



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

RAQUELE LIMA MOREIRA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CdTe/CdS
COM ELETRÓLITO POLIMÉRICO**

FORTALEZA

2017

RAQUELE LIMA MOREIRA

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CdTe/CdS COM
ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energia Solar Fotovoltaica.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2017

RAQUELE LIMA MOREIRA

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CdTe/CdS
COM ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 13/07/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça (Orientador)
Universidade de Aveiro (UA)

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

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus, pela oportunidade maior: a vida.

À família e aos amigos, pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Manuel Pedro Graça Fernandes pela orientação e todo conhecimento transmitido.

Aos professores Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar e Prof^a. Dr^a. Ana Fabiola Leite Almeida pelo apoio, tempo e atenção dedicada.

À secretaria do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, na figura de Valdir de Matos de Almeida, pela excelente organização das questões relacionadas ao programa de Pós-Graduação.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis (LAFFER), pelas reflexões, críticas, sugestões e informações recebidas.

“Para cumprir a missão que nos cabe (...) basta que estimemos a disciplina no lugar que nos é próprio, e o prazer de servir.” Emmanuel, pelo médium Chico Xavier.

RESUMO

O trabalho em questão objetivou a fabricação e a caracterização de células solares de CdTe/CdS com eletrólito polimérico. O principal componente do eletrólito tratou-se da polianilina, polímero condutor que vem sendo investigado como contra-eletrodo em células solares sensibilizadas por corante. Foram adotadas as técnicas de deposição por banho químico e eletrodeposição pulsada para a obtenção dos filmes de CdS e CdTe, que funcionaram como a janela óptica e a camada absorvedora das células, respectivamente. Ambas as técnicas se mostraram bastante eficientes, produzindo filmes com pouco gasto de material e energia. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro condutor FTO, com resistências na faixa de 9Ω a 11Ω . Os ensaios voltamétricos detectaram a deposição do CdTe em potenciais negativos, com picos de corrente catódica nos potenciais entre - 0.7 V e - 0.3 V e picos de corrente anódica em torno de + 0.75 V. A eletrodeposição, realizada de forma pulsada com reversão periódica de corrente, adotou os potenciais catódico - 0,6 V e anódico + 0,2 V para a formação do CdTe, resultando em filmes com morfologia nodular, estrutura hexagonal, condutividade tipo-p e *band gap* de 2 eV. Os filmes de CdS depositados apresentaram pequenas espessuras e boa aderência ao substrato, estrutura cúbica, transmitância óptica na ordem de 55% a 60% de transmitância na região visível do espectro e *band gap* de 2,35 eV. A polianilina foi obtida em sua forma condutora sal de esmeraldina. Os espectros de FTIR identificaram picos característicos da PANI na fase condutora, indicando uma polimerização bem sucedida. O eletrólito foi fabricado a partir da dispersão da PANI e do perclorato de lítio em quitosana. A partir dos filmes obtidos foram montadas células solares de 1cm^2 , aproximadamente. Os parâmetros elétricos das células foram determinados pela construção de curvas corrente-tensão. A célula que apresentou os melhores resultados apresentou densidade de corrente de curto circuito de $0,136\text{ mA/cm}^2$, tensão de circuito aberto de 400 mV, potência máxima de $0,021\text{ mW/cm}^2$ e eficiência de $20,2 \times 10^{-3} \%$, cujos baixos valores foram atribuídos à presença de resistências internas à célula.

Palavras-chave: Célula solar fotovoltaica. CdTe. Eletrodeposição. Polianilina

ABSTRACT

The current work aimed the fabrication and characterization of CdTe/CdS solar cells with polymeric electrolyte. The main component of the electrolyte was polyaniline, a conductive polymer that has been investigated as a counter electrode in dye-sensitized solar cells. The adopted deposition techniques were chemical bath and pulsed electrodeposition to obtain CdS and CdTe films which worked as the optical window and the cell absorber layer, respectively. Both techniques revealed to be very efficient, producing films with low material and energy expenses. The films were deposited on FTO conductive glass, with resistances between 9Ω and 11Ω . The voltammetric tests detected CdTe deposition in negative potentials, with cathodic current peaks in potentials between -0.7 V and -0.3 V and anodic current peaks about $+0.75\text{ V}$. The pulsed electrodeposition with current periodic reversion adopted the cathodic potential of -0.6 V and the anodic potential of $+0.2\text{ V}$ to the CdTe formation, resulting in films with nodular morphology, hexagonal structure, p-type conductivity and 2 eV band gap. The deposited CdS films presented small thickness and good substrate adherence, cubic structure, 55% to 60% optical transmittance in the visible area of the spectrum and 2.35 eV of band gap. The polyaniline was obtained in its emeraldine salt conductive form. The FTIR identified the PANI conductive phase characteristic peaks, indicating a well succeed polymerization. The electrolyte was fabricated from the PANI and the lithium perchlorate dispersion in chitosan. From the obtained films were assembled solar cells with approximately 1 cm^2 . The cell electrical parameters were determined by the plot of the current-tension curves. The cell which presented the best results had short circuit current density of 0.136 mA/cm^2 , open circuit tension of 400 mV , maximum power of 0.021 mW/cm^2 and efficiency of $20.2 \times 10^{-3}\%$. These low values were assigned to the presence of cell intern resistances.

Keywords: Photovoltaic solar cells. CdTe. Eletrocdposition. Polyaniline

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1	Estrutura de bandas de energia.....	20
Figura 4.2	Transições eletrônicas em semicondutores com gap: (a) direto; (b) indireto.....	20
Figura 4.3	Condutividade elétrica no silício intrínseco: (a) antes da excitação eletrônica e (b) depois da excitação eletrônica.....	22
Figura 4.4	Modelo de condução extrínseca do tipo-n: (a) dopagem do silício com átomo de fósforo (b) elétron livre se movimentando em resposta ao campo elétrico.....	23
Figura 4.5	Nível de energia: semicondutor tipo-n.....	23
Figura 4.6	Modelo de condução extrínseca do tipo-p: (a) dopagem do silício com átomo de boro b) movimentação do buraco em resposta ao campo elétrico.....	24
Figura 4.7	Nível de energia: semicondutor tipo-p.....	25
Figura 4.8	Esquema de uma célula solar fotovoltaica	26
Figura 4.9	Campo elétrico e níveis de energia na região de depleção.....	27
Figura 4.10	Circuito equivalente de uma célula solar	28
Figura 4.11	Curva I-V característica de uma célula solar sob iluminação	29
Figura 4.12	Influência da resistência em série na curva I-V de uma célula solar.....	31
Figura 4.13	Influência da resistência em paralelo na curva I-V de uma célula solar.	32
Figura 4.14	Representação esquemática dos processos de recombinação e separação de cargas.....	33
Figura 4.15	Configurações superstrato e substrato.....	35
Figura 4.16	Estrutura convencional de uma célula solar de CdTe/CdS	35
Figura 4.17	Variação das resistividades dos óxidos condutores ito e fto com a temperatura.	36
Figura 4.18	Fração de fótons úteis convertidos em energia elétrica	38
Figura 4.19	Estrutura da célula solar de cdte/cds com eletrólito de PANI	40
Figura 4.20	Propriedades e aplicações dos polímeros condutores	41
Figura 4.21	Cela unitária de alguns polímeros	42
Figura 4.22	Modelo de bandas para polímeros condutores: (a) polímero no estado fundamental; (b) polaron; (c) bipolaron	45
Figura 4.23	Monômero anilina	46
Figura 4.24	Estrutura da polianilina não dopada	46
Figura 4.25	Reações ácido-base e de oxirredução entre os estados de oxidação da PANI	47
Figura 4.26	Formação do sal de esmeraldina	48
Figura 5.1	Célula eletroquímica. sistema de deposição.....	52

Figura 5.2	Voltamograma cíclico da solução de deposição do CdTe	54
Figura 5.3	Gráfico eletrodeposição pulsada com reversão periódica da corrente	56
Figura 5.4	Filmes de cdte obtidos por eletrodeposição pulsada	56
Figura 5.5	Crescimento dos filmes de CdS	58
Figura 5.6	Sistema para o banho químico de CdS.....	60
Figura 5.7	Filmes de cds depositados pela técnica CBD.....	61
Figura 5.8	Polimerização da PANI	62
Figura 5.9	Polianilina (pó verde escuro)	63
Figura 5.10	Eletrólito polimérico	64
Figura 5.11	Células CdTe/CdS com eletrólito polimérico.....	65
Figura 5.12	Desenho esquemático da coluna de um microscópio eletrônico de varredura....	66
Figura 5.13	Representação da seção longitudinal de uma ampola de raios-X de filamento ..	68
Figura 5.14	Reflexão de raios-X.....	69
Figura 5.15	Relação entre $(AHN)^2$ versus (HN)	71
Figura 6.1	MEV da camada de SnOx:F sobre vidro. Magnitude: 50.000x	74
Figura 6.2	(a) Aspecto macroscópico do filme de cds; (b) microscopia eletrônica de varredura correspondente	74
Figura 6.3	(a) Aspecto macroscópico do filme de CdS obtido com uma menor concentração de EDTA; (b) microscopia eletrônica de varredura correspondente	75
Figura 6.4	Filme CdS obtido a 50 °C.	76
Figura 6.5	EDS filme CdS obtido pela técnica CBD	77
Figura 6.6	DRX filme CdS obtido por CBD	78
Figura 6.7	Espectro de transmitância óptica do filme de CdS.....	79
Figura 6.8	Curva $(AHN)^2$ versus (HN) (transição direta) para a determinação do gap de energia do Cd.....	80
Figura 6.9	MEV filme de CdTe obtido a - 0,6 V, 70°C. Magnitude 5.000x	81
Figura 6.10	MEV filme CdTe obtido a - 0,6 V, 28°C. Magnitude 5.000x	82
Figura 6.11	MEV do filme CdTe obtido a - 1,0 V, 70°C. Magnitude 5000x	83
Figura 6.12	Filme de CdTe sobre vidro FTO, obtido a - 1,0 V, 70°C	83
Figura 6.13	EDS filme CdTe obtido a - 0,6 V, 70°C.....	84
Figura 6.14	DRX CdTe obtido a - 0,6 V, 70°C	85
Figura 6.15	Espectro de absorção filme de CdTe	86
Figura 6.16	Curva $(AHN)^2$ versus (HN) (transição direta) para a determinação do gap de energia do CdTe.....	87

Figura 6.17	MEV polianilina.....	88
Figura 6.18	Espectro FTIR da PANI	89
Figura 6.19	Espectro de absorção da PANI nas formas base e sal de esmeraldina.	91
Figura 6.20	Curvas I-V e P-V características da célula E2C1.....	92
Figura 6.21	Curvas I-V e P-V características da célula E2C2.....	92
Figura 6.22	Curvas I-V e P-V características da célula E3C2.....	93
Figura 6.23	Influência das resistências em paralelo das células fabricadas	95
Figura 6.24	Diagrama representativo dos níveis energéticos dos componentes das células ..	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Polímeros condutores, suas condutividades máximas e tipo de dopagem.	43
Tabela 5.1	Parâmetros adotados na eletrodeposição química.....	55
Tabela 5.2	Reações de formação do CdS	58
Tabela 5.3	Reagentes para o preparo do CdS	60
Tabela 5.4	Composição dos eletrólitos	64
Tabela 5.5	Dispositivos fabricados	65
Tabela 6.1	Parâmetros elétricos das células.....	93
Tabela 6.2	Eficiência das células fabricadas	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CBD	Chemical Bath Deposition (Deposição por Banho Químico)
CdTe	Telureto de Cádmio
CdS	Sulfeto de Cádmio
CIGS	Célula Solar de Cobre, Índio, Gálio e Selênio
DSSC	Dye-sensitized solar cells (Células solares sensibilizadas por corante)
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
E_c	Energia da banda de condução
E_F	Energia do nível de Fermi
E_g	Energia do band gap
E_v	Energia da banda de valência
FF	Fator de forma
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
HOMO	Highest occupied molecular orbital (Orbital molecular ocupada de maior energia)
I_{cc}	Corrente de curto circuito
J_{cc}	Densidade de corrente de curto circuito
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (Orbital molecular desocupada de menor energia)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PANI	Polianilina
R_p	Resistência em paralelo
R_s	Resistência em série
TDDFT	Time Dependent density functional theory
TCO	Transparent conductive oxide (Óxido condutor transparente)
UV-vis	Ultravioleta-visível
V_{CA}	Tensão de circuito aberto

η	Eficiência da célula
α	Coeficiente de absorção
h	Constante de Planck
ν	Frequência da radiação
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	MOTIVAÇÃO	16
3	OBJETIVO GERAL	18
3.1	Objetivos específicos.....	18
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
4.1	Semicondutores	19
4.1.1	<i>Semicondução intrínseca</i>	21
4.1.2	<i>Semicondução extrínseca</i>	22
4.1.2.1	<i>Semicondutores tipo-n</i>	22
4.1.2.2	<i>Semicondutores tipo-p</i>	23
4.2	A Célula solar fotovoltaica	25
4.2.1	<i>Junção p-n</i>	26
4.2.2	<i>Parâmetros elétricos</i>	28
4.2.3	<i>Separação e recombinação de cargas</i>	32
4.3	Células solares de CdTe/CdS	33
4.3.1	<i>Configuração básica</i>	34
4.3.2	<i>Componentes estruturais</i>	35
4.3.2.1	<i>Contato elétrico frontal</i>	35
4.3.2.2	<i>Sufeto de Cádmio (CdS)</i>	37
4.3.2.4	<i>Contato traseiro (CT)</i>	39
4.3.3	<i>A célula solar de CdTe/CdS com eletrólito polimérico</i>	39
4.4	Polímeros condutores	40
4.4.1	<i>Mecanismo de condução em polímeros condutores</i>	44
4.4.2	<i>Polianilina (PANI)</i>	45
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1	Obtenção dos filmes de CdTe.....	49
5.1.1	<i>Aspectos Experimentais</i>	51
5.1.2	<i>Ensaio Voltamétrico</i>	52
5.1.3	<i>Eletrodeposição dos filmes de CdTe</i>	55
5.2	OBTENÇÃO DOS FILMES DE CdS.....	56
5.2.1	<i>Aspectos experimentais</i>	60

5.3	Obtenção da polianilina	61
5.3.1	<i>Aspectos experimentais</i>	63
5.4	Montagem dos dispositivos	64
5.5	Métodos de caracterização.....	66
5.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	66
5.5.2	<i>Difração de raios-X (DXR)</i>	68
5.5.3	<i>Espectroscopia de absorção no UV-Visível</i>	70
5.5.4	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	71
5.5.5	<i>Caracterização Elétrica</i>	72
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
6.1	Caracterização dos filmes de CdS.....	73
6.1.1	<i>Morfologia e Composição</i>	73
6.1.2	<i>Estrutura</i>	77
6.1.3	<i>Espectroscopia UV-vis</i>	79
6.2	Caracterização dos filmes de CdTe	80
6.2.1	<i>Morfologia e composição</i>	80
6.2.2	<i>Estrutura</i>	85
6.2.3	<i>Espectroscopia UVvis</i>	86
6.3	Caracterização da polianilina.....	87
6.3.1	<i>Morfologia</i>	88
6.3.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho – FTIR</i>	88
6.3.3	<i>Espectroscopia UV-vis</i>	90
6.4	Caracterização elétrica dos dispositivos	91
7	CONCLUSÃO.....	99
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
	REFERÊNCIAS	103

1. INTRODUÇÃO

Energia é a base para todas as atividades desempenhadas pelo homem e, por consequência, um fator-chave no desenvolvimento da sociedade e das atividades que impulsionam a economia mundial.

Como consequência de uma matriz energética global formada essencialmente por combustíveis de origem fóssil, vê-se nas últimas décadas os resultados do uso crescente e desenfreado das fontes derivadas de petróleo, carvão, etc. A queima destes combustíveis libera toneladas de gases poluentes (CO_2 , SO_2 e NO_2) na atmosfera, oferecendo riscos à saúde pública, além de contribuir diretamente para as alterações climáticas. Soma-se a isto também a poluição associada às formas de exploração destes combustíveis (SEQUEIRA, 2012).

Todos estes fatores afetam diretamente a qualidade de vida dos homens e demais seres vivos, reforçando a necessidade de substituição - ou complementação - destas fontes por fontes de energia renováveis, sustentáveis, amplamente disponíveis e não poluentes. Nestas categorias se encontram as formas de energia eólica, solar e hídrica, além de outras fontes derivadas de mecanismos inerentes à natureza, como a energia geotérmica e das marés.

Refletindo a preocupação global acerca dos problemas climáticos, ocorreu, em 2015, na França, a 21ª Conferência das Partes (COP21) da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), na qual 195 países concordaram em limitar o aquecimento global abaixo de dois graus Celsius. Grande parte dos países concordantes se comprometeu a ampliar o uso de energias renováveis (REN21, 2016).

A crescente preocupação com o impacto causado pelos combustíveis fósseis vem incentivando intensas pesquisas em geração de energia. Visto a disponibilidade e abundância, a energia solar se apresenta no topo da lista de energias renováveis. Entre as inúmeras rotas disponíveis para a transformação da energia solar em energia elétrica, a tecnologia fotovoltaica é caminho rápido e viável (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

Muitas tecnologias de células solares têm sido extensivamente estudadas desde a fabricação da primeira célula solar à base de silício cristalino, desenvolvida nos Laboratórios Bell em 1954, impulsionando o desenvolvimento das chamadas células solares de primeira geração. Tal categoria engloba as células formadas por silício cristalino (Si-c), de elevado grau de pureza e cristalinidade, e as de silício policristalino (Si-pc) (SEQUEIRA, 2012).

