UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TEDE FERNANDES MELO

OBTENÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA BASEADA EM CdS E TiO_2 FOTOSSENSIBILIZADA COM CORANTE EM SUBSTRATO DE VIDRO COM CAMADA CONDUTORA

FORTALEZA

2014

TEDE FERNANDES MELO

OBTENÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA BASEADA EM CdS E TiO_2 FOTOSSENSIBILIZADA COM CORANTE EM SUBSTRATO DE VIDRO COM CAMADA CONDUTORA

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará como pré-requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.
Área de concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Coorientadora: Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.

FORTALEZA-CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

M486o Melo, Tede Fernandes.
Obtenção de uma célula solar fotovoltaica baseada em CdS e TiO_2 fotossensibilizada com corante em substrato de vidro com camada condutora / Tede Fernandes Melo. – 2014
97 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.
Coorientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.

1. Engenharia Mecânica. 2. Fotocondutividade. 3. Células solares. 4. Geração de energia fotovoltaica. I. Título.

CDD 620.1

TEDE FERNANDES MELO

OBTENÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA BASEADA EM CdS E TiO_2 FOTOSSENSIBILIZADA COM CORANTE EM SUBSTRATO DE VIDRO COM CAMADA CONDUTORA

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará como pré-requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica com área de concentração em Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em ____/_____/_____.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Edileuza Maria de Melo e ao meu pai José Martins Fernandes pela formação moral e pelo apoio incondicional por todos esses anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e à minha coorientadora Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida pelo apoio, compreensão, paciência e pelo incentivo.

Aos secretários do programa de pós-graduação da engenharia mecânica Valdi Matos de Almeida Júnior e Juliana Arruda Lima.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a mim e ao Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER).

Aos que me auxiliaram durante a minha pesquisa: Samuel Gondim Sampaio, Karine Pereira Bezerra, Maria Katiane Diógenes Marques, Felipe Sá Esmeraldo. Ao laboratório de Engenharia e Soldagem da UFC (ENGESOLDA) por disponibilizar o uso do microscópio ótico. Ao Sílvio pelo recobrimento das amostras, ao laboratório de caracterização de materiais (LACAM) da UFC e em especial, ao técnico Flávio pela disposição e pelo auxílio nas imagens no microscópio eletrônico de varredura e ao pessoal do laboratório de raios-X da UFC.

"No que se diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo: Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz"

(Ayrton Senna)

RESUMO

O presente trabalho descreve o processo de obtenção de uma célula fotovoltaica, desde a obtenção de vidros condutores elétricos utilizados para o fluxo dos elétrons oriundos do efeito fotovoltaico, até a deposição dos filmes finos dos semicondutores dióxido de titânio (TiO_2) e sulfeto de cádmio (CdS) em cada um dos vidros. O uso de corantes naturais ou sintéticos na camada depositada de dióxido de titânio possuiu como objetivo aumentar o espectro de absorção do mesmo, uma vez que a luz solar emite uma grande parte de sua energia na faixa de frequência da luz visível. Depois de unir os dois vidros com os filmes finos depositados de TiO_2 mais corante e o CdS, utilizou-se o eletrólito de tri-iodeto de potássio para a regeneração e consequentemente a ativação da célula solar fotovoltaica. Após a montagem da célula em questão, foram realizados testes de fotoatividade, expondo as células ao sol por períodos determinados e coletados os valores da fotocorrente gerada e a tensão, além disso, foram realizados estudos teóricos para modelagem matemática do comportamento da célula solar montada e em seguida analisou-se a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica. Os constituintes da célula foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a porosidade, uniformidade e outros parâmetros físicos dos filmes finos.

Palavras-chave: célula solar fotovoltaica, dióxido de titânio, sulfeto de cádmio

ABSTRACT

This research describes the process of obtaining a photovoltaic cell, since getting electrical conductor glasses used for the flow of electrons coming from the photovoltaic effect until the deposition of thin films of semiconductor titanium dioxide (TiO_2) and cadmium sulfide (CdS) at each of these glasses. The use of natural or synthetic dyes deposited on titanium dioxide layer has the objective to increase the absorption spectrum of the TiO_2, since sunlight emits most of its energy in the frequency range of visible light. After joining the two glasses with thin films deposited over TiO_2 plus dye and CdS, it was used a potassium tri-iodide electrolyte for regeneration and consequently the activation of photovoltaic solar cell. After mounting the cell concerned, tests of photoactivity have been performed by exposing the cells to sunlight collected for specified periods and the values of voltage and photocurrent generated. Theoretical studies have been conducted to mathematical modeling of the behavior of the solar cell mounted, and then we have analyzed the efficiency of converting solar energy into electrical energy. The constituents of the cell have been characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) for analyzing the porosity, uniformity and other physical parameters of thin films.

Keywords: photovoltaic solar cell, titanium dioxide, cadmium sulfide

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aparato feito por Becquerel para estudar o efeito fotoelétrico (1839) 20

Figura 2: Experimento produzido por Adams e Day (1877) para investigar a criação de voltagem dentro do selênio 21

Figura 3: O dispositivo fotovoltaico de filme fino de selênio feito por Charles Fritts, em 1883..... 22

Figura 4: Célula fotovoltaica feita de óxido de cobre (Cu_2O) feita por Grondahl 23

Figura 5: Ilustração dos dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, que eram desenvolvidos na década de 30 24

Figura 6: Esquematização do silício de alta pureza analisado por Ohl, em 1940 25

Figura 7: Modelo da célula solar fotovoltaica de CdS e cobre de Carlson 27

Figura 8: Esquematização do funcionamento da célula de Grätzel 29

Figura 9: Esquema de banda de um semicondutor. A excitação térmica leva alguns elétrons a ultrapassar a banda proibida e chegar à banda de condução, deixando buracos na banda de valência 31

Figura 10: Exemplo de um semicondutor tipo-n, onde silício é o semicondutor e o fósforo é a impureza doadora 32

Figura 11: Exemplo de um semicondutor tipo-p, onde o silício é o sólido semicondutor e o boro é a impureza aceitadora 33

Figura 12: A forma cristalina rutila do dióxido de titânio. Os átomos de titânio estão representados pela cor cinza e os de oxigênio pela cor vermelha 34

Figura 13: A forma cristalina anatase do dióxido de titânio 34

Figura 14: A forma cristalina brookita do dióxido de titânio 35

Figura 15: O corante a base do metal raro rutênio na célula solar do professor M. Grätzel descrito no artigo da Nature, em 1991 36

Figura 16: As partes de um dispositivo fotovoltaico de sulfeto de cádmio 37

Figura 17: Um cubo com lados de comprimento “a” 42

Figura 18: Plano passando pelo eixo x 43

Figura 19: A superfície (210) 44

Figura 20: Forno mufla EDG F-1800 modificado com resistência cerâmica 46

Figura 21: Aerógrafo para aspersão da solução da APREX 46

Figura 22: A capela utilizada para a aspersão da solução por spray-pirólise 48

Figura 23: Aplicação da solução para obtenção de dióxido de estanho dopado com flúor pelo método de spray-pirólise 49

Figura 24: Geometria de um condutor para definir a sua resistividade. No caso em questão, a corrente flui paralelo à direção do comprimento C 52

Figura 25: A estrutura molecular da indigotina 58

Figura 26: A estrutura molecular do azul brilhante FCF 58

Figura 27: Esquematização da montagem do protótipo do Teste 1 59

Figura 28: Esquematização da montagem do protótipo do Teste 2 60

Figura 29: Esquematização da montagem do protótipo do Teste 3 60

Figura 30: Esquematização da montagem do protótipo do Teste 4 60

Figura 31: Gráfico de corrente-tensão de um painel solar. A equação (13) apresenta gráficos dessa forma 61

Figura 32: Ilustração gráfica do fator de forma 67

Figura 33: Análise de microscopia ótica na Amostra 1, com ampliação de 500X 71

Figura 34: Análise microscópica da Amostra 7, com ampliação de 100X 72

Figura 35: Análise microscópica da Amostra 7, com ampliação de 200X 72

Figura 36: Análise de microscopia eletrônica de varredura do vidro de SnO_2:F, com ampliação de 4000X 73

Figura 37: Gráfico da difração de raios-X do vidro condutor de SnO_2:F 74

Figura 38: Forma cristalina do grupo espacial P42/mnm. O cristal de SnO_2 apresenta configuração cristalina igual ao do dióxido de titânio tipo rutila 75

Figura 39: Análise microscópica do filme de TiO_2, com ampliação de 100X 76

Figura 40: Análise do microscópio ótico do filme de TiO_2, com ampliação de 200X 77

Figura 41: Análise de microscopia eletrônica de varredura do filme de TiO_2, com ampliação de 2000X 78

Figura 42: Difratograma de raios-X do dióxido de titânio 79

Figura 43: Forma cristalina do grupo espacial I41/amd, típico do TiO_2 tipo Anatase 80

Figura 44: Análise de microscopia eletrônica de varredura do filme de CdS, com ampliação de 5000X 81

Figura 45: Análise do filme de CdS no microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 99X 82

Figura 46: Análise do filme de CdS no microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 2000X 82

Figura 47: Comparativo do gráfico de corrente-tensão entre os Testes 1, 2, 3 e 4 84

Figura 48: Ilustração gráfica do fator de forma e o ponto de máxima potência do Teste 1 (a) e do Teste 2 (b) 85

Figura 49: Ilustração gráfica do fator de forma e o ponto de máxima potência do Teste 3 (a) e do Teste 4 (b) 86

Figura 50: Gráfico da curva de potência-tensão de uma célula solar fotovoltaica. Estão ilustrados os gráficos da potência dos testes 1, 2, 3 e 4 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os sistemas cristalinos e suas redes de bravais 41

Tabela 2: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 1 49

Tabela 3: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 2 50

Tabela 4: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 3 50

Tabela 5: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 4 50

Tabela 6: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 5 51

Tabela 7: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 6 51

Tabela 8: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 7 51

Tabela 9: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 8 51

Tabela 10: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 9 52

Tabela 11: Utilização dos seguintes componentes para a produção do filme de TiO_2 na lâmina de vidro condutora 54

Tabela 12: Dados experimentais das nove amostras de vidros condutores com suas respectivas resistências nominais registradas pelo multímetro, assim como a sua resistência de folha 70

Tabela 13: Índices de Miller do vidro condutor de SnO_2:F 75

Tabela 14: Os índices de Miller do dióxido de titânio 80

Tabela 15: Valores das medições de corrente de curto-circuito e de voltagem de circuito aberto realizadas durante os testes dos protótipos 83

Tabela 16: Os valores da corrente de máxima potência, tensão de máxima potência e o fator de forma dos quatro testes 85

Tabela 17: Valores das dimensões e da potência incidente dos protótipos testados 87

Tabela 18: Valores da eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica dos quatro protótipos testados 87

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampères
AgBr	Brometo de prata
AgCl	Cloreto de prata
B	Boro
C	Coulomb
$CdCl_2$	Cloreto de cádmio
CdS	Sulfeto de cádmio
CdTe	Telureto de cádmio
cm	Centímetro
cm^2	Centímetros quadrados
$cm^2/V.s$	Centímetros quadrados por volt-segundo
CN	Carbono - nitrogênio
Co	Cobalto
COD	*Crystallography open database* (Banco de dados aberto de cristalografia)
COOH	Carbono – Oxigênio – Oxigênio - Hidrogênio
Cu	Cobre
Cu_2O	Óxido de cobre (I) ou óxido cuproso
Cu_2S	Sulfeto de cobre (I)
DRX	Difração de raios-X
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
e	Carga elementar do elétron
eV	Elétron-volt
FF	Fator de forma
FTO	*Fluorine-doped Tin Oxide* (óxido de estanho dopado com flúor)
g	grama
HCl	Ácido clorídrico
HOOC	Hidrogênio – Oxigênio – Oxigênio - Carbono

I	Iodo
ICDD	*International centre for diffraction data* (Centro internacional de dados de difração)
INS	*International Numbering System* (Sistema internacional de numeração)
ITO	*Tin-doped indium oxide* (óxido de índio dopado com estanho)
J/K	Joule por Kelvin
k	Constante de Boltzmann
KI	Iodeto de potássio
KI_3	Triiodeto de potássio
LAFFER	Laboratório de filmes finos em energias renováveis
mA/cm^2	Miliampères por centímetros quadrados
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MJ/m^2.dia	Megajoules por metro quadrado dia
ml	Mililitro
mm	Milímetros
mV	Milivolts
N	Nitrogênio
NCS	Nitrogênio – Carbono - Enxofre
NH_4F	Fluoreto de amônio
nm	Nanômetros
O	Oxigênio
P	Fósforo
P.A	Pureza analítica
PDF	*Powder diffraction file* (Arquivo de difração em pó)
PVC	*Polyvinyl chloride* (policloreto de vinil)
rpm	Rotações por minuto
Ru	Rutênio
Se	Selênio
Si	Silício

Sn	Estanho
SnF_2	Fluoreto de estanho (II)
SnO	Óxido de estanho
SnO_2:F	Dióxido de estanho dopado com flúor
TiO_2	Dióxido de titânio
Tl_2S	Sulfeto de tálio
V	Volt
W	Watt

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
%	Porcento
®	*Registered trademark symbol* (símbolo de marca registrada)
∞	Infinito
Ω	Ohm
Ω/cm	Ohm por centímetro
Ω/□	Ohm por quadrado
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
η	Eficiência de conversão energética
º	Grau
ºC	Graus Celsius
θ	Theta
λ	Comprimento de onda
μA	Microampères
C_{celula}	Comprimento da célula
I_0	Corrente de saturação
I_{cc}	Corrente de curto-circuito
I_L	Corrente fotogerada
I_{mp}	Corrente de máxima potência
I_{solar}	Intensidade solar
L_{celula}	Largura da célula
$P_{eletrica}$	Potência elétrica
P_{maxima}	Potência máxima
V_{ca}	Voltagem de circuito aberto
V_{mp}	Voltagem de máxima potência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
2 OBJETIVO GERAL 19
3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
4.1 Descoberta do efeito fotovoltaico 20
4.2 Efeito fotovoltaico em materiais sólidos 21
4.3 Outros dispositivos fotovoltaicos 22
4.4 Efeito fotovoltaico no silício e a descoberta da semicondutividade 24
4.5 Efeito fotovoltaico no sulfeto de cádmio 26
4.6 Células solares de CdS 26
4.7 A célula solar fotovoltaica de Grätzel 28
5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 30
5.1 Semicondutores 30
3.1.1 Semicondutores tipo-p e tipo-n 31
5.2 Dióxido de titânio 33
5.3 Corante 35
5.4 Sulfeto de cádmio (CdS) 37
5.5 Difração de raios-X 38
5.5.1 Lei de Bragg 39
5.5.2 Classificação dos cristais 40
5.5.3 Índice de Miller 42
6 METODOLOGIA 45
6.1 Óxido condutor transparente de SnO_2:F 45
6.1.1 Sistema de aquecimento 45
6.1.2 Sistema de aplicação da solução 46
6.1.3 Reações para a obtenção do SnO_2:F 47
6.1.4 Preparação da solução 47
6.1.5 Produção do vidro condutor 48
6.1.6 Cálculo da resistência elétrica de folha na lâmina condutora 52
6.2 Obtenção do filme fino de TiO_2 53

6.3 Obtenção do filme fino de CdS 54
6.3.1 Reações para a obtenção do CdS 54
6.3.2 Preparação da solução 55
6.3.3 O substrato de deposição 56
6.3.4 Preparação do banho químico 56
6.4 Filme fino de grafite 56
6.5 Eletrólito de triiodeto de potássio (KI_3) 57
6.6 Corante 57
6.7 Montagem da célula solar fotovoltaica 59
6.8 Determinação da curva de corrente-tensão 61
6.8.1 Determinação de I_L através de I_{cc} e V_{ca} 62
6.8.2 Determinação de I_o através de I_{cc} e V_{ca} 63
6.8.3 Determinação da máxima potência de um dispositivo fotovoltaico..... 64
6.8.4 Determinação do fator de forma 66
6.8.5 Eficiência de uma célula solar fotovoltaica 67
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES 69
7.1 Caracterização do vidro condutor de SnO_2:F 69
7.1.1 Resistência elétrica de folha 69
7.1.2 Microscopia ótica 71
7.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 73
7.1.4 Difração de raios-X (DRX) 74
7.2 Caracterização do filme de TiO_2 76
7.2.1 Microscopia ótica 76
7.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 78
7.2.3 Difração de raios-X (DRX) 79
7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de CdS 81
7.4 Testes 83
7.5 Curva de corrente-tensão e cálculo da eficiência 84
8 CONCLUSÃO 89
9 REFERÊNCIAS 91

1 INTRODUÇÃO

Os estudos na obtenção de energia elétrica através das diferentes formas de energias renováveis presentes no planeta (solar, eólica, energia das marés, biocombustíveis, entre outras) estão se estabelecendo em vários países. O Brasil, por ser um país que dispõe de um grande potencial solar, apresenta também um elevado potencial no uso desta fonte de energia, podendo inclusive desenvolver tecnologias com objetivo de produzir os seus próprios painéis de energia solar fotovoltaica, sem ficar dependente exclusivamente de tecnologia estrangeira.

A exploração da energia solar pode ter impacto benéfico na região nordeste, pois dados coletados sobre a radiação solar diária, mostra que oito dos nove estados pertencentes à região tem média anual entre 18 a 20 MJ/m^2.dia (TIBA, et al, 2000), um dos maiores índices de radiação diária do país, juntamente com os estados de Goiás, Roraima, Mato Grosso do Sul e parte dos estados de Minas Gerais, Mato Grosso e São Paulo. Outro fato importante é analisar a insolação, que pode ser entendida como sendo a radiação solar potencial que uma superfície recebe, nessa análise, também o nordeste está em boa vantagem, tendo média anual de insolação diária entre 7 e 8 horas diárias, fazendo uma comparação, a região norte do país registra uma média anual de insolação diária entre 4 e 5 horas (TIBA et al, 2000).

O efeito fotovoltaico, que consiste em transformar energia luminosa em energia elétrica, ocorre em certos tipos de sólidos, denominados de semicondutores tais como: o silício (Si) com impurezas ora de fósforo (P), ora de boro (B), dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de cádmio (CdS), telureto de cádmio (CdTe), entre várias outras substâncias. O Objetivo deste trabalho é obter um protótipo de uma célula solar fotovoltaica a base de CdS (Sulfeto de Cádmio) e TiO_2 (dióxido de titânio) em substratos de vidros condutores do tipo SnO_2:F, medindo a fotoatividade e utilizando técnicas de caracterização do tipo MEV, DRX. O uso dos componentes numa célula solar fotovoltaica representa uma inovação, além disso, o substrato de vidro condutor utilizado neste trabalho foi produzido especialmente para ser utilizado no protótipo foi obtido no laboratório (LAFFER - Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis).

Diversificar a forma de captação de energia solar é de grande importância para a ciência, pois com o esgotamento de fontes de energias não renováveis, como o petróleo, buscam-se novas fontes de energia disponíveis. O sol é uma excelente alternativa para ser a

principal fonte de energia utilizada na sociedade moderna, pois é a maior fonte de energia disponível na Terra. Portanto o processo de desenvolvimento de dispositivos alternativos aos painéis solares de silício é de imensa importância em uma sociedade onde cresce anualmente a demanda por energia.

2 OBJETIVO GERAL

Obter uma célula solar fotovoltaica constituída dos semicondutores sulfeto de cádmio e dióxido de titânio fotossensibilizada em corante alimentício em substrato de vidro com camada condutora de dióxido de estanho dopado com flúor.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

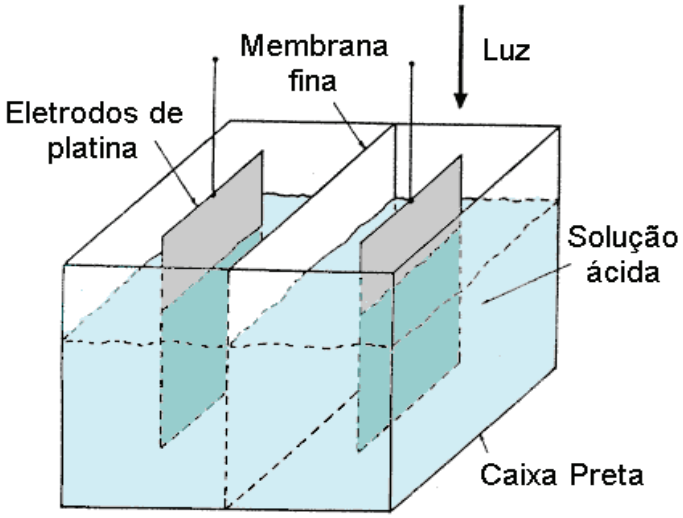
- Obter outras células solares fotovoltaicas para fins de comparação com a célula solar de dióxido de titânio fotossensibilizada com corante alimentício e sulfeto de cádmio.
- Caracterização do vidro condutor de dióxido de estanho dopado com flúor por análise da resistência elétrica de folha, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X.
- Caracterização dos filmes finos de TiO_2 por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.
- Caracterização dos filmes finos de CdS por microscopia eletrônica de varredura para analisar a homogeneidade da superfície.
- Analisar as células solares obtidas por meio de modelos matemáticos, para estudar a interrelação entre a corrente e a tensão e a eficiência de conversão de energia.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Descoberta do efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico foi de grande importância para diversificar ainda mais as formas de conversão da energia solar, descoberto em 1839 por Alexandre-Edmond Becquerel, no seu experimento (Figura 1) (BECQUEREL, 1839). Ele utilizou uma caixa preta contendo solução ácida, uma membrana fina na metade desse recipiente e, em cada um dos lados separados por essa membrana, eletrodos de platina foram adicionados e a corrente elétrica, medida. O aparato foi submetido a diversos comprimentos de onda. Os melhores resultados foram obtidos quando o aparato era submetido à luz azul e a luz ultravioleta e quando os eletrodos eram cobertos com uma fina camada de materiais sensíveis à radiação eletromagnética, como cloreto de prata (AgCl) e o brometo de prata (AgBr) (BECQUEREL,1841a) (BECQUEREL,1841b) (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

Figura 1 – Aparato feito por Becquerel para estudar o efeito fotovoltaico (1839)

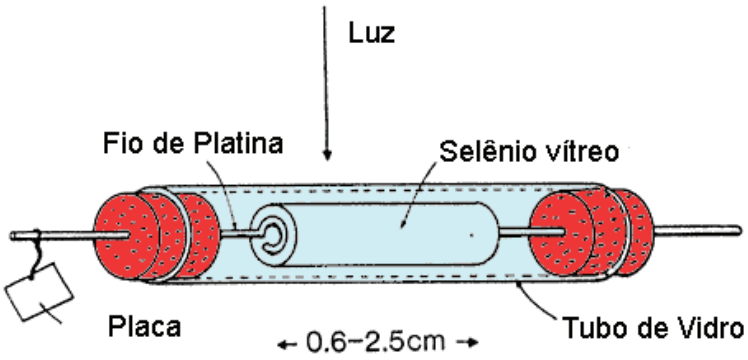


Fonte: HONSBERG; BOWDEN, 2013.

