36 Y. Zhang, G. Du, D. Liu, X. Wang, Y. Ma, J. Wang, J. Yin, X. Yang, X. Hou and S. Yang, *J. Cryst. Growth*, 2002, **243**, 439–443.
- 37 J. Sun, M. Yarmolenko, A. Rogachev, A. Rogachev, X. Jiang, D. Gorbachev and M. Gaur, *Surf. Interfaces*, 2017, **6**, 24–32.
- 38 V. G. Nair, R. Jayakrishnan, J. John, J. A. Salam, A. M. Anand and A. Raj, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, **247**, 122849.
- 39 S. Anas, P. Nair, K. Mahesh, V. Linsha, A. Shuhailath, A. Mohamed, K. Warriar and S. Ananthakumar, *Mater. Des.*, 2018, **141**, 267–275.
- 40 B. Shouli, C. Liangyuan, L. Dianqing, Y. Wensheng, Y. Pengcheng, L. Zhiyong, C. Aifan and C. C. Liu, *Sens. Actuators, B*, 2010, **146**, 129–137.
- 41 M. S. Akhtar, M. A. Khan, M. S. Jeon and O.-B. Yang, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7869–7874.
- 42 S. Nundy, T.-Y. Eom, J.-G. Kang, J. Suh, M. Cho, J.-S. Park and H.-J. Lee, *Ceram. Int.*, 2020, **46**, 5706–5714.
- 43 V. Postica, I. Paulowicz, O. Lupan, F. Schütt, N. Wolff, A. Cojocar, Y. K. Mishra, L. Kienle and R. Adelung, *Vacuum*, 2019, **166**, 393–398.
- 44 M. Abd-Ellah, N. Moghimi, L. Zhang, N. F. Heinig, L. Zhao, J. P. Thomas and K. Leung, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 6794–6799.
- 45 R. Vittal and K.-C. Ho, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2017, **70**, 920–935.
- 46 Z. Liu, Q. Cai, C. Ma, J. Zhang and J. Liu, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 7947–7952.
- 47 V. Manikandan, A. Palai, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 21314–21322.
- 48 T. Saidani, M. Zaabat, M. Aida, R. Barille, M. Rasheed and Y. Almohamed, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, **28**, 9252–9257.
- 49 C. Catlow, J. Gale and R. Grimes, *J. Solid State Chem.*, 1993, **106**, 13–26.
- 50 H. Wang, L. Chen, Y. Feng and H. Chen, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1636–1646.
- 51 E. Castillejos-López, G. Agostini, M. Di Michel, A. Iglesias-Juez and B. Bachiller-Baeza, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 796–811.
- 52 K. S. Ranjith, A. Senthamizhan, B. Balusamy and T. Uyar, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 1167–1180.
- 53 H. Li, J. Wang, Y. Zhao and T. Tan, *Energies*, 2018, **11**, 2117.

- 54 T. D. Savić, I. L. Validžić, T. B. Novaković, Z. M. Vuković and M. I. Čomor, *J. Cluster Sci.*, 2013, **24**, 679–688.
- 55 K. Diao, J. Xiao, Z. Zheng and X. Cui, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **459**, 630–638.
- 56 J. J. Reinoso, P. Leret, C. M. Álvarez-Docio, A. del Campo and J. F. Fernández, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2016, **55**, 55–62.
- 57 E. M. Flores, R. A. Gouvea, M. J. Piotrowski and M. L. Moreira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 4953–4961.
- 58 E. M. Flores, M. L. Moreira and M. J. Piotrowski, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 3778–3785.
- 59 K. Ranjith and R. R. Kumar, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2016, **329**, 35–45.
- 60 H. Yan, T. Li, Y. Lu, J. Cheng, T. Peng, J. Xu, L. Yang, X. Hua, Y. Liu and Y. Luo, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 17980–17986.
- 61 X. Wang, P. Li, X. X. Han, Y. Kitahama, B. Zhao and Y. Ozaki, *Nanoscale*, 2017, **9**, 15303–15313.
- 62 G. Mallocci, L. Chiodo, A. Rubio and A. Mattoni, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 8741–8746.
- 63 S. Pal, B. Goswami and P. Sarkar, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 1556–1559.
- 64 S. Saha and P. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **555**, 191–195.
- 65 S. Saha, S. Sarkar, S. Pal and P. Sarkar, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15890–15900.
- 66 J. Schrier, D. O. Demchenko and A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2377–2382.
- 67 S. Joicy, P. Sivakumar, N. Ponpandian and P. Thangadurai, *AIPC*, 2015, **1665**, 050146.
- 68 X. Yu, G. Zhang, H. Cao, X. An, Y. Wang, Z. Shu, X. An and F. Hua, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 2593–2598.
- 69 Q. Wu, J. Hou, H. Zhao, Z. Liu, X. Yue, S. Peng and H. Cao, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 2214–2221.
- 70 M. Bhushan, R. Jha, R. Sharma and R. Bhardwaj, *Nanotechnology*, 2020, **31**, 235602.
- 71 E. M. Flores, C. W. Raubach, R. Gouvea, E. Longo, S. Cava and M. L. Moreira, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **173**, 347–354.
- 72 T. S. Lilge, A. R. das Neves Stigger, C. D. Fernandes, L. T. Gularte, C. W. Raubach, S. da Silva Cava, P. L. G. Jardim, M. E. G. Valerio and M. L. Moreira, *Ceram. Int.*, 2020, **46**, 4907–4913.
- 73 L. T. Gularte, C. D. Fernandes, M. L. Moreira, C. W. Raubach, P. L. Jardim and S. S. Cava, *Sol. Energy*, 2020, **198**, 658–664.
- 74 J. A. S. Laranjeira, G. S. L. Fabris, M. M. Ferrer, A. R. Albuquerque and J. R. Sambrano, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 4600–4611.
- 75 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **49**, 14251–14269.
- 76 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 77 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 78 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 79 R. Escudero and R. Escamilla, *Solid State Commun.*, 2011, **151**, 97–101.
- 80 G. Wulff, *Z. Kristallogr.*, 1901, **34**, 449–530.
- 81 A. De Moura, R. Lima, M. Moreira, D. Volanti, J. Espinosa, M. O. Orlandi, P. Pizani, J. A. Varela and E. Longo, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 775–780.
- 82 R. Wang, G. Xu and P. Jin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 113303.
- 83 C. F. Windisch Jr, G. J. Exarhos, C. Yao and L.-Q. Wang, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 123711.
- 84 Z. Dong, C. Zhang, H. Deng, G. You and S. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **99**, 160–163.
- 85 R. M. Hewlett and M. A. McLachlan, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3893–3921.
- 86 J. M. Azpiroz, E. Mosconi and F. D. Angelis, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 25219–25226.
- 87 G. Shen, D. Chen and C. J. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15689–15693.
- 88 Y. Hu, H. Qian, Y. Liu, G. Du, F. Zhang, L. Wang and X. Hu, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3438–3443.
- 89 Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoli, C. Dongxing, D. Yunxiao and Z. Hongtao, *J. Semicond.*, 2010, **31**, 082001.
- 90 M. J. Spencer, K. W. Wong and I. Yarovsky, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119**, 505–514.
- 91 S.-H. Na and C.-H. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, 2010, **56**, 498–502.
- 92 H. Li, L. K. Schirra, J. Shim, H. Cheun, B. Kippelen, O. L. Monti and J.-L. Bredas, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 3044–3055.
- 93 H. Meskine and P. A. Mulheran, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **84**, 165430.
- 94 O. Dulub, U. Diebold and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 016102.
- 95 J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **46**, 16067.
- 96 X. Chen, Z. Bai, X. Yan, H. Yuan, G. Zhang, P. Lin, Z. Zhang, Y. Liu and Y. Zhang, *Nanoscale*, 2014, **6**, 4691–4697.
- 97 R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Rapenne, H. Roussel, E. Katerber, E. Appert, M. Krunk and V. Consonni, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 9672–9680.
- 98 L. Wang, X. Gu, Y. Zhao, Y. Qiang, C. Huang and J. Song, *Vacuum*, 2018, **148**, 201–205.
- 99 Y. Sun, J. Yang, L. Yang, J. Cao, M. Gao, Z. Zhang, Z. Wang and H. Song, *J. Solid State Chem.*, 2013, **200**, 258–264.

7 Artigo 2

7.1 Apresentação do Artigo 2

Este artigo trata da aplicação dos sistemas ZnS crescidos sobre ZnO a partir da preparação de seis fotoanodos diferentes, aplicados na montagem de seis células fotovoltaicas, como pode ser observado na tabela 5. O ZnO foi obtido invariavelmente com Acetato de Zinco (ZA), Tioureia (TIO) e NaOH. Também foi montada uma célula somente com ZnO, para que fosse realizada a comparação com as demais.

Tabela 5: Perspectivas do segundo artigo: (a) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (b) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (c) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (d) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (e) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (f) ZnO/ZnS(ZC+TAA). Onde: (i) Acetato de Zinco (ZA); (ii) Nitrato de Zinco (ZN); (iii) Cloreto de Zinco (ZC); (iv) Tioureia (TIO) e (v) Tioacetamida (TAA).

Células Fotovoltaicas	Fonte de Zinco (Zn)			Fonte de Enxofre (S)	
	(I) ZA	(II) ZN	(III) ZC	(IV) TIO	(V) TAA
ZnO/ZnS(ZA+TIO)	X			X	
ZnO/ZnS(ZA+TAA)	X				X
ZnO/ZnS(ZN+TIO)		X		X	
ZnO/ZnS(ZN+TAA)		X			X
ZnO/ZnS(ZC+TIO)			X	X	
ZnO/ZnS(ZC+TAA)			X		X

Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

Optical and photovoltaic relationships of ZnS grown from ZnO by microwave-assisted hydrothermal method

Cristian Dias Fernandes,^{*a} Mateus Meneghetti Ferrer,^a Cristiane Wienke Raubach,^a Eduardo Ceretta Moreira,^b Luciano Timm Gularte,^{a,c} Sérgio da Silva Cava,^{a,d} Pedro Lovato Gomes Jardim,^d Ramon Dadalto Carvalho,^d Elson Longo,^e and Mario Lucio Moreira^{a,d,*}

Received Date

Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

This work establish the behavior regarding form optical and photovoltaic properties of ZnS growthed on/from ZnO compound using different precursors. As Zinc sources were used zinc acetate (ZA), zinc nitrate (ZN) and zinc chloride (ZC) and as a sulfur source, thiourea (TIO) and thioacetamide (TAA). Consequently, pure ZnO plus six variations of ZnO/ZnS were prepared as a result of source combinations and one pure ZnS sample to be used as reference data, applying microwave-assisted hydrothermal method (HAM). All samples has similar structural, optical and photovoltaic features, excepting ZnO/ZnS(ZC+TAA) and ZnO/ZnS(ZN+TAA), which shows a predominance of ZnS structure unlike ZnO predominance obtained to other samples. Additionally, photoluminescence (PL), UV-visible spectroscopy, Raman spectroscopy, SEM-FEG, electrical measurements J-V, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were evaluated to investigate the correlation of this structural refit with its optical/photovoltaic response. In this sense, when TAA was used, only characteristic diffraction peaks of the ZnS were observed at x-ray diffractions, and a better response of $J_{SC} = 1.2 \text{ mA.cm}^{-2}$ and $FF = 0.66$ were obtained to ZnO/ZnS(ZC+TAA), if compared with another samples analyzed in this work. However, the pure ZnS has the worst photovoltaic behavior, with $J_{SC} = 0.15 \text{ mA.cm}^{-2}$ and $FF = 0.52$, indicating that ZnO remains in a substructure, operating as charge source to ZnS, for samples prepared.