A crise do petróleo desencadeada nos anos 70 estimulou a indústria fotovoltaica a desenvolver painéis solares de custo reduzido, a fim de oferecer aplicações terrestres para a tecnologia fotovoltaica além do uso em tecnologias espaciais. Surgem assim as células solares

de segunda geração, produzidas a partir da tecnologia de filmes finos, como as células solares de silício amorfo hidrogenado (Si-a:H), as de telureto de cádmio (CdTe) e as células de cobre, índio, gálio e selênio (CIGS) (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

A nanotecnologia emergente na década de 90 trouxe novos conceitos de células solares, formando a terceira geração destas. Fabricadas na forma de filmes finos em escala nanométrica, a terceira geração é representada pelas células solares sensibilizadas por corantes (DSSC - *Dye Sensitized Solar Cell*), pelas *quantum dots* e pelas células de heterojunção orgânicas (SEQUEIRA, 2012).

Recentemente, vêm-se desenvolvendo a chamada 4ª geração de células solares fotovoltaicas. As células que fazem parte dessa nova geração mesclam materiais orgânicos e inorgânicos para o amplo aproveitamento das características de ambos os materiais, como o baixo custo e a flexibilidade dos filmes poliméricos e a estabilidade das estruturas inorgânicas. Tais células visam melhorar as propriedades optoeletrônicas das células de filmes finos (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

As células solares fotovoltaicas disponíveis comercialmente utilizam materiais semicondutores para aproveitamento do efeito fotoelétrico, transformando a radiação solar diretamente em energia elétrica. A produção das células, que apresentam eficiências máximas de 21% e tempo de vida útil de até 25 anos, utiliza silício, material semicondutor abundante comumente encontrado na forma de óxido (SiO₂) (PORTAL SOLAR). O beneficiamento deste material consome bastante energia, visto que a fusão do silício ocorre a temperaturas superiores a 1414 °C, o que estimula a pesquisa de materiais alternativos para aplicações fotovoltaicas.

Um dos mais fortes competidores do silício no mercado fotovoltaico é o CdTe. As células de CdTe têm atraído atenção significativa de organizações comerciais por superarem o custo/eficiência das células de silício cristalino em parte significativa do mercado mundial de painéis fotovoltaicos (PORTAL SOLAR). Podem ser fabricadas em diferentes configurações, sendo a mais utilizada a que apresenta como núcleo a junção CdTe/CdS (LIMA, 2010).

As células de CdTe/CdS são bastante atrativas pela boa capacidade de adaptação a processos de fabricação em larga escala, além do custo de produção ser bem menor que o das células de silício. Além disso, as exigências de dispositivos como estes são simples em comparação com a maioria das estruturas eletrônicas produzidas, podendo ser obtidos por meio de inúmeros processos de fabricação (FERNANDES, 2009).

2. MOTIVAÇÃO

Várias técnicas de conversão de radiação solar em energia elétrica vêm sendo investigadas ao longo dos anos, com aquelas que utilizam materiais semicondutores com absorção de luz na região do visível sendo as mais bem sucedidas (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

A evolução da tecnologia fotovoltaica levou as células a serem classificadas em diferentes gerações, inicialmente definidas como: alto custo/alta eficiência (1ª geração), baixo custo/baixa eficiência (2ª geração) e baixo custo/alta eficiência (3ª geração) (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

A tecnologia da 1ª geração se baseou, principalmente, em cristais de silício, o que elevou bastante não só a eficiência das células, mas igualmente os custos. A 2ª geração de célula surge logo em seguida, com o objetivo de reduzir os custos das células de 1ª geração, utilizando a tecnologia de filmes finos. Nesta categoria estavam inclusos o Si amorfo ou policristalino, o CIGS e o CdTe (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

Apesar da redução dos custos, as células de 2ª geração apresentavam uma eficiência mais baixa que as sucessoras, o que impulsionou o desenvolvimento das células de 3ª geração. A 3ª geração surgiu no intuito de obter dispositivos com melhor desempenho que as de 2ª geração, a um custo mais baixo. Nela estavam inclusos os filmes nanocristalinos, os dispositivos baseados em *quantum dots* ativos, em multicamadas inorgânicas, como GaAs / Ge / GaInP₂, e as DSSCs (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

O surgimento de materiais orgânicos com propriedades elétricas, baixo custo e alta absorção óptica, deu origem às células orgânicas (ou poliméricas), pertencentes também à tecnologia da 3ª geração. Apesar do bom desempenho das células de 3ª geração, fazem-se necessárias melhorias significativas para que estas sejam competitivas, em termos de custo por Watt, com as gerações anteriores (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

A partir das células de 3ª geração, os processos de transferência de carga e energia passaram a receber atenção significativa, e novas rotas para otimizar a coleta de carga e aumentar a captação de energia dentro do espectro solar foram investigadas (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

Recentemente vem-se desenvolvendo a 4ª geração da tecnologia fotovoltaica, que combina materiais poliméricos e semicondutores inorgânicos, com o objetivo de melhorar as propriedades optoeletrônicas das células de filmes finos. A arquitetura destes dispositivos

incorpora componentes inorgânicos às suas estruturas orgânicas a fim de melhorar as seções transversais de coleta de carga, a dissociação de cargas e seu transporte dentro do dispositivo, além de manter baixos os custos (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

Nesse sentido, e com este objetivo, o presente trabalho se propôs a trabalhar as células de 4ª geração, ao introduzir na célula convencional de CdTe/CdS um componente polimérico a funcionar como eletrólito no dispositivo. O polímero utilizado tratou-se da polianilina, um polímero condutor já utilizado, por exemplo, como contra-eletrodo nas células DSSCs, bastante atrativo por suas propriedades condutoras e baixo custo de produção.

3. OBJETIVO GERAL

Fabricação de células solares fotovoltaicas de CdTe/CdS com o eletrólito polimérico e caracterização elétrica dos dispositivos obtidos, de modo a comprovar a aplicabilidade dos filmes e do eletrólito para fins fotovoltaicos.

3.1. Objetivos específicos

- Obtenção de filmes de CdTe por eletrodeposição química em solução aquosa.
- Obtenção de filmes de CdS pela técnica de deposição por banho químico.
- Obtenção da polianilina via rota química.
- Caracterização morfológica e estrutural dos componentes individuais por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (XRD), espectroscopia de absorção no Uv-vis e espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)
- Fabricação de dispositivos com estrutura: FTO/CdS/eletrólito/CdTe/FTO.
- Caracterização elétrica dos dispositivos obtidos através de curvas corrente-tensão.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão abordados os principais conceitos relacionados às células solares, seus materiais componentes e seu princípio de funcionamento.

4.1 Semicondutores

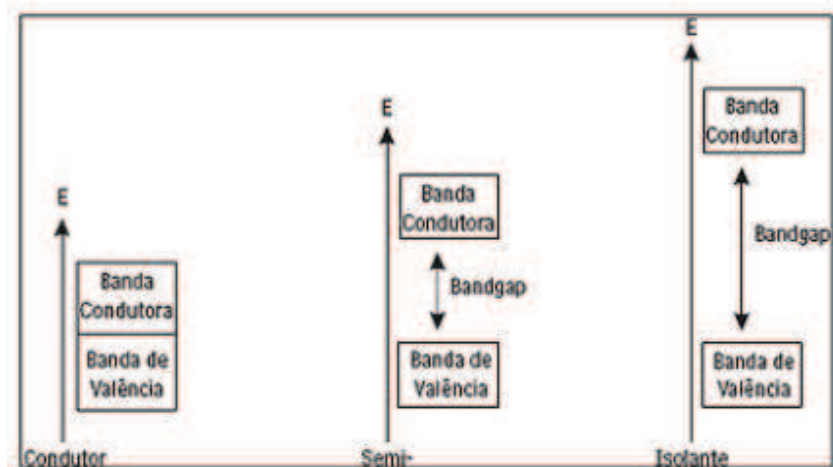
O efeito fotovoltaico – o princípio de funcionamento das células solares – é executado por materiais semicondutores, definidos por NEAMEN (2003) como sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Para melhor compreensão do fenômeno fotovoltaico, faz-se necessário breve elucidação acerca dos estados de energia dos elétrons em um material.

Nos metais, devido às ligações características destes materiais, os elétrons se encontram livres na banda de valência. Devido à sobreposição das bandas de valência e condução (Figura 4.1), neste tipo de material é possível promover um elétron para o próximo nível energético com um gasto mínimo de energia (PRADO, 2008).

Em materiais isolantes, os elétrons da banda de valência estão ligados aos átomos vizinhos, fato pelo qual não há elétrons livres para a condução. Nestes materiais, em termos de bandas de energia, há um intervalo de energia proibida (o chamado *band gap*), cujos altos valores impossibilitam a transferência dos elétrons aos níveis de energia mais elevados (PRADO, 2008).

No caso dos semicondutores, o valor do *band gap* não é tão grande quanto o dos materiais isolantes, e os elétrons – livres após a quebra das ligações covalentes – podem ser levados da banda de valência à banda de condução por menores quantidades de energia aplicada (PRADO, 2008).

Figura 4.1 - Estrutura de bandas de energia

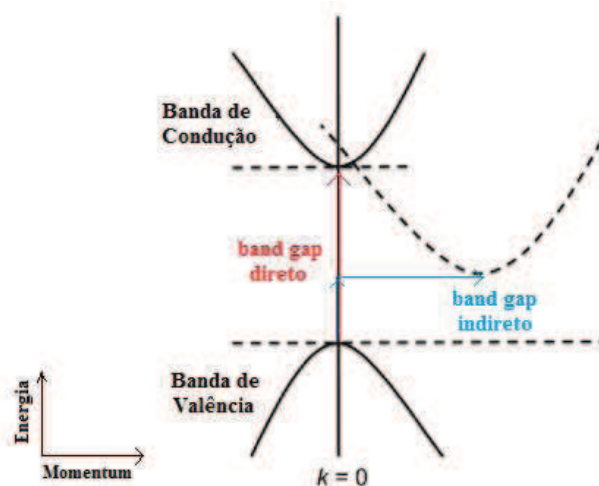


Fonte: NUNES, 2011.

O gap de um semicondutor pode ser de dois tipos: gap direto ou gap indireto.

Para um semicondutor de gap direto, o estado de energia máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução são coincidentes. Com coincidentes quer-se dizer que um elétron passa do ponto máximo de energia da BV para o mínimo de energia da BC sem que ocorra mudança no momentum característico do cristal (Figura 4.2 em vermelho) (SPREITER, 2014).

Figura 4.2 - Transições eletrônicas em semicondutores com gap: (a) direto; (b) indireto



Fonte: adaptado de SPREITER, 2014.

Já para os semicondutores de gap indireto, um elétron não vai do máximo da BV para o mínimo da BC sem que haja uma mudança no momentum do cristal (Figura 4.2 em azul).

Para que ocorra a transição, são necessárias a energia do fóton (linha azul vertical) e a energia relacionada ao fônon (linha azul horizontal), que realiza a mudança de momentum (SPREITER, 2014).

Os semicondutores são classificados em intrínsecos e extrínsecos. Semicondutores intrínsecos apresentam comportamento elétrico baseado na estrutura eletrônica do material puro. Já os semicondutores extrínsecos têm suas características elétricas regidas por impurezas introduzidos na estrutura, por processos de dopagem, ou por alteração estrutural, normalmente por processos ativados termicamente (CALLISTER, 2006).

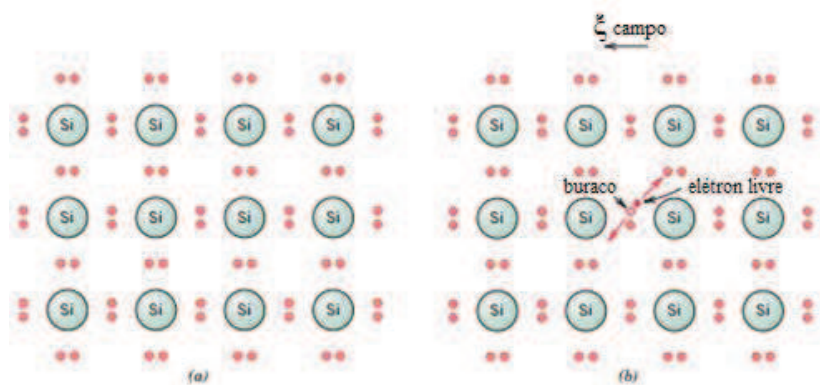
4.1.1 Semicondução intrínseca

Os semicondutores elementares para este tipo de condução são o silício (Si) e o germânio (Ge), ambos do grupo IV A da tabela periódica, com valores de *band gap* próximos de 1,1 e 0,7 eV, respectivamente. Além destes, uma vasta gama de materiais compostos apresentam comportamento intrínseco, como compostos formados por elementos dos grupos III A e V A, a exemplo do GaAs, e por elementos dos grupos II B e VI A, como CdTe e CdS (CALLISTER, 2006).

Em um semicondutor intrínseco, quando um elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução, é deixado para trás um elétron faltante na ligação covalente. Sob a ação de um campo elétrico, pode-se pensar que o espaço vazio deixado pelo elétron excitado se move dentro da rede cristalina, devido ao movimento de outros elétrons de valência que repetitivamente preenchem a ligação incompleta. O elétron faltante na banda de valência é tido como uma partícula positivamente carregada, chamada buraco (“*hole*”), de carga elétrica igual à do elétron, mas com sinal oposto ($+1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) (CALLISTER, 2006).

Dessa forma, sob a influência de um campo elétrico, elétrons e buracos se movem em sentidos opostos, e são considerados como os portadores de carga dos semicondutores. A Figura 4.3 ilustra a semicondução intrínseca, utilizando como exemplo o silício elementar (CALLISTER, 2006).

Figura 4.3 - Condutividade elétrica no silício intrínseco: (a) antes da excitação eletrônica e (b) depois da excitação eletrônica



Fonte: adaptada de CALLISTER, 2006.

4.1.2 Semicondução extrínseca

Em semicondutores extrínsecos, o número de portadores de carga é reduzido. A fim de elevar esse número, os semicondutores extrínsecos passam por um processo de dopagem, no qual são introduzidas de forma propositada impurezas na rede cristalina. Uma vez presentes, tais impurezas introduzirão elétrons (n) ou buracos (p) em excesso (CALLISTER, 2006).

4.1.2.1 Semicondutores tipo-n

Um semicondutor do tipo-n apresenta excesso de elétrons em sua estrutura cristalina. A fim de ilustrar como ocorre a formação deste tipo de semicondutores, será tomado como exemplo o silício elementar.

O silício é um elemento tetravalente. Possui quatro elétrons na camada de valência ligados, cada um, a outro átomo de Si adjacente. O silício tipo-n é formado pela troca de um átomo de silício por uma impureza pentavalente, ou seja, por um átomo com cinco elétrons de valência, tais como fósforo (P) ou arsênio (As), da família V A (CALLISTER, 2006).

Ao substituir um átomo de silício por um átomo de fósforo, por exemplo, quatro dos elétrons de valência dele se ligarão covalentemente aos átomos de silício, formando um reticulado cristalino (Figura 4.4). O elétron restante se encontrará fracamente ligado à região ao redor do átomo, podendo ser facilmente removido do átomo de impureza, onde se torna, nesse caso, em um elétron livre ou condutor (CALLISTER, 2006).

Figura 4.4 - Modelo de semicondução extrínseca do tipo-n: (a) dopagem do silício com átomo de fósforo, (b) elétron livre se movimentando em resposta ao campo elétrico

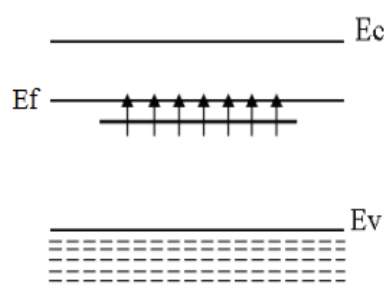


Fonte: adaptada de CALLISTER, 2006

Em termos de energia, o elétron fracamente ligado ao átomo se encontra em outro nível de energia, o chamado nível de Fermi. Para semicondutores do tipo-n, o nível de Fermi é deslocado para cima no intervalo do gap de energia (Figura 4.5) (CALLISTER, 2006).

A excitação do elétron é feita a partir deste nível energético para a banda de condução, fato pelo qual não é gerado um buraco correspondente na camada de valência. Consequentemente, haverá mais elétrons que buracos na estrutura, o que caracteriza os semicondutores tipo-n (PRADO, 2008).

Figura 4.5 - Nível de energia: semiconductor tipo-n



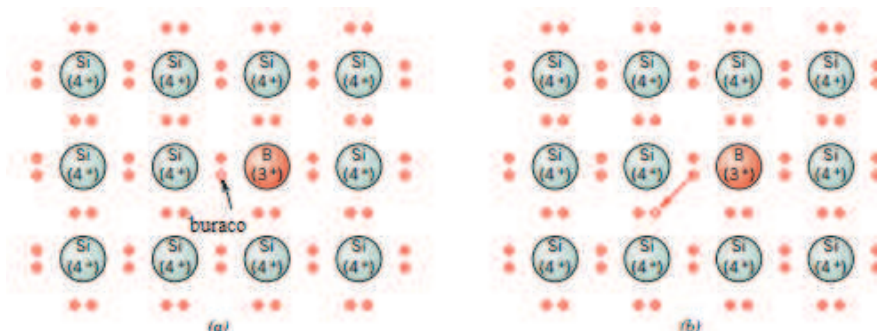
Fonte: adaptada de PRADO, 2008.