4.2 Efeito fotovoltaico em materiais sólidos

Em 1877, Adams e Day investigando o efeito fotocondutivo do Selênio (Se), observaram um fenômeno anômalo, aparecia no experimento uma espécie de geração de voltagens internas, que os deixaram intrigados com aquela descoberta insólita (ADAMS; DAY, 1877). Após o fato, foram investigar com maiores detalhes construindo um aparato mostrado pela Figura 2, fios de platina foram postos em lados contrários em pequenos cilindros de selênio vítreo. A descoberta impressionou os pesquisadores visto que mostrava a possibilidade de obter uma corrente no selênio puramente pela ação da luz (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

Figura 2 – Experimento produzido por Adams e Day (1877) para investigar a criação de voltagem dentro do selênio.



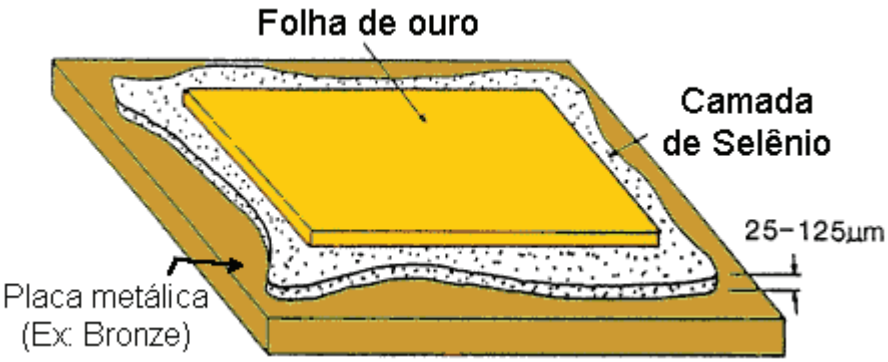
Fonte: HONSBERG; BOWDEN, 2013.

Esse experimento foi pioneiro em mostrar que também havia efeito fotovoltaico em sistemas de estado sólido (no experimento de Becquerel existia uma solução líquida), fato que não era explicado bem na época. Adams e Day atribuíram as correntes geradas pela luz à cristalização induzida pela luz em camadas mais externas do selênio, porém passaram-se várias décadas até o desenvolvimento de um ramo da física que permitisse uma explicação mais embasada desse processo (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

Outro pesquisador a dar um importante passo para o desenvolvimento do efeito fotovoltaico foi o americano Charles Fritts (1883), usando selênio derretido e comprimindo

entre duas chapas de diferentes materiais, ele conseguiu produzir filmes finos de selênio no qual se aderiu em uma das duas chapas (FRITTS, 1883). Usando uma folha de ouro na superfície na qual o selênio ficou aderido (Figura 3), Fritts preparou assim o primeiro dispositivo fotovoltaico de filmes finos, que eram da ordem de 30 cm^2 de área (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

Figura 3 – O dispositivo fotovoltaico de fime fino de selênio feito por Charles Fritts, em 1883.



Fonte: HONSBERG; BOWDEN, 2013.

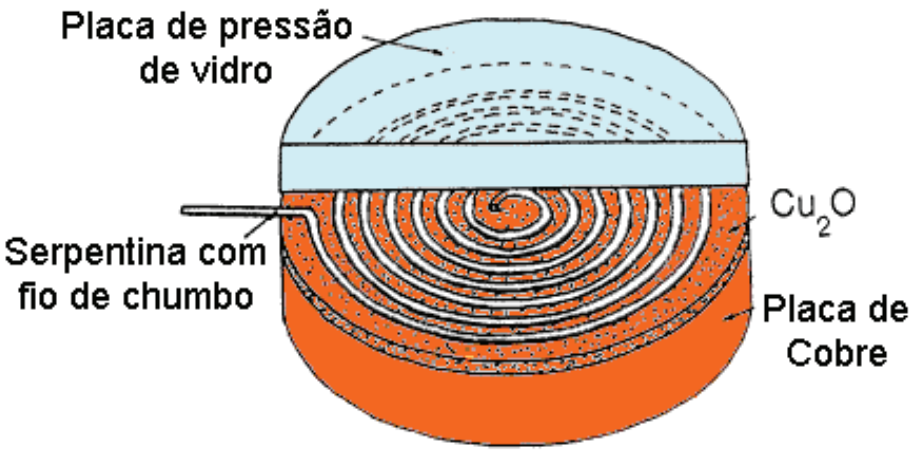
Fritts foi o primeiro pesquisador a reconhecer o potencial do efeito fotovoltaico, pois os dispositivos poderiam ser fabricados por um custo baixo e que mesmo se a corrente gerada pelo aparato não fosse utilizada imediatamente quando fosse produzida pelo mesmo, essa corrente poderia ser armazenada em baterias, ou transmitidas para algum lugar que precisasse dessa corrente (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

4.3 Outros dispositivos fotovoltaicos

Após a descoberta de Fritts, quase cinquenta anos se passaram para surgir uma atividade mais significativa na área solar fotovoltaica. Em 1933, Grondahl publica um artigo na *Review of Modern Physics* (GRONDAHL, 1933) mostrando o desenvolvimento de um aparato para a realização do efeito fotovoltaico, dessa vez utilizando óxido de cobre (I)

(Cu_2O) e um fio de chumbo em espiral, como mostrado na Figura 4 (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

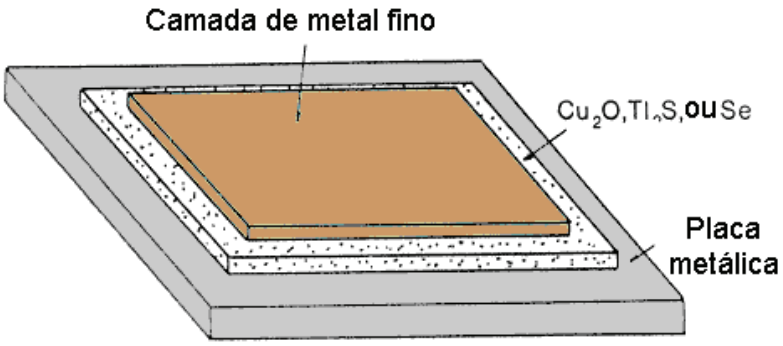
Figura 4: Célula fotovoltaica feita de óxido de cobre (Cu_2O) feita por Grondahl



Fonte: HONSBERG; BOWDEN, 2013.

Essa descoberta reativou o interesse de estudar o selênio como o material a ser utilizado para o aproveitamento de energia solar em energia elétrica utilizando o efeito fotovoltaico. Bergmann improvisou os dispositivos fotovoltaicos de selênio em 1931, pois mesmo com os experimentos de Grondahl de células fotovoltaicas baseadas em cobre, as células feitas de selênio apresentavam maior eficiência de conversão de energia (BERGMANN, 1931). Em 1939 uma célula fotovoltaica feita de sulfeto de Tálio (Tl_2S) pelo pesquisador Nix, apresentou uma eficiência similar às de selênio (NIX; TREPTWO, 1939). A estrutura dos dispositivos mais eficientes feitos de selênio, sulfeto de tálio e de óxido de cobre apresenta a forma descrita pela Figura 5 (HONSBERG; BOWDEN, 2013).

Figura 5: Ilustração dos dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, que eram desenvolvidos na década de 30.



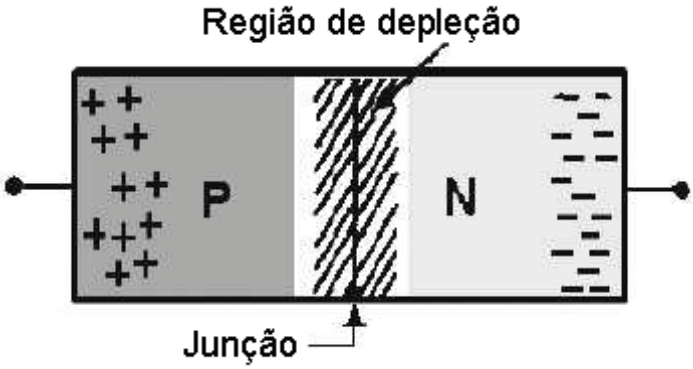
Fonte: HONSBERG; BOWDEN, 2013.

4.4 Efeito fotovoltaico no silício e a descoberta da semicondutividade

Porém, foi em 1940 que o físico Russell Ohl fez uma importante descoberta, analisando com um multímetro a resistência elétrica de uma amostra de silício de alta pureza que acidentalmente quebrou-se ao meio. Ohl notou o fato que quando a amostra estava exposta à luz, a corrente que circulava entre os dois pedaços do silício tinha um aumento significativo (BELL TELEPHONE LABOR INC, 1946). Esse fenômeno já era conhecido desde o século XIX, com os experimentos de Fritts utilizando selênio, a geração de corrente quando o material está exposto à luz solar, mas Ohl foi além e analisou bem as interfaces da quebra do silício, chegando a uma conclusão interessante e fundamental para o desenvolvimento das células solares fotovoltaicas: por causa das impurezas contidas em ambos os lados do silício quebrado, os átomos de silício com impurezas do elemento fósforo na região da quebra de um dos lados apresentava um excedente de elétrons, enquanto que no outro silício quebrado, dessa vez com impurezas do elemento boro havia falta de elétrons, com isso Ohl juntamente com outros estudiosos de seu grupo nomearam a região com excedente de elétrons de região n (n de “negative”) e a região com falta de elétrons, nomeou-se de p (p de “positive”) e onde essas regiões se encontravam, chamaram-na de junção p-n (Figura 6) (COMPUTER HISTORY MUSEUM, 2013). Essa descoberta não foi importante apenas na ótica da energia solar fotovoltaica, mas em praticamente em toda a indústria de

eletrônica e informática, pois a descoberta dessas regiões foi responsável pela invenção do transistor, fundamental para a existência dos computadores e outros dispositivos eletroeletrônicos (BELLIS, 2013).

Figura 6: Esquematização do silício de alta pureza analisado por Ohl, em 1940.



Fonte: INTEGRATED PUBLISHING, 2014.

As células de silício de Ohl tinham eficiências maiores do que todas as células já descritas pela literatura na época e tornaram-se a principal célula fotovoltaica moderna, sendo produzida em larga escala até os dias atuais (IEEE GLOBAL HISTORY NETWORK, 2013). As pesquisas pela melhor eficiência das células de silício para aplicações fotovoltaicas foi ao longo do tempo o que impulsionou a indústria de painéis fotovoltaicos. Atualmente empresas como a Kyocera vende painéis solares fotovoltaicos com eficiência de conversão aproximadamente de 15%, segundo citado no seu próprio site na internet (KYOCERA, 2014).

Apesar das células fotovoltaicas de silício terem êxito quanto ao rendimento de conversão de energia solar em energia elétrica; o custo de produção desse tipo de célula ainda é bastante caro, pois para obter silício com alto valor de pureza, o chamado silício grau solar, é muito dispendioso, pois utiliza métodos com autofornos e temperaturas que ultrapassam os 1000ºC, isto, em escala industrial, é muito caro. Consequentemente a produção desse silício se tornou uma alternativa a ser explorada por outros pesquisadores que analisam outros tipos de materiais que possuam propriedades fotovoltaicas para o barateamento de custos, além de tentarem aumentar ainda mais a eficiência de conversão energética das mesmas.

4.5 Efeito fotovoltaico no sulfeto de cádmio

Alternativas à célula de silício apareciam à medida que os pesquisadores estudavam outros semicondutores e as suas propriedades. Em 1954, D.C. Reynolds descobriu uma forte atividade fotovoltaica enquanto estava estudando as propriedades de vários contatos retificantes em cristais de sulfeto de cádmio (CdS) (REYNOLDS et al, 1954). Ele descobriu que certos tipos de contatos de cobre (Cu) lhe rendeu células com tensões de circuito aberto de 0,45 V e correntes de curto-circuito de 15 mA/cm^2 na luz solar direta (DONALD C REYNOLDS, 1958).

Reynolds observou que a resposta anômala era devido à luz de comprimento de onda mais longo que o intervalo de banda ótico e formulou um modelo baseado com base na banda de condução na impureza e uma transição eletrônica composta de dois intervalos a partir da banda de valência para a banda de condução para explicar os seus dados (DONALD C REYNOLDS, 1961).

Mais tarde, Reynolds e os seus ajudantes no laboratório de pesquisa aeroespacial da força aérea americana realizaram estudos extensivos sobre as propriedades dos cristais de CdS e sobre células solares e desenvolveram técnicas para o crescimento de monocristais (GREENE et al, 1958). Como resultado desse trabalho realizado por Reynolds, vários programas de pesquisa e desenvolvimento foram financiados por diversos laboratórios industriais e acadêmicos, com muitos desses projetos monitorados e guiados pelo próprio Reynolds (SHIRLAND, 1966).

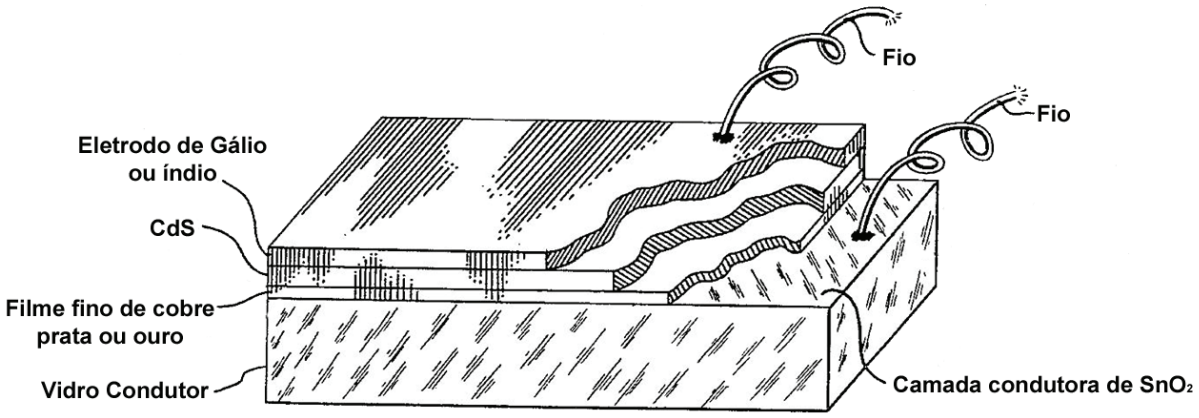
4.6 Células solares de CdS

A primeira referência na literatura de uma célula solar com filme de CdS parece ser de Nadjakov em 1954 que relatou um efeito fotovoltaico a partir de um filme de CdS evaporado a vácuo ao longo de redes entrelaçadas com formato de um pente de cabelo de diferentes metais (alumínio e ouro) quando iluminados de forma transversal (NADJAKOV; ANDREITCHINE; BORRISOV, 1954). As fotocorrentes geradas eram extremamente baixas, na ordem de 10^{-8} a 10^{-9} A. Ao que pareciam, eles não usaram o metal cobre como um dos

eletrodos. Isso teria levado à camada limitante de Cu_2S que, como agora é evidente, foi a chave para as altas fotocorrentes medidas por Reynold (SHIRLAND, 1966).

A ideia de usar os filmes de CdS produzidas por Reynolds em células fotovoltaicas foi considerada no laboratório de pesquisas aeroespaciais, já em 1954. Carlson liderou um projeto de um ano no centro de pesquisa Clevite para produzir um filme de CdS para aplicações em células solares (CLEVITE CORP, 1958). Os filmes de CdS foram depositados em substratos de vidro condutores e em substrato de cobre e um contato retificador foi definido como sendo cobre, óxido cuproso e sulfeto cuproso onde foram medidas fotocorrentes na faixa entre 10^{-5} a 10^{-6} A. A baixa eficiência das células, que foram na faixa de 0,1%, se deve em parte pela alta resistência elétrica dos filmes, mas pôde-se demonstrar a possibilidade do filme de CdS para a construção de células solares fotovoltaicas (CLEVITE CORP, 1958) (SHIRLAND, 1966).

Figura 7: Modelo da célula solar fotovoltaica de CdS e cobre de Carlson.



Fonte: CLEVITE CORP, 1958.

Entre os anos de 1950 e 1960, as células solares de silício atingiam eficiências de 10 a 12% enquanto as eficiências das células de CdS atingiam eficiências entre 3 a 5% em células com até 2 cm^2 de área, com o agravante do alto custo de produção do CdS cristalino (SHIRLAND, 1966). Em 1964, Muller foi o primeiro pesquisador a preparar células solares de CdS tipo-n evaporado em cristais de CdTe tipo-p, obtendo assim uma eficiência de conversão elétrica na faixa de 5% (MULLER; ZULEEG, 1964). Em 1977, Mitchell obtêm

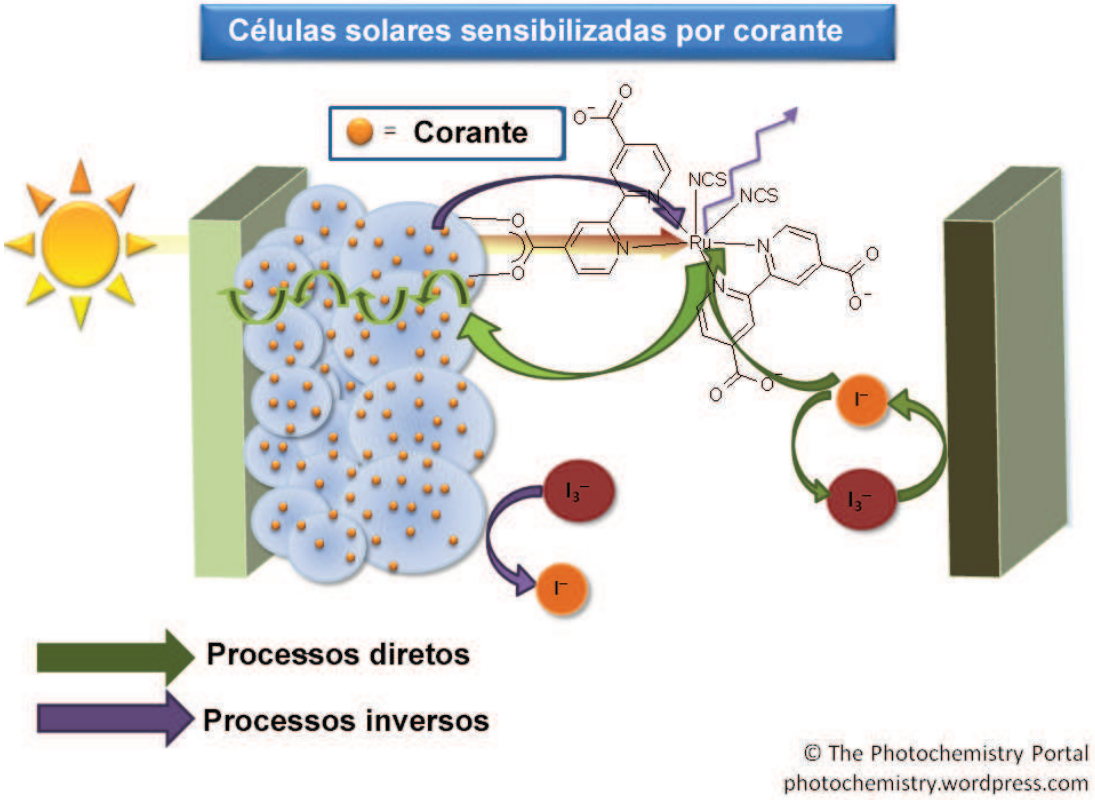
uma eficiência de conversão de 7,9%, com voltagem de circuito aberto (V_{ca}) de 630 mV para uma célula com um filme de CdS de 1 μm de espessura em um eletrodo transparente de ITO (MITCHELL; FAHRENBRUCH; BUBE, 1977).

Em 1977 Yamauchi et al produziu uma célula solar de filmes finos de CdS tipo-n em cristal de CdTe tipo-p. A célula se baseava no filme fino de CdS com 0,5 μm de espessura depositada via deposição de vapores químicos sobre um cristal de CdTe dopado com fósforo, tendo eficiência de 11,7% e voltagem de circuito aberto de 670 mV (MCCANDLESS; SITES, 2003).

4.7 A célula solar fotovoltaica de Grätzel

Porém as células solares de CdS não foram a única alternativa às células de silício, em 1991 era apresentada uma alternativa às células solares feitas de silício que eram a chamada célula solar fotovoltaica de Grätzel, produzida pelo químico suíço Michael Grätzel. A célula consiste em dois vidros condutores elétricos, constituídos de uma fina camada de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO), em um vidro deposita-se uma fina camada de dióxido de titânio (TiO_2) com corante a base do elemento químico rutênio, que é chamado de eletrodo, um contra eletrodo (geralmente feito de platina) e um eletrólito líquido que serve como transportador de elétrons entre o eletrodo e o contraeletrodo, o tri-iodeto de potássio (GRÄTZEL; O`REGAN, 1991). As partes da célula solar de Grätzel são ilustradas esquematicamente na Figura 8.