1 Introduction

Zinc Oxide (ZnO), a broadband (type n) semiconductor ($E_g = 3.37 \text{ eV}$), stands out, for having high carrier mobility (electrons),¹ good thermal, optical and electrochemical sensitivity,^{2,3} in addition, studies demonstrate its ability to aggregate to various compounds such as ZnO/ZnTe,⁴ ZnO/ZnSe,⁵ ZnO/ZnS,⁶ TiO_2/ZnO ,⁷ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$,⁸ resulting in synergistic properties.

On the other hand the Zinc Sulfide (ZnS) is an important semiconductor of the II-VI group with high potential being widely researched due to excellent chemical and physical properties.⁹ Can be synthesized from various methods such as sol-gel, Solid-state reaction, hydrothermal and solvothermal method,

ultrasonic irradiation method, HAM method, among others.^{10,11}

Generally, ZnS is presented in cubic sphalerite ($E_g = 3.77 \text{ eV}$) and/or hexagonal wurtzite ($E_g = 3.72 \text{ eV}$). Some studies show the versatility of this system in relation to the capacity of structural manipulation in a relatively simple way of structural modification according to the synthesis strategies.^{10,12} Such susceptibility makes it possible to manipulate its optical and electrical properties, among others, which facilitates in matters of properties optimization and material directing for different types of applications.^{11,13} Several applications can be about the ZnS, such as: photocatalysis,¹³ field effect transistors (FET),¹⁴ light-emitting diodes (LEDs),¹⁵ sensors (UV, chemical, biosensors),⁹ photovoltaic cells,¹⁶ among others.^{17,18} It has several advantages such are the cases of its excellent transport properties for charge carriers, which provides a reduction in the rate of recombination, good thermal stability, non-toxicity, high electronic mobility and a relatively cheap cost.¹⁰

In the case of photovoltaic cells, it appears that ZnS has been studied from various perspectives, for example, in: blocking layer (passivating layer);¹⁹ nano thin film;²⁰ heterojunction photoanode films;²¹ core-shell²² and/or decorated systems;^{23,24}

^a CCAF, IFM/CDTec-PPGCEM, Federal University of Pelotas, CEP: 96010-610, Pelotas, RS, Brazil.

^b Federal University of Pampa, CEP: 96413-172, Bagé, RS, Brazil.

^c Federal Institute of Sul-rio-grandense, CEP: 96015-360, Pelotas, RS, Brazil.

^d IFM/PPGFis, Federal University of Pelotas, CEP: 96160-000, Capão do Leão, RS, Brazil.

^e CDMF-UFSCar, State University of São Carlos, P.O. Box 676, São Carlos, SP 13565-905, Brazil.

multilayer systems;²⁵ among others applications.

Core-shell systems,^{26,27} decorated systems or, as we prefer to refer by ZnS grown on ZnO like in this work, present themselves as an aspect for the hybridization of systems that work with pairs of materials (or more) in order to aggregate each of their best properties in search of a more effective product.^{23,27} Several applications in solar cells,²³ gas sensors,^{26,28,29} photocatalysis,³⁰ lithium ion batteries,³¹ among other applications^{32,33} with ZnO/ZnS based materials are increasingly used and found in the literature, making them promising for further studies.

The type II band alignment of the ZnO/ZnS system,^{6,8,34,35} corroborates for improvements in the electrical conductivity (σ). According to Chun et al., In the comparison between ZnO nanowires (NWs) and ZnO/ZnS, improvements in the charge transport characteristics for the material can be observed by the electron confinement, reduction of the ZnO surface states and also by the capacity to reduce the recombination effect of photogenerated electrons that would contribute to an increase in the generated photocurrent.³⁶

The potential of the ZnO/ZnS system appears in several studies, such as the work shown by Sun et al.²⁵ in which proposed a multilayer core-shell ZnO/ZnS system in which layers of ZnS were superimposed on a ZnO system providing an improvement in the open-circuit voltage (V_{oc}), for the photovoltaic cell. Chen et al.³⁷ tested the potential of the core-shell ZnO/ZnS compound as a photoanode applied to photovoltaic cells, with FTO+Pt, with a reflective aluminum layer on the counter electrode and a ruthenium-sensitized photo electrode, also demonstrating an interesting photovoltaic response. In contrast Rouhi et al.,³⁸ from a controllable morphology of nano cones, obtained an interesting performance in dye-sensitized ZnO/ZnS solar cells, synthesized on FTO. In this sense, the ZnO/ZnS compound has shown potential for photovoltaic applications, making it a very attractive material in view of improvements in the efficiency of photovoltaic devices.^{25,37,38}

Manaia et al.³⁹ reported that another relevant fact concerns the possible transformation of ZnO into ZnS, according the synthesis conditions, such as the case of the use of thioacetamide (TAA). Such transformation or secondary crystallization, as suggested by Ma et al.¹³ indicates a synthesis strategy that can influence the charge transfer between the active film and the blocking layer in photovoltaic applications, among others.

Ke et al.⁴⁰ shown that TiO₂/ZnS Cascade Electron Transport Layer (ETL) can significantly improve the V_{oc} and PCE of a photovoltaic system, attributing such improvement due to an effective reduction in interfacial recombination while at the same time facilitating the electron transfer.

In this work, we develop ZnS grown on ZnO systems, which the key point is the HAM method^{41–43} associated to implementation of different precursors that can affect the optical and photovoltaic properties of the material, becoming a potential candidate for applications in photovoltaic devices.

2 Methodology

2.1 Experimental Section

This section will be present detailed procedures to synthesize ZnO, ZnO/ZnS, and ZnS samples, solar cells setting, and the technical description of characterization. All precursors present analytical grade without further purification.

2.1.1 Synthesis of ZnO particles

The ZnO compound synthesis was carried out by dissolving 2.6 mmol of Zn(CH₃COO).2H₂O (Sigma-Aldrich) in 45 mL of distilled water and 0.1 mol of NaOH (Synth) in 45 mL of distilled water, both under constant magnetic stirrer by 10 min at room temperature. After complete dissolution of the solutes, Zn(CH₃COO).2H₂O was added to the NaOH under constant stirring for another 10 min until a homogeneous solution was obtained. Then, resulting homogeneous solution was placed in the reaction cell (PTFE) and taken to the microwave oven, operating at 2.45 GHz, with a power of 800 W, a heating rate of 5 °C.min⁻¹ at 130 °C for 40 min. The temperature and reaction time were choices based on previously works of our group.⁴⁴ After the synthesis process, the precipitate obtained was washed with distilled water by centrifugation at 5000 rpm several times until the pH reached a neutral value (approximately 7.0). Finally, the material was collected and dried at 80 °C for 5 h.

2.1.2 Synthesis of ZnS grown on ZnO

To perform the growth of ZnS on ZnO, via HAM synthesis, the following procedure was adopted. Initially, 5 mmol of ZnO was dispersed in 25 mL of distilled water in an ultrasonic bath for 10 min (Solution 1). The Solution 2 was obtained separately from the dissolution of 10 mmol of thiourea (TIO) in 75 mL of distilled water until the solute dissolved and then 5 mmol of (Zn(CH₃COO).2H₂O) was added to solution 2, which after 10 min under constant stirring, solution 1 was added and kept under constant stirring, until a homogeneous solution was obtained. The obtained solution was placed inside the microwave reaction cell (PTFE), operating at 2.45 GHz, with a power of 800 W, a heating rate of 5 °C.min⁻¹ at 130 °C for 40 min. After synthesis, the precipitate was removed from the reaction cell and then washed once with water and once with isopropanol, drying it at 80 °C for 5 h.

The other compounds were obtained in a similar way, by replacing Zn(CH₃COO).2H₂O (Zinc Acetate, ZA) with Zn(NO₃)₂.6H₂O (Zinc Nitrate, ZN) and ZnCl₂ (Zinc Chloride, ZC), keeping the thiourea (TIO) unchanged and by using Zn(CH₃COO).2H₂O with thioacetamide (TAA) and after replacing Zn(CH₃COO).2H₂O by Zn(NO₃)₂.6H₂O and ZnCl₂, keeping the TAA unchanged, which gave rise to six different possibilities ZnO/ZnS(ZA+TIO), ZnO/ZnS(ZN+TIO), ZnO/ZnS(ZC+TIO), ZnO/ZnS(ZA+TAA), ZnO/ZnS(ZN+TAA) and ZnO/ZnS(ZC-TAA).

2.1.3 Photovoltaic Devices

Initially, the substrates were cleaned by three successive ultrasonic baths for 10 min in: neutral detergent; distilled water; and ethyl alcohol.

The photoelectrode was composed of a TiO₂ blocking layer (BL) based on isopropoxide bis (acetilacetanate) of titanium (Sigma-Aldrich) diluted in isopropanol (0.3 mol) and deposited by spin-coating in a delimited area of 1 cm² at two steps: (i) 1500 rpm for 15 s; (ii) 3000 rpm for 30 s, following with subsequently by thermal treatments at 125 °C for 10 min and annealed at 500 °C for 30 min,⁴⁵ on an FTO substrate (Sigma-Aldrich, 7 Ω/sq). After this process, a thick film was deposited on the BL layer by doctor blade using a paste from dissolution and consecutive vortexing, of 25 mg of material (ZnO/ZnS, ZnO) in 7.5 μL of TRITON X-100, 2.5 μL of Ethylene Glycol (EG) and 2.5 μL of ethanol. Followed by two heat treatments: (i) 125 °C (ii) 10 min and at 450 °C for 30 min. Then, the films were immersed in a solution 0.3 mol of Ruthenium (N-3), implemented as dye and remaining in the dark box for 24 h.