4.1.2.2 Semicondutores tipo-p

Tomando ainda como exemplo o silício, a introdução de impurezas trivalentes, tais como o boro (B) e o gálio (Ga), ambos do grupo III A da tabela periódica, dá origem ao silício tipo-p. Tais elementos apresentam somente três elétrons na camada de valência, de forma que faltará um elétron para cada átomo de impureza inserido no retículo cristalino (PRADO, 2008).

A exemplo do silício dopado com boro (Figura 4.6), a deficiência de um elétron corresponde a um buraco que está fracamente ligado ao átomo de impureza, e que pode ser liberado pela transferência de um elétron da ligação com o átomo vizinho (CALLISTER, 2006).

Figura 4.6 - Modelo de semicondução extrínseca do tipo-p: (a) dopagem do silício com átomo de boro b) movimentação do buraco em resposta ao campo elétrico



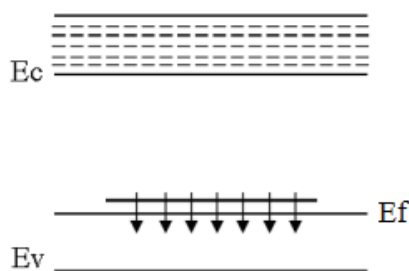
Fonte: adaptada de CALLISTER, 2006.

Essencialmente, elétron e buraco trocam de lugar. O buraco em movimento é considerado como estando em um estado excitado, participando do processo de condução, de maneira análoga a do elétron doador excitado comentado anteriormente (CALLISTER, 2006).

Utilizando o modelo de bandas, a introdução destes tipos de impurezas introduz um nível de energia pouco acima da banda de valência (Figura 4.7), ou seja, em semicondutores tipo p, o nível de Fermi é deslocado para baixo no intervalo do gap de energia (Figura).

Um elétron da banda de valência, quando excitado, é transferido para o nível de Fermi. Dessa forma, apenas um portador é gerado (o buraco na banda de valência). Não havendo elétrons correspondentes a estes buracos, estes estarão presentes em maior quantidade, tornando o material em um semicondutor tipo p (CALLISTER, 2006).

Figura 4.7 - Nível de energia: semicondutor tipo-p



Fonte: adaptada de PRADO, 2008.

4.2 A Célula solar fotovoltaica

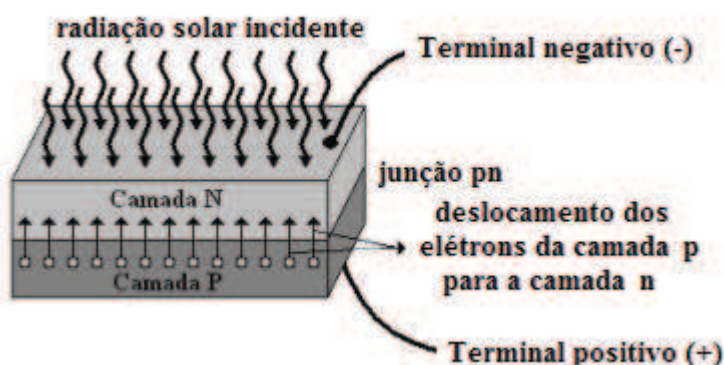
Células solares fotovoltaicas são dispositivos de conversão da radiação solar em energia elétrica. São formadas, de modo geral, pelo contato entre materiais semicondutores e funcionam baseadas no efeito fotovoltaico, ocasionado pela incidência da luz solar sobre estes materiais (FERNANDES, 2009).

As células são formadas pelo contato entre um semicondutor com condutividade tipo p e outro com condutividade tipo n. Na interface da junção pn dos semicondutores, devido ao desequilíbrio de cargas existente de cada lado da junção, é gerado um campo elétrico embutido (FERNANDES, 2009).

Ao incidirem sobre a camada absorvedora da célula, os fótons com energia superior à energia do *band gap* do material são absorvidos pelos elétrons, gerando pares elétron-buraco, os portadores de carga dos semicondutores. No semicondutor tipo p, os portadores majoritários são os buracos, enquanto que no semicondutor tipo n, os majoritários são os elétrons (LIMA, 2010).

Parte destes pares é separada pela ação do campo elétrico embutido, gerando uma diferença de potencial nos terminais da célula, que irá variar proporcionalmente com a intensidade da luz solar incidente (LUQUE e HEGEDUS, 2003). A Figura 4.8 apresenta o esquema simplificado de uma célula solar fotovoltaica.

Figura 4.8 – Esquema de uma célula solar fotovoltaica



Fonte: adaptada de Fernandes, 2009.

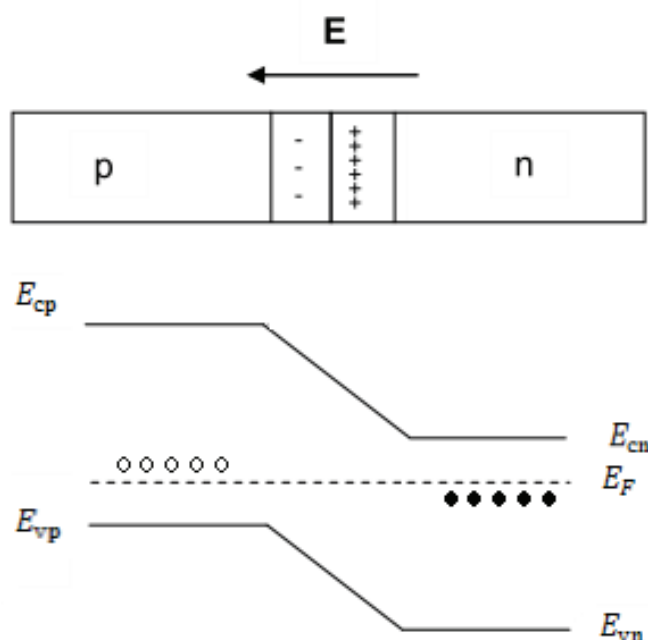
4.2.1 Junção p-n

No instante em que é formada a junção surgem duas correntes: a corrente de difusão, gerada pela tendência dos portadores de cada material se distribuírem, e a corrente de deriva, induzida pelo campo elétrico formado. Tais correntes dão origem a uma região formada por impurezas ionizadas (LIMA, 2010).

Por difusão, os elétrons do lado n atravessam a junção e combinam-se com os buracos no lado p. Com isso, as lacunas desaparecem e o átomo associado torna-se carregado negativamente. No lado n, consequentemente, surge um íon positivo no local do átomo doador do elétron. A borda da junção do lado n transforma-se, assim, em uma região de carga positiva, devido ao deslocamento dos elétrons para o lado p. De maneira análoga, do lado p surge densidade de carga negativa. Estas duas regiões em torno da interface formam uma região chamada região de depleção, como mostra a (Figura 4.9) (FERNANDES, 2009).

O campo elétrico formado na junção devido à concentração de cargas induz a formação da corrente de deriva, que se opõe ao movimento de difusão dos portadores. Nela, os elétrons são empurrados de volta para o lado n e os buracos de volta para o lado p, criando uma configuração estacionária (LIMA, 2010).

Figura 4.9 – Campo elétrico e níveis de energia na região de depleção



Fonte: adaptada de LIMA, 2010.

A Figura 4.9 mostra também o perfil de bandas de energia dos semicondutores na junção pn: há o “entortamento” das bandas na região de depleção, causando o nivelamento dos níveis de Fermi (E_F) de ambos.

A região de depleção age, portanto, como uma barreira de potencial que previne a continuação do transporte de portadores de carga através da junção pn não polarizada. A junção pn irá permitir que o movimento dos elétrons se dê em uma só direção quando estiver polarizada diretamente (a polarização é dita direta quando a diferença de potencial é aplicada com o pólo positivo da fonte em contato com o semiconductor tipo p (anodo) e o polo negativo em contato com o semiconductor tipo n (cátodo)).¹

Assim, em uma célula solar, a camada absorvedora absorve a maior parte da radiação incidente, liberando elétrons, que são os portadores minoritários da camada p. Tais portadores devem chegar à junção antes de se recombinarem. Chegando à junção, estes elétrons são fortemente acelerados para o lado n, devido ao campo elétrico intrínseco. Lá, os elétrons são coletados pelos contatos frontais, levados ao circuito externo e devolvidos pelos contatos traseiros. O movimento dos elétrons pelos contatos e circuito externo é a corrente elétrica (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

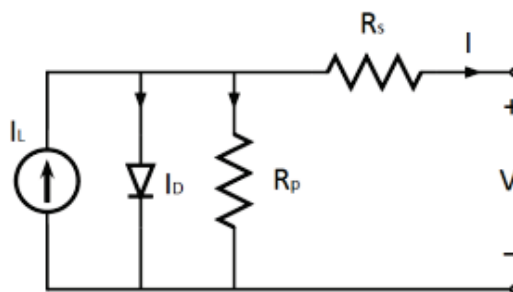
¹ Disponível em < <http://slideplayer.com.br/slide/46451/>>. Acesso em 02/08/2016, 09:00.

4.2.2 Parâmetros Elétricos

Ao incidirem sobre as células solares de junção pn, os fótons cuja energia é maior que o valor do *band gap* elevam os elétrons à banda de condução, contribuindo para a geração de fotocorrente. Já os fótons com energia menor que o valor do *band gap* podem ser refletidos ou absorvidos pela célula, não contribuindo neste processo (SANTOS, 2010).

Em uma célula solar ideal não há resistência interna. Já em uma célula solar real, o comportamento elétrico pode ser representado como mostra a Figura 4.10.

Figura 4.10 – Circuito equivalente de uma célula solar



Fonte: SEQUEIRA, 2012.

Quando no escuro, uma célula solar ideal se comporta como um diodo, e a corrente é dada pela equação geral do diodo, conforme a equação

$$I_D = I_s \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad (4.1)$$

Na equação (4.1): I_s - corrente de saturação, q - carga do elétron, V – tensão externa aplicada na junção, T – temperatura (em Kelvin) e k – constante de Boltzmann. Esta equação dará a corrente líquida na junção pn (formação de pares elétron-buraco) quando aplicada uma tensão V (FERNANDES, 2009).

Em condições de operação, ou seja, sob iluminação, os pares elétron-buraco gerados pela fotoexcitação deslocam-se até a junção pn (aqueles que não se recombinaram), de onde são acelerados para o outro lado da junção (devido ao campo elétrico embutido), contribuindo com a corrente fotogerada (I_L) (FERNANDES, 2009).

A corrente fotogerada I_L está relacionada com a eficiência quântica, uma propriedade que mede a capacidade da camada absorvedora da célula em converter fótons em pares elétron-buraco. Dessa forma, a eficiência quântica é fator limitante da corrente final produzida pela célula (FERNANDES, 2009).

A corrente total gerada em uma célula ideal é dada, portanto, pela equação (4.2).

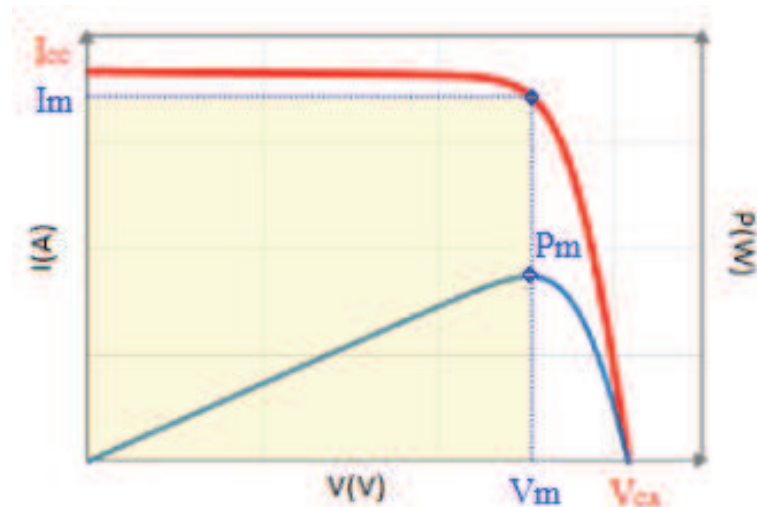
$$I = I_s \left[e^{\frac{(qV)}{kT}} - 1 \right] - I_L \quad (4.2)$$

Porém, em condições reais, há potencia dissipada através das resistências dos contatos durante o transporte dos portadores de carga, além da presença de correntes de fuga no interior da célula. Tais efeitos correspondem às resistências em série (R_s) e em paralelo (R_p) e devem ser considerados na equação da corrente em uma célula real (SEQUEIRA, 2012). A equação (4.2) se torna, portanto:

$$I = -I_L + I_s \left[e^{\frac{(qV+IR_s)}{kT}} - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \quad (4.3)$$

A curva I-V da célula (Figura 4.11) sob iluminação resulta da equação (4.3) e permite a determinação dos parâmetros característicos da célula. Os principais parâmetros são a corrente de curto-circuito (I_{cc}), a tensão de circuito aberto (V_{ca}) e a potência máxima (P_m).

Figura 4.11 – Curva I-V característica de uma célula solar sob iluminação



Fonte: SEQUEIRA, 2012.

Na Figura 4.11 estão representadas as curvas típicas corrente-tensão (I-V) de uma célula solar. Na região de curto-circuito, onde não há carga através da célula, a corrente flui livremente. Mas, como não há carga e, portanto, não há tensão, nenhum trabalho é realizado pela célula. Na região de circuito-aberto, onde não há fluxo de corrente, a tensão aplicada é máxima. Apesar disso, como não há corrente, novamente nenhum trabalho é realizado (LOBATO, 2007).

Sob pequenos valores de potencial aplicado, a corrente do diodo (I_D) é desprezível e a corrente gerada é dada apenas pela corrente de curto circuito (I_{SC}), como é possível observar após a substituição do valor de tensão $V = 0$ na equação (4.2). À medida que a tensão aplicada aumenta, a corrente de recombinação (corrente do diodo) aumenta exponencialmente. Quando a tensão aplicada é suficientemente alta para que a corrente de recombinação se torne significativa, a corrente da célula cai rapidamente. Isso faz com que na região de circuito-aberto, apesar de a tensão ser máxima, não haja corrente, pois a velocidade de injeção dos elétrons se iguala a velocidade de recombinação destes (LOBATO, 2007) (LUQUE & HEGEDUS, 2003).

Os parâmetros característicos a serem estimados são tais que:

- Corrente de curto-circuito:

É a corrente máxima atingida, para uma tensão nula e condições de resistência mínima. Tem relação com o mecanismo de injeção de elétrons e com o transporte dos portadores de carga. Assim, para $V = 0$, tem-se que $I_L = I_{SC}$ (SEQUEIRA, 2012).

- Tensão de circuito aberto:

No circuito aberto, onde $I = 0$, toda a corrente gerada pela luz (I_{SC}) flui através do diodo, de modo que a tensão de circuito aberto pode ser escrita

$$V_{oc} = \frac{k_b T}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_s} \quad (4.4)$$

onde $I_{sc} \gg I_s$. No ponto V_{oc} , a velocidade de injeção dos elétrons é igual à sua velocidade de recombinação (LUQUE & HEGEDUS, 2003).

- Potência máxima:

Um ponto de particular interesse é o ponto onde a potência produzida é máxima. A potência máxima é dada quando são atingidos os pontos máximos de potência ($V = V_m$) e corrente ($I = I_m$). No gráfico da curva I - V , estes pontos delimitam um retângulo, cuja área representa a máxima potência atingida pelo dispositivo ((LUQUE & HEGEDUS, 2003).

$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (4.5)$$

- Fator de Forma

O fator de forma é a razão entre a potência máxima atingida pelo dispositivo e a potência teórica que ele pode fornecer. É sempre um valor menor que 1. O fator de forma está diretamente relacionado às resistências em série e em paralelo, permitindo, portanto, a quantificação da recombinação dos portadores de cargas e as fugas de corrente na célula (SEQUEIRA, 2012).

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (4.6)$$

- Eficiência

O parâmetro mais importante de uma célula solar é a sua eficiência de conversão de energia, definida pelo quociente entre a potência máxima e a potência da radiação incidente sobre a célula.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{\text{in}}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{\text{in}}} \quad (4.7)$$

Outros parâmetros importantes, que influenciam diretamente no fator de forma da célula, são as resistências em série e em paralelo:

- Resistência em série

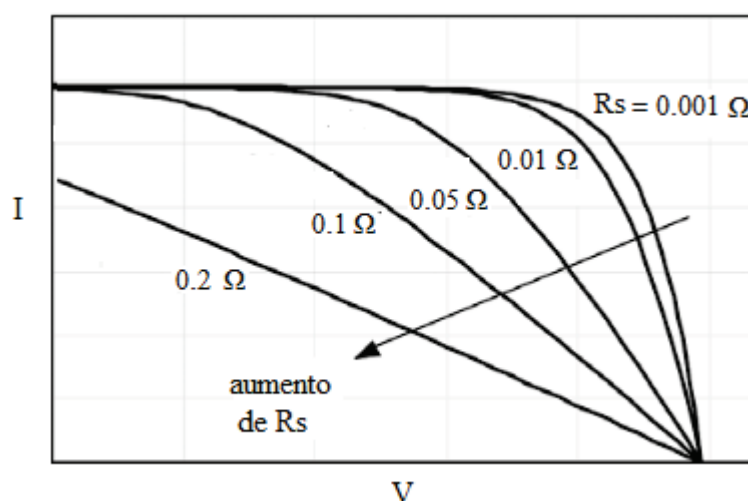
A resistência em série está relacionada às resistências das camadas e interfaces que compõem a célula, representando as perdas elétricas devido a estas resistências. Em uma célula ideal, R_s tende a zero. Em células reais, porém, a presença de óxidos e de camadas de alta resistência a tornam maior que zero (FERNANDES, 2009).