Figura 8: Esquematização do funcionamento da célula de Grätzel.



Fonte: SEERY, 2013.

A eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica da célula solar sensibilizado por corante de Grätzel foi na faixa entre 7,1 a 7,9%, um ótimo resultado e uma interessante alternativa para substituir as células solares de silício (GRÄTZEL; O`REGAN, 1991).

Porém o composto orgânico composto do elemento químico Rutênio é bastante caro, assim como o contra eletrodo de platina, para contornar esse problema, muitos pesquisadores estão estudando diversas formas de se obter uma boa eficiência utilizando outros materiais tanto para o corante quanto para o contra eletrodo, que são as peças mais caras que se tem na célula original proposta por Grätzel.

5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

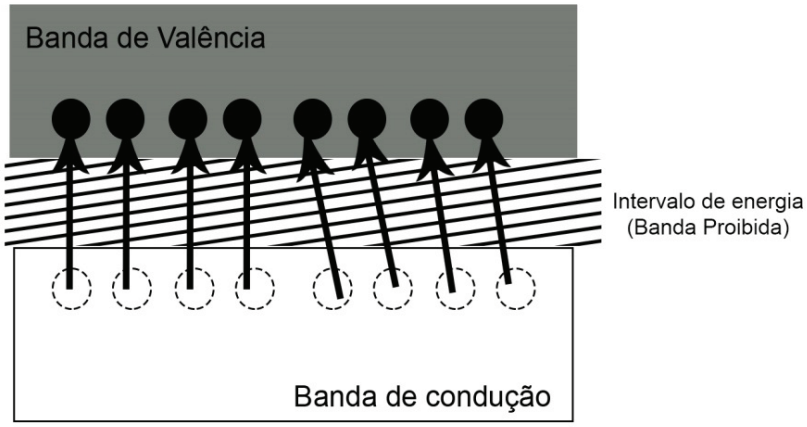
5.1 Semicondutores

O efeito fotovoltaico em sólidos era conhecido desde os trabalhos de Adams e Day em 1877, porém, não era compreendido o fenômeno da "criação de cargas" nos seus experimentos. Os estudos de Russel Ohl sobre o efeito fotovoltaico em um cristal de silício trouxe a explicação para esse fenômeno: Era um efeito ora causado por deficiência, ora por excesso de carga negativa em uma parte do material. A esse tipo de sólido, deu-se o nome de semicondutor (GREEN, 2000).

Um semicondutor é um sólido covalente (ou seja, cujos átomos constituintes se encontram unidos mediante ligações covalentes) que pode ser considerado isolante, pois a sua banda de valência está cheia e a banda de condução totalmente vazia, próximo ao zero absoluto, porém tem um intervalo de energia entre as bandas de condução e de valência, inferior a 2 eV (EISBERG, 1974). Em temperatura ambiente, esses sólidos conduzem uma pequena corrente elétrica, pois o número de estados disponíveis na banda de condução é elevado, sendo assim, a condutividade de um semicondutor aumenta com o aumento da temperatura (EISBERG, 1974).

A cada excitação de elétrons para a banda de condução, deixa-se um "buraco" na banda de valência. Esses buracos funcionam como portadores de carga positiva, que contribuem para a condutividade. A Figura 9 tem a ilustração do diagrama de bandas de um semicondutor (FEYNMAN, 2008).

Figura 9: Esquema de banda de um semicondutor. A excitação térmica leva alguns elétrons a ultrapassar a banda proibida e chegar à banda de condução, deixando buracos na banda de valência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da temperatura, os semicondutores tem outras maneiras de reforçar a sua condutividade, uma delas é fotoexcitação que consiste ao intervalo de energia proibida nos semicondutores ser equivalente à energia dos fótons entre a região do vermelho e do infravermelho do espectro eletromagnético, mostrando assim característica fotocondutora (KITTEL, 1962). O aumento da condutividade é proporcional à intensidade luminosa (EISBERG, 1974).

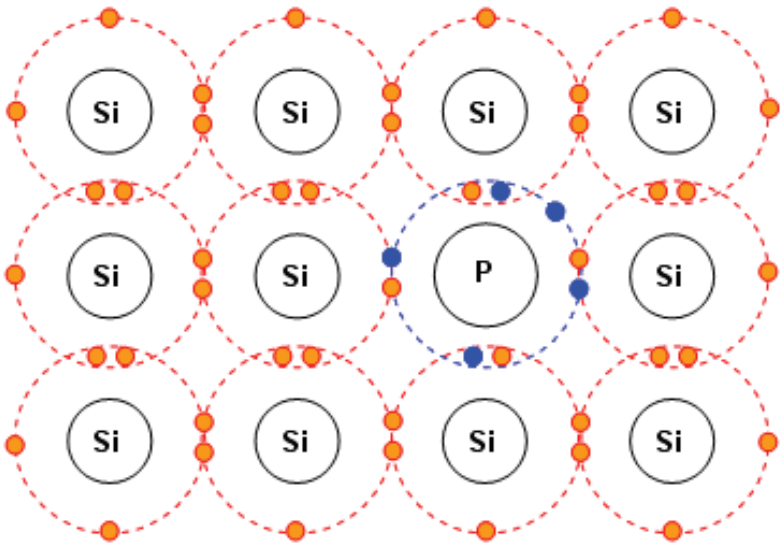
5.1.1 Semicondutores tipo-p e tipo-n

Outra forma de aumentar a condutividade em sólidos semicondutores é adicionar impurezas ao mesmo, ou seja, substituem-se átomos no cristal do semicondutor por átomos de outro elemento, de tamanho semelhante, porém de valência diferente em um processo chamado dopagem. Caso os átomos da impureza tenham mais elétrons na camada de valência do que os átomos que formam o semicondutor, os elétrons irão realizar ligação covalente e o elétron adicional do átomo da impureza ficará praticamente livre (EISBERG, 1974). A essa

impureza que fornece elétrons é denominada de impureza doadora e o semicondutor resultante é chamado de semicondutor tipo-n (“n” de negativo) (Figura 10) por ter um excesso de elétrons livres (WERT, 1964).

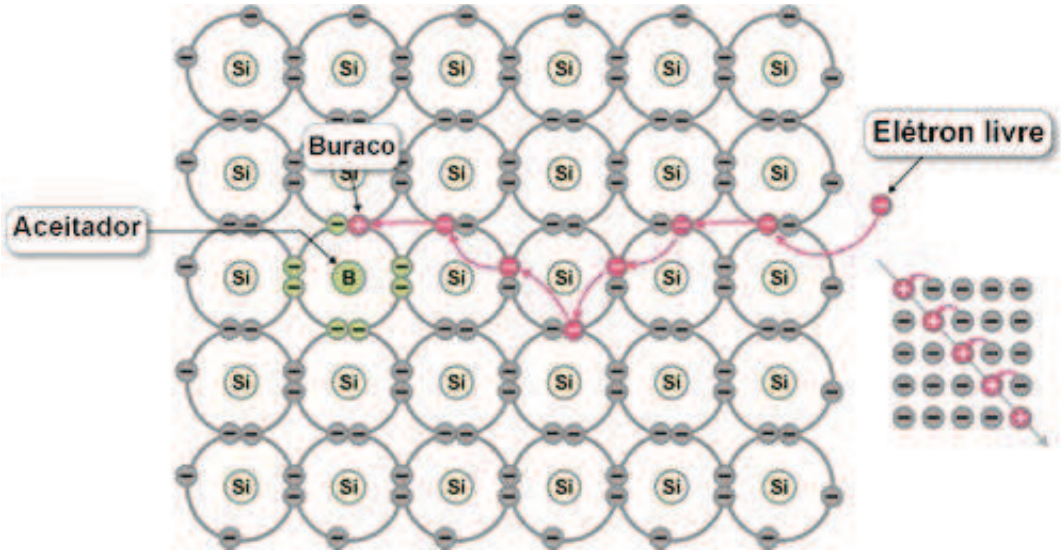
Por outro lado, se a impureza tem menos elétrons na camada de valência do que os átomos do sólido semicondutor ocorrem um déficit de elétrons na formação das ligações covalentes. O resultado disso é um “buraco” que se desloca ao longo do cristal, comportando-se como uma carga positiva. Uma impureza deficiente em elétrons é denominada de impureza aceitadora e o semicondutor resultante é denominado de semicondutor tipo-p (“p” de positivo) (Figura 11).

Figura 10: Exemplo de um semicondutor tipo-n, onde o silício é o semicondutor e o fósforo é a impureza doadora.



Fonte: MEPHAM, 2014.

Figura 11: Exemplo de um semicondutor tipo-p, onde o silício é o sólido semicondutor e o boro é a impureza aceitadora.



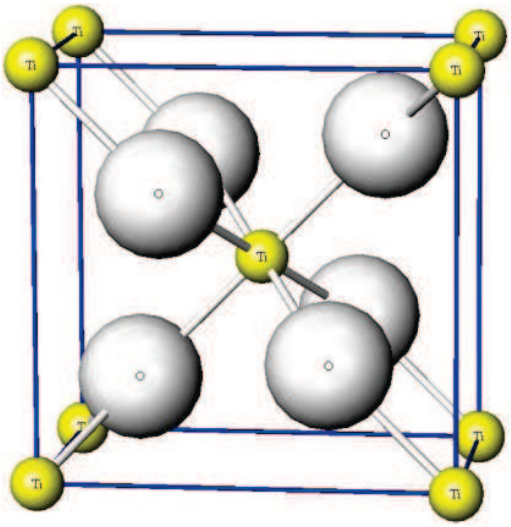
Fonte: RENESAS, 2014.

5.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio IV ou titânia, é o tipo mais comum deste óxido, com fórmula química TiO_2. O óxido é quimicamente inerte, é resistente a corrosão química, tem um baixo custo e não apresenta toxicidade. Por causa de sua não toxicidade, o TiO_2 é amplamente utilizado no cotidiano e pode ser encontrado em pigmentos de tintas brancas (cor branco titânio ou pigmento branco 6), em protetores solares, em cosméticos entre outros diversos produtos (ZANDERNA, 1958). O TiO_2 é um óxido fotossensível largamente utilizado em sensores, em células solares sensibilizadas por corantes (HAGFELDT, 1995) e em fotocatalisador para aplicações ambientais (HOFFMANN, 1995).

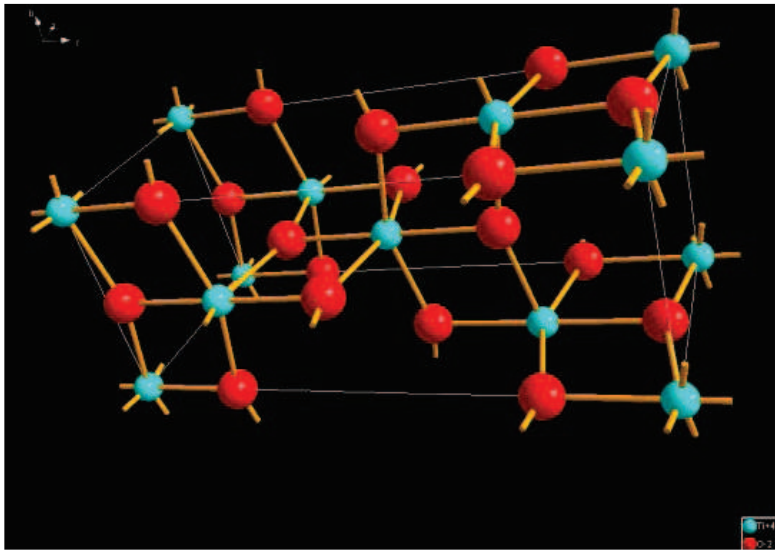
O dióxido de titânio pode apresentar três formas cristalinas distintas, que são a rutila (Figura 12), a anatase (Figura 13) e a brookita (Figura 14).

Figura 12: A forma cristalina rutila do dióxido de titânio. Os átomos de titânio estão representados pela cor amarela e os de oxigênio pela cor branca.



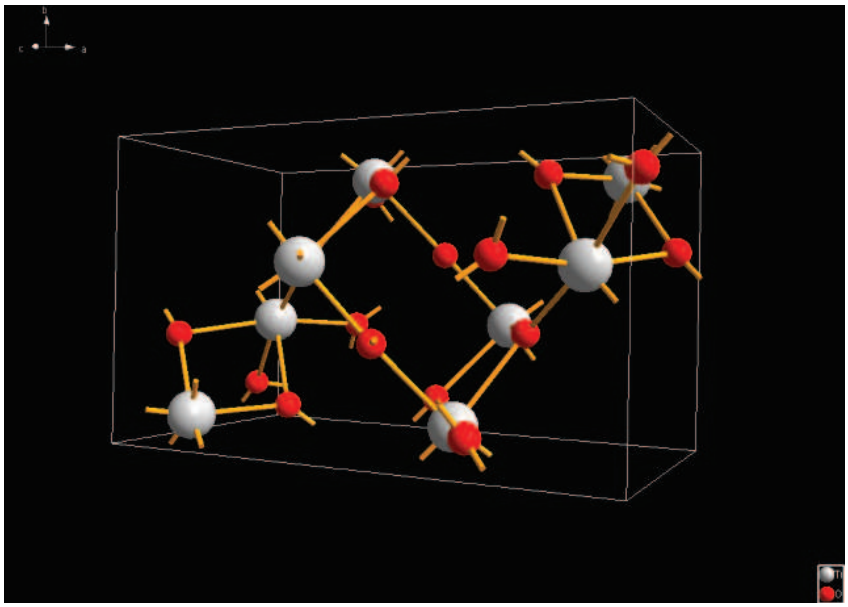
Fonte: OHBA'S LABORATORY, 2014.

Figura 13: A forma cristalina anatase do dióxido de titânio.



Fonte: Crystallography Open Database, COD ID: 7206075.

Figura 14: A forma cristalina brookita do dióxido de titânio.



Fonte: Crystallography Open Database, COD ID: 9009087.

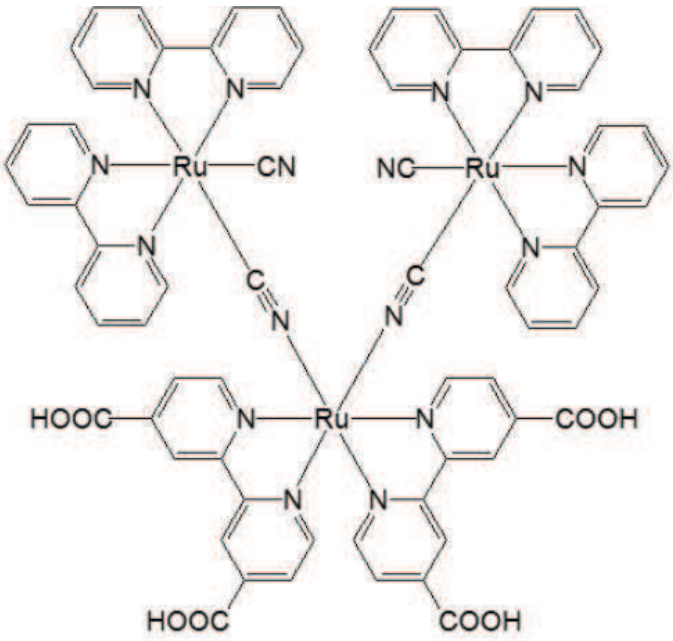
A forma cristalina anatase é metaestável (estado do sistema diferente do estado de equilíbrio mais estável), a brookita é formado sob condições hidrotérmicas e a rutila é a fase termodinamicamente estável. A anatase e o rutila absorvem luz na faixa da radiação ultravioleta, porém a anatase é a melhor escolha para as aplicações de TiO_2 que requerem transporte de elétrons, como células solares e outros dispositivos fotoeletroquímicos, por causa da sua condutividade eletrônica ser aproximadamente 100 vezes maior do que a rutila (SCHMUKI; SO, 2013).

5.3 Corante

Existe uma variedade muito grande de corantes, que podem ser metaladas, aquelas que apresentam um metal central e as não metaladas, onde o centro da macromolécula não é ocupada por metais, em todos os casos, a função do corante numa célula solar fotovoltaica é aumentar o espectro de absorção da luz solar. Na célula produzida por Grätzel o corante utilizado para o funcionamento da célula foi o $RuL_2(\mu\text{-}(CN)Ru(CN)X_2)$ (Figura 15), onde L é o composto 2,2bipiridina-4,4`-ácido dicarboxílico e X é o composto 2,2`-bipiridina. Esse

corante tem uma coloração marrom-avermelhado escuro e foi utilizado por Grätzel na sua célula solar para aumentar ainda mais a banda de absorção de ondas eletromagnéticas do semicondutor dióxido de titânio, cuja banda de absorção se encontra na faixa do ultravioleta, para regiões do comprimento de onda de 550 nanômetros para baixo (GRÄTZEL; O`REGAN, 1991).

Figura 15: O corante a base do metal raro rutênio na célula solar do professor M. Grätzel descrito no artigo da Nature, em 1991.



Fonte: ITO, 2011.

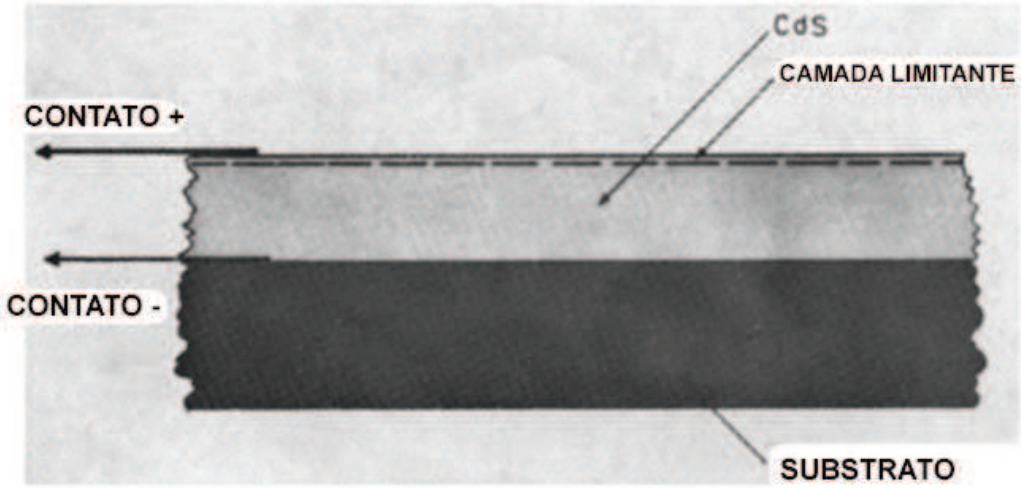
Porém o corante de rutênio tem um preço elevado devido ao rutênio ser um metal de transição e, portanto, bastante caro, aumentando o custo total das células solares sensibilizadas por corantes. Para tornar as células solares sensibilizadas por corantes mais viáveis economicamente, tem-se que diversificar o estudo dos corantes, entre eles os corantes naturais e os corantes sintéticos livres do metal rutênio, além de corantes utilizados na indústria alimentícia.

5.4 Sulfeto de cádmio (CdS)

O sulfeto de cádmio é um composto inorgânico de fórmula CdS, sólido amarelo com propriedades semicondutoras. Na natureza, o CdS apresenta duas estruturas cristalinas que são a greenockita, de forma hexagonal dihexagonal e a hawleyita que apresenta a forma cúbico-hexatetraédrica. O CdS é largamente utilizado em construção de fotorresistores, que são dispositivos fotoelétricos que variam a sua resistência elétrica com a variação da intensidade da luz incidente no mesmo, variando a sensibilidade entre o comprimento de onda da luz visível e próximo ao infravermelho (WIBERG; HOLLEMAN, 2001). Por causa de sua fotoatividade, o CdS é um semicondutor utilizado para produzir células solares.

As células solares de filmes finos de sulfeto de cádmio (CdS) são constituídas de uma fina camada de semicondutor policristalino que é depositado em um substrato adequado. As características principais são: o substrato, uma camada de CdS, uma camada limitante (do inglês *barrier layer*) e os contatos. A esquematização está contida na Figura 16 (SHIRLAND, 1966).

Figura 16: As partes de um dispositivo fotovoltaico de sulfeto de cádmio.



Fonte: SHIRLAND, 1966, p. 203.

O filme de sulfeto de cádmio é um condutor do tipo-n, com intervalo de banda de 2,42 eV (JENNY; BURE, 1954), com resistividade interna da ordem de 10 Ω.cm. A camada limitante é formada na superfície do CdS. Os materiais utilizados para a camada limitante foram vários como os metais cobre e ouro e semicondutores como Cu_2S (SHIRLAND, 1966) e CdTe (RAKHSHANI, 1997), este último tendo um bom resultado no que se diz respeito à eficiência elétrica e ao baixo custo de produção, sendo assim um bom concorrente das células solares comerciais de silício no mercado.

5.5 Difração de raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen e recebeu essa denominação devido à natureza desconhecida desses raios na época. Ao contrário da luz visível, a radiação era invisível e percorriam uma trajetória em linha reta da mesma forma que a luz comum, porém esses raios tem um poder de penetração muito maior do que a luz visível e podem facilmente atravessar o corpo humano, madeira, até mesmo chapas espessas de metais, entre outros objetos opacos (CULLITY, 1956).

A radiografia foi utilizada antes mesmo de um entendimento mais preciso da radiação utilizada, sendo apenas em 1912 o ano em que os pesquisadores compreenderam a natureza exata dos raios-X. Nesse mesmo ano, a difração de raios-X em cristais foi descoberta, e assim, com a descoberta dos raios-X, surgiu um novo método para investigar a estrutura fina da matéria (CULLITY, 1956).