The counter electrode of Pt on FTO (drilled = 1 mm) was deposited by brushing⁴⁶ a solution of 5 mmol of H₂PtCl₆ in isopropanol, followed by two successive heat treatments being from 25 °C to 385 °C with rate of 5 °C.min⁻¹ and kepted at 385 °C for 10 min.⁴⁷ The sealing and spacing of 60 μm was obtained via Meltronix 1170-60. The photoanode and counter electrode are attached and sealed by introducing an electrolyte Z-150 (Solaronix). The schematic model is similar to the used in the works of Lilje et. al.,⁴⁸ Gularte et. al.,⁴⁹ and Fernandes et al.⁵⁰

2.1.4 Characterizations

The structural phase and crystallinity level of the samples were identified by X-ray diffraction (XRD) by a Rigaku diffractometer using Cu-Kα radiation from 20 to 100 ° with a 0.02 ° step width and a scanning rate of 5 s to each point. UV-Vis measurements were performed with a high-resolution spectrometer Ocean Optics HR2000 +, in the range of 300 to 1000 nm coupling to integration sphere Thorlabs IS200. FT-Raman spectra were recorded on a Bruker MultiRam spectrometer using liquid nitrogen-cooled Ge diode as detector. An air-cooled Nd:YAG-laser 1064 nm exciting line was applied as light source. FT-Raman signal was collected in the backscattered direction, recorded over a range of 100 to 1700 cm⁻¹ using an operating spectral resolution of 1.0 cm⁻¹, and a laser power output of 100 mW. The morphology of the samples were obtained using FE-SEM (Zeiss Supra35), operating at 5 kV and EDX measurements were performed by a field emission scanning electron microscope, model Inspect F50, operating at 20 kV. The photovoltaic response J-V of the cells were measured under 100 mW.cm⁻² (AM 1.5G) at room 25 °C using a solar simulator (SLB-300A - ScienceTech) operating together with a potentiostat (VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments). EIS was performed in the dark with signal amplitude 10 mV in a frequency range from 10³ Hz to 0.02 Hz with -0.65 V potential bias. Photoluminescence (PL) were performed by using Mini PL/Raman system, photon system USA, by means of a 5.0 eV (248.6 nm) laser excitation (about 50 mW and 20 μs pulse width), 1/8M monochromator and PMT detector resulting in a high resolution system (0.2 nm).

3 Results and discussion

In order to structural analysis, as shown in Fig. 1. The ZnO sample crystallizes in the wurtzite phase (ZW) since all peaks could be indexed from the JCPDS card: 3-888, whereas ZnS indicates growth with prevalence to zinc blend (ZB) indexed from the JPDS card: 65-309. However, some interesting changes were observed for samples sintesized with TIO or TAA as will be discribe follow (Fig. 1).

The sample ZnO/ZnS(ZA+TIO) in turn keeps the ZnO pattern (card: 3-888) and includes planes relative to the ZnS compound (card: 65-309). Although, for the other samples synthesized with ZnS grown on ZnO, can be noticed the absence of diffraction planes concerning ZnS. Indicating then, the prevalence of the ZnO wurtzite phase. Then, the ZnS diffractions observed for ZnO/ZnS(ZA+TIO) accrues from favorable chemical reaction between ZA and TIO.

In the case of TAA for ZnS grown on ZnO, there is the prevalence of ZnS and the absence of ZnO particles, as can be seen in Fig. 1 for (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA), (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA) and (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA) systems, which suggests a conversion of ZnO to ZnS following the occurrence as in some works like in Manaia et al.³⁹

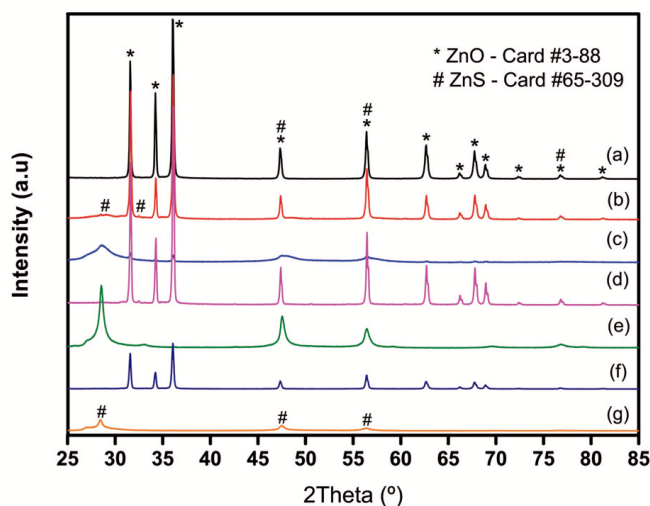


Fig. 1 XRD pattern of the samples: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA).

Such differences in crystallinity and interactions between ZnO and ZnS due to the different sources of Zn and S associated with the microwave-assisted method, consequently demonstrate to have different optical and photovoltaics characteristics, which will be presented and discussed later.

The active vibrational modes of ZnO are identified in Fig. 2 at the Zoom box and are widely discussed in the literature^{51,52}, as described in our previous article⁵⁰. All Raman modes were attenuated if use TIO as sulfur source, for the ZnS growth process. No vibrational mode of ZnS was observed because it is not crystalline and as previously explained by XRD discussions and evidenced in Fig. 1. On the other hand, for ZnS grown on ZnO

obtained by use of TAA as sulfur source, some vibrational modes were identified at 264 e 350 cm^{-1} (first-order) and 217, 616, 639, 670 cm^{-1} (second-order), associated with the cubic phase (ZB) of ZnS (Fig. 2A)⁵³ already pointed by XRD, shown in Fig. 1. Two peaks observed at 264 and 350 cm^{-1} respectively can be associated with T2(TO) and T2(LO) phonon modes of ZnS. The peaks 217, 616, 639, 670 cm^{-1} can be assigned to the ZnS as 2(0) at W, 2(TO), 2(TO), and 2(LO) modes, respectively, where W corresponds to given phonon energy for the destination.⁵³

It is important to point out that these vibrational modes were activated in a high symmetry structure. Thus in our point of view, this is a result of the TAA source associated with the electromagnetic radiation used in the synthesis method.

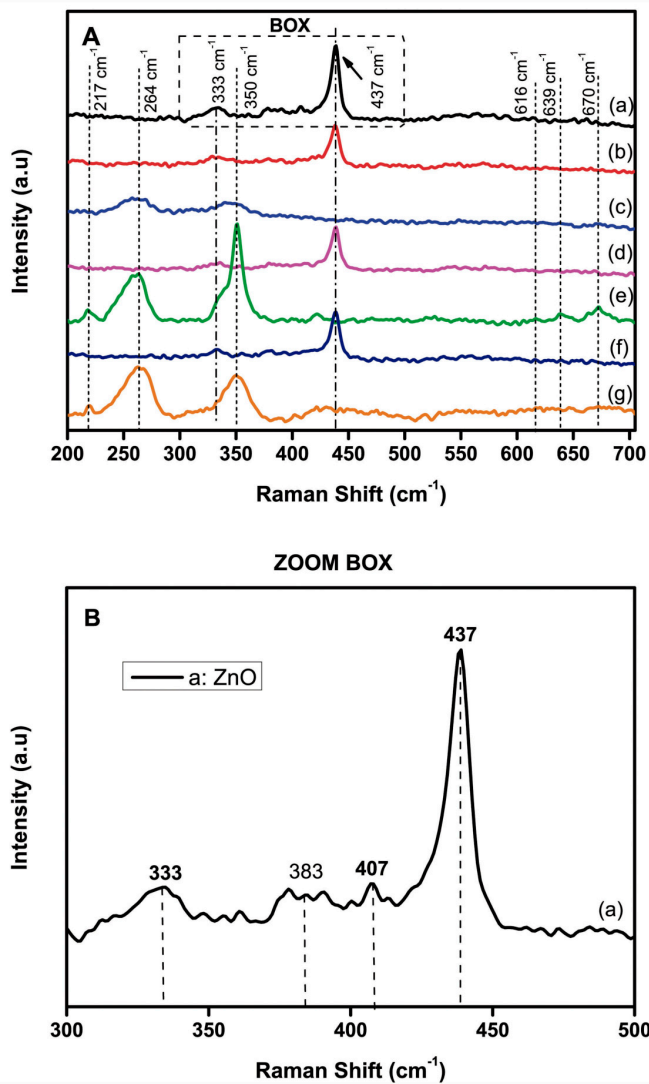


Fig. 2 (A) Raman spectroscopy of samples: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA). (B) Sample details (a) ZnO.

Through Fig. 3A and 3B of PL, it is possible to identify that in

samples synthesized with TIO there is a tendency of displacement for the wavelength as regarding the right of the ZnO sample (spectrum red shift). Whereas for samples obtained with TAA the curves tend to left shift (spectrum blue shift).

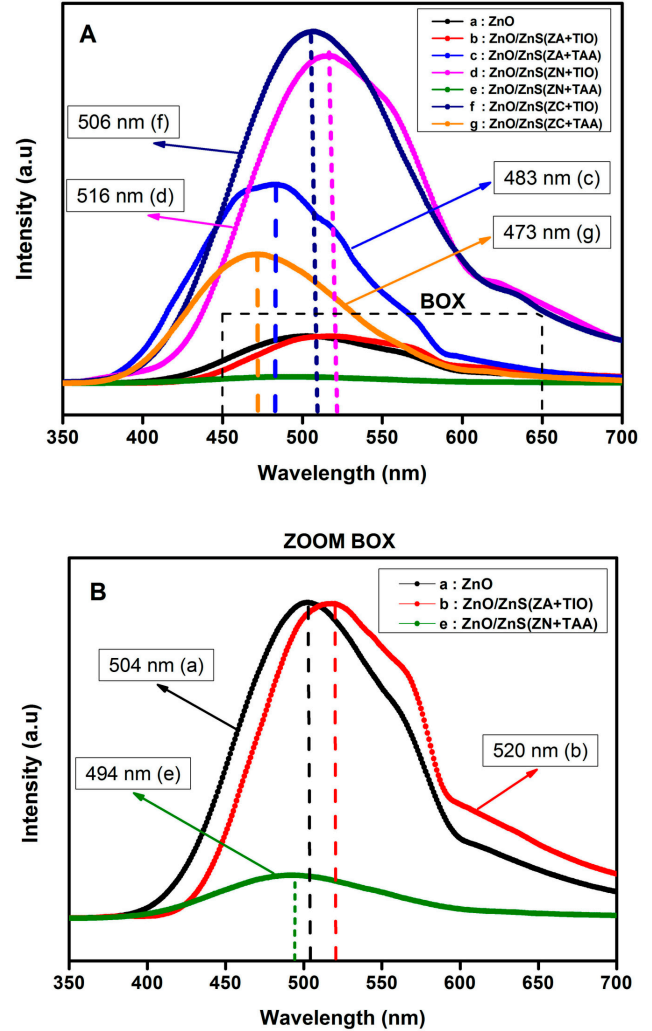


Fig. 3 (A) PL of the samples: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA). (B) Sample details (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO), and (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA).