As resistências em série influenciam diretamente a corrente máxima fornecida pela célula, devendo ser minimizadas (SEQUEIRA, 2012).

$$R_s = - \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{I=0} \quad (4.8)$$

A Figura apresenta a influência da resistência em série no comportamento da curva IV .

Figura 4.12 - Influência da resistência em série na curva I-V de uma célula solar.



Fonte: adaptada de VOLKER (2005).

- Resistência em paralelo

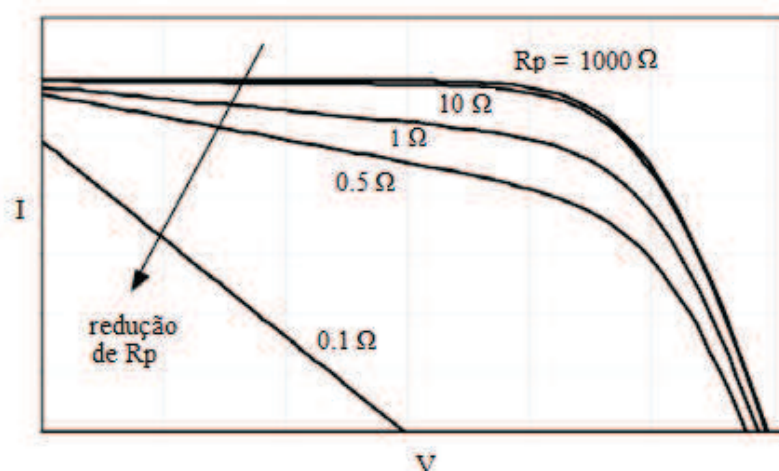
A resistência em paralelo representa as perdas elétricas associadas às fugas de corrente por caminhos de menor resistência. Os desvios da corrente podem ocorrer por tunelamentos

através de imperfeições na junção, curto-circuito devido a buracos nas camadas e condução pela superfície (FERNANDES, 2009). Em uma célula ideal, R_p tende ao infinito, o que não ocorre nas células reais, devido às perdas (SEQUEIRA, 2012).

$$R_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{V=0} \quad (4.9)$$

A Figura apresenta a influência da resistência em paralelo no comportamento da curva IV.

Figura 4.13 – Influência da resistência em paralelo na curva I-V de uma célula solar.



Fonte: adaptada de VOLKER (2005).

4.2.3 Separação e recombinação de cargas

Durante a conversão da radiação solar em eletricidade através do efeito fotovoltaico, há perdas de energia, ocasionadas por diferentes fatores. Tais perdas resultam na redução da eficiência da célula.

A célula solar converte apenas uma parte da energia do fóton incidente na camada absorvedora. Fótons com energia menor que o intervalo de banda não são suficientes para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução. Além disso, nem toda a energia dos fótons próxima ao intervalo de banda é convertida em eletricidade (VOLKER, 2005).

A superfície da célula pode, por exemplo, refletir parte da luz incidente, ou parte dessa radiação pode simplesmente ser transmitida através da célula. O próprio dispositivo pode, ainda, apresentar carga externa, o que dificulta a extração das cargas com máxima eficiência. Problemas como estes configuram em perdas de energia e consequente redução na eficiência

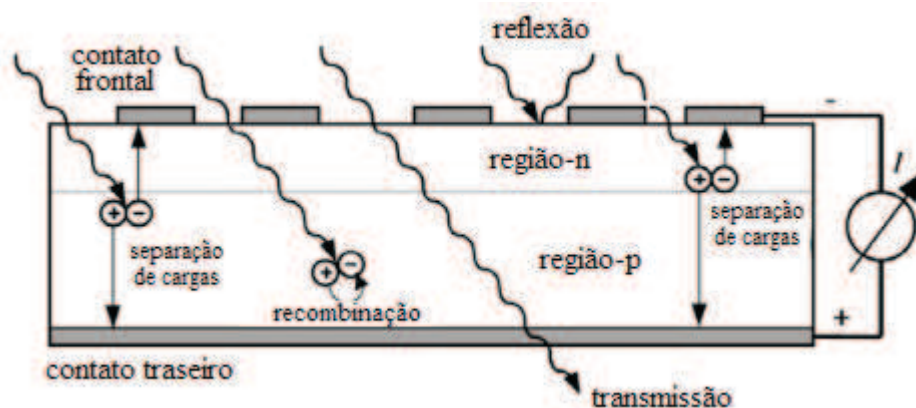
da célula (SANTOS, 2010) (VOLKER, 2005).

Outro fator, que interfere com mais frequência na eficiência de conversão da célula, é a recombinação de cargas (SANTOS, 2010):

- a recombinação dos elétrons da BC com impurezas oxidadas do semiconductor, fazendo-os retornar à BV;
- a recombinação entre os pares elétron-buraco antes de chegar na junção pn, fato relacionado também às resistências internas da célula. A recombinação entre os portadores de carga pode ocorrer no contorno de grão ou em defeitos internos a ele e na região interfacial (FERNANDES, 2009).

A Figura 4.14 ilustra estes processos.

Figura 4.14 – Representação esquemática dos processos de recombinação e separação de cargas



Fonte: adaptada de VOLKER (2005).

Dessa forma, a fim de maximizar a eficiência de uma célula, deve-se minimizar, principalmente, problemas de recombinação. Isto pode ser feito, por exemplo, ao serem melhoradas as estrutura das camadas e de suas interfaces, levando à redução das resistências internas da célula.

4.3 Células solares de CdTe/CdS

As células solares de CdTe/CdS são formadas pelo contato entre os semicondutores CdTe tipo p e CdS tipo n, que funcionam, respectivamente, como camada absorvedora e janela ótica da célula.

As primeiras células deste tipo datam de 1960, tendo sido fabricadas por Muller e

colaboradores. Estas células, formadas através da evaporação de uma película de CdS tipo n sobre os cristais de CdTe tipo p, apresentaram eficiências de conversão inferiores a 5%. Nas décadas seguintes, fabricadas por outras técnicas, as células alcançaram maiores eficiências. Em 1977, Yamaguchi e colaboradores fabricaram células através da formação do filme de CdS por deposição química à vapor sobre o CdTe tipo p, obtendo uma eficiência de 11,7% (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

Em 2002, um grupo do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) obteve o recorde máximo de eficiência de 16,5% para células de CdTe/CdS em escala laboratorial. Tais células tiveram as camadas de CdTe e CdS depositadas por sublimação em espaço reduzido e banho químico, respectivamente, e apresentaram – sob iluminação de 100 mW/cm^2 - os parâmetros $V_{oc} = 850 \text{ mV}$, $I_{cc} = 25,88 \text{ mA}$ e $FF=75,51\%$ (LIMA, 2010) (MORALES, 2011).

As células que têm como núcleo a heterojunção CdTe/CdS vêm atraindo atenção significativa de organizações comerciais por conseguirem melhor razão custo/eficiência e pela boa capacidade de adaptação a processos de fabricação em larga escala. O custo de produção em larga escala deste tipo de célula é bastante atrativo: a Empresa americana First Solar estima que o custo médio de produção de um módulo de CdTe/CdS é aproximadamente 60% do custo de um módulo de silício monocristalino (FERNANDES, 2009).

Atualmente, além da First Solar, empresas como a alemã Antec Solar apresentam no mercado painéis solares com base na tecnologia de telureto de cádmio operando normalmente com eficiências na faixa de 9 a 11% (PORTAL SOLAR).

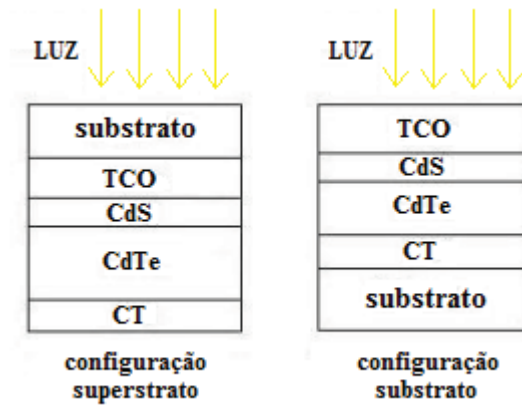
4.3.1 Configuração básica

Os dispositivos de CdTe/CdS convencionais apresentam como componentes o substrato de vidro, o óxido condutor transparente (TCO, do inglês *Transparent Conductive Oxide*), que atua como contato frontal da célula, a camada de CdS (a janela ótica da célula), a camada de CdTe (camada absorvedora) e o contato traseiro (CT).

Tais dispositivos podem ser fabricados em duas configurações distintas, chamadas substrato e superstrato. Em ambas as configurações, a radiação solar entra na célula através dos filmes TCO e CdS. Na forma superstrato, as camadas de TCO, CdS e CdTe são depositadas sequencialmente sobre um substrato (no caso vidro), que dá suporte mecânico à célula. Nesta configuração, a luz deve ultrapassar o substrato de vidro antes de chegar à junção CdS/CdTe (Figura). Já na configuração substrato, o filme de CdTe é depositado sobre o substrato de vidro, seguido das camadas CdS e TCO. Neste tipo, a luz é absorvida pelas

demaís da célula sem passar pelo substrato (Figura 4.15) (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

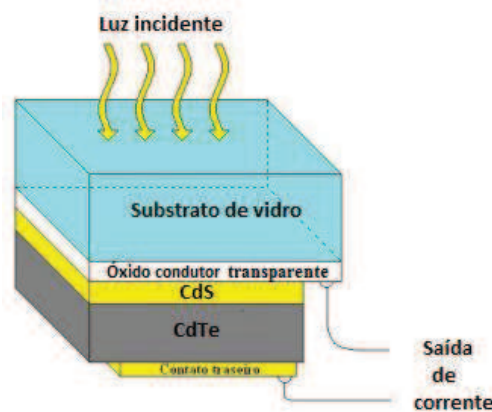
Figura 4.15 – Configurações superstrato e substrato.



Fonte: elaborada pela autora.

Segundo os dados constantes na literatura, as células com configuração superstrato apresentam melhor desempenho, sendo também a mais comumente utilizada. A Figura 4.16 apresenta o esquema de uma célula de CdTe/CdS com esta estrutura.

Figura 4.16 – Estrutura convencional de uma célula solar de CdTe/CdS



Fonte: Fernandes, 2009.

4.3.2 Componentes estruturais

4.3.2.1 Contato elétrico frontal

Conforme comentado anteriormente, as células de CdTe/CdS são compostas por um

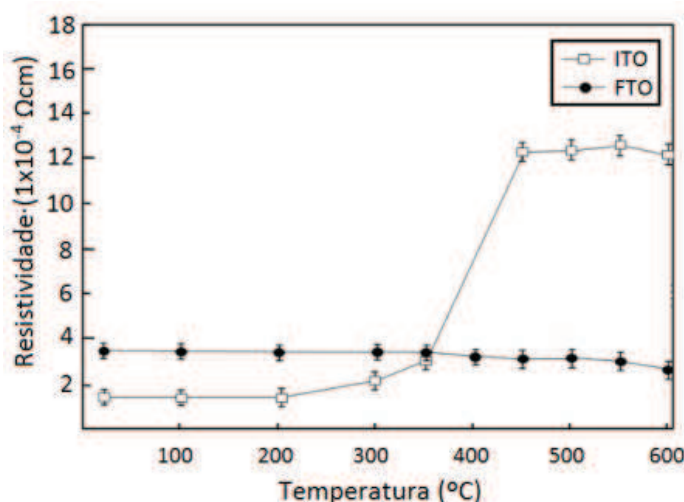
substrato, sobre o qual são depositadas as demais camadas condutoras: TCO, CdTe, CdS e contato traseiro.

O substrato tem como função dá suporte mecânico à célula, podendo ser rígido, como o vidro, ou flexível como os de origem polimérica. Os mais comumente utilizados são os de vidro do tipo borossilicato, devido à sua estabilidade química a altas temperaturas e por evitar a difusão de impurezas durante a deposição das demais camadas. No trabalho em questão foram utilizadas lâminas de vidro borossilicato como substrato (SEQUEIRA, 2012).

Sobre o substrato de vidro é depositada a camada de TCO, e estas camadas juntas formam o contato elétrico frontal da célula. Como contato frontal, o TCO deve apresentar características como uma elevada transmitância e boa estabilidade à temperatura máxima de deposição das camadas subsequentes, de modo a evitar a difusão dos elementos do TCO para estas. A resistividade do TCO não deve sofrer variações com a temperatura, a fim de que o transporte de elétrons não seja prejudicado por um aumento da resistividade do eletrodo (FERNANDES, 2009) (SEQUEIRA, 2012).

Vários tipos de óxidos condutores têm sido utilizados em células solares: o óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), comumente chamado FTO e o óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$), também conhecido como ITO, são os mais utilizados. A resistividade do FTO é mais estável a altas temperaturas sendo, por isso, utilizado nos casos em que as temperaturas de deposição das demais camadas são mais elevadas. O gráfico da Figura 4.17 mostra como variam as resistividades do FTO e do ITO (FERNANDES, 2009).

Figura 4.17 – Variação das resistividades dos óxidos condutores ITO e FTO com a temperatura



Fonte: SEQUEIRA, 2012.

É possível observar que, apesar da resistividade do ITO ser ligeiramente menor que a do FTO a baixas temperaturas, a temperaturas mais elevadas (mais precisamente a partir de 350 °C) há uma alteração significativa nesta propriedade. Devido a propriedades como esta, o ITO é bastante utilizado em substratos poliméricos, cujas temperaturas de sinterização se dão, geralmente, na faixa de 120 °C (SEQUEIRA, 2012).

Os contatos frontais, formados pelo conjunto vidro/FTO, utilizados nos dispositivos do presente trabalho foram obtidos prontos, tendo produzidos pelo Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis (LAFFER). As resistências dos contatos variaram entre 9Ω e 11Ω.

4.3.2.2 Sulfeto de cádmio (CdS)

O sulfeto de cádmio é um semicondutor binário da classe II B – VI A essencialmente do tipo-n. Tem *band gap* direto em torno de 2,42 eV à temperatura ambiente e coeficiente de absorção na ordem de 10^4 cm^{-1} , sendo bastante utilizados em dispositivos como diodos emissores de luz, detectores ópticos e células solares (HUI e XIANGXIN, 2015).

São amplamente utilizados como “janela ótica” em células solares fotovoltaicas devido à sua alta transmitância ótica, fotocondutividade e alta afinidade eletrônica. É comumente utilizado como a camada n em células solares de filmes finos de calcogenetos como CIGS, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ e CdTe (HUI e XIANGXIN, 2015).

Os filmes de CdS devem apresentar pequenas espessuras, de modo a permitir uma alta transmitância óptica (BEGGAS et al., 2016). Apesar da pequena espessura, esta deve ser suficientemente uniforme, evitando possíveis buracos na estrutura, que poderão ocasionar curto circuito na célula.

A obtenção de filmes de CdS é possível por meio de vários métodos, como *spray* pirólise, eletrodeposição e deposição por banho químico (do inglês *Chemical Bath Deposition*, CBD). A técnica de CBD é simples, de baixo custo, realizada a baixas temperaturas (BEGGAS et al., 2016).

A técnica CBD foi utilizada na obtenção dos filmes de CdS do trabalho em questão. Ela será abordada posteriormente, na seção Materiais e Métodos.

4.3.2.3 Telureto de cádmio (CdTe)

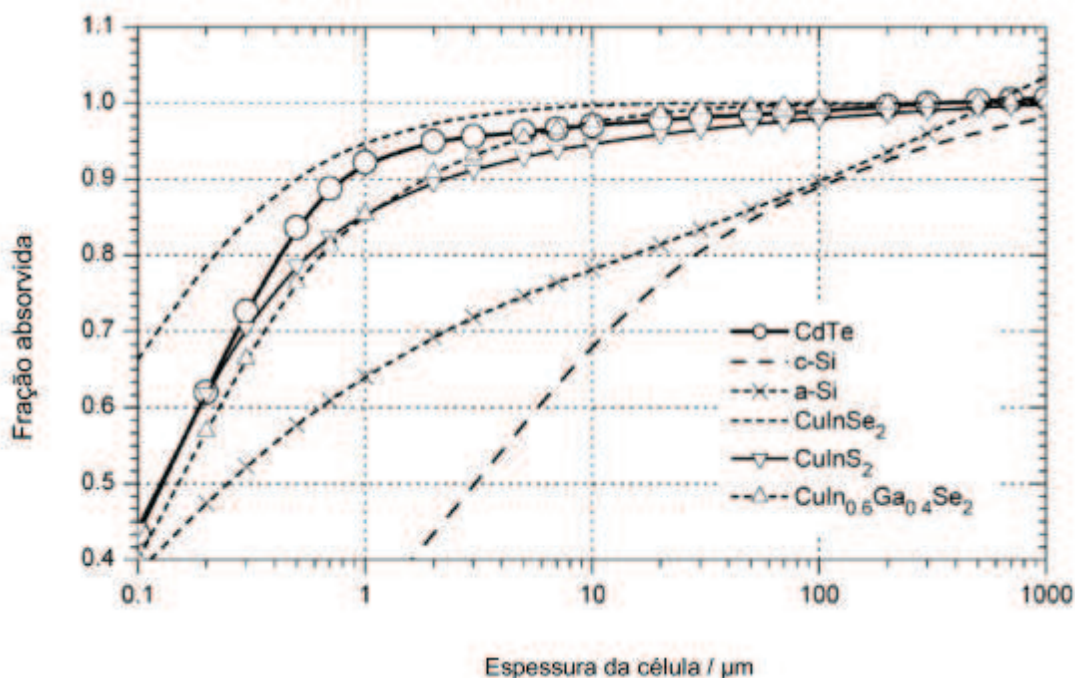
O telureto de cádmio é um semicondutor binário da classe II B – VI A, de *band gap* direto

(1,5 eV) e alto coeficiente de absorção ($> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) na faixa visível do espectro solar (LUQUE e HEGEDUS, 2003). Devido a estas e outras propriedades eletrônicas e fotoeletroquímicas, é um material bastante utilizado em estruturas fotovoltaicas e outros dispositivos optoeletrônicos como fotodetectores e diodos emissores de luz (RAMI *et al*, 1998).