A cristalografia envolve a consideração geral de como é a formação de cristais através de suas diminutas unidades, ou seja, a infinita repetição de unidades estruturais idênticas (geralmente denominado de célula unitária) no espaço. Em outras palavras, a estrutura de todos os cristais pode ser descrito por um conjunto de pontos (átomos, íons) em um arranjo periódico padrão tridimensional (denominado também de rede), com um grupo de átomos alocados em cada ponto da rede (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

A produção de radiação pode ser obtida quando qualquer partícula eletricamente carregada contendo energia cinética sofre uma brusca desaceleração. A produção de raios-X,

os elétrons geralmente são as partículas escolhidas para esse propósito. A radiação é produzida em um tubo de raio-x na qual contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. Estes eletrodos são submetidos a uma alta voltagem, na casa de dezenas de milhares de volts, e assim os elétrons são direcionados ao anodo, ou alvo, onde sofrem colisões a uma grande velocidade. Os raios-X são, assim, produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções. Para se ter uma ideia, um tubo de raios-X a uma voltagem de 30 mil volts, a velocidade a que os elétrons atingem chega na faixa de um terço da velocidade da luz, porém menos de 1% dessa energia de impacto dos elétrons são transformados em raios-X, sendo a maioria dessa energia convertida em energia térmica (CULLITY, 1956).

Os raios-X produzidos na colisão dos elétrons com o alvo tem um padrão de comprimento de onda característico de cada metal utilizado, dependendo da voltagem criada no tubo, criando-se assim um espectro característico. Existem diversos comprimentos de onda criados na colisão, porém somente três linhas são observadas em um trabalho em difração normal, sendo de grande utilidade em difratometria. Esses comprimentos de onda característicos são denominados como $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$. Como exemplo, para o metal molibdênio esses comprimentos de onda são: $K\alpha_1 = 0.70926$ Å, $K\alpha_2 = 0.71354$ Å e $K\beta_1 = 0.63225$ Å (CULLITY, 1956).

5.5.1 Lei de Bragg

A lei de Bragg está relacionada ao espalhamento de ondas que, quando incidem em um cristal, cria padrões de difração observados por essa interação. A formulação de Bragg foi proposta pelos físicos William Lawrence Bragg e William Henry Bragg em 1913 como resposta à descoberta de que sólidos cristalinos produziam padrões de reflexão de raios-X. Quando se incide raios-X em um átomo, a nuvem eletrônica se move como se fosse como uma onda eletromagnética. O movimento gerado pelas cargas cria ondas de mesma frequência das ondas irradiadas, fenômeno conhecido como espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh (UNICAMP, 2014a).

Quando incidimos raios-X em um cristal ou mesmo em um pó na realidade está se fazendo o mesmo procedimento da dupla fenda, criando os padrões de difração já estudados anteriormente. Dependendo do tamanho do cristal o que geramos é um padrão de linhas que

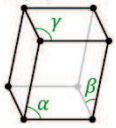
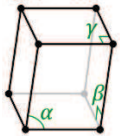
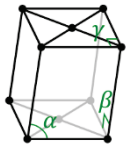
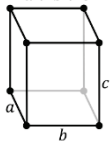
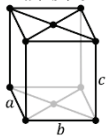
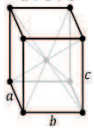
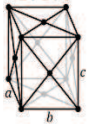
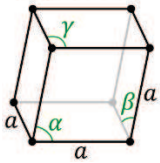
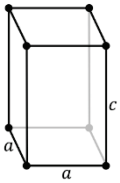
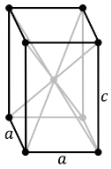
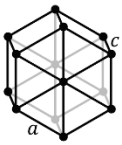
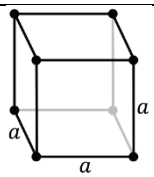
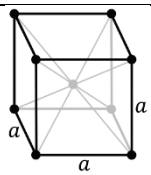
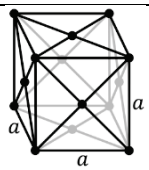
traz informações sobre a amostra, assim a equação de Bragg é de forma semelhante às equações de interferência: $n\lambda = 2d\ sen\theta$ (UNICAMP, 2014a), onde geralmente o número n é igual a 1.

5.5.2 Classificação dos cristais

A propriedade de definir a forma de um cristal está na sua simetria inerente, em simetria, entende-se como o cristal, sobre certas operações, permanecer sem alterações. Todos os cristais tem simetria translacional nas três direções, mas alguns tem outros elementos de simetria, por exemplo, rotaciona-se o cristal em 180º sobre um certo eixo pode resultar em uma configuração atômica que será idêntica à configuração original, esse cristal possui uma simetria rotacional dupla sobre o eixo de simetria. Em adição a simetrias de rotação, um cristal pode possuir simetrias na forma de planos de espelhos e simetrias translacionais, e também as chamadas "simetrias compostas", no qual consiste em uma combinação da simetria de translação e de rotação/espelho. A classificação geral do cristal é dada quando todos dessas simetrias intrínsecas do cristal são identificados (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Os cristais são classificados em sete tipos de sistemas cristalinos, que consiste em 14 tipos diferentes de redes de bravais, ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1: Os sistemas cristalinos e suas redes de bravais

Os sete sistemas cristalinos	**As quatorze redes de bravais**			
Triclínico	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90°$ 			
Monoclínico	Simples	Base-centrada		
	$\alpha \neq 90°$ $\beta, \gamma = 90°$ 	$\alpha \neq 90°$ $\beta, \gamma = 90°$ 		
Ortorrômbico	Simples	Base-centrada	Corpo-centrada	Face-centrada
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Romboédrico	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90°$ 			
Tetragonal	Simples	Corpo-centrada		
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
Hexagonal				
Cúbico	Simples	Corpo-centrada	Face-centrada	
				

Fonte: ASHCROFT; MERMIN, 1976.

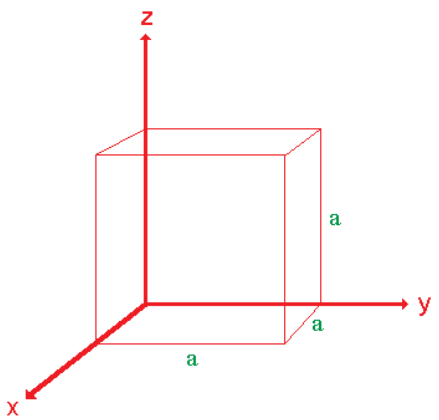
Os cristais podem ser classificados segundo os grupos pontuais de operações de simetria que une as suas faces. Estes grupos contêm 32 configurações e possui um estudo mais aprofundado em teoria de grupos (UNICAMP, 2014b).

A partir das 14 redes de bravais (Tabela 1), pode-se estender a simetria dos cristais em grupos espaciais, que consiste em um grupo de simetria de configuração espacial, que consiste em combinações dos 32 grupos pontuais cristalográficos com as 14 redes de bravais, que resultam em 230 grupos espaciais que descrevem, de maneira unívoca, todo o arranjo de objetos idênticos, dispostos num retículo periódico infinito (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

5.5.3 Índice de Miller

A orientação de uma superfície de um plano cristalino pode ser definida considerando como o plano intercepta os eixos cristalográficos principais do sólido (NIX, 2014). Para melhor compreensão do que significa esses índices, utiliza-se o seguinte procedimento ilustrar o processo de obtenção dos índices de Miller: Na figura 17, tem-se um cubo de comprimento "a" e fazem-se as seguintes considerações para se determinar os índices de acordo com os planos que interceptam os eixos coordenados.

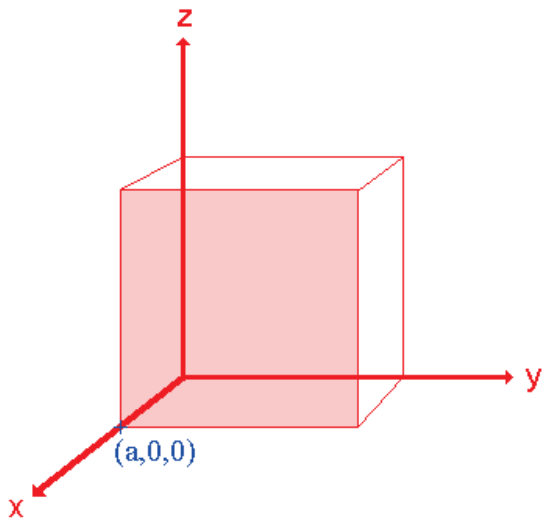
Figura 17: Um cubo com lados de comprimento "a".



Fonte: NIX, 2014.

Considera-se o seguinte plano ilustrado na Figura 18:

Figura 18: Plano passando pelo eixo x.



Fonte: NIX, 2014.

O primeiro passo é identificar os pontos que o plano intercepta nos eixos x, y e z. Na Figura 18, o plano passa pelo eixo x no ponto (a,0,0), e o plano é paralelo ao eixo y e ao eixo z, por isso o plano não passa em nenhum ponto pelos eixos y e z. Nesse caso, considera-se o seguinte caso especial: Quando o plano é paralelo a um eixo, diz-se que o plano intercepta o eixo no infinito (∞). Assim o plano intercepta os eixos coordenados em (a,∞,∞).

O segundo passo é especificar os números interceptadores em coordenadas fracionárias. As coordenadas que interceptam o eixo coordenado são convertidas em coordenadas fracionárias dividindo pela respectiva dimensão da célula, por exemplo: o ponto (x, y, z) de uma célula unitária com dimensões $a \times b \times c$ tem coordenadas fracionárias $(x\ /\ a, y\ /\ b, z\ /\ c)$. No caso da célula unitária cúbica da Figura 18, cada coordenada será dividida pela constante a, dando $(a/a\,, \infty/a\,, \infty/a)$, ou seja, (1,∞,∞).

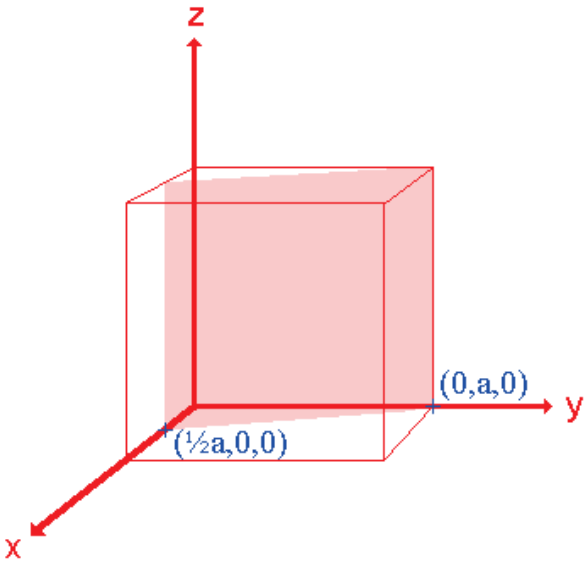
O terceiro passo é pegar a recíproca das coordenadas fracionárias de intersecção. O processo final gera os índices de Miller que, por convenção, são separados sem vírgulas ou

outros símbolos. Os índices de Miller são colocados entre parêntesis e especificam uma superfície única.

Entende-se como recíproca como a inversa multiplicativa do número em questão, portanto, para (1,∞,∞), tem-se a recíproca $(1/1, 1/\infty, 1/\infty)$, que é reescrito, como índices de Miller, como sendo (100).

Outro exemplo é a superfície (210), esquematizado na Figura 19:

Figura 19: A superfície (210).



Fonte: NIX, 2014.

Neste caso, as coordenadas que o plano intercepta os eixos coordenados são $(a/2, a, \infty)$, as coordenadas fracionárias da superfície são $(1/2, 1, \infty)$ e a coordenada recíproca correspondente é (2,1,0). Como o índice de Miller, por convenção, não contém vírgulas, então é escrito como sendo (210).

6 METODOLOGIA

A metodologia utilizada durante o processo de obtenção das células solares segue a seguinte ordem: Processo de obtenção dos vidros condutores elétricos de dióxido de estanho dopado com o elemento químico flúor (SnO_2:F) para posterior deposição do filme fino de dióxido de titânio com corante alimentício e do fime fino de sulfeto de cádmio.

Além da célula solar de TiO_2 – CdS, outras células solares foram obtidas para fins de comparação: Célula solar de Grätzel com contraeletrodo constituído do filme fino de grafite, junção entre o filme fino de CdS e cobre metálico e junção entre os fimes finos de CdS e grafite.

A análise, assim como a comparação entre as células solares é realizada mediante análise teórica da curva de corrente – tensão, potência – tensão e cálculo teórico do fator de forma, que tem influência no cálculo da eficiência de conversão de energia luminosa em energia elétrica.

6.1 Óxido Condutor Transparente de SnO_2:F

6.1.1 Sistema de aquecimento

Para a obtenção da célula fotoeletroquímica, obtêm-se os vidros condutores para posterior deposição do eletrodo e do contraeletrodo. A técnica para a deposição do dióxido de Estanho dopado com Flúor utilizado durante a experiência foi a de spray-pirólise. Com o intuito de formar o óxido condutor transparente, tem-se que atingir temperaturas na faixa de 600ºC. Para isso, utiliza-se um sistema de aquecimento que consiste em um forno mufla F-1800 da fabricante EDG modificado (Figura 20), consistindo em uma resistência cerâmica da HIGHER 220V – 500W. O uso deste tipo de resistência se faz necessário, pois a solução utilizada e pulverizada no spray é muito corrosiva, que em contato com resistências metálicas dentro do forno promovem uma corrosão acelerada das mesmas.

Figura 20: Forno mufla EDG F-1800 modificado com resistência cerâmica

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.2 Sistema de aplicação da solução

Após definido o sistema de aquecimento, tem-se que definir o sistema que será utilizado para aplicar a solução desejada; para isso, foram elaborados dois métodos: O primeiro constituído de um pulverizador manual e o segundo constituído de um aerógrafo mistura interna Alfa 4 da APREX (Figura 21), sistema condutor de ar (tubulação metálica mais mangueira) e um compressor de ar Twister, da marca SHULZ. Na produção dos vidros condutores foi utilizado o aerógrafo com o sistema de compressão de ar, devido à melhor qualidade dos valores de resistência e de transparência dos vidros condutores produzidos.

Figura 21: Aerógrafo para aspersão da solução da APREX.

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.3 Reações para a obtenção do SnO_2:F

O filme fino de SnO_2:F produzido na lâmina de vidro pelo método de spray-pirólise é esquematizado na reação química na equação (1) abaixo (LIMA, 2013):

$$\alpha\ SnCl_2 + \beta\ NH_4F + \gamma\ H_2O \longrightarrow \delta\ SnO_2{:}F + \varepsilon\ HCl + \zeta\ NH_3 + \eta\ H_2 \qquad (1)$$

Onde α, β, γ, δ, ε, ζ e η são os coeficientes estequiométricos da equação (1). A dopagem do dióxido de estanho por flúor é devido ao fato dos íons fluoreto (F^-) e oxigênio (O^{2-}) apresentarem dimensões e eletronegatividade próximas (NORONHA, 2007) (CANESTRARO, 2010).

6.1.4 Preparação da solução

A preparação da solução a ser aplicada no vidro aquecido é constituída de três etapas. Na primeira etapa, prepara-se a solução, onde 10 g do sal cloreto de Estanho (II) ($SnCl_2$. $2H_2O$) da marca VETEC são misturados em 25 ml de ácido clorídrico (HCl) também de marca VETEC. Para a total dissolução do $SnCl_2$. $2H_2O$ no HCl, utiliza-se um agitador magnético com chapa aquecedora, aquecendo a substância a 150ºC em uma rotação de 180 rpm por cerca de 30 minutos. No final da agitação, a substância terá uma coloração transparente.

A segunda etapa constitui de uma segunda solução, onde 1,65g de fluoreto de amônio (NH_4F) da marca VETEC são misturados em 25 ml de água deionizada (H_2O). Como o fluoreto de amônio tem alta solubilidade em H_2O, não é necessária nenhuma etapa de agitação, bastando apenas à adição da água no NH_4F contido no béquer.

A terceira etapa consiste em apenas misturar as soluções preparadas nas duas primeiras etapas, obtendo-se assim a solução desejada para se produzir os vidros condutores pelo método de spray-pirólise.

6.1.5 Produção do vidro condutor

Para a obtenção do vidro condutor, utiliza-se uma lâmina de vidro para microscopia, com dimensões 2,6 cm x 7,6 cm e uma cerâmica que serve de porta lâminas, cuja função será de levar as lâminas de vidro ao forno e após o mesmo obter a temperatura de 600ºC, retira-se o porta lâminas do forno para a capela e realiza-se a aplicação da solução. Depois de aplicada a solução na lâmina de vidro, pega o porta lâminas e o insere de volta ao forno mufla, repetindo-se o processo.

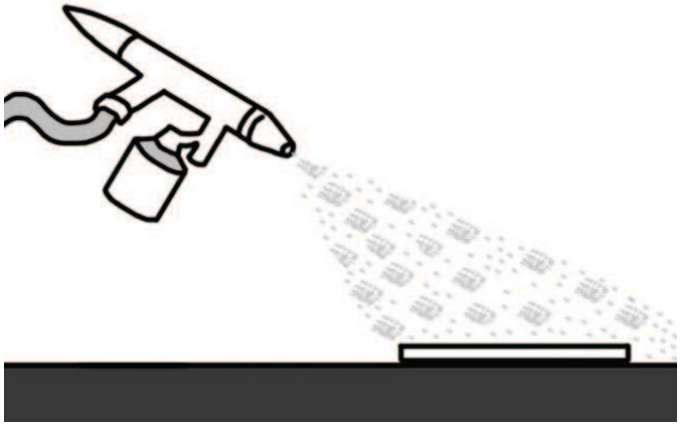
O forno é programado da seguinte maneira: Temperatura de operação para 600ºC, por 90 minutos, compressor ligado, com pressão interna entre 4 e 6 bar e aerógrafo com a solução encaixada no local indicado.

Para melhor certeza de que o vidro atinja 600ºC dentro do forno, mantenha as lâminas por dois minutos a partir de quando o termostato digital do forno marcar 600ºC. Na capela (Figura 22), faz-se a dispersão da solução com o aerógrafo, ilustrado na Figura 23. Para não ocorrer um resfriamento rápido da lâmina, aplicam-se rápidas aspersões, com intervalos cerca de um segundo entre as aplicações.

Figura 22: A capela utilizada para a aspersão da solução por spray-pirólise.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23: Aplicação da solução para obtenção de dióxido de estanho dopado com flúor pelo método de spray-pirólise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As tabelas a seguir mostram as várias formas de aplicação em diferentes amostras, onde a sucessão de aplicações no vidro durante os 90 minutos é feita na tabela em ordem descendente. O número das rápidas aspersões no vidro aquecido quando se retira do forno para a capela está descrito como “Aplicações” e o número de vezes a que essas aspersões no vidro foram realizadas durante o processo de retirada do forno, aspersão da solução precursora e de entrada do forno está descrito como “Número de vezes que foram aplicadas”.

Tabela 2: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 1

Aplicações	**Número de vezes que foram aplicadas**
3	3
5	5
8	8
13	3
5	4

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 2

Aplicações	**Número de vezes que foram aplicadas**
3	3
5	5
8	8
5	4

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 3

Aplicações	**Número de vezes que foram aplicadas**
3	3
5	5
3	3
5	5
3	3
5	1

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 4

Aplicações	**Número de vezes que foram aplicadas**
3	5
5	8
8	7

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 5

Aplicações	Número de vezes que foram aplicadas
3	8
5	5
8	3
3	6

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 6

Aplicações	Número de vezes que foram aplicadas
3	8
5	5
8	4
3	3

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 8: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 7

Aplicações	Número de vezes que foram aplicadas
3	8
5	5
8	4
3	2

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 8

Aplicações	Número de vezes que foram aplicadas
3	8
5	5
8	5

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10: Aplicação da solução em uma lâmina de vidro da Amostra 9

Aplicações	Número de vezes que foram aplicadas
3	8
5	5
8	3

Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.6 Cálculo da resistência elétrica de folha na lâmina condutora

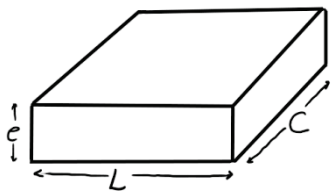
Em filmes finos, a forma mais comum de se medir a resistência elétrica é por meio de uma grandeza que é denominada de resistência de folha (do inglês sheet resistance), que nada mais é do que uma particularidade da lei de Ohm para condutores tridimensionais (SCHRODER, 1998).

A resistência elétrica em condutores tridimensionais é definida como sendo:

$$R = \frac{C}{\sigma A} = \rho \frac{C}{A} \tag{2}$$

Onde $\rho = 1/\sigma$ é a resistividade do material, C é o comprimento do condutor e A é a área formada pelo produto da altura com a largura do material, ilustrado na Figura 24.

Figura 24: Geometria de um condutor para definir a sua resistividade. No caso em questão, a corrente flui paralelo à direção do comprimento C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na equação (2), a área é definida como sendo $A = L.e$, onde L é a largura do filme fino e "e" é a espessura do condutor em questão. Portanto, utilizando a definição de A na equação (2), tem-se que:

$$R = \frac{\rho}{e}\frac{C}{L} \tag{3}$$

A relação ρ/e é denominada de resistência de folha e é representado por R_s. Por isso, a equação (3) torna-se:

$$R = R_s\frac{C}{L} \Longrightarrow \tag{4}$$

$$\Longrightarrow R_s = R\frac{L}{C} \tag{5}$$

Ou seja, para definir a resistência de folha R_s basta medir a resistência nominal dada pelo multímetro "R", medir a largura do filme fino "L", que no caso será a largura do substrato de vidro e a distância entre os terminais do multímetro, que será o comprimento "C". A unidade para a grandeza resistência de folha R_s utilizada é ohms por quadrado, ou seja, $\Omega/\square$.