In the case for ZnO/ZnS synthesized with TIO, the spectrum red shift indicates a decrease in the bandgap, while the opposed behavior is obtained to ZnO/ZnS with TAA. Also, samples synthesized with TAA present a systematic decrease of PL intensity as a result of reduced electron-hole recombination⁵⁴. Additionally, the samples synthesized with TIO that reports even weaker PL's, but do not present crystalline ZnS phase.

The bandgap values of the ZnO/ZnS sample systems are shown in Fig. 4. Their values were determined from the Kubelka-Munk⁵⁵ model and are detailed in Table 1. For the ZnO sample and also for all samples with TIO, the bandgap values were around 3.1 eV while for the samples with TAA the Band gap

values were between 3.2 eV and 3.3 eV. These results corroborate with bandgap behavior indicated from PL results. The bandgap increase is a consequence of band-alignment of ZnO and ZnS, which is also responsible by help the charge exchange.

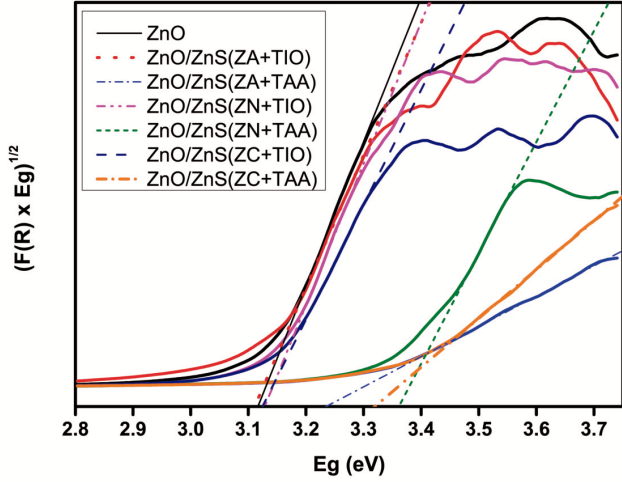


Fig. 4 Band gap energy of the samples: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA). (B) Sample details (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO), and (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA).

Through the comparison between the photovoltaic cell ZnO/ZnS(ZC+TAA) and ZnS(ZC+TAA), it is possible to verify by Fig. 5 that ZnO/ZnS(ZC+TAA) offers a better photovoltaic response in photocurrent (J_{SC}) and also photovoltage (V_{OC}) among all samples. Thus, curiously the best responses are occurring for the highest values of bandgap and with a tendency towards the UV region. Probably because we have ZnS crystalline phase for TAA samples, for the performance of TAA, which consequently favors the photovoltaic process, as discussed in PL and UV approaches.

From Table 2 is noticeable the $J_{SC} = 1.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and it is respective V_{OC} of 0.63 V, performing a FF of 0.65 and efficiency of 0.49%. However, these values do not report a high efficiency, due to our samples to be monolayers and prepared without doping with another semiconductor, counter electrodes with reflective Al layers, tandem solar cells, potentialities (additives or surfactants), among other peculiarities, which can improve the overall efficiency of systems. In this sense, our devices present greater simplicity in the preparation methods and response comparable to those of others previously reported in the literature.

We also emphasize that, the cell ZnO/ZnS(ZC+TAA), presents strong ZnS traces and the transformation from ZnO to ZnS, for this system, favored a ZnO/ZnS(ZC+TAA) with photovoltaic properties even that compared to ZnS pure sample, as shown in Fig. 5.

Fig. 6 shows the dark current curves of the photovoltaic cells ZnO/ZnS(ZC+TAA) and ZnS(ZC+TAA). The device assemblies with ZnS(ZC+TAA) possess the highest leakage current, while

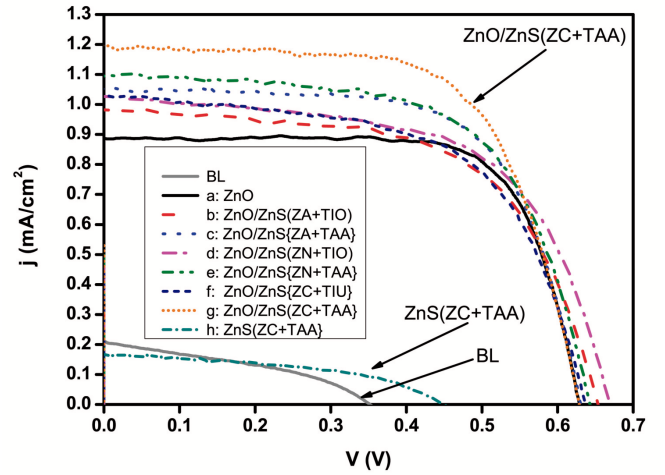


Fig. 5 Photovoltaic behavior of systems: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(TIO+ZA); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO); (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA); (h) ZnS(ZC+TAA) and Blocking layer (BL).

the lowest leakage current is observed in the device utilizing the sample ZnO/ZnS(ZC+TAA). This signifies that the transformation of ZnO in ZnS, not influenced significantly in the dark current density and the main contribution occurs by photoexcitation of ZnO/ZnS as a result of band alignment.

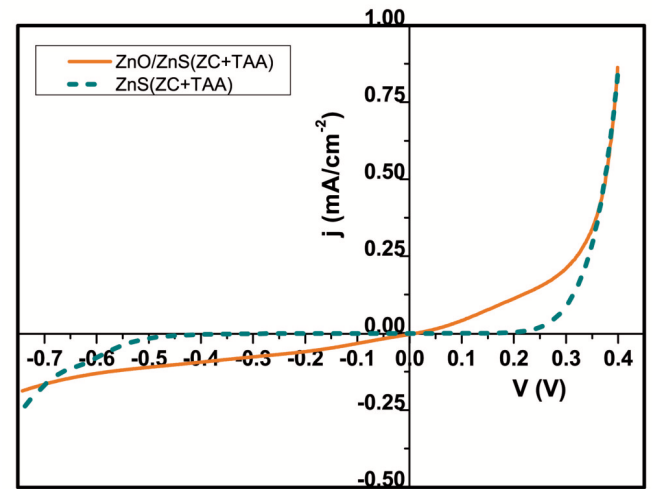


Fig. 6 Dark current curves of the photovoltaic cells: (a) Zn/ZnS(ZC+TAA) and (b) ZnS(ZC+TAA).

This fact shows that ZnS grown over ZnO in the ZnO/ZnS (ZC+TAA), which shows strong traces of ZnS with the disappearance of ZnO, compared to the other compounds, demonstrates an optical absorption capacity higher than pure ZnS. Becoming an interesting candidate for photovoltaic applications, when obtained from the method (HAM).

Table 1 Bandgap (B.G) with photoluminescence(PL) powder samples and photovoltaic response (PV) of systems: : (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO), and (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA).

Sample	Uv-Vis		PL	PV	
	$\lambda_{abs}(nm)$	B.G (eV)	$\lambda_{Max}(eV)$	FF	PCE (%)
ZnO	397	3.12	504	0.74	0.404
ZnO/ZnS(ZA+TIO)	399	3.11	520	0.61	0.362
ZnO/ZnS(ZA+TAA)	384	3.23	489	0.67	0.443
ZnO/ZnS(ZN+TIO)	396	3.13	516	0.60	0.415
ZnO/ZnS(ZN+TAA)	369	3.36	494	0.63	0.445
ZnO/ZnS(ZC+TIO)	397	3.13	506	0.61	0.399
ZnO/ZnS(ZC+TAA)	374	3.32	473	0.66	0.496

Table 2 Photovoltaic parameters of cells with photoanode of: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS(ZA+TIO); (c) ZnO/ZnS(ZA+TAA); (d) ZnO/ZnS(ZN+TIO); (e) ZnO/ZnS(ZN+TAA); (f) ZnO/ZnS(ZC+TIO), (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA), and (h) ZnS(ZC+TAA).

Photovoltaic Cell	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF	PCE (%)	P_{Max} (mW)
ZnO	0.62	0.88	0.7354	0.404	0.4097
ZnO/ZnS(ZA+TIO)	0.65	0.99	0.6095	0.362	0.3616
ZnO/ZnS(ZA+TAA)	0.67	1.05	0.6697	0.443	0.4436
ZnO/ZnS(ZN+TIO)	0.67	1.03	0.6025	0.415	0.4147
ZnO/ZnS(ZN+TAA)	0.64	1.04	0.6298	0.445	0.4452
ZnO/ZnS(ZC+TIO)	0.63	1.03	0.6078	0.399	0.3987
ZnO/ZnS(ZC+TAA)	0.63	1.20	0.6594	0.496	0.4957
ZnS(ZC+TAA)	0.45	0.15	0.5244	0.035	0.0354

Even without the evident presence of ZnO in ZnO/ZnS(ZC+TAA) noted in the XRD and Raman, images by SEM-FEG (Fig. S1) show the existence of ZnO clusters encapsulated by spherical particles of ZnS, which contributes to the type-II band-alignment, which prevails in this system strongly corroborates for a better charge transfer of the material obtained².