Grande parte dos fótons que atravessa as camadas atmosféricas apresenta comprimento de onda entre o visível e o infravermelho (na faixa de 390 nm a 1100 nm). Têm-se, portanto, em termos de energia disponível para o funcionamento das células solares, valores de 1,1 eV ($\sim 1127 \text{ nm}$) a 3,1 eV ($\sim 400 \text{ nm}$). Por apresentar o *band gap* dentro dessa faixa de energia disponível, o CdTe é amplamente utilizado como camada absorvedora em células solares (FERNANDES, 2009).

A Figura 4.18 apresenta a porcentagem de fótons convertidos em energia elétrica. Para o CdTe, a alta taxa de absorção garante que pequenas espessuras de filme – em torno de 1 μm – sejam suficientes para absorver mais de 90% da luz incidente.

Figura 4.18 – Fração de fótons úteis convertidos em energia elétrica



Fonte: LIMA, 2010.

O CdTe é um semicondutor que pode apresentar condutividade tipo p ou tipo n. A obtenção de um ou outro tipo se dá por processos de dopagem ou pela variação na estequiometria do composto. Na dopagem, são introduzidas impurezas no composto, como

índio (In), dopante tipo n, e ouro (Au), um dopante tipo p. Variando a estequiometria, o excesso de Cd leva à condutividade tipo n, enquanto o excesso de Te leva à condutividade tipo p (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

Filmes de CdTe podem ser fabricados por meio de inúmeras técnicas, como *spray* pirólise, *screen printing*, e eletrodeposição (SOLIMAN *et al*, 2001). A eletrodeposição é um método particularmente atrativo, considerado de baixo custo, capaz de fabricar grandes áreas de filmes (UENG & YANG, 2012).

A eletrodeposição foi a técnica adotada na obtenção os filmes de CdTe do presente trabalho. Ela será abordada de maneira mais completa na Seção Materiais e Métodos.

4.3.2.4 Contato traseiro (CT)

Para que a fotocorrente gerada seja transportada é necessário um contato traseiro completando o dispositivo. O contato traseiro é depositado sobre toda a área de filme de CdTe, de modo a formar um contato ôhmico de baixa resistência. Vários compostos têm sido utilizados como contrato traseiro nas células solares de CdTe/CdS, como o ouro puro, a liga de cobre-molibdênio e a pasta de grafite com cobre (FERNANDES, 2009).

Dessa forma, a estrutura de uma célula do tipo CdTe/CdS apresenta configuração vidro/FTO/CdS/CdTe/CT, conforme representado na Figura 4.16.

4.3.3 A célula solar de CdTe/CdS com eletrólito polimérico

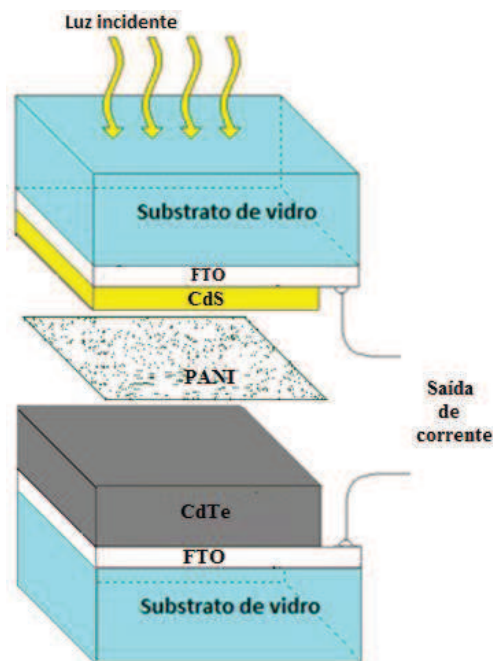
As células de CdTe/CdS do presente trabalho apresentam em sua estrutura um componente não usual nas células solares de segunda geração: um eletrólito, composto, basicamente, de material polimérico. Trata-se da polianilina (PANI), um polímero condutor que já vem sendo utilizado como componente em células solares DSSC (SU'AIT, RAHMAN e AHMAD, 2015).

Dentro da célula, o eletrólito funciona como meio de condução das espécies iônicas, ou seja, atua no transporte de cargas. O eletrólito polimérico surge como alternativa de baixo custo que, associado à estabilidade das estruturas inorgânicas, intenta melhorar o acoplamento eletrônico entre camadas e o transporte de carga dentro da célula (JAYAWARDENA *et al*, 2013).

Indiretamente, o eletrólito introduzido atua também de forma a apassar possíveis defeitos cristalinos, como vacâncias e interstícios presentes na estrutura dos filmes, além de

agir como tampão, evitando a interdifusão de impurezas na junção. Os dispositivos apresentaram a estrutura vidro/FTO/CdS/PANI/CdTe/FTO/vidro, como se encontra representado na Figura 4.19.

Figura 4.19 – Estrutura da célula solar de CdTe/CdS com eletrólito de PANI



Fonte: adaptada de FERNANDES, 2009.

Para que fosse possível a aplicação do eletrólito de polianilina, e devido à incompatibilidade entre as técnicas de obtenção dos filmes de CdTe e de CdS sobre um mesmo substrato, cada filme foi depositado sobre um substrato de vidro FTO. Dessa forma, os contatos frontal e traseiro da célula foram formados pelo óxido condutor transparente.

A polianilina pertence à classe de polímeros condutores. Suas particularidades serão abordadas nas seções que seguem.

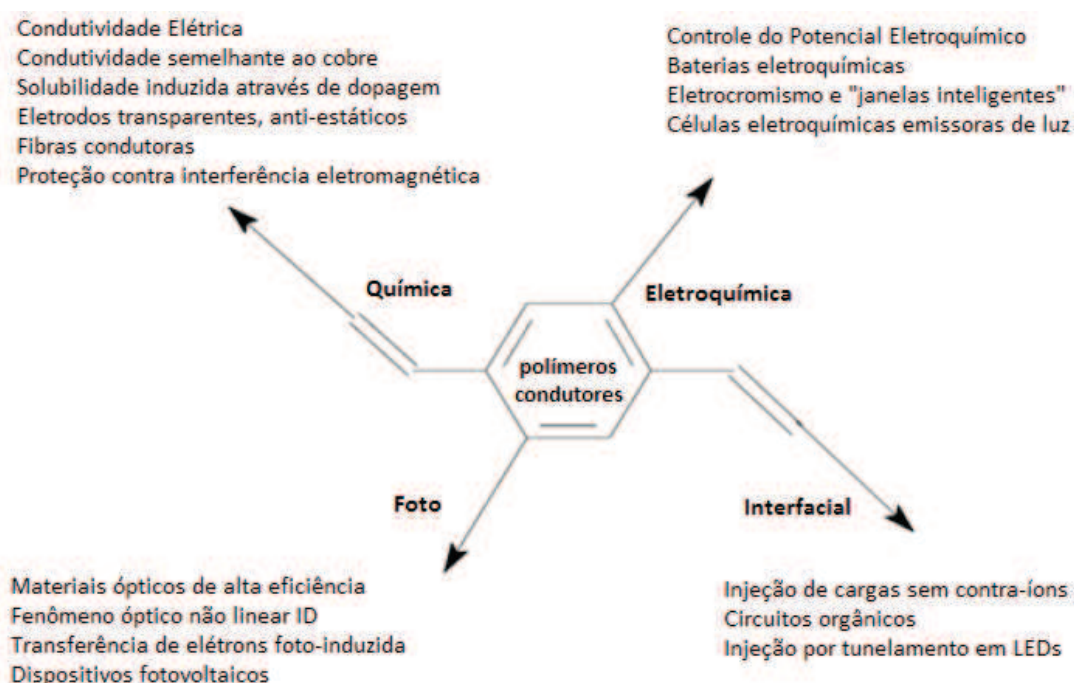
4.4 Polímeros condutores

Polímeros condutores são materiais que têm despertado o interesse de muitos pesquisadores devido à boa condutividade, estabilidade, flexibilidade mecânica e facilidade de processamento. São comumente denominados “metais sintéticos”, pois apresentam propriedades elétricas semelhantes a dos metais, além de características comuns aos polímeros orgânicos, como baixo peso, resistência à corrosão e baixo custo (AMEEN *et al*).

Tais polímeros são amplamente utilizados na forma de filmes finos para transistores, baterias, revestimentos de proteção contra corrosão e até em músculos artificiais (AMEEN *et al*). Em particular, as propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos polímeros condutores fizeram-lhes encontrar aplicações em células fotovoltaicas, sensores e diodos emissores de luz orgânicos (MOLAPO et al, 2012).

A Figura 4.20 nos mostra algumas das principais aplicações e propriedade dos polímeros condutores.

Figura 4.20– Propriedades e aplicações dos polímeros condutores



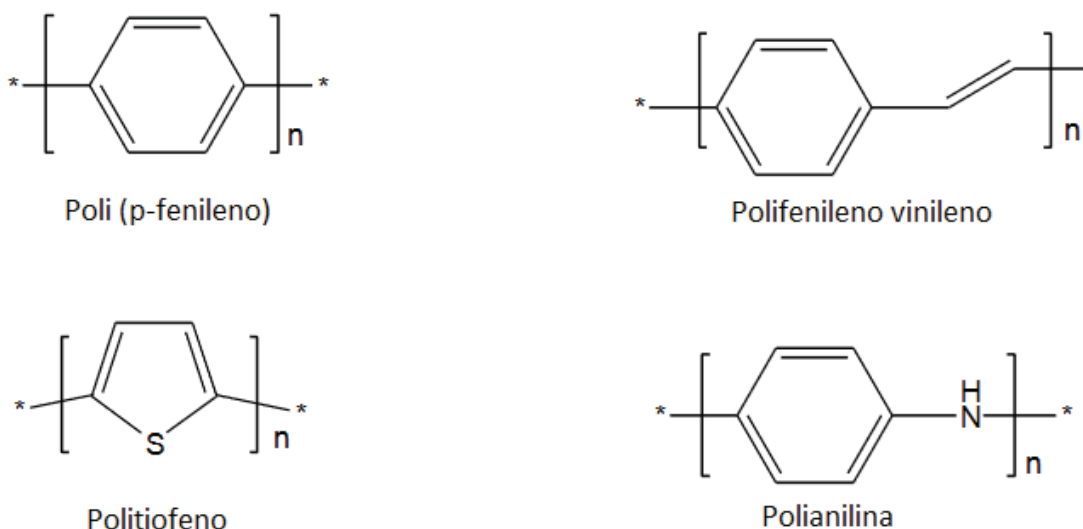
Fonte: adaptada de BOAVENTURA, 2009.

Alguns polímeros condutores, como o polipirrol, poli(3,4-etilenodioxo-tiofeno) (PEDOT) e a polianilina (PANI) são frequentemente utilizados em DSSC's como materiais transportadores de buracos, receptores de elétrons e como contra eletrodos, atuando na redução do triiodeto do eletrólito da célula (SU'AIT et al, 2015). Os polímeros condutores são também bons doadores de elétrons sob a fotoexcitação durante o funcionamento das DSSC's (AMEEN et al).

Polímeros condutores têm sua estrutura caracterizada pela presença de ligações π conjugadas ao longo da cadeia polimérica. São compostos de cadeias extensas, formados pela

repetição de células unitárias. A Figura 4.21 apresenta a célula unitária de alguns polímeros condutores.

Figura 4.21– Cella unitária de alguns polímeros



Fonte: MOLAPO *et al*, 2012 (adaptada)

A descoberta das propriedades dos chamados polímeros condutores conjugados data da década de 70. Os materiais poliméricos, até então considerados isolantes, passaram a receber maior atenção a partir dos trabalhos de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid (PRADO, 2008). Os pesquisadores relataram a primeira síntese do poliacetileno condutor, mostrando que um polímero orgânico pode ser um bom condutor de eletricidade e, desde então, os polímeros condutores vêm recebendo bastante atenção no mundo da ciência (MOLAPO *et al*, 2012).

O arranjo de ligações simples e duplas alternadas permite que elétrons dos orbitais π sofram delocalização sobre os átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica. O movimento dos elétrons é possível devido à sobreposição dos orbitais-p moleculares, parcialmente preenchidos. A presença de propriedades como condutividade elétrica, baixo potencial de ionização e alta afinidade eletrônica está associada à presença das ligações π nos polímeros conjugados (AMEEN *et al*) (MOLAPO *et al*, 2012).

A condutividade elétrica dos polímeros condutores pode ser modificada por oxidação parcial ou por redução, através de um processo de chamado dopagem (AMEEN *et al*).

A dopagem é realizada por meio de processos de oxidação ou redução do polímero, nos quais os elétrons são retirados ou adicionados aos orbitais π presentes na cadeia,

formando um íon. Tais processos ocorrem sem que ligações sejam quebradas e afetem a estabilidade da molécula. A dopagem resulta em cargas delocalizadas em toda a extensão da cadeia polimérica. As cargas resultantes são neutralizadas através da incorporação de cátions ou ânions durante a síntese (AUGUSTO, 2009).

O uso de agentes oxidantes caracteriza a dopagem tipo-p e o uso de agentes redutores, a dopagem tipo-n (AUGUSTO, 2009). A Tabela 4.1 mostra a condutividade e o tipo de dopagem de alguns polímeros condutores.

Tabela 4.1– Polímeros condutores, suas condutividades máximas e tipo de dopagem.

POLÍMERO CONDUTOR	CONDUTIVIDADE MÁXIMA (S.cm ⁻²)	DOPAGEM
Poliacetileno (PA)	200-1000	n, p
Poliparafenileno (PPP)	500	n, p
Poliparavinileno (PPV)	1-1000	p
Polipirrol (PPY)	40-200	p
Politiofeno (PT)	10-100	p
Polianilina (PANI)	5	p

Fonte: AUGUSTO, 2009.

As propriedades dos polímeros condutores dependem fortemente do método de preparo, do nível de dopagem, do tamanho do íon dopante e do teor de água. Os métodos de preparo, a dopagem, a morfologia e o tamanho das cadeias dos polímeros condutores influenciam diretamente nas características elétricas dos dispositivos em que são aplicados (BAVANE, 2014) (AMEEN et al).

Há vários métodos de polimerização para o preparo de polímeros condutores, como a polimerização química, a síntese catalisada enzimaticamente e a síntese fotoquímica (BOAVENTURA, 2009).

Entre os polímeros condutores, a polianilina se torna bastante atrativa ao uso em dispositivos optoeletrônicos devido, principalmente, à facilidade de processamento e estabilidade em condições ambiente (DUONGA, 2014). A PANI utilizada no trabalho em questão foi sintetizada por polimerização química, pormenorizada em seção posterior.

4.4.1 Mecanismo de condução em polímeros condutores

As características elétricas dos polímeros condutores estão relacionadas com a forma como as bandas eletrônicas se formam dentro do composto. Dessa forma, o mecanismo de condução desta classe de polímeros é explicado através da Teoria de Bandas (BOAVENTURA, 2009).

Em um sólido cristalino, a interação dos átomos leva à formação das bandas eletrônicas. Dessa forma, nos polímeros condutores, a interação das celas unitárias umas com as outras resulta na formação de bandas eletrônicas, as bandas de valência e condução (AUGUSTO, 2009).

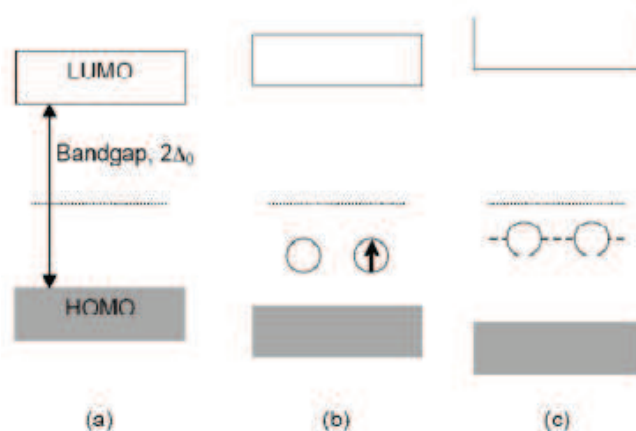
A banda de valência representa os níveis ocupados de maior energia (HOMO), e a banda de condução representa os níveis desocupados de mais baixa energia (LUMO). A diferença entre as bandas de valência e condução é o *band gap*, que representa uma faixa de energia não disponível para os elétrons (MOLAPO et al, 2012).

Nos polímeros condutores, a estrutura de ligações pi-conjugadas permite a formação dos estados eletrônicos delocalizados. A delocalização depende da ressonância estabilizada da cadeia polimérica. O tamanho do *gap* de energia vai depender da extensão da delocalização, e determinará se as características do polímero são condutoras ou isolantes (MOLAPO et al, 2012).

Os polímeros intrinsecamente condutores podem ser formados pela oxidação química (ou eletroquímica) dos materiais monoméricos adequados. No caso da oxidação, elétrons são retirados da banda de valência, formando um radical cátion chamado polaron, que não delocaliza totalmente. Na formação do polaron, como mostra a Figura 4.22, a banda de valência permanece preenchida e a de condução vazia. Isto ocorre porque o orbital parcialmente ocupado pelo elétron oxidado está localizado dentro do *gap* de energia (AUGUSTO, 2009).