6.2 Obtenção do filme fino de TiO_2

Para a obtenção do filme fino de dióxido de titânio (TiO_2) foi utilizada a técnica de *Painting*, que consiste em diluir o pó semicondutor, que no caso é o dióxido de titânio (TiO_2), em um solvente, que nesse caso, é o ácido acético (CH_3COOH), de forma que o semicondutor diluído seja espalhado sob a superfície do substrato. Para melhor adesão ao filme de dióxido de titânio ao substrato, utiliza-se um surfactante não-iônico – o Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, n = 9 ou 10) – para melhorar a adesão do filme de TiO_2 à superfície do vidro condutor. Na secagem, utiliza-se o forno mufla EDG F-1800 modificado, programado a atingir a temperatura de 220ºC por 20 minutos para evaporar totalmente o solvente e o Triton-X para no final se obter apenas o TiO_2 puro. As quantidades utilizadas de cada material durante o experimento estão ilustradas na Tabela 11.

Tabela 11: Utilização dos seguintes componentes para a produção do filme de TiO_2 na lâmina de vidro condutora.

Material	Quantidade
Dióxido de titânio - Anatase	0,527 g
Ácido acético P.A	0,098 g
Triton-X- 100	0,138 g

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3 Obtenção do filme fino de CdS

O filme fino de sulfeto de cádmio foi obtido utilizando-se a técnica de deposição via banho químico. A técnica consiste de um recipiente para a solução do banho químico, a solução em si formada por sais quimicamente reativos, o substrato onde a deposição do filme será realizada e um dispositivo de controle onde se controla a agitação da solução, bem como a sua temperatura, pois algumas soluções necessitam que a temperatura mantenha-se homogênea para a realização do banho químico (CALIXTO, 2011).

O método de deposição via banho químico é um método de boa qualidade, tornando-se bem comum a deposição em temperatura ambiente por causa de sua simplicidade e facilidade para a produção (AGUILAR-HERNÁNDEZ et al, 2006).

6.3.1 Reações para a obtenção do CdS

O mecanismo de reação para a obtenção de CdS pelo processo do banho químico realizado é mostrado a seguir (KUMAR; SANKARANARAYANAN, 2013):

$$CdCl_{2\,(aq)} + 2\,NH_4OH \rightarrow Cd(OH)_{2\,(aq)} + 2\,NH_4Cl_{\,(aq)} \quad (6)$$

$$[Cd(NH_3)_4]^{+}_{(aq)} \rightarrow Cd^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3\,(g)} \quad (7)$$

$$CS(NH_2)_{2\,(aq)} + 2H_2O \rightarrow 2NH_{3\,(g)} + CO_{2\,(g)} + H_2S_{\,(aq)} \quad (8)$$

$$H_2S_{\,(aq)} \rightarrow S^{2-}{}_{(aq)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \quad (9)$$

$$Cd^{2+}{}_{(aq)} + EDTA_{\,(aq)} \rightarrow Cd(EDTA)^{2+}{}_{(aq)} \quad (10)$$

$$Cd(EDTA)^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow Cd^{2+}{}_{(aq)} + EDTA_{\,(aq)} \quad (11)$$

$$Cd^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CdS\downarrow \quad (12)$$

Em rotas químicas, o papel do EDTA é formar complexos em oposição à agregação, que leva a diminuição do tamanho das partículas controlado pela presença do EDTA na solução (MURUGADOSS; RAJAMANNAN; MADHUSUDHANAN, 2009).

6.3.2 Preparação da solução

Para a preparação da solução precursora, realizaram-se cinco etapas. Na primeira etapa, prepara-se uma solução com 1,80 g do sal cloreto de cádmio monohidratado ($CdCl_2 . 1H_2O$) , da marca Dinâmica, com 10 ml de água deionizada como solvente. Para a total dissolução do $CdCl_2 . 1H_2O$, utiliza-se um agitador magnético com rotação cerca de 240 rpm para realizar esse processo.

A segunda etapa prepara-se outra solução contendo 1,5 g de etilenodiamino tetra-acético, ou EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$), de marca VETEC, misturando em 35 ml de água deionizada. A total dissolução do EDTA é realizada utilizando-se um agitador magnético com rotação na faixa de 240 rpm.

Na terceira etapa prepara-se a terceira solução misturando 2,6 g de tiouréia ($H_2N – CS – NH_2$), de marca VETEC, em 20 ml de água deionizada. A diluição completa da tiouréia é feita com um agitador magnético com rotação na faixa de 240 rpm entre 7 e 10 minutos.

A quarta etapa consiste em medir 5,5 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH), de marca Dinâmica, em uma proveta graduada.

A quinta etapa consiste em juntar em um béquer todas as soluções das três primeiras etapas e o hidróxido de amônio na proveta graduada. A solução final é a utilizada para realizar a técnica de deposição por banho químico.

6.3.3 O substrato de deposição

Para a realização do banho químico, é necessário um substrato para a adesão do sólido formado, para isso, utilizou-se a lâmina de vidro condutora de estanho-flúor (FTO) e, em algumas ocasiões, uma fina chapa de cobre metálico (Cu) para o processo.

6.3.4 Preparação do banho químico

No béquer com a solução precursora é inserida a lâmina de vidro condutora e para não escapar toda a amônia, utiliza-se uma película de PVC para fechar o béquer e para não sofrer influência do ar atmosférico e suas possíveis impurezas contidas. O béquer é guardado em uma capela fechada e escura, para não haver nenhuma influência da luz no processo. Para a obtenção do sulfeto de cádmio, deixa-se o béquer guardado por 20 a 22 horas para total obtenção do CdS em questão.

6.4 Filme fino de grafite

Durante alguns testes de células solares, utiliza-se como contraeletrodo o grafite. Em células solares de Grätzel, geralmente o contraeletrodo é feito do metal platina, porém visando a diminuição de custos, utiliza-se grafite por sua característica similar à de platina,

por ser um material receptor de elétrons, com uma vantagem de se ter um baixíssimo custo, diferentemente da platina.

Para a produção do filme fino de grafite, faz-se fricção mecânica de uma mina de grafite na lâmina de vidro condutora, até o vidro obter uma coloração cinza-escura.

6.5 Eletrólito de triiodeto de potássio (KI_3)

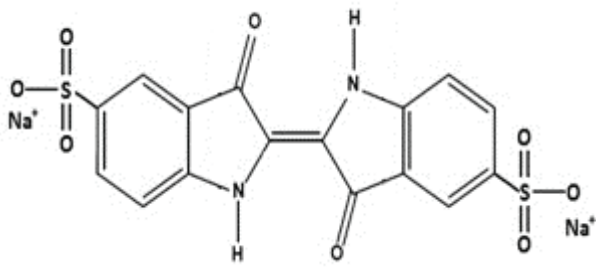
O eletrólito na célula solar do tipo Grätzel tem função de captar o elétron recebido pelo contraeletrodo (redução) e enviar esse elétron para o eletrodo de TiO_2 embebido com corante (oxidação), realizando-se assim uma reação cíclica de oxirredução. Para a obtenção do triiodeto de potássio, prepara-se uma solução contendo 0,127 g de Iodo (I_2), de marca Vetec, com 1,66 g de iodeto de potássio (KI) e como solvente, 25 ml de etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$), sendo ambos de marca Vetec. Após a mistura, a solução é aquecida em um agitador magnético de chapa aquecedora em uma temperatura de 60ºC, sofrendo agitação de 120 rpm por 5 minutos para total dissolução dos componentes no etilenoglicol.

6.6 Corante

O corante utilizado para a construção da célula solar fotovoltaica foi um corante artificial para fins alimentícios de marca Mix Coralim. A constituição do corante é dada no verso do vidro de corante e possui a seguinte composição: Água, álcool, indigotina (INS 132) e azul brilhante FCF (INS 133).

A indigotina, também chamado de índigo-carmim é um sal dissódico de fórmula $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$. O corante possui cor azulada e exerce importante aplicação em células solares fotovoltaicas devido à sua característica eletrônica de doador-aceitador-doador (CHANDRASEKARAN, 2009). Esse corante tem a absorção máxima na faixa de 610 nm (PRAMODINI; POORNESH, 2014) e as suas propriedades fotofísicas o torna um corante ideal em várias aplicações, como em fotocondutores em células solares (ZANG, 2013). A estrutura molecular está ilustrada na Figura 25.

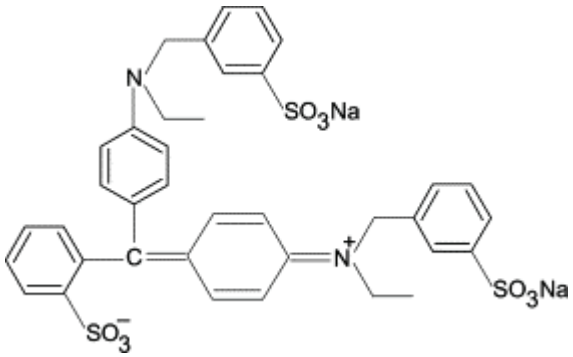
Figura 25: A estrutura molecular da indigotina



Fonte: PRAMODINI; POORNESH, 2014.

Azul brilhante FCF é um corante trifenilmetano de fórmula $C_{37}H_{34}O_9N_2S_3Na_2$ tem aplicação na indústria têxtil e geralmente utilizada por geólogos para visualização do movimento da água dentro do solo (FLURY; FLUHLER, 1995). A faixa de maior absorção luminosa do azul brilhante FCF ocorre em zona próxima a da indigotina, em 640 nm (POURREZA; GHOMI, 2011), o que aponta que a célula solar construída terá uma boa absorção de ondas eletromagnéticas que estão na faixa entre 610 a 640 nm. A estrutura molecular do azul brilhante FCF está ilustrada na Figura 26.

Figura 26: A estrutura molecular do azul brilhante FCF



Fonte: GUPTA et al, 2006.

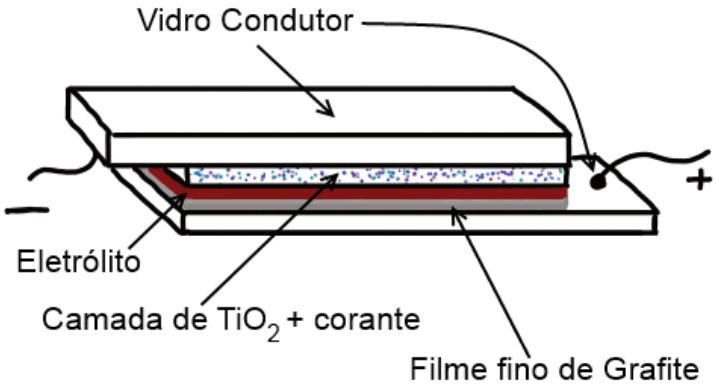
6.7 Montagem da célula solar fotovoltaica

Após a obtenção dos constituintes das células solares desejadas, realizou-se a montagem da célula solar constituído da junção dos filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) embebido em corante alimentício com o sulfeto de cádmio (CdS). Para efeitos de comparação e análise, produziram-se outros tipos de células solares de diferentes configurações:

- **Teste 1** - Célula solar fotovoltaica de Grätzel sensibilizada com corante alimentício, de contraeletrodo constituído de filme fino de grafite e eletrólito para a ativação do processo de oxirredução na célula solar.
- **Teste 2** – Junção entre o filme fino de TiO_2, embebido em corante alimentício e filme fino de CdS.
- **Teste 3** - Sulfeto de cádmio depositado em uma fina camada de cobre com contato elétrico constituído de vidro condutor de SnO_2:F na superfície do CdS.
- **Teste 4** - Junção do filme de sulfeto de cádmio depositado no vidro condutor de SnO_2:F com o filme fino de grafite em outro vidro condutor.

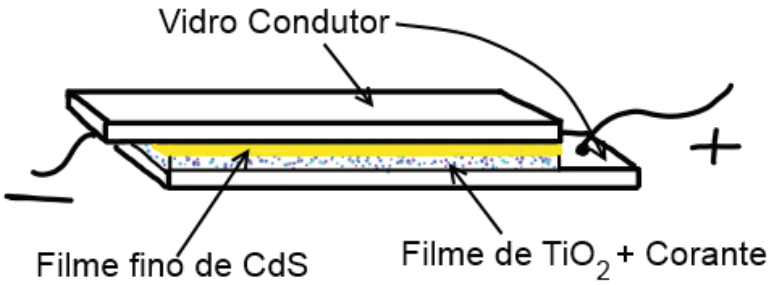
As configurações de montagem dos quatro protótipos (**Teste 1**, **Teste 2**, **Teste 3** e **Teste 4**) estão ilustradas nas Figuras 27, 28, 29 e 30.

Figura 27: Esquematização da montagem do protótipo do **Teste 1**.



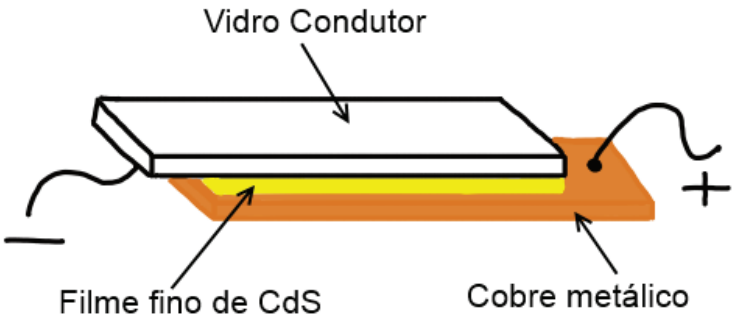
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Esquematização da montagem do protótipo do **Teste 2**.



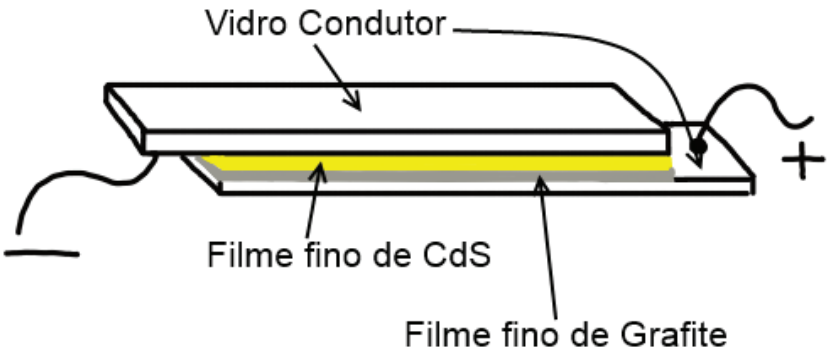
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: Esquematização da montagem do protótipo do **Teste 3**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30: Esquematização da montagem do protótipo do **Teste 4**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.8 Determinação da curva de corrente-tensão

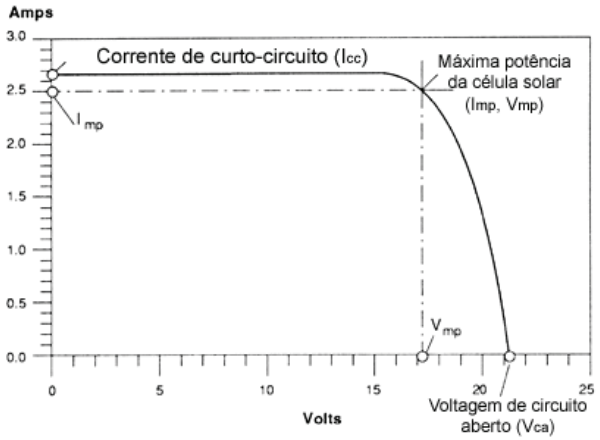
O desempenho das células solares e dos sistemas solares é caracterizado por três parâmetros: Voltagem de circuito aberto (V_{ca}), a corrente de curto-circuito (I_{cc}) e o fator de forma (FF). A corrente de curto-circuto (I_{cc}) é a maior corrente obtida na célula solar, assim como a voltagem de circuito aberto (V_{ca}) é a maior voltagem obtida na célula em questão. A potência máxima do dispositivo fotovoltaico ou do sistema fotovoltaico é o produto dessas três quantidades (GREEN, 1981).

A equação que relaciona a corrente e a tensão da célula solar sob iluminação é determinada na forma a seguir (GREEN, 1981):

$$I = I_L - I_0 \left\{ exp\left[\frac{eV}{nkT}\right] - 1 \right\} \tag{13}$$

Onde I_L é a corrente fotogerada, T é a temperatura da célula solar analisada, n é o fator de idealidade (do inglês "ideality factor"), I_0 é a corrente de saturação, q é a carga elementar do elétron que é uma constante com valor $e = -1{,}602.10^{-19}C$ e k é a constante de Boltzmann, que é uma constante de valor $k = 1{,}380\,.\,10^{-23}\,J/K$. A forma gráfica da equação (13) é mostrada na Figura 31.

Figura 31: Gráfico de corrente-tensão de um painel solar. A equação (13) apresenta gráficos dessa forma.



Fonte: ENCYCLOPEDIA OF ALTERNATIVE ENERGY, 2014.

A equação (13) é determinada segundo certas condições: As resistências que limitam a eficiência da célula são desprezadas, porém isso não necessariamente invalida a equação característica de corrente-tensão (LINDHOLM; FOSSUM; BURGESS, 1979).

O fator de idealidade (n) é um valor que mostra o quão próximo à célula solar está da equação de diodo ideal. Para efeito dos cálculos realizados aqui se considera o fator de idealidade igual a um, deixando possíveis efeitos dessa variável às outras constantes que aparecem na equação (13), como I_0. Portanto, a equação característica de corrente-tensão fica:

$$I = I_L - I_0 \left\{ exp\left[\frac{eV}{kT}\right] - 1 \right\} \tag{14}$$

Na equação (14) tem-se duas constantes para descobrir, que são I_L e I_0 e dois valores determinados via medição na célula solar, que são a corrente de curto-circuito I_{cc} e a tensão de circuito aberto V_{ca}. Como há duas constantes a serem descobertas e dois valores determinados, podem-se descobrir os valores de I_L e I_0 a partir de I_{cc} e V_{ca}.

6.8.1 Determinação de I_L através de I_{cc} e V_{ca}

A corrente de curto-circuito I_{cc} é medida quando a voltagem é zero, portanto:

$$V = 0 \Leftrightarrow \tag{15}$$

$$\Leftrightarrow I = I_{cc} \tag{16}$$

Usando os valores de (16) em (14), obtêm-se o valor da corrente fotogerada I_L:

$$I_{cc} = I_L - I_0 \left\{ exp\left[\frac{e.0}{kT}\right] - 1 \right\} \Rightarrow \tag{17}$$

$$\Rightarrow \quad I_{cc} = I_L - I_0\{1 - 1\} \tag{18}$$

$$\Rightarrow I_{cc} = I_L \tag{19}$$

Logo, neste caso I_L é igual a I_{cc}.

6.8.2 Determinação de I_0 através de I_{cc} e V_{ca}

A voltagem de circuito aberto V_{ca} é a voltagem medida quando a corrente é igual a zero, portanto:

$$I = 0 \;\Leftrightarrow \tag{20}$$

$$\Leftrightarrow V = V_{ca} \tag{21}$$

Usando as equações (19) e (21) na equação (14), tem-se a determinação do valor da corrente de saturação I_0.

$$0 = I_{cc} - I_0\left\{exp\left[\frac{eV_{ca}}{kT}\right] - 1\right\} \Rightarrow \tag{22}$$

$$\Rightarrow \quad I_{cc} = I_0\left\{exp\left[\frac{eV_{ca}}{kT}\right] - 1\right\} \Rightarrow \tag{23}$$

$$\Rightarrow I_0 = \frac{I_{cc}}{exp\left[\frac{eV_{ca}}{kT}\right] - 1} \tag{24}$$

A equação (24) juntamente com a equação (19) nos permite determinar a equação característica de corrente-tensão a partir dos valores de corrente de curto-circuito e da voltagem de circuito aberto.