Fig. 7 shows the Nyquist plot obtained without illumination to observe the intrinsic charge recombination⁵⁶. Where we emphasize for the ZnO/ZnS(ZC+TAA) photovoltaic cell a high resistance to interfacial recombination (R_{rec}) concerning the cell composed by photoelectrode with ZnS(ZC+TAA), as shown in the Table 3. The Fact that explains the higher current density obtained by the cell with ZnO/ZnS(ZC+TAA) photoelectrode, as shown in Fig. 5. Where, a high resistance to the recombination effect corroborates for the charge transport to be more effective, contributing to the occurrence of a higher current density, as already pointed out for the ZnO/ZnS(ZC+TAA) cell, compared to ZnS(ZC+TAA). Evidence for sure, in agreement with a better type-II band alignment, still existing in the ZnO/ZnS(ZC+TAA) system.

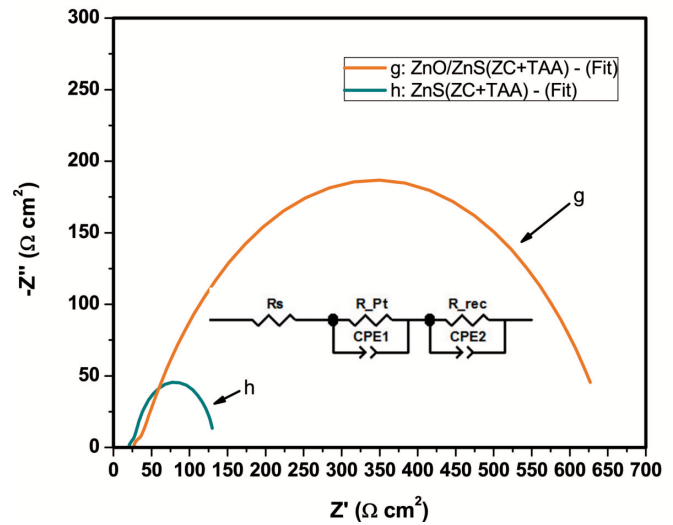


Fig. 7 EIS behavior of systems: (g) ZnO/ZnS(ZC+TAA) and (h) ZnS(ZC+TAA), in the dark.

In the Nyquist plot obtained R_s represents the sheet resistance of the substrates and electrical contacts. While R_{Pt} and $CPE1$, respectively, represent the charge transfer resistance of the counter electrode at the Pt/electrolyte interface and the double-layer capacitance of the counter electrode at the Pt/electrolyte interface. The R_{rec} is the resistance to recombination through the charge transfer, in film semiconductor/electrolyte interface and $CPE2$ is related to the chemical capacitance of the photoanode, which represents the change in electron density as a function of Fermi level.

Table 3 Simulated data from EIS spectra (Nyquist plots) on the charge transfer resistances in dark to: (a) ZnO/ZnS(ZC+TAA) and (b) ZnS(ZC+TAA).

Cell	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{rec} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
(a)	26.48	621.70	200.49
(b)	20.16	105.60	56.87

4 Conclusions

In summary, the use of the TAA increases the system's bandgap shifting the luminescent emission to shorter wavelengths at higher energies and increases the fill factor of solar cells compared to TIO for ZnS grown on ZnO. The use of TAA also increases the power generated by the cells compared to those with TIO and even has higher power than the cell with pure ZnO, as shown in table 2.

Among all cells, the ZnO/ZnS(ZC+TAA) cell presented A better photovoltaic response. However, the photovoltaic cell ZnO/ZnS(ZN+TAA) can also be promising because it has optical properties similar to ZnO/ZnS(ZC+TAA) and with lower photoluminescent capacity, which would make it offer a lower rate of recombination.

Considerably, it is noticed that in addition to the cell composed of the photoelectrode with ZnO/ZnS(ZC+TAA) presenting a better response than the others, it also demonstrates a photovoltaic response and electrochemical behavior superior to that of ZnS(ZC+TAA), even the particles ZnO/ZnS(ZC+TAA) presenting similar shape and characteristics to that of ZnS(ZC+TAA). However, the electrical, electrochemical, and photovoltaic behavior of ZnO/ZnS(ZC+TAA) is not identical, or at least similar to that of ZnS(ZC+TAA), which suggests that the compound ZnO/ZnS(ZC+TAA), when obtained by the HAM method, under identical conditions of synthesis, compared to ZnS(ZC+TAA), it presents characteristics and superior potential for photovoltaic applications.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of Brazilian agencies CAPES, (MCT/CNPq 458452/2014-9), CNPq (432242/2018-0), FAPERGS (17/2551-0000889-8) and Unipampa/PROPEQS. The measurements of the field-scanning electron microscopy (SEM-FEG) and X-ray diffraction (XRD) were performed at the LIEC Laboratory of the Federal University of São Carlos, SP, Brazil. This study was financed in part by the Higher Education Personnel Improvement Coordination – Brazil(CAPES)-Finance Code 001.

Notes and references

- 1 J. S. Bendall, L. Etgar, S. C. Tan, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel and M. E. Welland, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 2903–2908.

- 2 J.-F. Tang, Z.-L. Tseng, L.-C. Chen and S.-Y. Chu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **154**, 18–22.
- 3 C. Wang, H. Liu, G. Zhou and T. Li, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, **92**, 200–203.
- 4 E. M. Flores, R. A. Gouvea, M. J. Piotrowski and M. L. Moreira, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**, 4953–4961.
- 5 M. A. Akram, S. Javed, M. Islam, M. Mujahid and A. Safdar, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **146**, 121–128.
- 6 S. Saha, S. Sarkar, S. Pal and P. Sarkar, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 15890–15900.
- 7 R. S. Mane, W. J. Lee, H. M. Pathan and S.-H. Han, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24254–24259.
- 8 R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Rapenne, H. Roussel, E. Karber, E. Appert, M. Krunk and V. Consonni, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**, 9672–9680.
- 9 N. Kaur, S. Kaur, J. Singh and M. Rawat, *J Bioelectron Nanotechnol*, 2016, **1**, 1–5.
- 10 G.-J. Lee and J. J. Wu, *Powder technology*, 2017, **318**, 8–22.
- 11 S. Ummartyotin and Y. Infahsaeng, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **55**, 17–24.
- 12 F. A. La Porta, M. M. Ferrer, Y. V. De Santana, C. W. Raubach, V. M. Longo, J. R. Sambrano, E. Longo, J. Andrés, M. S. Li and J. A. Varela, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **556**, 153–159.
- 13 Q. Ma, Y. Wang, J. Kong and H. Jia, *Ceramics International*, 2016, **42**, 2854–2860.
- 14 Rajesh, T. Sarkar and A. Mulchandani, *Applied Physics Letters*, 2011, **99**, 173110.
- 15 W. K. Bae, J. Kwak, J. W. Park, K. Char, C. Lee and S. Lee, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 1690–1694.
- 16 F. Haque, K. S. Rahman, M. Akhtaruzzaman, H. Abdullah, T. S. Kiong and N. Amin, *Materials Research Express*, 2018, **5**, 096409.
- 17 A. Tiwari and S. Dhoble, *RSC advances*, 2016, **6**, 64400–64420.
- 18 S. Jeong, M. W. Kim, Y.-R. Jo, T.-Y. Kim, Y.-C. Leem, S.-W. Kim, B.-J. Kim and S.-J. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 28736–28744.
- 19 T. Kuwabara, M. Nakamoto, Y. Kawahara, T. Yamaguchi and K. Takahashi, *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**, 124513.
- 20 M. Jafarov, E. Nasirov, S. Jahangirova and R. Jafarli, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2015, **6**, 644.
- 21 S.-H. Chou, Y.-J. Hsiao, T.-H. Fang and P.-H. Chou, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, **24**, 2282–2286.
- 22 Y. J. Park, K. S. Lee, G.-H. Lim, H. W. Seo, S. W. Kim, M. Kim, Y. Yi, H. S. Lee and D. I. Son, *Organic Electronics*, 2020, **82**, 105707.
- 23 R. Chen, J. Cao, Y. Duan, Y. Hui, T. T. Chuong, D. Ou, F. Han, F. Cheng, X. Huang, B. Wu *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **141**, 541–547.
- 24 V. Kumar, R. Gupta and A. Bansal, *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- 25 Y. Sun, J. Yang, L. Yang, J. Cao, M. Gao, Z. Zhang, Z. Wang