Outro polaron pode ser formado pela remoção de um segundo elétron em outro ponto da cadeia polimérica, ou elétrons podem ser removidos do polaron formado, resultando no chamado bipolaron (BOAVENTURA, 2009).

Figura 4.22 – Modelo de bandas para polímeros condutores: (a) Polímero no estado fundamental; (b) polaron; (c) bipolaron



Fonte: AUGUSTO, 2009.

Os polarons e bipolarons são considerados “defeitos carregados” ao longo da cadeia polimérica, constituindo os portadores de cargas dos polímeros condutores.

A teoria de bandas e as propriedades eletrônicas dos polímeros condutores podem, portanto, auxiliar na síntese de polímeros com as características eletrônicas desejadas (MOLAPO et al, 2012).

4.4.2 Polianilina (PANI)

Entre os inúmeros polímeros condutores, a polianilina é um dos polímeros industriais mais importantes, visto à facilidade de processamento, à estabilidade química em condições ambiente e ao baixo custo de fabricação. Além disso, pode ser obtida na forma de filme fino e suas características morfológicas, ópticas e elétricas são passíveis de controle por dopagem e deprotonação (MOLAPO et al, 2012).

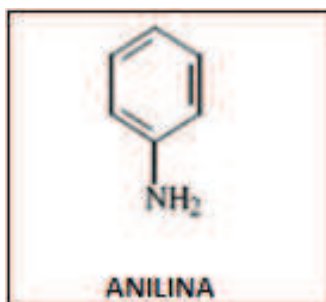
Devido a estas propriedades, especialmente às características elétricas únicas, a polianilina encontrou aplicação em áreas como o armazenamento de energia (pilhas, capacitores), conversão de energia (células fotovoltaicas) e eletrocatalise (MOLAPO et al, 2012).

A PANI é o produto polimérico oxidativo da anilina em condições ácidas. Foi descoberta inicialmente por Runge, em 1834, sendo chama de anilina preta. Posteriormente, outros pesquisadores analisaram as características da PANI, como Surville *et al*, que em 1968 relataram as propriedades redox da PANI e a influência da água na sua condutividade. Mais

tarde descobriu-se que a PANI apresentava características que podiam alternar entre as de um isolante e as de um condutor em certas condições experimentais (BAVANE, 2014).

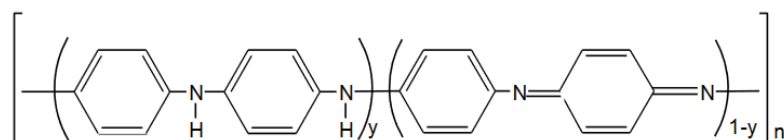
A polianilina é obtida a partir do monômero anilina (Figura 4.23) e conhecida como sendo uma mistura dos seus diferentes estados de oxidação.

Figura 4.23 – Monômero anilina



A figura 4.24 apresenta a estrutura geral da polianilina não dopada, composta por unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y) (MOLAPO et al, 2012).

Figura 4.24 – Estrutura da polianilina não dopada



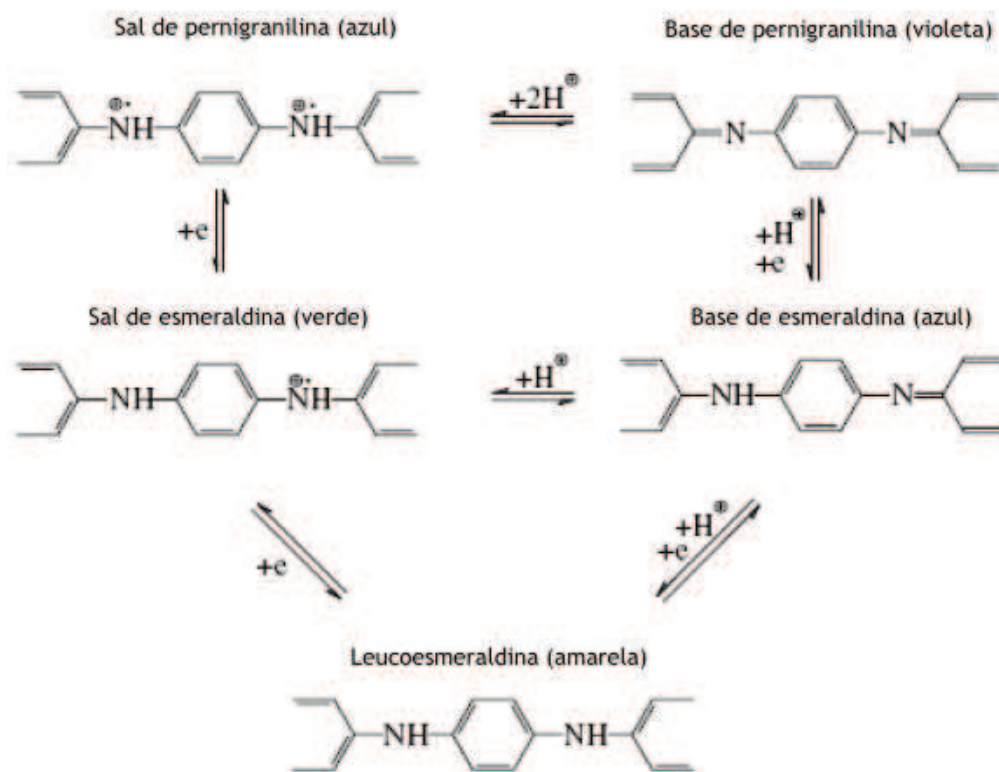
Fonte: MOLAPO *et al*, 2012.

A PANI apresenta três formas estáveis de oxidação, sendo o único polímero condutor com esta característica em particular. Tais estados oxidativos são determinados pelo valor de y , que pode variar de zero, para o polímero completamente oxidado (unidade quinoide), até 1 para o polímero totalmente reduzido (unidade benzóide) (BOAVENTURA, 2009):

- $y = 0$: leucoesmeraldina
- $y = 0,5$: esmeraldina
- $y = 1$: pernigranilina

Reações ácido-base ou de oxirredução transformam um estado em outro. As transformações são acompanhadas de mudança de cor, e se dão conforme as reações que constam na Figura 4.25 (BAVANE, 2014).

Figura 4.25 – Reações ácido-base e de oxirredução entre os estados de oxidação da PANI

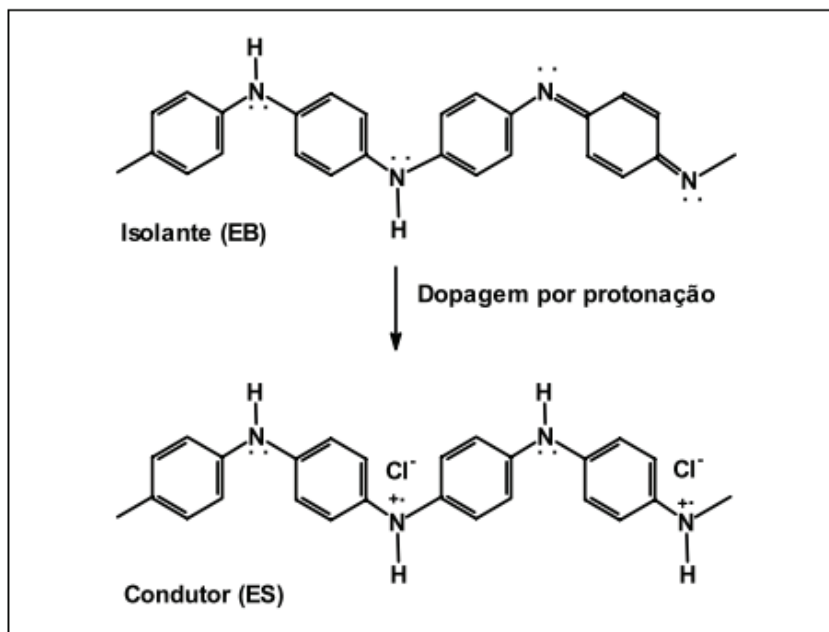


Fonte: BOAVENTURA, 2009.

A pernigranilina é a forma oxidada da esmeraldina, ocorrendo também como sal e base, sendo o sal de pernigranilina um importante intermediário no processo de polimerização. Apresenta cor azul, semelhante a da forma base esmeraldina, não devendo, porém, ser confundida com ela, de tom levemente distinto. A leucoesmeraldina, forma reduzida da esmeraldina, se apresenta na cor amarela, sendo a menos importante das formas em que a PANI se apresenta. O sal de esmeraldina é a forma condutora obtida após a dopagem da PANI, apresentando altos valores de condutividade (BOAVENTURA, 2009).

As polianilinas pertencem a uma classe de polímeros que podem ser dopados por protonação, sem que ocorram processos de oxidação/redução. A dopagem é feita pela protonação dos átomos de nitrogênio imina da base esmeraldina (de cor azul), em meio ácido, resultando na formação do sal de esmeraldina, a forma condutora, de cor verde (Figura 4.26) (BARROS, 2006).

Figura 4.26 – Formação do sal de esmeraldina



Fonte: BARROS, 2006.

A PANI dopada é formada por radicais cátions, que dão origem a bandas de condução polaronicas. Os íons H^+ presentes na solução retiram um elétron do par isolado do nitrogênio, dando origem a uma carga positiva e um nitrogênio quinoide (grupo $-\text{N}^+=$). O elétron restante, por ressonância, migra pelo o anel benzênico, atraindo o elétron do átomo de nitrogênio vizinho na cadeia polimérica. Esse processo dá origem ao movimento de cargas através das ligações π conjugadas (FORNAZIER, 2009).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção trata do procedimento experimental empregado no presente trabalho. Os filmes de CdTe e CdS foram obtidos pelas técnicas de eletrodeposição e deposição por banho químico, respectivamente. A polianilina foi sintetizada via rota química, sendo obtida na forma em pó.

Os componentes obtidos foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (EDX) e espectroscopia UV-vis. Além destas, a técnica de espectroscopia FTIR, que foi utilizada exclusivamente na análise da polianilina.

As células foram posteriormente montadas pelo contato entre os filmes, sendo intermediados pelo eletrólito de polianilina e tiveram suas características elétricas determinadas pela construção de curvas I-V.

5.1 Obtenção dos filmes de CdTe

A eletrodeposição é uma técnica de obtenção de filmes finos que tem atraído bastante atenção devido à simplicidade do seu processo e aos pequenos gastos de material e de energia, além do baixo custo de produção em larga escala (RAMI et al, 1998).

Há dois métodos possíveis de executar a eletrodeposição, que diferem entre si apenas pelas variáveis de controle: o método potenciostático e o galvanostático. O método potenciostático – cuja variável de controle é o potencial aplicado, constante com a variação de corrente – é relativamente preciso para se obter filmes de boa qualidade (YANG, 2008). O método potenciostático foi o método adotado na obtenção dos filmes de CdTe do presente trabalho, executado em potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 N.

A eletrodeposição pode ser realizada ainda por corrente contínua ou por corrente pulsada. A eletrodeposição por corrente pulsada permite um maior controle da morfologia do eletrodepósito, podendo também reduzir o número de trincas (ETT, G. e PESSINE, L.).

A formação do CdTe ocorre com a eletrodeposição simultânea dos íons de cádmio e telúrio. Trata-se de uma deposição catódica, na qual as espécies envolvidas são reduzidas pela transferência de elétrons do eletrodo (contrariamente à deposição anódica, que envolve a oxidação das espécies pela remoção de elétrons delas para o eletrodo) (PONTE, H.)

O mecanismo de formação de filmes de telureto de cádmio envolve, basicamente, as reações elementares descritas nas equações 5.1, 5.2 e 5.3 (SOLIMAN, 2001):



Na eletrodeposição de componentes binários, cada espécie iônica é depositada, uma após a outra, à medida que o catodo atinge os potenciais específicos de cada metal. No caso do telureto de cádmio, a deposição dos íons de telúrio ocorre em potenciais próximos a $-0,4$ V, enquanto em potenciais mais negativos, em torno de $-0,6$ V, é possível a deposição dos íons de cádmio. À medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, os íons de cádmio passam a depositar em quantidades consideráveis (SOLIMAN, 2001) (CHEN & WAN, 1993).

O controle preciso do potencial durante a eletrodeposição possibilita a obtenção de filmes de CdTe com composição estequiométrica ou quase estequiométrica (CdTe intrínseco). Simulações numéricas são desenvolvidas com a finalidade de determinar o potencial estequiométrico perfeito que possibilita a obtenção de filmes estequiométricos, como o modelo teórico baseado na equação de Butler-Volmer, desenvolvido para uma série de condições de deposição (UENG e YANG, 2012).

A composição não-estequiométrica do filme de telureto de cádmio é alcançada devido a desvios do potencial estequiométrico, o que pode lhes conferir condutividade do tipo n ou p. Para obter um ou outro tipo é necessário investigar o potencial de eletrodeposição aplicado sob as condições de deposição (UENG e YANG, 2012).

O mecanismo de deposição foi investigado por voltametria cíclica, na qual foi possível observar os potenciais de deposição de cada espécie. Através do voltamograma gerado foi possível a escolha do potencial a ser adotado para obter filmes com a condutividade tipo-p. As reações relacionadas aos potenciais aplicados são abordadas de forma mais completa a partir dos voltamogramas, constantes na subseção a seguir.

A microestrutura dos filmes depositados deve ser densa e uniforme para o bom desempenho da célula, fato elucidado posteriormente na seção Resultados e Discussão. Para tanto, faz-se necessário uma boa compreensão e controle dos parâmetros de processamento. Alguns dos parâmetros experimentais que podem afetar as propriedades dos filmes eletrodepositados são, além do potencial de deposição (V), a temperatura e o pH da solução e a densidade de corrente de deposição (J_c) (TREFNY et al, 1993).

A eletrodeposição do CdTe tem sido realizada a partir de diferentes banhos, como

banho em sal fundido, em solução inorgânica e em solução de ácido sulfúrico. O banho em ácido sulfúrico foi amplamente investigado devido a sua capacidade de deposição do CdTe tanto do tipo-p como do tipo-n, a partir da mesma solução, a baixas temperaturas de operação e com uma menor toxicidade (CHEN & WAN, 1993).

Filmes obtidos à temperatura ambiente são amorfos. O tamanho do cristal aumenta com o aumento da temperatura (CHEN & WAN, 1993). Como a condutividade aumenta com o crescimento dos grãos, as deposições são comumente realizadas a temperaturas mais elevadas, na faixa de 70°C a 90°C (SOLIMAN, 2001). A temperatura deve, portanto, ser controlada e mantida constante, visto que altas temperaturas durante tempos prolongados de deposição podem resultar na evaporação da solução eletrolítica, com consequente variação na concentração dos íons presentes (CHEN & WAN, 1993).

A densidade de corrente e o processo de oxidação/redução também se relacionam com a temperatura de deposição. Segundo experimentos realizados por Soliman (2001), um aumento na temperatura de 30 para 90 °C teve grande efeito sobre ambas as correntes de oxidação e redução: a corrente de oxidação, por exemplo, aumentou de 1,5 mA a 30°C para 9,5 mA a 90°C, o que é uma indicação do aumento do transporte de massa.

O pH da solução é outro parâmetro a ser controlado, a fim de evitar problemas morfológicos no filme, como o crescimento nodular. Baixos valores de pH (valores na faixa entre 0 e 1) evitam ou amenizam problemas como estes. (TREFNY et al, 1993).

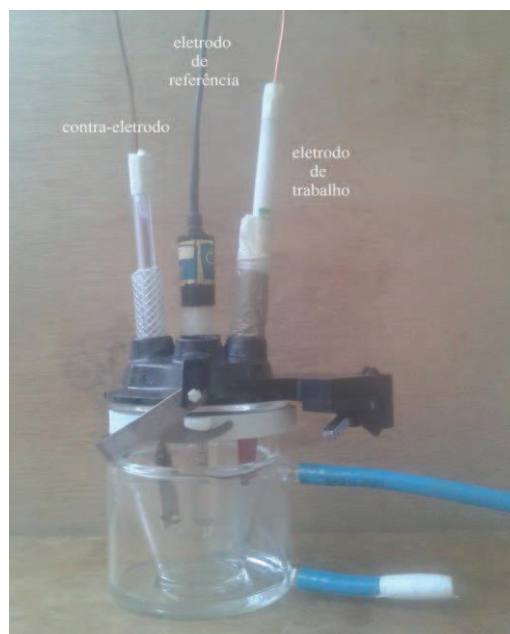
Uma etapa chave no processo de obtenção de filmes de alta qualidade é o tratamento pós-deposição, realizado em solução de cloreto de cádmio (CdCl_2) seguido de tratamento térmico. Os dados constantes na literatura reportam que tal procedimento tem como objetivo o aumento na eficiência da célula, pois atua no recozimento e crescimento de grão, além de controlar a interdifusão na interface CdTe/CdS, pela formação de uma camada de $\text{CdTe}_x\text{S}_{(1-x)}$ (que reduz a densidade de estados interfaciais) (LUQUE e HEGEDUS, 2003).

5.1.1 Aspectos Experimentais

A solução eletroquímica utilizada para a obtenção dos filmes de CdTe constou de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) contendo sulfato de cádmio ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$) e dióxido de telúrio (TeO_2), nas concentrações 0,48 M e 0,06 M, respectivamente. Os reagentes previamente pesados foram dissolvidos em 50 ml de água deionizada e 10 ml de ácido sulfúrico. O pH da solução permaneceu entre 0 e 1 e a temperatura da solução foi mantida à 70 °C, através de um banho termostático.