6.8.3 Determinação da máxima potência de um dispositivo fotovoltaico

A potência em circuitos elétricos é dada pela equação (25) abaixo (RESNICK; HALLIDAY; WALKER, 2009).

$$P_{elétrica} = V.I \tag{25}$$

O valor de I é determinado na equação (14), portanto utilizando a equação (14) na equação da potência de circuitos elétricos (25), obtêm-se a equação característica da potência de uma célula solar fotovoltaica.

$$P_{elétrica} = V.\left\{I_L - I_0\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right]\right\} \tag{26}$$

Segundo Earl Swokowski (1994), uma função denominada "f" tem um extremo local em um número "m" em um intervalo aberto, então ou a derivada de "f" no ponto "m" é igual a zero, ou não existe. Em termos matemáticos, caso exista a derivada da função "f", o seu extremo (máximo ou mínimo) terá derivada igual à zero nesse ponto, ou seja:

$f'(m) = 0$ se, e somente se m for o valor máximo ou mínimo no intervalo analisado. (27)

Na equação (26) a função a ser estudada é $P_{elétrica}$, que é uma função da voltagem V, por isso, pode-se reescrever (26) de forma que a potência da célula solar fotovoltaica mostre explicitamente a dependência de V.

$$P(V) = V\,I_L - I_0 V\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] \tag{28}$$

Para localizar o valor extremo da equação da potência (V_{mp}) basta derivar a função da potência elétrica (28) em relação à variável V e igualar a zero, ou seja:

$$\frac{dP(V)}{dV} = 0 \tag{29}$$

Usando a equação (28) na equação (27), tem-se que:

$$\frac{d}{dV}\left\{V\ I_L - I_0 V\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right]\right\} = 0 \tag{30}$$

Utilizando o teorema de que "a derivada da soma é a soma das derivadas" (SWOKOWSKI, 1994, p. 140), a equação (30) se desenvolve da seguinte forma:

$$\frac{d}{dV}(V\ I_L) - \frac{d}{dV}\left\{I_0 V\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right]\right\} = 0 \tag{31}$$

As regras de diferenciação da constante multiplicativa e do produto são enunciadas da seguinte forma (SWOKOWSKI, 1994, p. 139-141):

$$\frac{d}{dx}[c.f(x)] = c.\frac{d}{dx}[f(x)] \tag{32}$$

$$\frac{d}{dx}[f(x).g(x)] = f(x).\frac{d}{dx}[g(x)] + g(x).\frac{d}{dx}[f(x)] \tag{33}$$

Aplicando as regras de diferenciação (32) e (33) na equação (30), tem-se a seguinte expressão:

$$I_L\frac{dV}{dV} - I_0 V\frac{d}{dV}\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] - I_0.\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right].\frac{dV}{dV} = 0 \Rightarrow \tag{34}$$

$$\Rightarrow I_L - I_0 V\frac{d}{dV}\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right)\right] - I_0.\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] = 0 \tag{35}$$

A derivada de funções exponenciais é definida da seguinte forma (SWOKOWSKI, 1994, p. 500):

$$\frac{d}{dx}\{exp[g(x)]\} = exp[g(x)].\frac{d}{dx}[g(x)] \tag{36}$$

Usando a definição (36) na equação (35), tem-se que:

$$I_L - I_0 V . exp\left(\frac{eV}{kT}\right) . \frac{d}{dV}\left(\frac{eV}{kT}\right) - I_0 . \left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] = 0 \Rightarrow \quad (37)$$

$$\Rightarrow \frac{eI_0 V}{kT} . exp\left(\frac{eV}{kT}\right) + I_0 . \left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] = I_L \Rightarrow \quad (38)$$

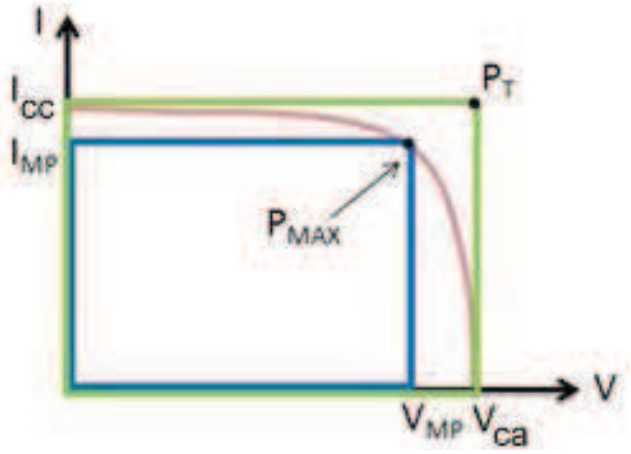
$$\Rightarrow I_0 \, exp\left(\frac{eV}{kT}\right) . \left(\frac{eV}{kT} + 1\right) = I_L + I_0 \quad (39)$$

Onde I_Le I_0 são determinados pelas equações (19) e (24), respectivamente. A equação (39) não é uma equação que pode ser resolvida por formas elementares, pois não é uma equação algébrica. Para se determinar a voltagem de potência máxima (V_{mp}), tem-se que utilizar softwares computacionais a fim de se resolver essa equação. Com o valor de V_{mp}, descobre-se o valor da corrente de máxima potência (I_{mp}) fazendo uso da equação (14). Os cálculos realizados foram feitos no software científico para computação numérica *Wolfram Mathematica*® 9.

6.8.4 Determinação do fator de forma

Segundo Pulfrey (1978) o fator de forma de uma célula solar é a medida da curvatura da "ponta do joelho" do gráfico de corrente-tensão e é definido como a razão entre a potência máxima descrita pela curva de corrente tensão e o produto entre a corrente de curto-circuito (I_{cc}) e a voltagem de circuito aberto (V_{ca}). Graficamente, o fator de forma é a razão entre o maior retângulo inscrito na curva de corrente-tensão e o retângulo formado pelo produto de I_{cc} e V_{ca}, como visto na Figura 32.

Figura 32: Ilustração gráfica do fator de forma.



Fonte: NATIONAL INSTRUMENTS, 2014.

Na Figura 32, o retângulo de borda azul representa a potência máxima do dispositivo fotovoltaico e o retângulo de borda verde representa o produto entre a corrente de curto circuito e a voltagem de circuito aberto. Matematicamente falando, o fator de forma (FF) é expresso da seguinte forma:

$$FF = \frac{V_{mp}.I_{mp}}{V_{ca}.I_{cc}} \tag{40}$$

O fator de forma é importante para se analisar a eficiência de uma célula fotovoltaica.

6.8.5 Eficiência da célula solar fotovoltaica

A eficiência de conversão é o parâmetro mais utilizado para se comparar uma célula solar com outra. Eficiência é definida pela equação (41):

$$\eta = \frac{P_{maxima}}{P_{solar}} \tag{41}$$

A potência elétrica é definida pela equação (25) com sendo o produto da corrente pela tensão. A potência máxima fornecida pela célula solar fotovoltaica é definida como sendo o produto da tensão de máxima potência (V_{mp}), calculado pela equação (39) pela corrente máxima (I_{mp}), que será determinado pela substituição da tensão de máxima potência na equação (14). Portanto, o valor de P_{maxima} é:

$$P_{maxima} = V_{mp}.I_{mp} \tag{42}$$

Da equação (40) pode-se obter uma equação útil para ser utilizada na equação (42) como segue:

$$V_{mp}.I_{mp} = V_{ca}.I_{cc}.FF \tag{43}$$

Por fim, utilizando as equações (43) e (42) na equação (41), tem-se o valor da eficiência solar em termos da corrente de curto-circuito, da voltagem de circuito aberto e do fator de forma:

$$\eta = \frac{V_{ca}.I_{cc}.FF}{P_{solar}} \tag{44}$$

O valor da intensidade luminosa vinda do sol (I_{solar}) é medida usando um solarímetro e a relação entre intensidade e potência é definido como sendo:

$$I_{solar} = \frac{P_{solar}}{C_{celula}.L_{celula}} \Longrightarrow \tag{45}$$

$$\Longrightarrow P_{solar} = C_{celula}.L_{celula}\,.I_{solar} \tag{46}$$

Onde C_{celula} é o comprimento da célula solar fotovoltaica analisada e L_{celula} é a sua largura. Substituindo a expressão (46) na equação (44), temos o valor da eficiência de conversão de energia luminosa em energia elétrica em células solares fotovoltaicas.

$$\eta = \frac{V_{ca}.I_{cc}.FF}{C_{celula}.L_{celula}\,.I_{solar}} \tag{47}$$

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Caracterização do vidro condutor de SnO_2:F

As caracterizações realizadas na lâmina de vidro de SnO_2:F foram as seguintes: Resistência elétrica de folha, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

7.1.1 Resistência elétrica de folha

A medição das resistências nominais foi feito o método das duas pontas modificado com contatos de alumínio (0,3 x 1,0 cm) que foram encaixados nas pontas de prova aumentando a área de contato com a superfície, diminuindo assim, a influência da resistência de contato nos terminais. Para a realização da medição das resistências nominais, utilizou-se um multímetro digital VA-18B da PC Link.

A medida foi padronizada da seguinte maneira: A distância entre os terminais foi de 6,7 cm, com valor da largura de 2,6 cm, a mesma largura da lâmina de vidro a que o óxido condutor transparente foi depositado. Para o cálculo da resistência de folha R_s, foi utilizada a equação (5).

Tabela 12: Dados experimentais das nove amostras de vidros condutores com suas respectivas resistências nominais registradas pelo multímetro, assim como a sua resistência de folha.

Amostra	**Resistência Nominal (R)**	**Resistência de Folha (R_s)**
1	95,4 Ω	37,020 Ω/□
2	23,1 Ω	8,964 Ω/□
3	16,6 Ω	6,442 Ω/□
4	15,8 Ω	6,131 Ω/□
5	21,4 Ω	8,304 Ω/□
6	28,2 Ω	10,943 Ω/□
7	25,0 Ω	9,701 Ω/□
8	18,8 Ω	7,295 Ω/□
9	19,8 Ω	7,683 Ω/□

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com exceção da Amostra 1, as outras amostras ficaram entre 6 e 10 Ω/□, um bom valor de resistência, considerando que se tem vidros condutores de SnO_2:F comercializados com resistência de folha de 15 Ω/□ (NOH; AHN; RIU, 2014). Bisht et al (1999) mostrou que a espessura dos filmes finos do óxido condutor transparente tem uma relação inversamente proporcional com o valor da resistência de folha onde filmes de 100 nm de espessura tinham resistência de folha de aproximadamente de 100 Ω/□; já os filmes com espessura de 1000 nm ou mais, tinham resistências de folha na ordem de 5 Ω/□.

A amostra 1 teve esse desempenho devido ao dispositivo de aspersão da solução não estar bem calibrado, liberando muito ar e pouco da solução, além das gotículas da solução estarem de maiores dimensões se comparado às outras oito amostras devido a essa mesma calibração. Nas oito amostras restantes o aerógrafo estava bem calibrado e assim os resultados foram semelhantes, com resistências de folha de média aritmética igual a 8,183 Ω/□ e desvio padrão igual a 1,640 Ω/□.

7.1.2 Microscopia ótica

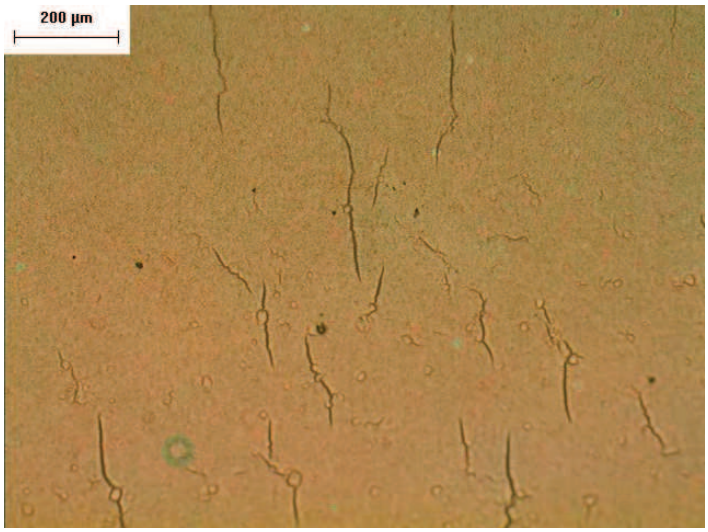
A análise de microscopia ótica nos vidros condutores de SnO_2:F foi realizada em um microscópio ótico metalográfico da marca Olympus, modelo GX41.

Figura 33: Análise de microscopia ótica na Amostra 1, com ampliação de 500X.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao longo da análise microscópica da Amostra 1, houve um padrão geral ilustrado na Figura 33, percebendo claramente a presença de pontos mais escuros na superfície do vidro condutor. Esses pontos podem ser fruto de reações incompletas, ou seja, reações onde não se formaram o SnO_2:F, podendo ser assim regiões que dificultam a passagem de elétrons. Isso explicaria a sua alta resistência aferida pelo multímetro.

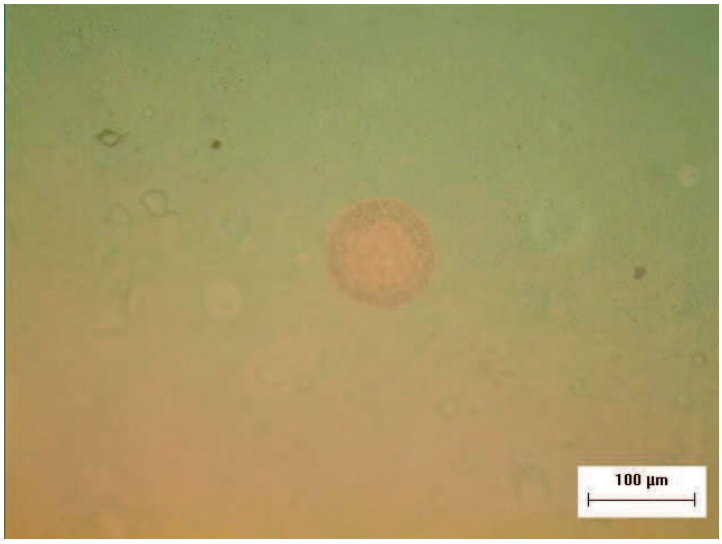
Figura 34: Análise microscópica da Amostra 7, com ampliação de 100X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 34, a Amostra 7 não há tantos pontos escuros do que na Amostra 1. Como a resistência elétrica da Amostra 7 é bem menor do que a Amostra 1, assim relatado na Tabela 11, isso colabora com a tese de que os pontos escuros encontrados na Amostra 1 dificultam a passagem dos elétrons ao longo do vidro. Outro fato a se mencionar sobre a Figura 34 é a presença de micro rachaduras ao longo do vidro, causado devido ao choque térmico da superfície do vidro a 600ºC com a solução precursora, que está em temperatura ambiente.

Figura 35: Análise microscópica da Amostra 7, com ampliação de 200X.



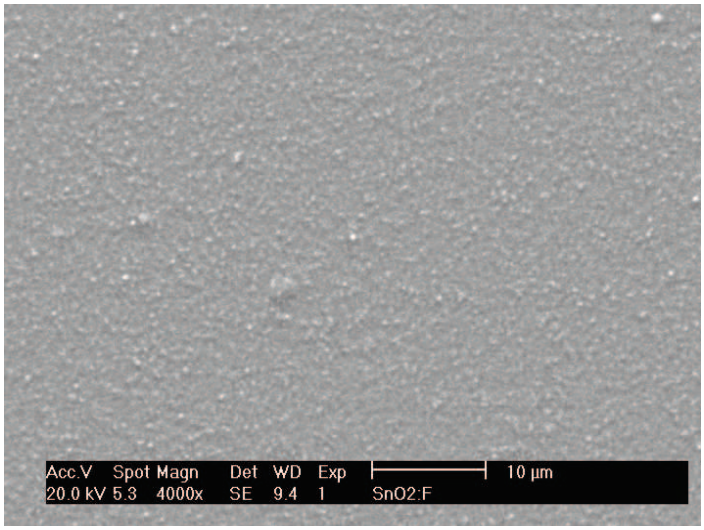
Fonte: Elaborado pelo autor

Ao longo de alguns pontos do vidro condutor, há uma espécie de mancha arredondada, mostrada na Figura 35, que provavelmente seja de uma gotícula aspergida da solução precursora, uma vez que o aerógrafo pode aspergir partículas um pouco maiores da média geral. Diferentemente dos pontos escuros mostrados na Figura 33, essas manchas arredondadas não tem influência sobre a resistência do vidro condutor.

7.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o microscópio PHILIPS XL 30 para a análise de porosidade e homogeneidade do vidro condutor de SnO_2:F.

Figura 36: Análise de microscopia eletrônica de varredura do vidro de SnO_2:F, com ampliação de 4000X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

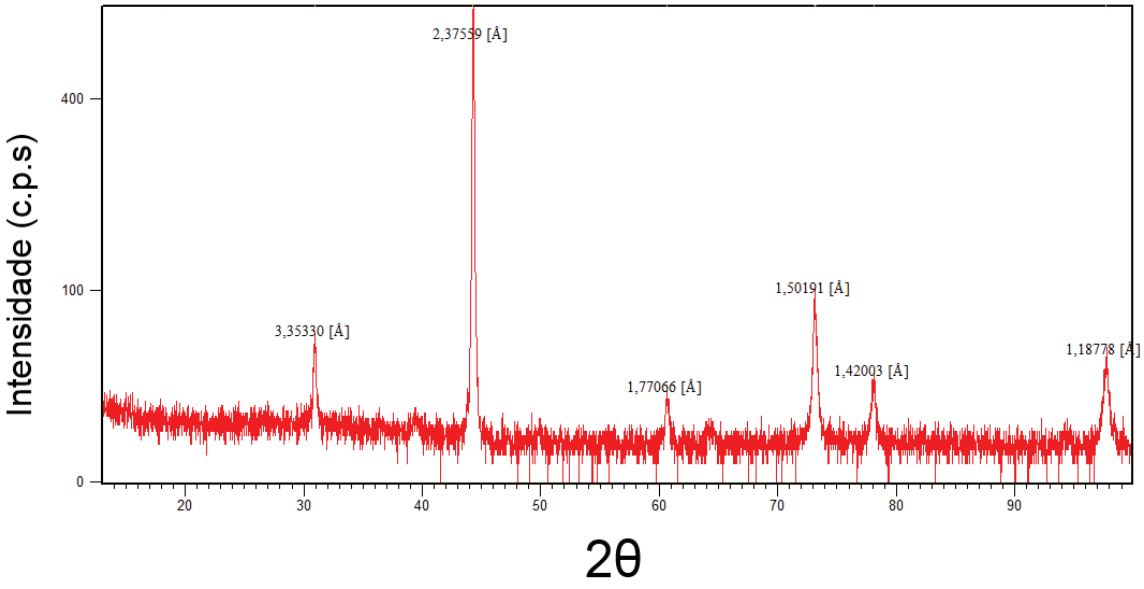
Na análise do MEV, nota-se uma heterogeneidade do filme fino formado na superfície do vidro, devido à presença de pequenos grânulos ilustrados na Figura 36. Este aspecto pode ser explicado devido a uma rápida reação química entre a solução precursora e o vidro aquecido, formando o SnO_2:F cristalino de aspecto granular que se estende em toda a

superfície. Devido ao aspecto granular, é de se esperar que os outros filmes depositados na superfície, como os de dióxido de titânio, grafite ou de sulfeto de cádmio tenham uma melhor aderência do que teriam se a superfície fosse homogênea.

7.1.4 Difração de raios-X (DRX)

O estudo da formação cristalina dos filmes de SnO_2:F é feito pela difração de raios-X , com radiação Co$K\alpha_1$, com comprimento de onda igual a 1,789010 Å, segundo o software de análise de difração PANalytical X'Pert High Score Plus 2.0.

Figura 37: Gráfico da difração de raios-X do vidro condutor de SnO_2:F.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Ren, Zhao e Chen (2011), a forma cristalina do SnO_2:F ocorre em temperaturas entre 450ºC e 550ºC. Os índices de Miller para esse tipo de padrão de difração foi obtido no software PANalytical X'Pert High Score Plus 2.0 e descrito na Tabela 12.

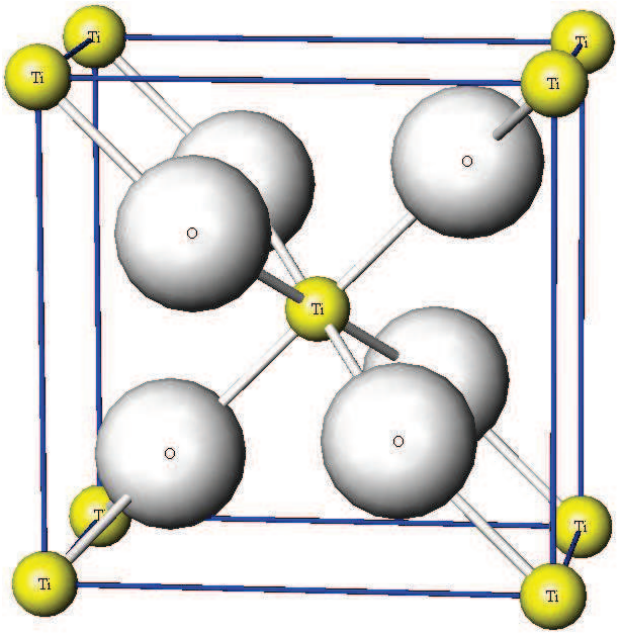
Tabela 13: Índices de Miller do vidro condutor de SnO_2:F.

2θ (graus)	Índices de Miller (h k l)
30,9	(110)
44,2	(200)
60,7	(211)
73,0	(310)
78,1	(301)
97,6	(400)

Fonte: Powder diffraction file, código de referência 01-077-0452.

Segundo o PDF (do inglês *powder diffraction file*) 01-077-0452, esse sólido apresenta estrutura cristalina tetragonal, com grupo espacial P42/mnm, ilustrado na Figura 38.

Figura 38: Forma cristalina do grupo espacial P42/mnm. O cristal de SnO_2:F apresenta configuração cristalina igual ao do dióxido de titânio tipo rutila.



Fonte: OHBA'S LABORATORY, 2014.

No difratograma apresentado na Figura 37, não ocorreu a presença de outras fases, como SnO, Sn ou SnF_2, indicando que os átomos de oxigênio foram substituídos por átomos de flúor no filme de SnO_2:F (SHEEL et al, 2009) (YADAV et al, 2009).

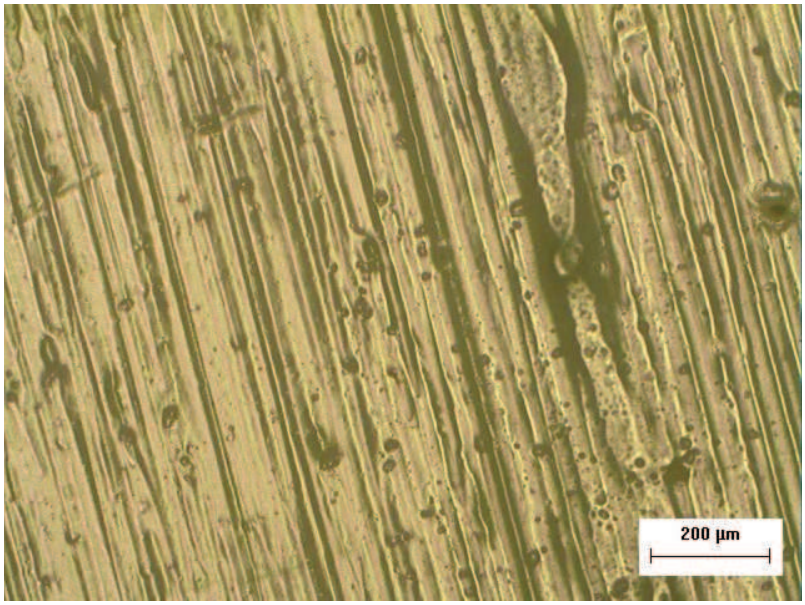
7.2 Caracterização do filme de TiO_2

As caracterizações realizadas no filme de dióxido de titânio foram as seguintes: Microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

7.2.1 Microscopia ótica

A análise de microscopia ótica nos vidros condutores de TiO_2 foi realizada em um microscópio ótico metalográfico da marca Olympus, modelo GX41.