- and H. Song, *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **200**, 258–264.
- 26 P. K. Kalambate, Z. Huang, Y. Li, Y. Shen, M. Xie, Y. Huang, A. K. Srivastava *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, **115**, 147–161.
 - 27 H. Wang, L. Chen, Y. Feng and H. Chen, *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**, 1636–1646.
 - 28 G. Qi, L. Zhang and Z. Yuan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 13434–13439.
 - 29 D. Yang, I. Cho, D. Kim, M. A. Lim, Z. Li, J. G. Ok, M. Lee and I. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**, 24298–24307.
 - 30 G. Hitkari, S. Singh and G. Pandey, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2017, **12**, 1–9.
 - 31 H. Li, J. Wang, Y. Zhao and T. Tan, *Energies*, 2018, **11**, 2117.
 - 32 S. P. Lonkar, V. V. Pillai and S. M. Alhassan, *Scientific Reports*, 2018, **8**, 1–14.
 - 33 S. S. Rezaei, E. Dehghanifard, M. Noorisepehr, K. Ghadirinejad, B. Kakavandi and A. R. Esfahani, *Journal of Environmental Management*, 2019, **250**, 109472.
 - 34 P. Guo, J. Jiang, S. Shen and L. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 13097–13103.
 - 35 K. Wang, J. Chen, Z. Zeng, J. Tarr, W. Zhou, Y. Zhang, Y. Yan, C. Jiang, J. Pern and A. Mascarenhas, *Applied Physics Letters*, 2010, **96**, 123105.
 - 36 S. Jeong, M. Choe, J.-W. Kang, M. W. Kim, W. G. Jung, Y.-C. Leem, J. Chun, B.-J. Kim and S.-J. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**, 6170–6176.
 - 37 X. Chen, Z. Bai, X. Yan, H. Yuan, G. Zhang, P. Lin, Z. Zhang, Y. Liu and Y. Zhang, *Nanoscale*, 2014, **6**, 4691–4697.
 - 38 J. Rouhi, M. H. Mamat, C. R. Ooi, S. Mahmud and M. R. Mahmood, *PLoS One*, 2015, **10**, e0123433.
 - 39 E. Berbel Manaia, R. C. Kiatkoski Kaminski, B. L. Caetano, M. Magnani, F. Meneau, A. Rochet, C. V. Santilli, V. Briois, C. Bourgaux and L. A. Chiavacci, *Nanomaterials*, 2018, **8**, 55.
 - 40 W. Ke, C. C. Stoumpos, J. L. Logsdon, M. R. Wasielewski, Y. Yan, G. Fang and M. G. Kanatzidis, *Journal of The American Chemical Society*, 2016, **138**, 14998–15003.
 - 41 M. Moreira, G. Mambrini, D. Volanti, E. Leite, M. Orlandi, P. Pizani, V. Mastelaro, C. Paiva-Santos, E. Longo and J. A. Varela, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 5381–5387.
 - 42 I. Bilecka and M. Niederberger, *Nanoscale*, 2010, **2**, 1358–1374.
 - 43 Y.-J. Zhu and F. Chen, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 6462–6555.
 - 44 E. M. Flores, C. W. Raubach, R. Gouvea, E. Longo, S. Cava and M. L. Moreira, *Materials Chemistry and Physics*, 2016, **173**, 347–354.
 - 45 R. A. Razera, H. I. Boudinov, F. S. Rodrigues, R. Z. Ferreira and A. F. Feil, *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2018, **12**, 1800057.
 - 46 R. Pereira, L. Marchesi, R. Freitas, R. Matos and E. Pereira, *Journal of Power Sources*, 2013, **232**, 254–257.
 - 47 N. Papageorgiou, W. Maier and M. Grätzel, *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**, 876.
 - 48 T. S. Lilge, A. R. das Neves Stigger, C. D. Fernandes, L. T. Gulate, C. W. Raubach, S. da Silva Cava, P. L. G. Jardim, M. E. G. Valerio and M. L. Moreira, *Ceramics International*, 2020, **46**, 4907–4913.
 - 49 L. T. Gulate, C. D. Fernandes, M. L. Moreira, C. W. Raubach, P. L. Jardim and S. S. Cava, *Solar Energy*, 2020, **198**, 658–664.
 - 50 C. D. Fernandes, M. M. Ferrer, C. W. Raubach, E. C. Moreira, L. T. Gulate, S. Cava, M. J. Piotrowski, P. L. G. Jardim, R. D. Carvalho and M. L. Moreira, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 20600–20609.
 - 51 R. Wang, G. Xu and P. Jin, *Physical Review B*, 2004, **69**, 113303.
 - 52 A. De Moura, R. Lima, M. Moreira, D. Volanti, J. Espinosa, M. O. Orlandi, P. Pizani, J. A. Varela and E. Longo, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 775–780.
 - 53 Y. Cheng, C. Jin, F. Gao, X. Wu, W. Zhong, S. Li and P. K. Chu, *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**, 123505.
 - 54 Isnaeni, K. H. Kim, D. L. Nguyen, H. Lim, P. T. Nga and Y.-H. Cho, *Applied Physics Letters*, 2011, **98**, 012109.
 - 55 P. Kubelka, *Josa*, 1948, **38**, 448–457.
 - 56 H. Elbohy, A. Thapa, P. Poudel, N. Adhikary, S. Venkatesan and Q. Qiao, *Nano Energy*, 2015, **13**, 368–375.

Electronic Supplementary Information (ESI)

Optical and photovoltaic relationships of ZnS grown from ZnO by microwave-assisted hydrothermal method

Cristian Dias Fernandes,^{*a} Mateus Meneghetti Ferrer,^a Cristiane Wienke Raubach,^a
Eduardo Ceretta Moreira,^b Luciano Timm Gularte,^{a,c} Sérgio da Silva Cava,^{a,d} Pedro
Lovato Gomes Jardim,^d Ramon Dadalto Carvalho,^d Elson Longo,^e and Mario Lucio
Moreira^{a,d,*}

^aCCAF, IFM/CDTec-PPGCEM, Federal University of Pelotas, CEP: 96010-610, Pelotas, RS,
Brazil.

^bFederal University of Pampa, CEP: 96413-172, Bagé, RS, Brazil.

^cFederal Institute of Sul-rio-grandense, CEP: 96015-360, Pelotas, RS, Brazil.

^dIFM/PPGFis, Federal University of Pelotas, CEP: 96160-000, Capão do Leão, RS, Brazil.

^eCDMF-UFSCar, State University of São Carlos, P.O. Box 676, São Carlos, SP
13565-905, Brazil

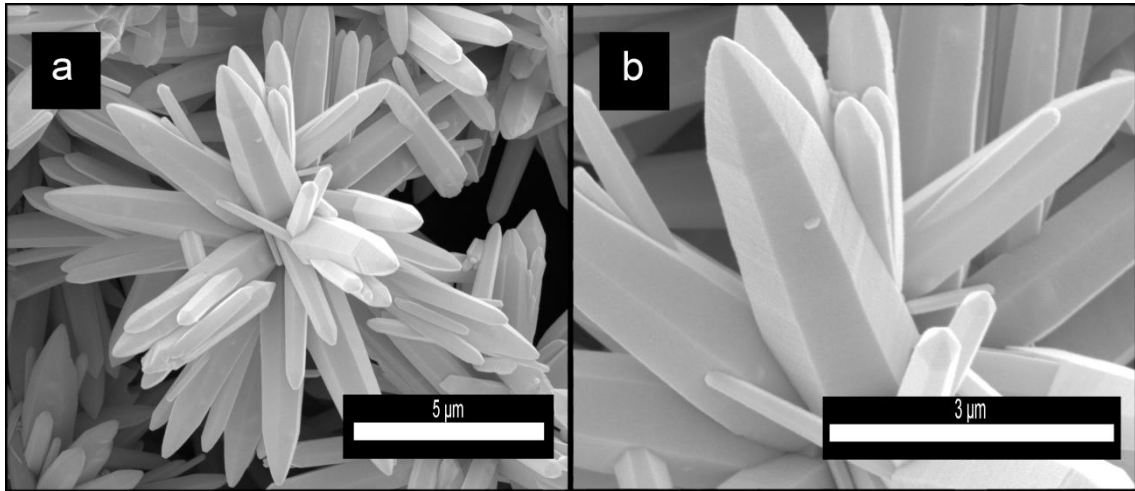


Figure S1: SEM-FEG images with magnification 20.0kX and 50.0kX of (a and b) ZnO, samples.

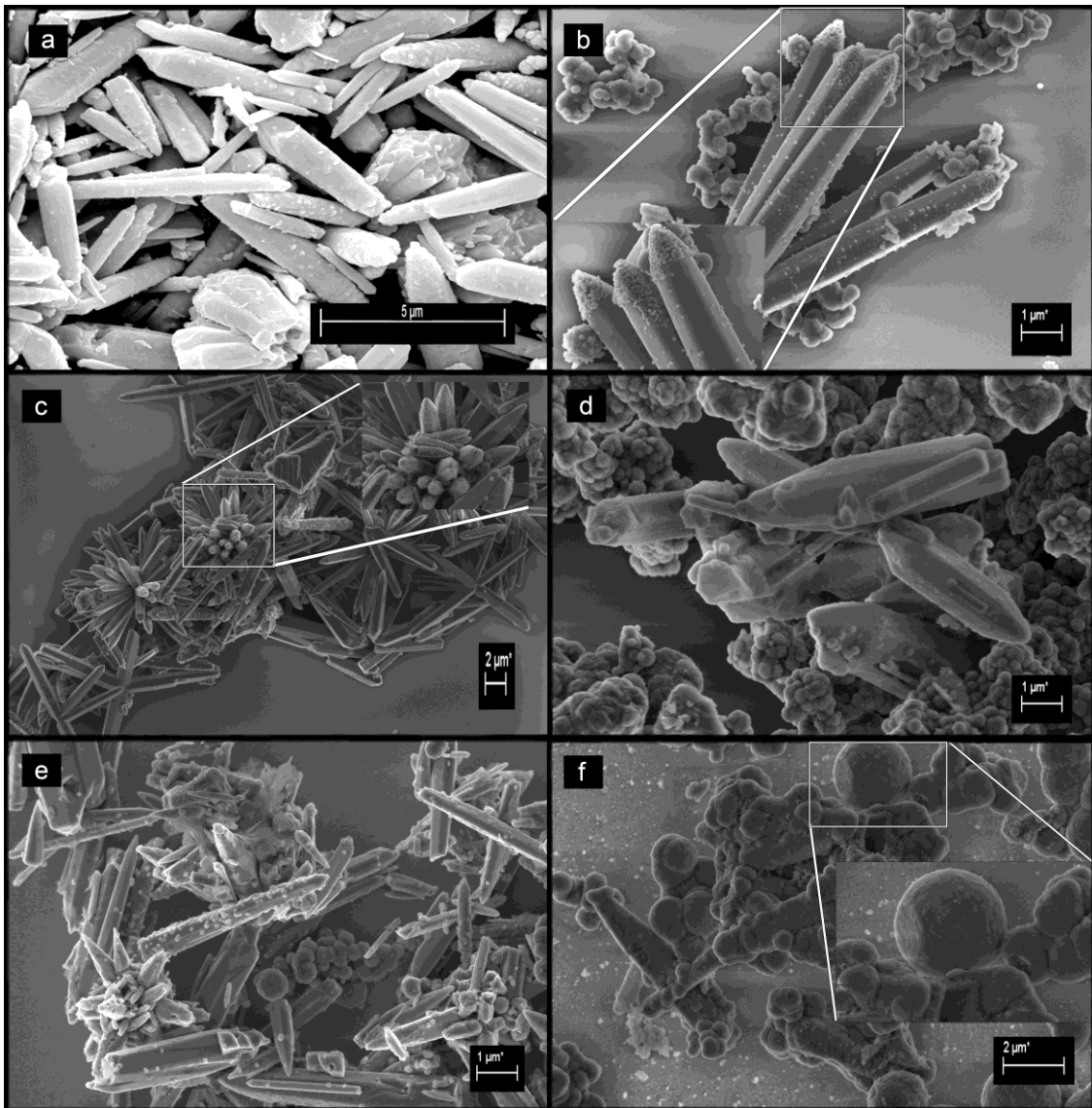


Figure S2: SEM-FEG image of the samples (a) ZnO/ZnS (ZC+TIO); (b) ZnO/ZnS (ZC+TAA); (c) ZnO/ZnS (ZN+TIO); (d) ZnO/ZnS (ZN+TAA); (e) ZnO/ZnS (ZC+TIO); and (f) ZnO/ZnS (ZC+TAA).