Os ensaios voltamétricos, bem como o processo de eletrodeposição, foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de referência (Ag/AgCl), eletrodo de trabalho (substrato de vidro condutor FTO) e contra-eletrodo de platina (Figura 5.1).

Figura 5.1 – Célula Eletroquímica. Sistema de deposição.



Fonte: Autora.

5.1.2 Ensaio voltamétrico

A voltametria cíclica é um método eletroquímico que permite a obtenção de informações (qualitativas e quantitativas) de espécies química presentes em uma solução. O ensaio voltamétrico é realizado em uma célula eletroquímica composta de pelo menos dois eletrodos, um eletrodo de trabalho e um de referência. As informações são registradas em curvas corrente-potencial, chamadas voltamogramas (ALEIXO, 2003)

As células eletroquímicas de dois eletrodos foram inicialmente utilizadas por Heyrovsky e Kuceras, em 1922. Os pesquisadores utilizaram como eletrodo de trabalho um eletrodo gotejante de mercúrio e, como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado, em uma técnica voltamétrica chamada polarografia (LIMA, 2010).

Devido a algumas limitações das células de dois eletrodos, que podem causar interferências e, portanto, resultados distorcidos, surgem as células com a configuração de três eletrodos. Além do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência, foi introduzido o chamado eletrodo auxiliar (contra-eletrodo), a fim de assegurar o sistema potenciostático. Tal

eletrodo pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Nesta configuração, o eletrodo de referência pode realizar o seu papel de forma mais eficiente, que é manter o potencial constante durante a medição (ALEIXO, 2003) (LIMA, 2010).

A célula de três eletrodos é mais indicada para o uso em soluções diluídas e em soluções de alta resistência, como solventes orgânicos, sendo, portanto, mais vantajosa nestes casos (ALEIXO, 2003).

Para a geração dos voltamogramas, a célula eletroquímica é conectada ao potenciostato. A técnica se baseia na aplicação de potenciais entre dois pontos, fechando um ciclo, com o monitoramento simultâneo da corrente.

Nos voltamogramas, os picos voltamétricos fornecem as informações qualitativa e quantitativa, na forma do potencial de pico (E_p) e da corrente de pico (I_p), respectivamente.

No presente trabalho, ensaios voltamétricos foram realizados anteriormente à deposição eletroquímica dos filmes de CdTe, no intuito de investigar o mecanismo de deposição das espécies presentes em solução e escolher o potencial a ser aplicado durante a eletrodeposição.

A voltametria cíclica foi realizada em célula eletroquímica de três eletrodos, a mesma utilizada na eletrodeposição. A uma taxa de 100 mV/s, foram varridos os potenciais - 1,0 V a + 1,0 V, com a solução eletroquímica sob as mesmas condições utilizadas na eletrodeposição (70 °C, sem agitação).

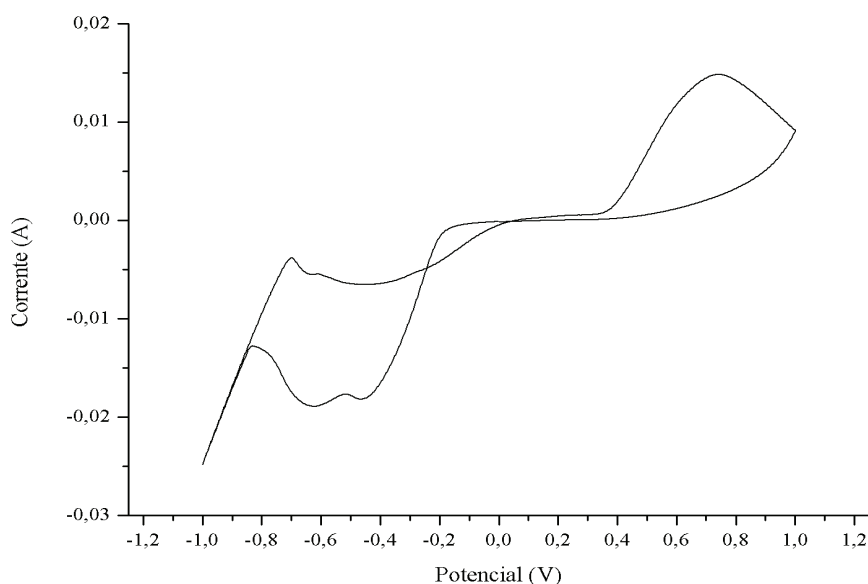
Em uma voltametria é considerado que o transporte de massa seja feito efetivamente pela corrente de difusão, ou seja, pelo movimento espontâneo das espécies de interesse devido ao gradiente de concentração formado. Dessa forma, as condições do experimento devem ajustadas de maneira que os transportes por migração e convecção sejam minimizados (PACHECO et al, 2013).

A migração de espécies é minimizada pelo uso de um eletrólito suporte em uma concentração consideravelmente maior do que a substância eletroativa de interesse, o que impede a formação de um campo magnético devido ao gradiente de cargas. Minimiza-se o transporte convectivo ao cessar o distúrbio mecânico que agita a solução e, portanto, as espécies presentes. O eletrólito-suporte utilizado foi H_2SO_4 3 M, e o experimento foi realizado sem agitação (PACHECO et al, 2013).

O voltamograma cíclico gerado (Figura 5.2) forneceu informações sobre algumas das reações químicas que podem ocorrer nos diferentes potenciais de deposição. Iniciada a varredura pelos potenciais negativos, o primeiro pico catódico surge em torno de - 0.45 V

indicando a redução dos átomos de Te sobre o substrato, conforme a equação 5.1.

Figura 5.2 – Voltamograma cíclico da solução de deposição do CdTe



Fonte: Autora.

Em potenciais na faixa de 0 V a - 0,5 V, não há deposição de cádmio em quantidades consideráveis. Nessa faixa há apenas uma corrente residual devido à redução do telúrio e à redução/oxidação de impurezas que possam estar presentes durante o processo (ALEIXO, 2003). As impurezas surgem na forma de outras espécies além das espécies necessárias para a formação do filme. Estas podem ser identificadas e quantificadas durante as análises de EDS.

Em torno de - 0.65 V surge novo pico catódico, havendo um aumento brusco da corrente devido à redução (deposição) dos íons de cádmio no substrato (eletrodo de trabalho). O crescimento do filme de telureto de cádmio é possível devido à absorção dos íons Cd^{2+} pelos átomos de Te anteriormente depositados, conforme descreve a reação 5.2.

De -0,9 V a -1,0 V há um aumento da corrente devido à rápida redução do cádmio, além da possível deposição de íons H_3O^+ presente no eletrólito de suporte (ALEIXO, 2003).

Em potenciais positivos ocorre a oxidação do eletrodo de trabalho. Um pico anódico surge após a reversão da corrente, ocorrendo em torno de + 0.75 V.

Os dados obtidos através da voltametria cíclica estão em conformidade com os dados obtidos por Yang et al (2010) - que utilizou o mesmo eletrodo de referência de Ag/AgCl que o trabalho em questão -, Chen e Wan (1994), Soliman et al (2001), Lima (2010) e outros.

O voltamograma cíclico influenciou, a partir dos picos catódicos e anódicos presentes, na escolha dos parâmetros adotados na eletrodeposição dos filmes de telureto de cádmio, como mostrado na subseção a seguir.

5.1.3 Eletrodeposição dos filmes de CdTe

A eletrodeposição foi realizada de forma pulsada, com reversão periódica de corrente. Neste método, um ciclo é formado por um pulso de corrente catódica (j_c) – na qual ocorre a redução do material sobre o substrato – seguido por um pulso de corrente anódica (j_a), que realiza a oxidação, ou seja, a retirada do excesso de material do substrato.

A partir do ensaio voltamétrico realizado, foram adotados os potenciais de redução de - 0,6 V e de oxidação de + 0,2 V. O potencial de redução foi escolhido no intuito de garantir a deposição simultânea de ambas as espécies (cádmio e telúrio) para a formação do telureto de cádmio, porém, com maiores quantidades de telúrio, configurando a condutividade tipo-p ao filme. Já o potencial de oxidação foi escolhido a fim de evitar a remoção de grandes quantidades de material do substrato, o que comprometeria não só a uniformidade do filme, como também a espessura necessária.

Cada pulso é aplicado em determinado potencial, com tempo controlado. Os parâmetros experimentais de um ciclo constam na Tabela 5.1. Para os filmes em questão, foram realizados 30 ciclos. Os tempos catódico e anódico foram adotados de modo a manter constante a densidade de corrente aplicada.

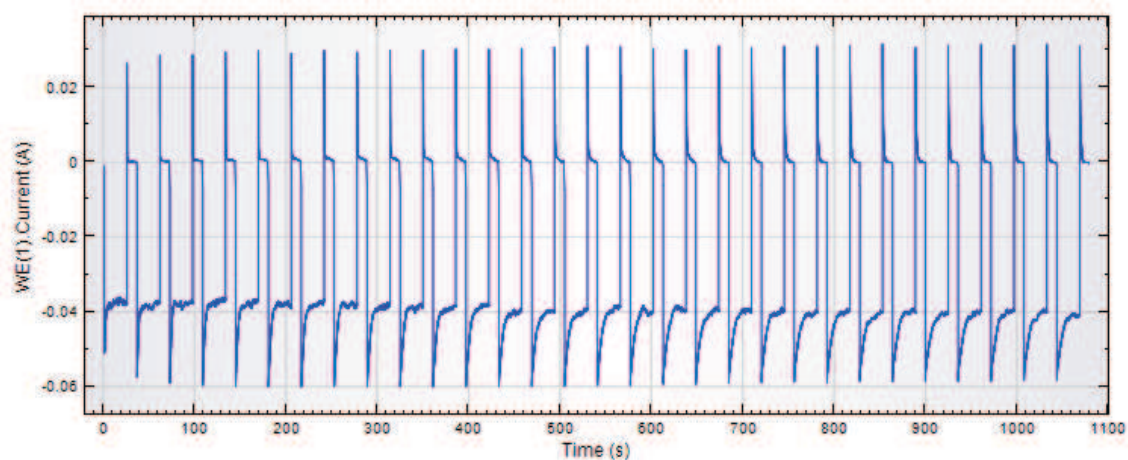
Tabela 5.1– Parâmetros adotados na eletrodeposição química

Potencial Catódico	Tempo Catódico (s)	Potencial Anódico	Tempo Anódico
- 0.6 V	25 s	+ 0.2 V	10 s

Fonte: elaborada pela autora.

Outros parâmetros experimentais importantes na deposição pulsada são a simetria dos pulsos e suas respectivas densidades de corrente catódica (J_c) e anódica (J_a). Tais parâmetros podem ser observados no gráfico (Figura 5.3) gerado durante a eletrodeposição. Os valores registrados são relativos à corrente. Porém, como a área do filme é de aproximadamente 1cm^2 , tais valores são tidos como densidade de corrente. Os valores obtidos foram, em média, de $J_c = - 0,06\text{ A}$ e $J_a = + 0,025\text{ A}$. Os pulsos apresentaram boa simetria durante todo o processo de deposição.

Figura 5.3 – Gráfico eletrodeposição pulsada com reversão periódica da corrente



Fonte: Autora.

Os filmes obtidos receberam ainda tratamento pós-deposição, no qual foram tratados quimicamente em solução 0.03 M de cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em álcool etílico, por 20 minutos, e termicamente em forno mufla à 350°C por 40 minutos. Temperaturas e tempos de exposição maiores que estes (como por exemplo, 400°C por 1h) danificaram os filmes, ocorrendo a retirada completa do material da superfície do substrato.

Ao final do processo, os filmes se apresentaram como mostra a Figura 5.4.

Figura 5.4 – Filmes de CdTe obtidos por eletrodeposição pulsada



Fonte: Autora.

5.2 Obtenção dos filmes de CdS

A técnica de deposição por banho químico (CBD) é uma técnica simples, de baixo custo e capaz de produzir grandes áreas de filme. Vem sendo utilizada na obtenção de filmes de CdS desde a década de 1960 (BEGGAS et al., 2016). É uma técnica que utiliza pequenas

quantidades de reagente e baixo consumo de energia. Permite a obtenção de filmes de boa qualidade, por meio do controle de parâmetros como pH, temperatura e concentração de reagentes, com crescimento do filme em um intervalo de tempo relativamente curto (NEVES, 2013).

O crescimento dos filmes de CdS pela técnica CBD envolve um sal de cádmio, tiuréia como fonte de enxofre, uma base para o ajuste do pH e um agente complexante para o controle da precipitação de íons (LIU Q. Q. et al, 2010).

A literatura nos mostra que diversos sais de cádmio são utilizados como fontes de íons Cd^{2+} (tais como sulfato de cádmio, cloreto de cádmio, iodeto de cádmio e acetato de cádmio), enquanto a tiuréia é o precursor mais comumente utilizado como fontes de íons S^{2-} (BEGGAS et al., 2016).

Para a formação dos filmes de CdS do trabalho em questão, foram utilizados sulfato de cádmio (CdSO_4) e tiuréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) como os precursores dos íons Cd^{2+} e S^{2-} , respectivamente. Além destes, os componentes descritos abaixo (FEITOSA et al, 2004):

- amônia (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl), formando uma solução tampão a atuar no controle do pH;
- Triton X100, agente surfactante não iônico, utilizado no intuito de melhorar a qualidade do filme;
- EDTA, utilizado como agente complexante.

O crescimento dos filmes de CdS consiste em reações que ocorrem entre os íons de cádmio Cd^{2+} e enxofre S^{2-} e se baseia no controle da precipitação e concentração destes íons em solução, realizado pelo agente complexante. As reações envolvidas durante o processo são, principalmente, as descritas pelas equações da Tabela 5.2 (SOUNDESWARAN, 2004).

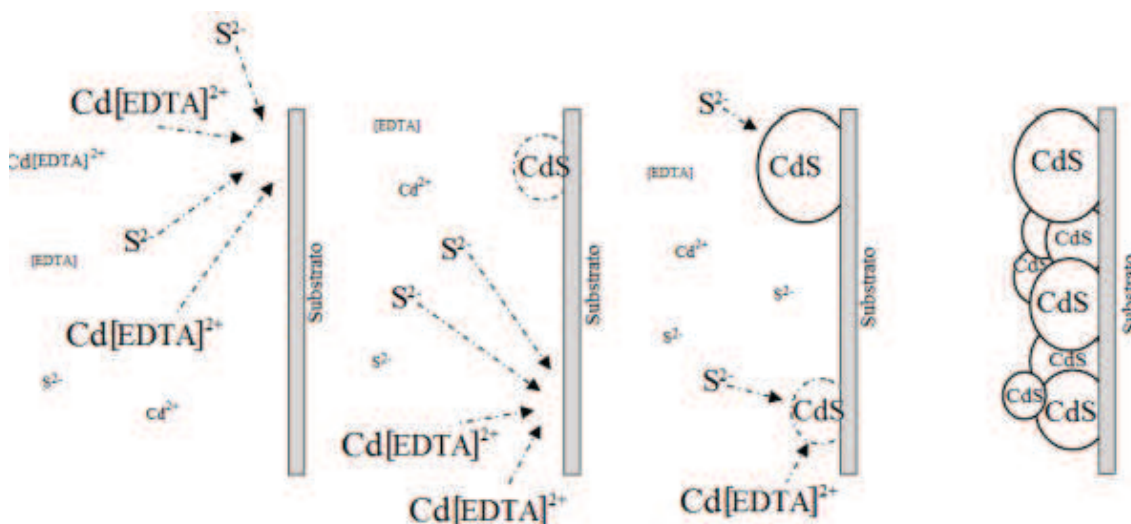
Tabela 5.2– Reações de formação do CdS

$\text{CdSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + (\text{SO}_4^{2-})$	5.4
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{SH}^- + \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.5
$\text{SH}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	5.6
$\text{Cd}_2^{+} + \text{Edta} \rightarrow [\text{Cd}(\text{Edta})_2]^{+} + \text{xOH}^- \rightarrow \text{CdS} + \text{y}(\text{NH}_3) + \text{outras reações}$	5.7

Fonte: elaborada pela autora.

O mecanismo descrito pelas equações da Tabela 5.2 é apresentado na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Crescimento dos filmes de CdS



Fonte: NEVES, 2013.

A formação do filme é baseada na liberação lenta dos íons Cd^{2+} e S^{2-} na solução e na subsequente condensação destes íons sobre o substrato.

Inicialmente, o EDTA se associa aos íons Cd^{2+} para formar o complexo $\text{Cd}[\text{EDTA}]^{2+}$, reduzindo as quantidades de íons de cádmio livres em solução. Grandes concentrações de íons Cd^{2+} em solução favorecem reações secundárias, formando precipitados coloidais de CdS, como o hidróxido de cádmio $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$. Tais reações devem ser evitadas, pois não contribuem para a formação do filme sobre o substrato (NEVES, 2013).

Em seguida, na superfície do substrato os íons S^{2-} quebram as ligações do complexo e se ligam aos íons Cd^{2+} , ocorrendo a formação do filme de CdS. Reações posteriores

contribuem no crescimento dos grãos, até que não haja mais íons disponíveis em solução (NEVES, 2013).

Inúmeros fatores influenciam nas características ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes obtidos pela técnica CBD. Alguns deles são a velocidade de agitação, a concentração dos reagentes, a temperatura do banho e o pH da solução (SOUNDESWARAN, 2004).