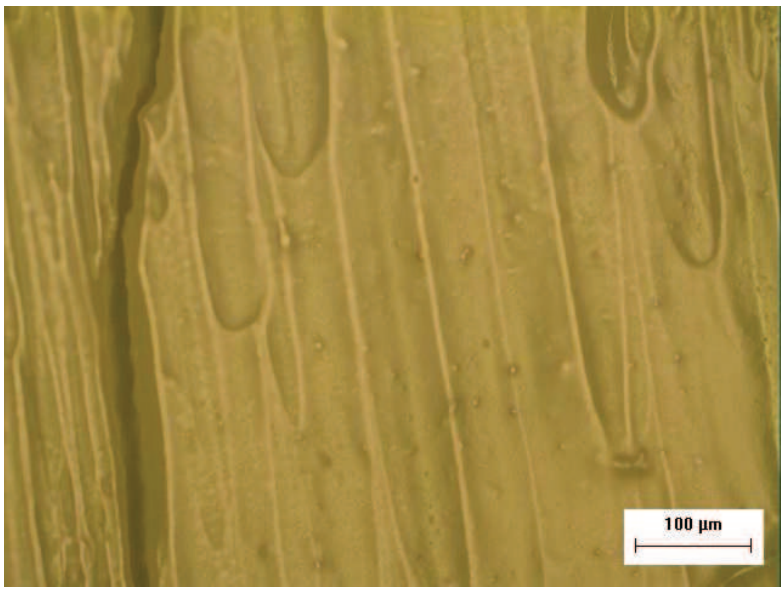
Figura 39: Análise microscópica do filme de TiO_2, com ampliação de 100X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 39 mostra o dióxido de titânio com um formato irregular devido ao processo de deposição via *painting*. Como a técnica de *painting* consiste em basicamente em diluir o pó para depois ser espalhado sob a superfície do substrato, não tem como ter um controle da homogeneidade da superfície. Mesmo que pareça homogêneo que pareça a olho nu, quando se olha por um dispositivo mais preciso para analisar em uma escala menor, nota-se a heterogeneidade microscópica, fato que já era esperado.

Figura 40: Análise no microscópio ótico do filme de TiO_2, com ampliação de 200X.



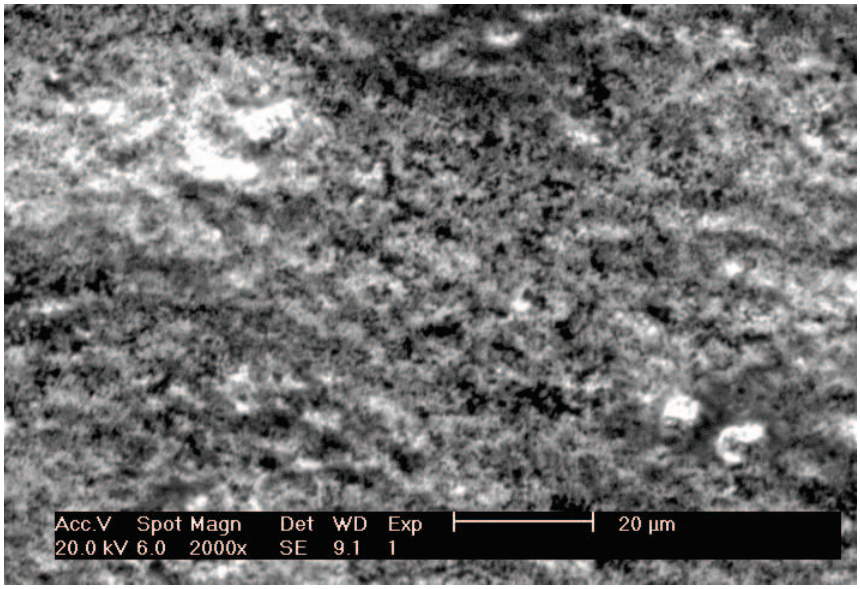
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao longo da análise do TiO_2 no microscópio encontrava-se algumas micro rachaduras. Essas rachaduras geralmente aconteciam devido ao processo de secagem do TiO_2 após depositado o dióxido de titânio em solução com o ácido acético e o Triton-X-100. Quanto mais rápido era o processo de secagem, maior era o aparecimento das rachaduras, chegando até a aparecer rachaduras macroscópicas. Portanto, a secagem do TiO_2 foi de grande importância tanto para a homogeneidade da superfície, como para evitar rachaduras que dificultavam o processo de construção da célula solar.

7.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o microscópio PHILIPS XL 30 para a análise de porosidade e homogeneidade do filme de TiO_2.

Figura 41: Análise de microscopia eletrônica de varredura do filme de TiO_2, com ampliação de 2000X.



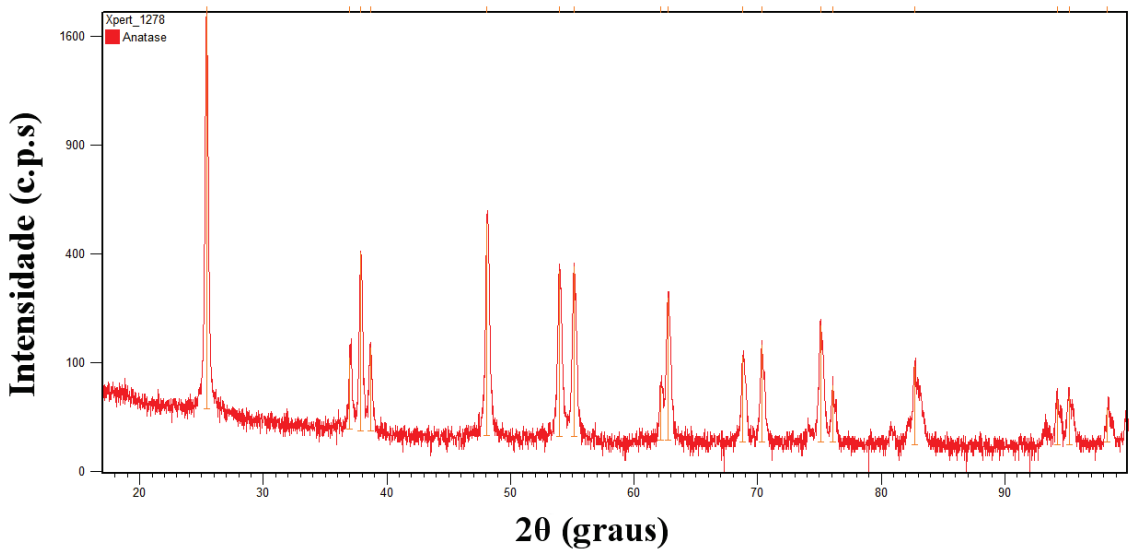
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 41, nota-se a presença de pequenos poros na superfície do filme de TiO_2, o que é desejável para a aplicação do corante, já que o corante, assim, consegue entrar para dentro do sólido de dióxido de titânio. Na análise do MEV, nota-se que a superfície de TiO_2 apresenta relevo irregular, fato já visto na microscopia ótica.

7.2.3 Difração de raios-X (DRX)

O estudo da formação cristalina do filme de dióxido de titânio é feito pela difração de raios-X, com radiação Cu$K\alpha$ de comprimento de onda igual a 1,541874 Å, segundo o software de análise de difração PANalytical X'Pert High Score Plus 2.0.

Figura 42: Difratograma de raios-X do dióxido de titânio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinar qual é a substância, os índices de Miller relacionados à esses picos e a estrutura cristalina, utilizou-se a ferramenta de busca do software PANalytical X'Pert High Score Plus 2.0 no banco de dados da ICDD (International Centre for Diffraction Data). Os dados do índice de Miller são ilustrados na Tabela 13.

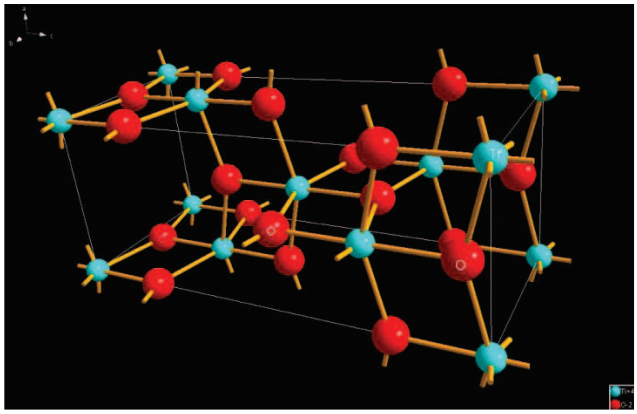
Tabela 14: Os índices de Miller do dióxido de titânio

2θ (Graus)	**Índice de Miller (h k l)**
25,354	(101)
36,884	(103)
37,785	(004)
38,507	(112)
48,077	(200)
53,922	(105)
55,116	(211)
62,075	(213)
62,728	(204)
68,596	(116)
70,359	(220)
75,094	(215)
76,084	(301)
83,140	(312)
95,179	(321)

Fonte: Powder diffraction file, código de referência 00-004-0477.

A estrutura cristalina para esse padrão de difração é de um sistema cristalino tetragonal, de grupo espacial I41/amd, ou seja, é dióxido de titânio tipo anatase, o que já era esperado. A estrutura cristalina do anatase é descrita pelo *Crystallography Open Database* (COD) e a imagem da estrutura cristalina foi dado pelo software *Crystal Impact Diamond* 3.2i.

Figura 43: Forma cristalina do grupo espacial I41/amd, típico do TiO_2 tipo Anatase.



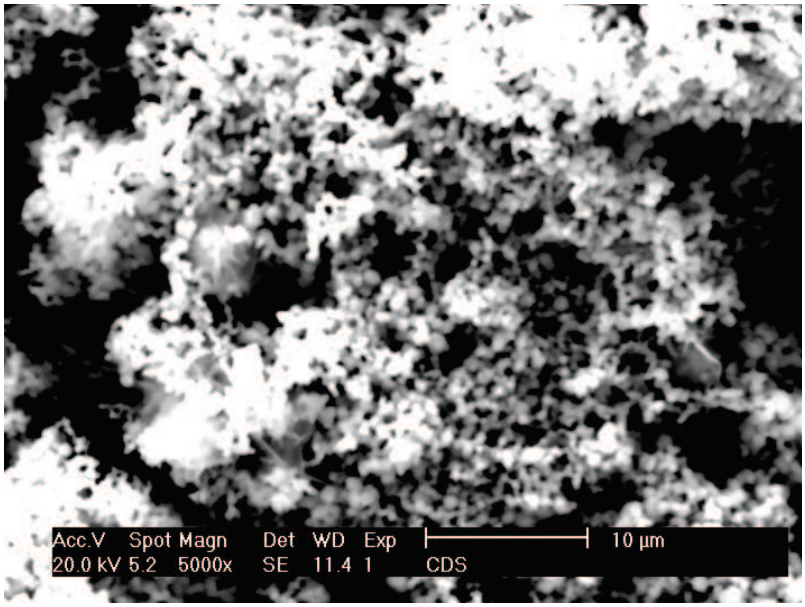
Fonte: Crystallography Information File (CIF), identificação 1010942.

No difratograma da Figura 42 não houve outras fases, nem impurezas, pois todos os picos coincidiram com o TiO_2 anatase, mostrando que o pó possui uma grande pureza.

7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de CdS

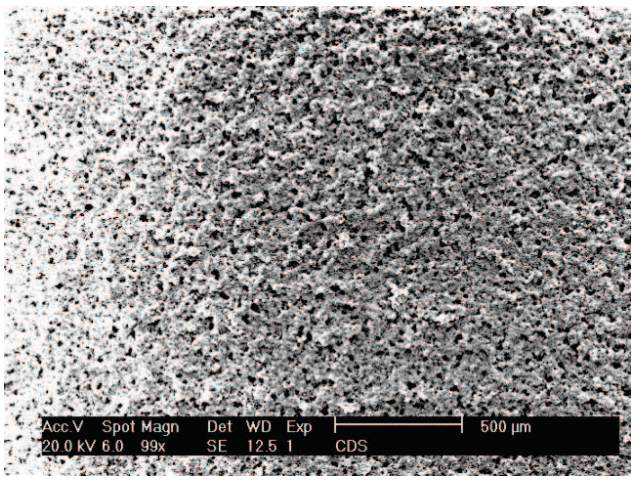
Na microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o microscópio PHILIPS XL 30 para a análise de porosidade e homogeneidade do filme de sulfeto de cádmio.

Figura 44: Análise de microscopia eletrônica de varredura do filme de CdS, com ampliação de 5000X



Fonte: Elaborado pelo autor.

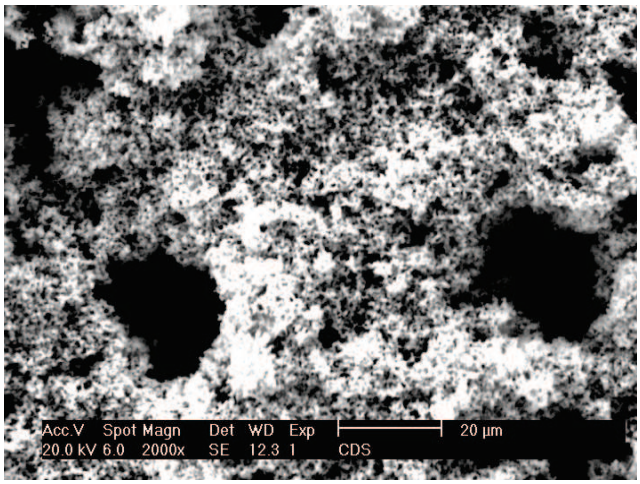
Figura 45: Análise do filme de CdS no microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 99X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 44 e na Figura 45 foi visto que o filme fino de CdS possui muitos poros, além de uma superfície bem irregular. Segundo Kumar e Sankaranarayanan (2013), a adição do EDTA na solução do banho químico reduz drasticamente o tamanho dos aglomerados e reduz também falhas macroscópicas tais como espaços vazios ou furos no filme fino, no caso aqui analisado foi possível ver que não há grandes aglomerados nas figuras 44 e 45 e o filme fino de CdS mostrou-se bem homogêneo, macroscopicamente falando.

Figura 46: Análise do filme de CdS no microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 2000X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 46, assim como na Figura 44, nota-se que o filme fino de CdS é formado por inúmeros cristais microscópicos de diâmetro nanométrico, mostrando assim que o CdS produzido tem características de um sólido policristalino, fato que é sustentado por Kumar e Sankaranarayanan (2013), que chega a conclusão de que o aumento da concentração de EDTA na solução, aumenta a formação desses cristais microscópicos que irão se depositar no substrato e que a forma dos "grãos nanométricos" serão de formato ligeiramente esférico.

7.4 Testes

A medição da corrente de curto-circuito (I_{cc}) e da voltagem de circuito aberto (V_{ca}) foi utilizada um multímetro VA-18B da marca PC Link. A intensidade solar no momento em que foram realizadas as medidas foi aferida por um solarímetro ICEL Manaus SP-2000 e registrava um valor médio de 1080,32 W/m^2.

Tabela 15: Valores das medições de corrente de curto-circuito e de voltagem de circuito aberto realizadas durante os testes dos protótipos.

Teste	I_{cc} **(µA)**	V_{ca}**(mV)**
1	4,2	248
2	1,03	245
3	1,85	208
4	0,52	119

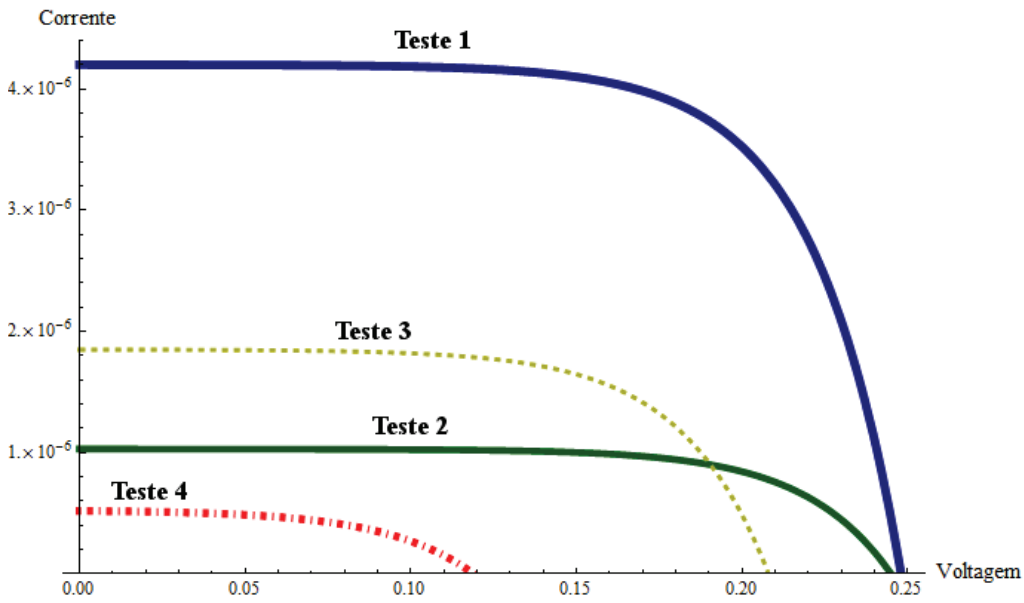
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos testes realizados, a célula solar de Grätzel (**Teste 1**) teve maior corrente e maior tensão, porém a célula de CdS com contraeletrodo de cobre (**Teste 3**) teve um resultado interessante, pois é uma célula solar de formato completamente diferente às células tipo Grätzel, pois não utiliza eletrólito líquido, não utiliza corante e não utiliza contraeletrodo de platina. A célula de CdS com contraeletrodo de grafite (**Teste 4**) foi a que deu menores resultados.

7.5 Curva de corrente-tensão e cálculo da eficiência

A construção dos gráficos de corrente-tensão, bem como os cálculos para determinar as tensões e correntes de máxima potência, fator de forma e de eficiência foi utilizado o software computacional *Wolfram Mathematica*® 9. Para a construção dos gráficos de corrente-tensão, utilizaram-se as equações (14), (19), (24) e a Tabela 14.

Figura 47: Comparativo do gráfico de corrente-tensão entre o **Teste 1**, **Teste 2**, **Teste 3** e **Teste 4**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico de corrente-tensão ilustrado na Figura 47, nota-se que o **Teste 1** é o que possui maior curva, o **Teste 2** e o **Teste 3** estão próximos e o **Teste 4** é o que possui menor curva.

Para calcular o fator de forma é necessário calcular os valores de corrente e de tensão, onde a potência é máxima, para isso, utilizam-se as equações (39), para descobrir o valor da tensão de potência máxima e a equação (14) para o valor da corrente de potência máxima. Os valores dos fatores de forma de cada um dos quatro testes serão ilustrados pela Tabela 15.

Tabela 16: Os valores da corrente de máxima potência, tensão de máxima potência e o fator de forma dos quatro testes.

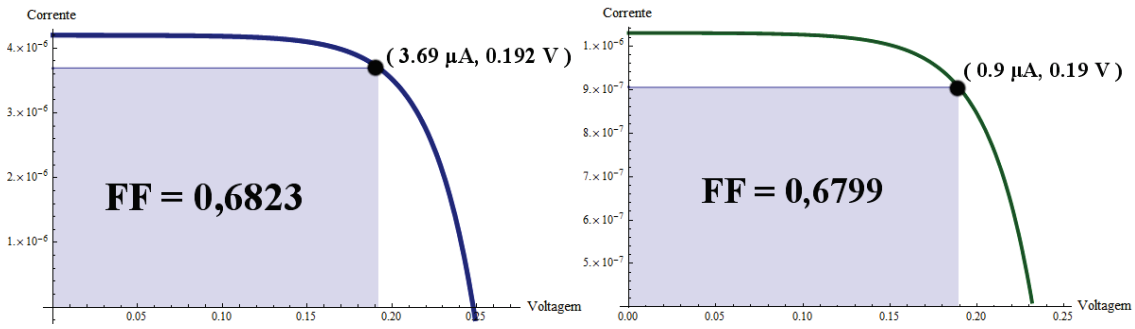
Teste	Corrente de máxima potência (µA)	Tensão de máxima potência (mV)	Fator de forma
1	3,69	192	0,6823
2	0,90	190	0,6799
3	1,59	156	0,6466
4	0,40	81	0,5261

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 15, o fator de forma do **Teste 1** é de 68,23%, ou seja, a célula de Grätzel é a que mais se aproximou da eficiência ideal, o **Teste 2** teve fator de forma de 67,99%, mostrando a proximidade com a célula de Grätzel. O **Teste 3** obteve fator de forma de 64,66%, que é um valor bom e o **Teste 4** foi o que teve o menor fator de forma, por isso é que a "ponta do joelho" do gráfico do **Teste 4** na curva de corrente-tensão é mais arredondada, pois quão mais próximo de 100% o fator de forma for, mais pontiagudo será a "ponta do joelho".

Para melhor compreensão do que significado do fator de forma faz-se uma interpretação gráfica, que consiste na construção do maior retângulo inscrito na curva de corrente-tensão, com auxílio dos pontos de potência máxima da Tabela 15. As ilustrações da interpretação gráfica do fator de forma estão ilustradas nas figuras 48 e 49.

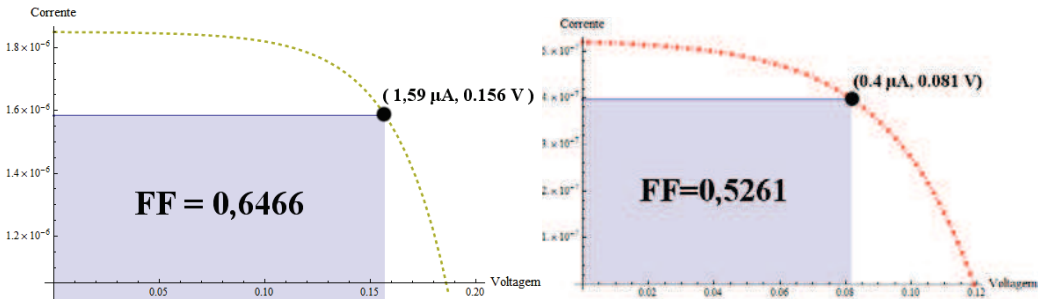
Figura 48: Ilustração gráfica do fator de forma e o ponto de máxima potência do **Teste 1** (a) e do **Teste 2** (b).