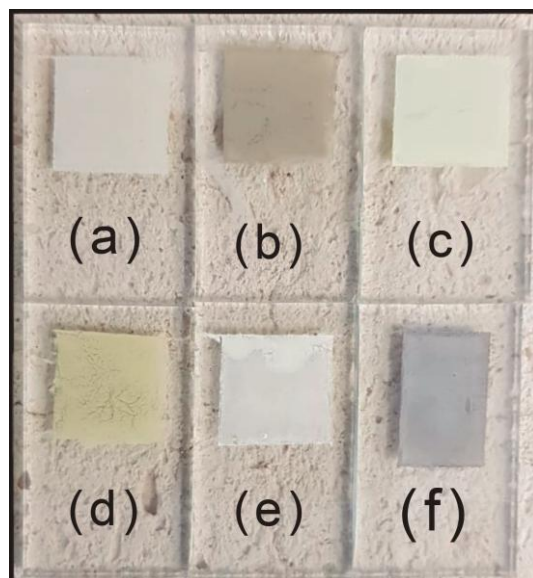


Figure S3: Photoelectrodes of the samples: (a) ZnO/ZnS (ZC+TIO); (b) ZnO/ZnS (ZC+TAA); (c) ZnO/ZnS (ZN+TIO); (d) ZnO/ZnS (ZN+TAA); (e) ZnO/ZnS (ZC+TIO); and (f) ZnO/ZnS (ZC+TAA).

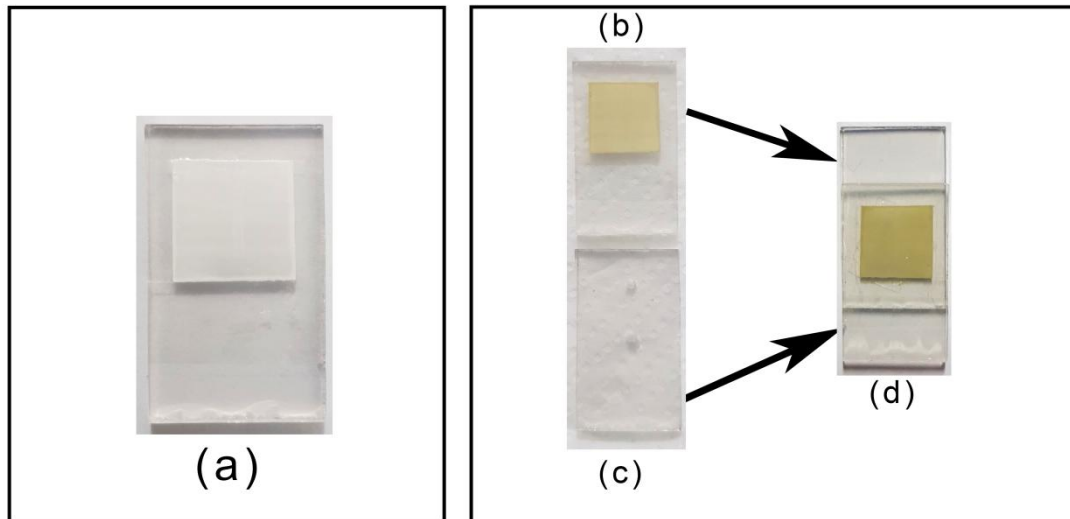


Figure S4: Photoelectrode of the samples: (a) ZnO; (b) ZnO/ZnS (ZN+TAA); (c) counter electrode of Pt on FTO; and (d) Photovoltaic cell of ZnO/ZnS (ZN+TAA).

8 Conclusões

Com base nos objetivos propostos nesse trabalho, norteado a partir dos resultados apontados pelos dois artigos discutidos, concluímos que:

- o entendimento quanto à ancoragem das partículas de ZnS aos bastões de ZnO foi alcançado. No caso do artigo 1, a partir da utilização do ZN houve um melhor recobrimento, e de forma preferencial. Tal compreensão quanto à seletividade de recobrimento dos planos se deu a partir de um modelo teórico (DFT), por meio dos cálculos de energia de superfície e polaridades dos diferentes planos. Com o artigo 2 foi melhorado o alinhamento de bandas e conseqüentemente a transferência de carga entre ZnS e ZnO, quando se utilizou ZnS a base de ZC+TAA, para recobrir ZnO. Fato que permitiu aprimorar a resposta fotovoltaica do sistema ZnO/ZnS;
- obtivemos com sucesso todos os compostos propostos, os quais subseqüentemente foram depositados sobre FTOs na forma de filmes para servirem como fotoeletrodos de células fotovoltaicas;
- foram montadas todas as células propostas, sendo uma com fotoeletrodo a base de ZnO, mais seis células com ZnO/ZnS's diferentes, sendo utilizadas para os artigo 1 e 2;
- avaliamos todas as medidas elétricas (J-V) realizadas com as células montadas. Sendo que, os parâmetros fotovoltaicos obtidos foram usados como base para uma melhor compreensão quanto ao comportamento fotovoltaico dos sistemas a base de ZnO/ZnS;
- as caracterizações de EIE foram realizadas com sucesso e serviram para o entendimento do efeito da resistência de recombinação para o sistema fotovoltaico

da melhor célula ($\text{ZnO}/\text{ZnS}(\text{ZC}+\text{TAA})$) comparada ao $\text{ZnS}(\text{ZC}+\text{TAA})$ puro, trazendo o entendimento e a concordância com as medidas J-V;

- foi possível estabelecer as relações entre os parâmetros fotovoltaicos e o crescimento dos cristais de ZnS sobre ZnO relacionando suas propriedades estruturais, ópticas e elétricas;
- o melhor fotoeletrodo identificado foi o de $\text{ZnO}/\text{ZnS}(\text{ZC}+\text{TAA})$ apresentando melhor resposta fotovoltaica;
- o composto demonstrou ser promissor devido as suas diferentes propriedades ópticas, estruturais e elétricas, indicando potencial para ser testado em diversas aplicações como, no desenvolvimento de sensores, dispositivos eletrônicos, aplicações na área de fotocatalise, dentre outras possibilidades.

Nesse sentido conclui-se que, o modelo de crescimento de cristais corroborou para melhorar a compreensão da comunidade científica sobre o comportamento fotovoltaico de células solares, quando se tem o crescimento de ZnS sobre ZnO. Principalmente, tratando-se do plano $(10\bar{1}1)$ que, indicado pela simulação da DFT demonstrou que tal recobrimento pode ser seletivo, a ponto de isolar outras faces, pelas diferenças de polaridade e estabilidade de superfície de ZnO. Pode-se atribuir um melhor resultado fotovoltaico para ZN, devido a uma melhor transferência de carga, como resultado de um melhor alinhamento de bandas do sistema, com o ZN apresentando uma melhor capacidade de recobrir ZnO, aumentando a densidade de corrente elétrica em 17% para a célula fotovoltaica com fotoeletrodo a base de $\text{ZnO}/\text{ZnS}(\text{ZN}+\text{TIO})$. A capacidade de modular os resultados de acordo com as mudanças nos mecanismos de transferência de carga e controle das concentrações de nanopartículas depositadas em superfícies diferentes podem ser úteis no direcionamento deste material para diferentes tipos de aplicações.

Por outro lado, no artigo 2, onde se investigou o comportamento das diferentes fontes de Zinco (ZA, ZN e ZC) e Enxofre (TIO e TAA), na obtenção de ZnO/ZnS , foram obtidos melhores resultados fotovoltaicos para a célula solar $\text{ZnO}/\text{ZnS}(\text{ZC}+\text{TAA})$, se-

guido pela ZnO/ZnS(ZN+TAA) , a qual possui propriedades ópticas semelhantes, mas uma menor capacidade fotoluminescente, oferecendo um menor índice de recombinação. Em resumo, a TAA aumentou o bandgap do sistema, deslocando a emissão luminescente para menores comprimentos de onda, para altas energias e aumentou o FF das células solares comparado a TIO, no que tange o recobrimento de ZnS sobre ZnO. A TAA também forneceu uma maior potência gerada do que as células com TIO, o que demonstrou o potencial superior dos sistemas com TAA. E, quando foi comparado o ZnO/ZnS(ZC+TAA) ao ZnS(ZC+TAA) , também obteve-se uma resposta fotovoltaica e comportamento eletroquímico superior ao do ZnS (ZC+TAA), concluindo-se que o comportamento elétrico, eletroquímico e fotovoltaico de ZnO/ZnS(ZC+TAA) e ZnS(ZC+TAA) não são idênticos, pressupondo-se que o composto ZnO/ZnS(ZC+TAA) , quando obtido em condições idênticas de síntese, ao ZnS (ZC+ TAA), apresenta características e potencial superior para aplicações fotovoltaicas.

9 Trabalhos futuros

Os bons resultados com estes sistemas nos levam a acreditar que abrem novas perspectivas para novos estudos, como:

- dopar o sistema que ofereceu a melhor resposta fotovoltaica ($\text{ZnO}/\text{ZnS}(\text{ZC}+\text{TAA})$) com Óxido de Grafeno. Sendo que, poderá surtir melhorias na ancoragem do corante e por vez, apresentar um incremento na resposta fotovoltaica do dispositivo;
- sintetizar via SAM o composto ZnO/ZnTe comparando suas propriedades estruturais, ópticas e fotovoltaicas, com os obtidos nesta tese, buscando subsídios teóricos em resultados já alcançados em trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa;
- realizar um estudo teórico (computacional) com sistemas a base de ZnS , a fim de investigar seu acoplamento com TiO_2 , para diversos planos, visando verificar qual o melhor vínculo. E, nesse sentido, relacionar tais cálculos a sistemas experimentais de ZnS , como o obtido nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, S. *et al.* Ethylenediamine-mediated wurtzite phase formation in ZnS. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 1369–1376, 2013.
- AKRAM, M. A. *et al.* Arrays of CZTS sensitized ZnO/ZnS and ZnO/ZnSe core/shell nanorods for liquid junction nanowire solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 146, p. 121–128, 2016.
- BAGNALL, D. M.; BORELAND, M. Photovoltaic technologies. **Energy Policy**, Elsevier, v. 36, n. 12, p. 4390–4396, 2008.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.
- BARROS, J. J. C. *et al.* Assessing the global sustainability of different electricity generation systems. **Energy**, Elsevier, v. 89, p. 473–489, 2015.
- BECQUEREL, E. On electric effects under the influence of solar radiation. **Compt. Rend.**, v. 9, p. 561, 1839.
- BECQUEREL, M. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences**, v. 9, p. 561–567, 1839.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.
- BISWAS, S.; KAR, S. Fabrication of zns nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 19, n. 4, p. 045710, 2008.
- BORYSIEWICZ, M. A. ZnO as a functional material, a review. **Crystals**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 10, p. 505, 2019.
- BOYCE, A. *et al.* Aspects of the geochemistry of zinc: a journey to sphalerite. Irish Association for Economic Geology, 2015.
- CALISTER, W. D. **Materials Science and Engineering 7th**. [S.l.]: Kanada: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- CAO, Y. *et al.* Type-II core/shell nanowire heterostructures and their photovoltaic applications. **Nano-Micro Letters**, Springer, v. 4, n. 3, p. 135–141, 2012.
- CARDIS, E.; HATCH, M. The chernobyl accident—an epidemiological perspective. **Clinical Oncology**, Elsevier, v. 23, n. 4, p. 251–260, 2011.
- CHEN, X. *et al.* Design of efficient dye-sensitized solar cells with patterned ZnO–ZnS core–shell nanowire array photoanodes. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 9, p. 4691–4697, 2014.

CHIKATE, B. V.; SADAWARTE, Y. The factors affecting the performance of solar cell. **International Journal of Computer Applications (0975-8887)**, Citeseer, 2015.

DINCER, F. The analysis on wind energy electricity generation status, potential and policies in the world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 15, n. 9, p. 5135–5142, 2011.

DJOUADI, D. *et al.* Structural and morphological characterizations of ZnO nanopowder synthesized by hydrothermal route using inorganic reactants. **Journal of Semiconductors**, IOP Publishing, v. 35, n. 12, p. 123001, 2014.

ERDEMIR, D.; LEE, A. Y.; MYERSON, A. S. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 42, n. 5, p. 621–629, 2009.

FERNANDES, C. D. *et al.* An investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(10–11). **New J. Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 20600–20609, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0NJ04119J>>.

FERRER, M. M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS: Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas**. Dissertação (Mestrado) — UFSCar, 2012.

FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 317, n. 2, p. 351–374, 2008.

FLORES, E. M. *et al.* Band alignment and charge transfer predictions of ZnO/ZnX (X= S, Se or Te) interfaces applied to solar cells: A PBE + U theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 7, p. 4953–4961, 2018.

_____. Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core–shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 173, p. 347–354, 2016.

GERBEC, J. A. *et al.* Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 127, n. 45, p. 15791–15800, 2005.

GIGUERE, R. J. *et al.* Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron letters**, Elsevier, v. 27, n. 41, p. 4945–4948, 1986.

GONG, J.; SUMATHY, K. A theoretical study on third generation photovoltaic technology: dye-sensitized solar cells. In: **Proceedings of the International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPPQ'12)**. [S.l.: s.n.], 2012.

GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, ACS Publications, v. 44, n. 20, p. 6841–6851, 2005.

GREEN, M. A. Silicon solar cells: state of the art. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society Publishing, v. 371, n. 1996, p. 20110413, 2013.

GREEN, M. A. *et al.* Crystalline silicon on glass (csg) thin-film solar cell modules. **Solar Energy**, Elsevier, v. 77, n. 6, p. 857–863, 2004.

_____. Solar cell efficiency tables (version 56). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 28, n. 7, p. 629–638, 2020.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. [S.I.]: American Association of Physics Teachers, 2005.

HARUN, K. *et al.* DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. **Results in Physics**, Elsevier, v. 16, p. 102829, 2020.

HECKTHEUER, L. A. **Análise de associações de módulos fotovoltaicos. 138 f.** Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado)-Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

HERSCH, P.; ZWEIBEL, K. **Basic photovoltaic principles and methods**. [S.I.], 1982.

JAYANTHI, K. *et al.* Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS:Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect. **Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography**, Wiley Online Library, v. 42, n. 10, p. 976–982, 2007.

JHUNG, S. H. *et al.* Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? **Chemistry—A European Journal**, Wiley Online Library, v. 13, n. 16, p. 4410–4417, 2007.

JONG, P. de; KIPERSTOK, A.; TORRES, E. A. Economic and environmental analysis of electricity generation technologies in brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 52, p. 725–739, 2015.

KANNAN, N.; VAKEESAN, D. *et al.* Solar energy for future world:-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 62, n. C, p. 1092–1105, 2016.

KLINGSHIRN, C. *et al.* 65 years of zno research—old and very recent results. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 247, n. 6, p. 1424–1447, 2010.

KREISEL, J.; ALEXE, M.; THOMAS, P. A photoferroelectric material is more than the sum of its parts. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 11, n. 4, p. 260–260, 2012.

KUMAVAT, P. P.; SONAR, P.; DALAL, D. S. An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 78, p. 1262–1287, 2017.

KUSHWAHA, A.; ASLAM, M. ZnS shielded ZnO nanowire photoanodes for efficient water splitting. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 130, p. 222–231, 2014.

LA PORTA, F. A. *et al.* Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 37, p. 20127–20137, 2014.

_____. An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 103, p. 179–189, 2017.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.

LIOU, K. **An introduction to atmospheric radiation. 2a edição**. [S.l.]: Academic Press-Los Angeles. 598p, 2002.

MOREIRA, M. *et al.* Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008.

MOREIRA, M. L. *et al.* Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO₃ nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 46, p. 24792–24808, 2012.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. **Solar Energy**, Elsevier, v. 85, n. 6, p. 1172–1178, 2011.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 81, p. 536–551, 2018.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991.

PECORARO, É.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, p. 89–92, 1997.

PENG, W. *et al.* Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles. **Optical Materials**, Elsevier, v. 29, n. 2-3, p. 313–317, 2006.

PENG, Z.; YANG, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 143–164, 2009.

PETER, Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.

PETRITSCH, K. **Organic Solar Cells Architectures, 2000, 159p**. Tese (Doutorado) — Thesis (PhD), Technischen Universität Graz/University of Cambridge, 2000.

PICHAT, P. *et al.* Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO₂ and other semiconductor oxides; mechanistic considerations. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 60, n. 1, p. 27–32, 1982.

QUINTANA, M. *et al.* Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: studies of charge transport and carrier lifetime. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 2, p. 1035–1041, 2007.

QUIRINO, M. *et al.* Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 106–111, 2014.

RESNICK, R.; EISBERG, R. Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. **Editora Campus**, p. 29, 1979.

REVELL, K. Estimating the environmental impact of home energy visits and extent of behaviour change. **Energy Policy**, Elsevier, v. 73, p. 461–470, 2014.

ROUHI, J. *et al.* High-performance dye-sensitized solar cells based on morphology-controllable synthesis of ZnO–ZnS heterostructure nanocone photoanodes. **PLoS One**, Public Library of Science, v. 10, n. 4, p. e0123433, 2015.

SAENKO, V. *et al.* The chernobyl accident and its consequences. **Clinical oncology (Royal College of Radiologists (Great Britain))**, v. 23, n. 4, p. 234–243, 2011.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

SCHRIER, J.; DEMCHENKO, D. O.; ALIVISATOS, A. P. Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic applications. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 8, p. 2377–2382, 2007.

SERWAY, R. Física–eletricidade, magnetismo e ótica, vol. 3, 3a edição. **LTC–Livros Técnicos e Científicos Editora SA**, 1996.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHAH, A. *et al.* Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 285, n. 5428, p. 692–698, 1999.

SHINDE, K. N. *et al.* **Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting**. [S.l.]: Springer, 2012.

SILVA, M. N. d. Formação e crescimento do óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015.

SIMÕES, A. *et al.* Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita obtida por micro-ondas. **Cerâmica**, Directory of Open Access Journals, v. 58, n. 348, p. 444–447, 2012.

SINGER, S.; ROZENSHTAIN, B.; SURAZI, S. Characterization of PV array output using a small number of measured parameters. **Solar Energy**, Elsevier, v. 32, n. 5, p. 603–607, 1984.

SOUNDER, J. *et al.* A review of zinc and oxide photo anode films for dye-sensitized solar cells based on zinc oxide nanostructures. **Advances in nano research**, v. 1, n. 1, p. 43075–43078, 2016.

SUN, Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 7, p. 2497–2511, 2013.

SUN, Y. *et al.* Improve the open-circuit voltage of ZnO solar cells with inserting ZnS layers by two ways. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 200, p. 258–264, 2013.

SYNNOTT, D. W. *et al.* Novel microwave assisted synthesis of ZnS nanomaterials. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 24, n. 4, p. 045704, 2013.

UMMARTYOTIN, S.; INFAHSAENG, Y. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 55, p. 17–24, 2016.

WANG, H.-Q.; NANN, T. Monodisperse upconverting nanocrystals by microwave-assisted synthesis. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 3, n. 11, p. 3804–3808, 2009.

WANG, Y. *et al.* Thermodynamics versus kinetics in nanosynthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 54, n. 7, p. 2022–2051, 2015.

_____. Visible light driven type ii heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 18, p. 8326–8339, 2013.

WÜRFEL, P. **Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts**. [S.l.]: John Wiley & VCH, 2005.

YAMAMOTO, K. Very thin film crystalline silicon solar cells on glass substrate fabricated at low temperature. **IEEE Transactions on Electron Devices**, IEEE, v. 46, n. 10, p. 2041–2047, 1999.

YAMAMOTO, T.; KISHIMOTO, S.; IIDA, S. Control of valence states for ZnS by triple-codoping method. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 308, p. 916–919, 2001.

YANG, H. *et al.* Preparation and luminescent properties of Eu^{3+} -doped zinc sulfide nanocrystals. **Materials Letters**, Elsevier, v. 58, n. 7-8, p. 1172–1175, 2004.

YEOH, M.-E.; CHAN, K.-Y. Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review. **International Journal of Energy Research**, Wiley Online Library, v. 41, n. 15, p. 2446–2467, 2017.

YOU, H.; FANG, J. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: a new story beyond the lamer curve. **Nano Today**, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 145–167, 2016.

YUAN, C. **The Study of II-VI Semiconductor Nanocrystals Sensitized Solar Cells**. Tese (Doutorado) — KTH Royal Institute of Technology, 2012.

ZHANG, X. *et al.* ZnO@Ag₂S core-shell nanowire arrays for environmentally friendly solid-state quantum dot-sensitized solar cells with panchromatic light capture and enhanced electron collection. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 19, p. 12786–12795, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi Publishing Corp., v. 2012, p. 20, 2012.

ZHU, Y. *et al.* A suitable chemical conversion route to synthesize ZnO/CdS core/shell heterostructures for photovoltaic applications. **Ceramics International**, Elsevier, v. 40, n. 2, p. 3353–3359, 2014.

ZHU, Y.-J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.