(a) (b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49: Ilustração gráfica do fator de forma e o ponto de máxima potência do **Teste 3** (a) e do **Teste 4** (b).

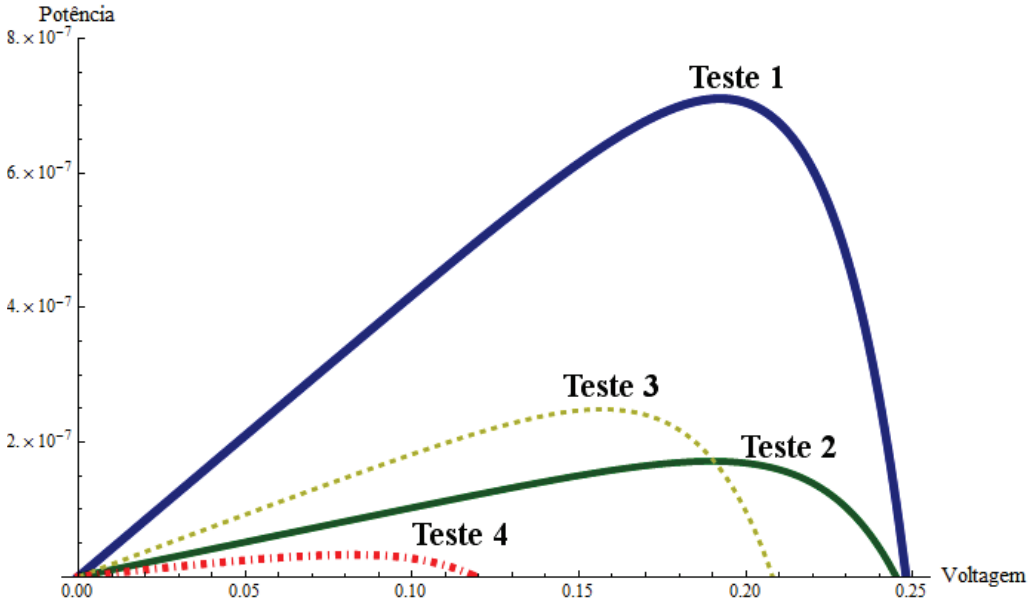


(a) (b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para melhor compreensão do comportamento da potência de uma célula solar fotovoltaica, constrói-se o gráfico da equação (28) para o **Teste 1**, **Teste 2**, **Teste 3** e o **Teste 4**, que são ilustrados na Figura 50.

Figura 50: Gráfico da curva de potência-tensão de uma célula solar fotovoltaica. Estão ilustrados os gráficos de potência do **Teste 1**, **Teste 2**, **Teste 3** e **Teste 4**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico da Figura 50, percebe-se que a célula solar fotovoltaica tem potência nula nos pontos onde a voltagem é zero e quando o valor da voltagem é igual à voltagem de

circuito aberto. No gráfico, também é visível que a potência máxima do **Teste 1** é a maior, seguida do **Teste 3**, **Teste 2** e do **Teste 4**.

Com os dados do fator de forma, pode-se efetuar o cálculo da eficiência, porém, tem-se que saber da potência solar que foi incidida na célula para realizar os cálculos, para isso, mede-se as dimensões da célula solar e, com o valor da intensidade solar (1080,32 W/m^2), calculam-se os valores de potência solar incidente. Os valores das dimensões das células solares, bem como os valores das potências incidentes em cada uma das células dos testes realizados são ilustrados na Tabela 16.

Tabela 17: Valores das dimensões e da potência incidente dos protótipos testados.

Teste	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Potência incidente (W)
1	12	10	0,130
2	14	11	0,166
3	11	9	0,107
4	12	11	0,143

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os valores da Tabela 16, são calculados os valores da eficiência de conversão energética dos quatro protótipos. Os valores da eficiência são ilustrados na Tabela 17.

Tabela 18: Valores da eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica dos quatro protótipos testados.

Teste	Eficiência (%)
1	$5{,}48 \times 10^{-4}$
2	$1{,}03 \times 10^{-4}$
3	$2{,}32 \times 10^{-4}$
4	$0{,}23 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

As eficiências de conversão energética tiveram um valor baixo, mas mostra-se a possibilidade de produzir células solares no laboratório. O que deve ser feito para o futuro é o aperfeiçoamento das técnicas de preparação dos filmes, principalmente os de dióxido de titânio, uma vez que a aderência do filme é muito baixa, dificultando a construção do protótipo e a aplicação do corante e do eletrólito, no caso de uma célula solar do tipo Grätzel.

No caso do sulfeto de cádmio, o caminho para o melhoramento da eficiência é testar o CdS com outros semicondutores, preferencialmente com um semicondutor tipo-p, pois o TiO_2 usado no teste 2 é um semicondutor tipo-n, assim como o CdS, o que fez a célula ter uma baixíssima eficiência.

8 CONCLUSÃO

A produção de vidros condutores foi de boa qualidade, pois tiveram resistências de folha em média de 8,2 Ω/□, o que é um ótimo valor para a resistência de folha, já que há no mercado resistências de folha comerciais de 15 Ω/□ (NOH; AHN; RIU, 2012). O fato de produzir vidros condutores melhores do que encontrados no mercado faz com o que se tenha autossuficiência na parte de vidros condutores de FTO, dispensando a compra.

O único ponto a se comentar foi curvatura dos vidros devido ao choque térmico sofrido pelo vidro a 600ºC pela solução precursora à temperatura ambiente, para solucionar esse problema, basta realizar a troca dos vidros por outros que não sofram deformações devido ao choque térmico. A produção do filme de TiO_2 foi satisfatória, porém a baixa aderência do dióxido de titânio ao vidro condutor é um problema para a montagem da célula solar, pois o TiO_2 pode desprender do substrato enquanto se aplica o corante líquido, ou o eletrólito, no caso da construção de uma célula tipo Grätzel.

No caso do filme fino do sulfeto de cádmio, o filme foi bem satisfatório, pois apresenta excelente aderência ao substrato de FTO, portanto, não há dificuldades causadas pelo CdS na montagem da célula. A produção de CdS via deposição por banho químico foi um grande avanço, pois abre portas para a construção de outras células solares baseadas em sulfeto de cádmio, como células de CdTe – CdS, que possui uma boa eficiência.

Nos testes realizados, a célula solar de Grätzel (**Teste 1**) teve a maior curva de corrente-tensão e maior eficiência, porém a célula de CdS-Cu (**Teste 3**) teve um resultado interessante, pois não precisa-se da aplicação do eletrólito, nem do corante, fato que pode auxiliar tanto na construção, como na vida útil da célula solar, já que a célula tipo Grätzel tem problemas devido à dilatação do eletrólito líquido, limitando a sua vida útil (CHEN et al, 2013), além de ser uma outra alternativa de construção de células solares fotovoltaicas.

Um ponto a se aperfeiçoar em um trabalho futuro é em relação à corrente elétrica, para isso é necessário a busca de novas técnicas de obtenção do filme fino de TiO_2, pois pela técnica de *painting* não se tem um controle sob a espessura do filme produzido, tornando os filmes finos em "filmes espessos", fato que pode estar diretamente ligado ao baixo valor da corrente. Além do mais é necessário se desenvolver técnicas para melhor aderência do dióxido de titânio no substrato de vidro condutor, pois a baixa aderência deve ter influência direta ou indireta nos valores de corrente e de tensão elétricas.

Outro caso é a deformação dos vidros condutores, pois com a deformação o filme fino de um dos vidros não estará perfeitamente em contato com o outro semicondutor e com isso ocorre fenômeno de transferência de elétrons entre os semicondutores, o que deve ter uma grande influência nos valores da corrente elétrica. Portanto, para um trabalho futuro deve-se utilizar outro substrato de vidro que tenha uma baixa dilatação térmica, para tentar diminuir o choque térmico.

Para aumentar a geração de corrente elétrica em células solares de CdS, é interessante utilizar o semicondutor telureto de cádmio (CdTe) para fazer a junção p-n entre o CdS e o CdTe, e assim obter tanto maiores correntes como maiores eficiências de conversão energética.

REFERÊNCIAS

ADAMS, W.G.; DAY, R.E. The Action of Light on Selenium. **Proceedings of the Royal Society**, Londres, v. A25, p. 113, 1877.

AGUILAR-HERNÁNDEZ, J. et al. Influence of the S/Cd Ratio on the Luminescent Properties of Chemical Bath Deposited CdS Films. **Solar Energy Mater - Solar Cells**, v. 90, p. 2305 – 2311, 2006.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Nova Iorque, Rinehart and Winston, 1976.

BECQUEREL, A.E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **Comptes Rendus de L´Academie des Sciences**, v. 9, p. 145 – 149, 1839.

BECQUEREL, A.E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **Annalen der Physick und Chemie**, v. 54, p. 18-34. 1841a.

BECQUEREL, A.E. Memoire sur les effects d´electriques produits sous l´influence des rayons solaires. **Comptes Rendus de L´Academie des Sciences**, Vol. 9, pp. 561- 567, 1839; also Annalen der Physick und Chemie, Vol. 54, pp. 35-42, 1841b.

BELL TELEPHONE LABOR INC (United States). Russell S. Ohl. **Light-Sensitive Electric Device**. US 2402662, 27 maio 1941, 27 maio 1941. 25 jun. 1946.

BERGMANN, L. Uber eine neue Selen – Sperrschicht Photozelle. **Physikalische Zeitschrift**, v. 32, p. 286, 1931.

BISHT, H. et al. Comparision of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates. **Thin Solid Films**, v. 351, n.1-2, p. 109-114, 1999.

BELLIS, M. **Definition of a solar cell – History of solar cells**. About.com Inventors. Disponível em: < http://inventors.about.com/od/sstartinventions/a/solar_cell.htm >. Acesso em 01 abr. 2013.

CALIXTO, M. E. et al; KOSYACHENKO; L. A. (Ed.). Chemical Bath Deposited CdS for CdTe and Cu(In, Ga) Se_2 Thin Film Solar Cells Processing. **Solar Cells – Thin-Film Technologies**, 2011.

CANESTRARO, C. D. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CHANDRASEKARAN, Y. et al. Etrahydroquinoxaline based squaraines: synthesis and photophysical properties. **Dyes and Pigments**, v. 83, n. 2, p. 162-167, 2009.

CHEN, J. et al. Optimization of plastic crystal ionic liquid electrolyte for solid-state dye-sensitized solar cell. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 1-6, 2013.

CLEVITE CORP. Allan E. Carlson, Lebo R. Shiozawa, Joel D. Finegan**. Photovoltaic cells and methods of fabricating same**. US 2820841, 10 maio 1956. 21 jan. 1958.

COMPUTER HISTORY MUSEUM. **1940 – Discovery of p-n junction**. Computer History Museum. Disponível em: <http://www.computerhistory.org/semiconductor/timeline/1940-Discovery.html>. Acesso em 02 abr. 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading. Addison-Wesley publishing company, 1956.

DONALD C REYNOLDS (United States). Donald Reynolds. **Cadmium Sulfide Barrier Layer Cell**. US 2844640, 11 maio 1956, 11 maio 1956. 22 jul. 1958.

DONALD C REYNOLDS (United States). Donald Reynolds. **Cadmium Sulfide Barrier Layer Cell**. US 2981777, 25 fev. 1958, 11 maio 1956. 25 abr. 1961.

DUTTON, R. Fundamental absorption edge in cadmium sulfide. **Physical Review**, v. 112, p. 785-792, 1958.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles**, [s.l], John Wiley and Sons, 1974.

ENCYCLOPEDIA OF ALTERNATIVE ENERGY. **I-V curve (of a photovoltaic device)**. The worlds of David Darling. 2014. Disponível em: < http://www.daviddarling.info/encyclopedia/I/AE_I-V_curve.html >. Acesso em: 10 fev. 2014.

FEYNMAN, R.P.; LEIGHTON, R.B.; SANDS, M. **Lições de física de Feynman: edição definitiva**. Tradução Antônio José Roque da Silva e Sylvio Roberto Accioly Canuto. Bookman, v. 3, 2008.

FLURY, M,; FLUHLER, H. Tracer characteristics of brilliant blue FCF. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, n.1, p. 22-27, 1995.

FRITTS, C.E. On a New Form of Selenium Photocell. **Procedings of the American Association for the Advancement of Science**, Vol. 33, p. 97, 1883.

GRÄTZEL, M; O`REGAN, B; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized coloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

GREEN, M. A. Photovoltaics: Technology overview. **Energy Policy**, v. 28, p. 989-998, 2000.

GREEN, M. A. Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions. **Solid state electronics**, v. 24, n. 8, p. 788 – 789, 1981.

GREENE, L.C. et al. Method for Growing Large CdS and ZnS single Crystals**. The Journal of Chemical Physics**, v. 29, p. 1375 – 1380, 1958.

GRONDAHL, L.O. The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell. **Review of Modern Physics**, v. 5, p. 141, 1933.

GUPTA, V.; et al. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, brilliant blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. **Journal of Colloid and Interfece Science**, v. 293, n. 1, p. 16-26, 2006.

HAGFELDT, A., GRÄTZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, **Chem. Rev.**, p. 49-66, 1995.

HOFFMANN, M. R. et al. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", **Chem. Rev.**, v.95, p. 69 – 96, 1995.

HONSBERG, C.; BOWDEN; S. **First photovoltaic devices**. PV education. Disponível em: <http://pvcdrom.pveducation.org/MANUFACT/FIRST.HTM> Acesso em 28 mar. 2013.

IEEE GLOBAL HISTORY NETWORK. **Russel Ohl biography**. IEEE global history network. Disponível em: < http://www.ieeeghn.org/wiki/index.php/Russell_Ohl >. Acesso em 02 abr. 2013.

INTEGRATED PUBLISHING. **Figure 3-14 – Reverse-biased PN junction**. Integrated Publishing. 2014. Disponível em: < http://electriciantraining.tpub.com/14179 /css/14179_130.htm >. Acesso em: 03 fev. 2014.

ITO, S. Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-complex Dyes, Metal Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes. In: KOSYACHENKO, L. A. (Ed). **Solar Cells – Dye Sensitized Devices**. InTech, nov. 2011. p. 19-48.

JENNY, D. A; BURE, R.H. Semiconducting Cadmuim Telluride. **Physical Review**, v. 96, n. 5, p. 1190 – 1191, 1954.

KITTEL, C. **Elementary Solid State Physics**. Nova Iorque, Wiley, 1962.

KUMAR, T. P.; SANKARANARAYANAN, K. Effect of EDTA and Concentration on the Physical and Optical Properties of CdS Thin Films. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, p. 27 – 33, 2013.

KYOCERA. **High effeiciency multi-crystalline photovoltaic module**. Kyocera. Disponível em: < http://www.kyocerasolar.com.br/pdf/KD245GH-4FB.pdf >. Acesso em 02 jan. 2014.

LIMA, F. M. **Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO_2:F) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de engenharia mecânica e de produção, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

LINDHOLM, F. A.; FOSSUM, J. G.; BURGESS, E. L. Application of the superposition principle to solar-cell analysis. **IEEE transactions on electron devices**, v. 26, n.3, p. 165-171, 1979.

MCCANDLESS, B. E.; SITES, J. R. Cadmium telluride solar cells. In: LUQUE, A. (Ed); HEGEDUS (Ed). **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. John Wiley and sons, 2003. p. 617-662.

MEPHAM, D. **Doping**. Hardware analysis. 2003. Disponível em: < http://www.hardwareanalysis.com/content/article/1588.5/ >. Acesso em 21 jan. 2014.

MITCHELL, K.; FAHRENBRUCH, A. L.; BUBE, R. H. Evaluation of the CdS/CdTe hetero-junction solar cell. **Journal of applied physics**, v.48, p. 4365-4371, 1977.

MULLER, R.; ZULEEG, R. Vapor-deposited, thin-film heterojunction diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 5, p. 1550-1556, maio 1964.

MURUGADOSS, G.; RAJAMANNAN, B.; MADHUSUDHANAN, M. Synthesis and Characterisation of Water-Soluble ZnS: Mn^{2+} nanocrystals. **Chalcogenide Letter**, v. 6, p. 197 – 201, 2009.

NADJAKOV, G.; ANDREITCHINE, R.; BORISSOV, M. Effet photovoltaique dans la sulfure de cadmium evaporee a eclairement transversal. **Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences**, v.7, n. 2, p. 17 – 20, 1954.

NATIONAL INSTRUMENTS. **Part II – Photovoltaic cell I-V characterization theory and LabVIEW analysis code**. National Instruments. 2012. Disponível em: < http://www.ni.com/white-paper/7230/en/ >. Acesso em 18 fev. 2014.

NIX, F.C.; TREPTWO, A.W. A Thallous Sulphide Photo EMF Cell. **Journal Opt. Society of America**, v. 29, p. 457, 1939.

NIX, R. M. **Miller Index (h,k,l)**. Queen Mary, University of London. 2014. Disponível em: < http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_1b.htm >. Acesso em 12 abr. 2014.

NOH, S. I.; AHN, H. J.; RIU, D. H. Photovoltaic property dependence of dye-sensitized solar cells on sheet resistance of FTO substrate deposited via spray-pyrolysis. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 3735-3739, 2012.

NORONHA, J. F. V. **Obtenção e caracterização de filmes SnO_2 depositados em vidro borossilicato por silk-screen modificado: $SnCl_2.2H_2O$ como precursor**. 2007. Dissertação (Mestrado em Enganharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

OHBA'S LABORATORY. **TiO_2, rutile structure, C4 type structure**. OHBA's Laboratory. 2014. Disponível em: < http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html >. Acesso em 12 abr. 2014.

POURREZA, N.; GHOMI, M. Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples. **Talanta**, v. 84, n.1, p. 240-243, 2011.

PRAMODINI, S.; POORNESH, P. Third-order nonlinear optical response of índigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications. **Optics and Laser Technology**, v. 63, p. 114-119, 2014.

PULFREY, D. L. On the fill factor of solar cells. **Solid state electronics**, v.21, p.519-520, 1978.

RAKHSHANI, A.E. Electrodeposited CdTe – Optical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 7988 – 7993, 1997.

REN, Y.; ZHAO, G.; CHEN, Y. Fabrication of textured SnO2:F thin films by spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 2, p. 914-918, 2011.

RENESAS. Tutorial: Electronic Circuits-Diodes/Transistors/FETs, Renesas Engineer School. Renesas. 2014. Disponível em: < http://sg.renesas.com/edge_ol/engineer/02/ >. Acesso em 21 jan. 2014.

RESNICK, R.; HALLIDAY, D; WALKER, J. **Fundamentos de física**: volume 3 - Eletromagnetismo. Tradução Ronaldo Sérgio de Biasi. 8.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.

REYNOLDS, D.C. et al. Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide. **Physical Review**, v. 96, p. 533 – 534, 1954.

SHIRLAND, F.A. The history, design, fabrication and performance of CdS thin film solar cells", Advanced Energy Conversion. **Pergamon Press**, Grã-Bretanha, p. 201-221, 1966.

SCHMUKI, P.; SO, S. Fast Electron Transport and High Surface Area: Potential Application of Porous Anatase Single Crystals in Solar Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 31, p. 7933 – 7935, 2013.

SCHRODER, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Nova Iorque, J. Wiley and Sons, p. 1-55, 1998.

SEERY, M. **Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)**. The photochemistry portal. 2009. Disponível em: < http://photochemistry.wordpress.com/2009/08/17/dye-sensitised-solar-cells-dssc/ >. Acesso em 12 mar. 2013.

SHEEL, D.W. et al. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of F doped SnO_2 for optimum performance solar cells. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 10, p. 3061-3065, 2009.

SWOKOWSKI, E. W. **Cálculo com geometria analítica**. Tradução Alfredo Alves de Farias. 2.ed. São Paulo, Makron books, 1994.

TIBA, C, et al. **Atlas solarimétrico do Brasil: Banco de dados solarimétrico**. Recife, Ed.Universitária da UFPE, 2000.

UNICAMP. **Lei de Bragg**. Abragam.iqm.unicamp.br. 2014. Disponível em: < http://abragam.iqm.unicamp.br/wordpress/?page_id=844 >. Acesso em 13 abr. 2014 a.

UNICAMP. **Retículos cristalinos e grupos espaciais cristalográficos**. LQES – Instituto de química – UNICAMP. 2014. Disponível em: < http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_reticulos_cristalinos.pdf >. Acesso em 12 abr. 2014 b.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. X-Ray **Diffraction Crystallography – Introduction, Examples and solved problems**. Berlim, Springer-Verlag, 2011.

WERT, C., THOMSON, R. **Physics of Solids**. New York, McGraw-Hill, 1964.

YADAV, A.A. et al. Electrical, structural and optical properties of SnO2:F thin films: Effect of the substrate temperature. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 488, n. 1, p. 350-355, 2009.

YAMAGUCHI, K. et al. CdS-CdTe solar-cell prepared by vapor-phase epitaxy. **Japanese journal of applied physics**, v. 16, n. 7, p. 1203-1211, 1977.

ZANDERNA, A. W.; RAO, C. N. R.; HONIG, The anatase-rutile transition. Part 1. – Kinetics of the transformation of pure anatase. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1069 – 1073, 1958.

ZANG, Z. All-optical switching in Sagnac loop mirror containing an ytterbium-doped fiber and fiber Bragg grating. **Applied Optics**, v.52, n. 23, p. 5701-5706, 2013.