A contração dos reagentes, mais precisamente dos íons Cd^{2+} , influencia a espessura do filme formado: para altas concentrações de Cd^{2+} , os filmes apresentam grandes espessuras (Sivakumar et al, 2012). O pH da solução influencia tanto a espessura quanto a morfologia do filme: com o aumento do pH (para valores próximos a 11) ocorre a diminuição da espessura do filme e aumento do grão formado (MONROY *et al*, 2015).

A velocidade de crescimento dos filmes é controlada pela temperatura e influencia a morfologia da superfície e na geometria do grão formado. Por isso, faz-se necessário um controle acurado da temperatura. Temperaturas mais elevadas durante o processo aumentam a taxa de crescimento do filme (LIU et al, 2010).

A etapa de tratamento térmico pós-deposição, que consiste na exposição do filme a altas temperaturas, é comumente realizada em filmes de CdS que servirão de substrato para a deposição de filmes de CdTe, formando células de heterojunção CdS/CdTe. Nestes casos, o processo de recozimento é realizado no intuito de melhorar a qualidade cristalina do filme, formar grãos maiores e apassar possíveis defeitos na interface a ser formada, que poderão ocasionar curto-circuito no dispositivo (HUI e XIANGXIN, 2015).

Para serem utilizadas como camadas em células solares, os filmes de CdS devem ser compactos e uniformes, além de apresentar uma boa aderência ao substrato, ausência de furos ou outras imperfeições físicas (CALIXTO et al). No presente trabalho, apesar do filme de CdS não receber diretamente o filme de CdTe (ver configuração da célula na subseção 4.3.3), o tratamento térmico pós-deposição foi realizado igualmente em todos os filmes obtidos, no sentido de evitar ou apassar defeitos como estes e melhorar a aderência do filme.

A fim de obter filmes de boa qualidade, com alta transmitância e baixas espessuras, as concentrações dos reagentes, o pH da solução e a temperatura foram controlados e mantidos constantes.

5.2.1 Aspectos experimentais

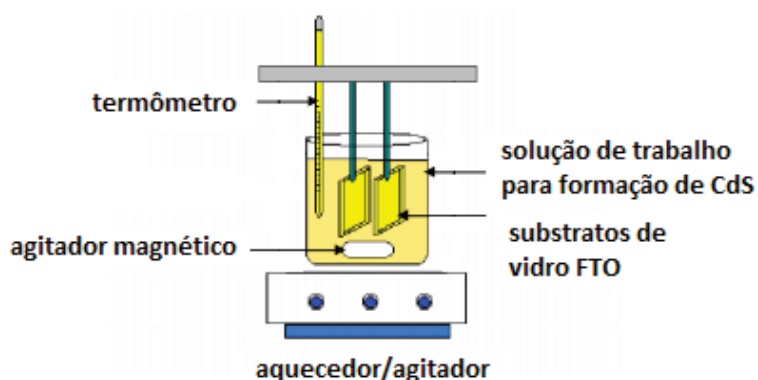
Os filmes de CdS foram depositados sobre substratos de vidro condutor FTO em solução aquosa alcalina, sob agitação e temperatura constantes. Seguindo a metodologia proposta por PINHEIRO *et al* e NEVES (2013), a Tabela 5.3 apresenta as concentrações dos reagentes utilizados no preparo de 100 ml de solução. Na Figura 5.6 estão representados os componentes do sistema de deposição.

Tabela 5.3– Reagentes para o preparo do CdS

Reagente	Massa (g)	Volume (ml)
CdSO ₄	0,0796	-
NH ₄ Cl	0,1358	-
Tiouréia	0,4588	-
EDTA	0,0050	-
NH ₄ OH	-	4,3
Triton X	-	0,05
H ₂ O	-	100

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 5.6 – Sistema para o banho químico de CdS



Fonte: adaptada de CALIXTO *et al*.

A deposição foi realizada em duas partes. Os substratos, previamente lavados em ultrassom, foram submersos em 50 ml da solução preparada, cujo pH variou entre 10 e 11. Com a solução sob agitação, a temperatura da solução foi elevada gradualmente até 80°C.

Atingida tal temperatura, os substratos foram retirados da solução e lavados com água deionizada. Este procedimento foi repetido, nos mesmos substratos, com os 50 ml restantes da solução.

Os filmes obtidos receberam ainda um pós-tratamento térmico a 300°C por uma hora. A Figura 5.7 mostra a aparência dos filmes ao final do processo.

Figura 5.7 – Filmes de CdS depositados pela técnica CBD



Fonte: Autora.

5.3 Obtenção da polianilina

A literatura reporta inúmeros estudos acerca da polimerização da anilina, que pode ser realizada química ou eletroquimicamente (BAVANE, 2014).

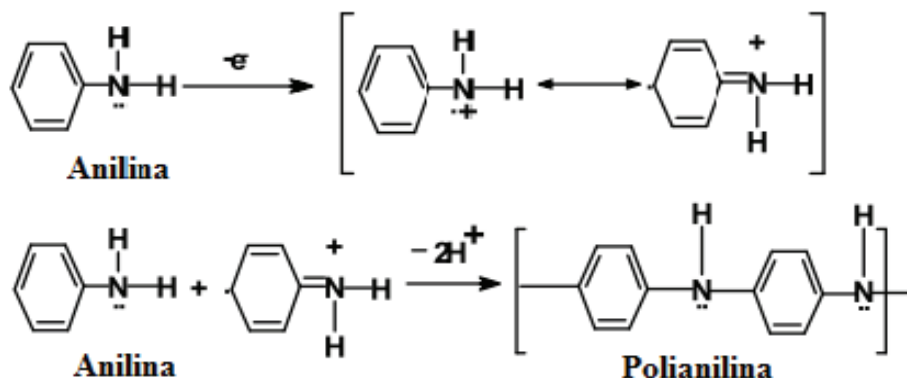
Na síntese eletroquímica, a PANI é obtida na forma de filme, através da oxidação anódica da anilina, dispensando o uso de agentes oxidantes. Métodos eletroquímicos tendem a rendimentos mais baixos, apesar de apresentar vantagens como a fácil caracterização por técnicas espectroscópicas (BARROS, 2006).

O método mais comumente utilizado na obtenção da PANI envolve a polimerização oxidativa da anilina (BAVANE, 2014). A síntese química é capaz de produzir polímeros de alto peso molecular, elevada pureza, em grandes quantidades. Para polímeros condutores, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam com o aumento do peso molecular, o que torna a síntese química bastante atrativa (BARROS, 2006).

Independentemente do método adotado, o processo de polimerização em meio ácido é radicalar. No processo de oxidação ocorre a retirada de um elétron do par isolado do nitrogênio, formando um radical-cátion. De acordo com o pH do meio, este radical-cátion

reage com outros, gerando acoplamentos sucessivos que promovem o aumento da cadeia polimérica (Figura 5.8) (BARROS, 2006).

Figura 5.8 – Polimerização da PANI



Fonte: adaptada de BAVANE (2014).

A polimerização da anilina se dá por meio de um agente oxidante – como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 ou FeCl_3 , por exemplo –, em meio ácido, geralmente HCl , H_2SO_4 ou outro ácido orgânico ou inorgânico (BAVANE, 2014). O persulfato de amônia $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ é um dos agentes oxidantes mais utilizado na oxidação da anilina em meio aquoso ácido (BOAVENTURA, 2009).

Muitos parâmetros influenciam no tamanho das cadeias formadas, na morfologia e na condutividade do polímero. Alguns deles são as condições de oxidação, o tipo de ácido dopante, o tempo de reação e a temperatura. Tais parâmetros são conhecidos e podem ser controlados (BARROS, 2006).

A dopagem da PANI, conforme mencionado anteriormente, é realizada por protonação, diferentemente dos métodos clássicos de dopagem, que envolvem a oxidação parcial da cadeia principal do polímero. A dopagem é realizada pela adição de ácido ao produto final do processo.

A solubilidade da PANI é um fator crítico. Várias estratégias vêm sendo desenvolvidas para tentar contornar esse problema, como a solubilização do polímero em sistemas especiais e a blendagem com polímeros convencionais facilmente processados.

As blendas poliméricas são empregadas no intuito de melhorar a processabilidade das PANI's e demais polímeros condutores. Nesta técnica, as propriedades mecânicas dos polímeros facilmente processados são combinadas às propriedades ópticas e elétricas dos polímeros condutores. As blendas são formadas pela mistura entre os polímeros, sem que haja

ligações químicas entre eles. Blendas com acentuada separação de fase - como partículas dispersas -, são chamadas de compósitos (BARROS, 2006).

5.3.1 Aspectos experimentais

O sistema mais utilizado para a síntese química da polianilina envolve o persulfato de amônio como agente oxidante em solução aquosa de ácido sulfúrico (FORNAZIER, 2009).

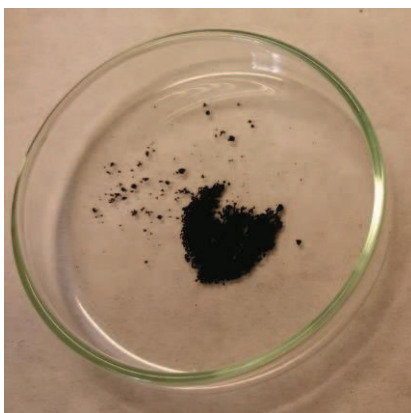
A síntese química da polianilina será realizada utilizando estes reagentes, segundo metodologia adotada por Huang (1986) e outros pesquisadores. Para tanto, foram preparadas as seguintes soluções:

- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,4 M
- Anilina 0,4 M
- HCl 1M

Inicialmente, 10 ml da solução de anilina 0,4 M foram adicionados a 50 ml de HCl 1M, sob agitação e à temperatura ambiente. Após 10 minutos, foram adicionados 10 ml da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,4 M, sendo mantidas as condições de agitação e temperatura por mais 30 minutos. Após este tempo, observou-se a formação do precipitado verde, tratando-se da PANI na forma sal esmeraldina.

O precipitado formado foi então filtrado, lavado repetidas vezes com HCl 1M e seco em estufa à 50°C por 24h. Ao final do processo, a PANI se apresentou como mostra a Figura 5.9.

Figura 5.9 – Polianilina (pó verde escuro)



Fonte: Autora.

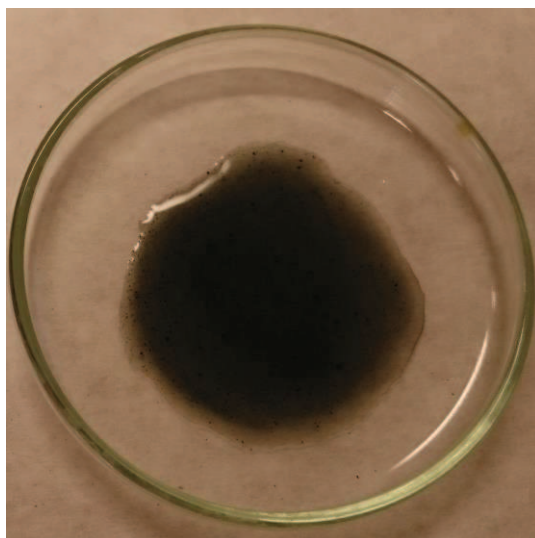
Os componentes do eletrólito da célula foram dispersos em quitosana. Para tanto, uma

solução de quitosana 1% (m/v) foi preparada através da dissolução do polímero em ácido acético glacial a 1% (v/v).

5.4 Montagem dos dispositivos

Os dispositivos foram montados a partir dos filmes de CdTe tipo-p e CdS tipo-n e do eletrólito polimérico. O eletrólito foi composto de polianilina e perclorato de lítio (LiClO_4), ambos dispersos em quitosana, se apresentando como mostra a Figura 5.10. As composições utilizadas são apresentadas na Tabela 5.4.

Figura 5.10 – Eletrólito polimérico



Fonte: Autora.

Tabela 5.4– Composição dos eletrólitos

Eletrólito	PANI (g)	LiClO_4 (g)	V quitosana (ml)
E1	0,0035	0,050	0,5
E2	0,0035	0,025	0,5
E3	0,0035	0,015	0,5

Fonte: elaborada pela autora.

Os dispositivos foram montados conforme descrito abaixo:

- Os filmes de CdTe e CdS (depositados sobre o substrato de vidro condutor) foram brevemente aquecidos à aproximadamente 50°C em uma chapa aquecedora;
- Ainda sob aquecimento, o eletrólito foi gotejado sobre toda a área contendo o filme de

CdTe;

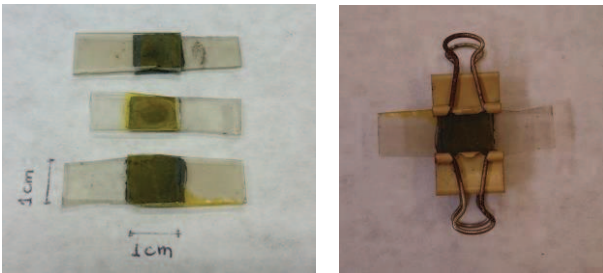
- Finalmente, os filmes foram unidos, permanecendo mais alguns minutos sob aquecimento, a fim de que a selagem fosse a melhor possível.

A partir de cada eletrólito (E1, E2 e E3), foram montados dispositivos em triplicata, conforme a Tabela 5.5. A aparência dos dispositivos é mostrada na Figura 5.11.

Tabela 5.5– Dispositivos fabricados	
Eletrólito	Célula
Sem Eletrólito	E0C0
	E0C1
	E0C2
E1	E1C1
	E1C2
	E1C3
E2	E2C1
	E2C2
	E2C3
E3	E3C1
	E3C2
	E3C3

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 5.11 – Células CdTe/CdS com eletrólito polimérico



Fonte: Autora.

Com os dispositivos prontos, procedeu-se à caracterização elétrica dos mesmos.

5.5 Métodos de caracterização

No presente trabalho foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), de difração de raios-X (DRX), espectroscopia UV-visível e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

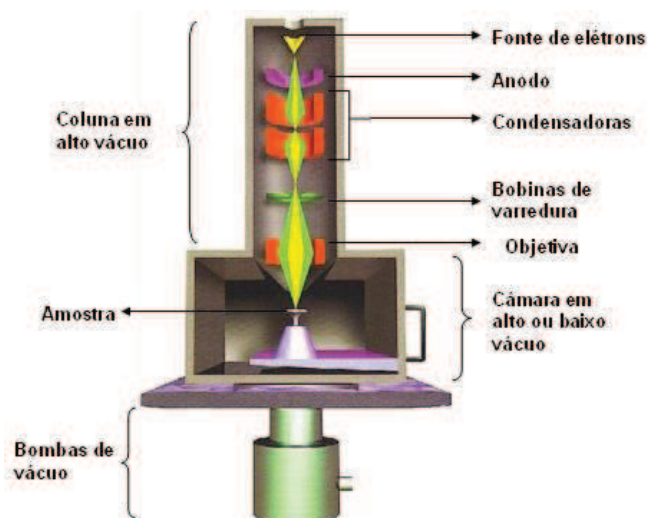
As subseções a seguir trazem resumo teórico acerca destas técnicas de caracterização.

5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite avaliar a morfologia da superfície de um material, determinar dimensões e identificar elementos químicos presentes em uma amostra sólida. Ao contrário da microscopia eletrônica de transmissão, permite a visualização de estruturas tridimensionais com elevado grau de detalhamento da amostra.

Os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura estão representados na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Desenho esquemático da coluna de um microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>

Para a formação da imagem, as lentes condensadoras do microscópio focam e aceleram os elétrons emitidos por um filamento de tungstênio, que opera numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV.

O feixe de elétrons interage com a amostra e produz elétrons e fótons, que são então coletados por detectores e convertidos em sinais de vídeo. As partículas e raios que resultam da interação do feixe de elétrons com a amostra devem retornar à superfície da amostra e, a partir dela, seguirem para o detector para que sejam identificadas (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

As amostras emitem diferentes sinais, dentre os quais os mais utilizados para a formação da imagem são originários dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados.

Elétrons secundários são elétrons de baixa energia ($<50\text{eV}$), resultantes da interação do feixe de elétrons com a amostra. Por apresentarem livre caminho médio baixo (2 a 20 nm), somente os elétrons gerados na superfície podem ser reemitidos e detectados para a formação da imagem.

Elétrons retroespalhados apresentam energia que pode variar de 50 eV até a energia do elétron primário. São originados da colisão elástica dos elétrons primários com a superfície da amostra. Elétrons deste tipo permitem a formação de imagens topográficas e de composição da amostra (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

Por meio de um detector de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico, é possível a identificação dos diferentes elementos químicos presentes na amostra, por meio de um mapeamento de composição. Esta microanálise elementar é a chamada espectroscopia de energia dispersiva (EDS, ou ainda EDX) que, pela detecção dos raios-X formados e emitidos pela amostra, como resultado do bombardeamento do feixe de elétrons sobre ela, gera picos característicos para cada elemento (SEQUEIRA, 2012).

Basicamente, ao terem sua superfície bombardeada por um feixe de elétrons, os elétrons mais externos da amostra são excitados, sendo levados a outros níveis energéticos. Ao retornarem para os níveis iniciais, emitem a energia adquirida em comprimento de onda no espectro de raios X. O detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada aos elétrons emitidos que, por serem característicos de cada material, permitem a sua identificação.

A análise de EDS é bastante importante, pois permite a detecção de possíveis impurezas ou interferentes presentes na amostra, além de quantificá-los (LIMA, 2010).

O microscópio eletrônico de varredura permite a análise de diferentes materiais, como metais, materiais poliméricos e biológicos. Para materiais isolantes, faz-se necessário o prévio processo de metalização da amostra, que consiste no seu recobrimento com ouro, a fim de melhorar a emissão de elétrons para formação da imagem.

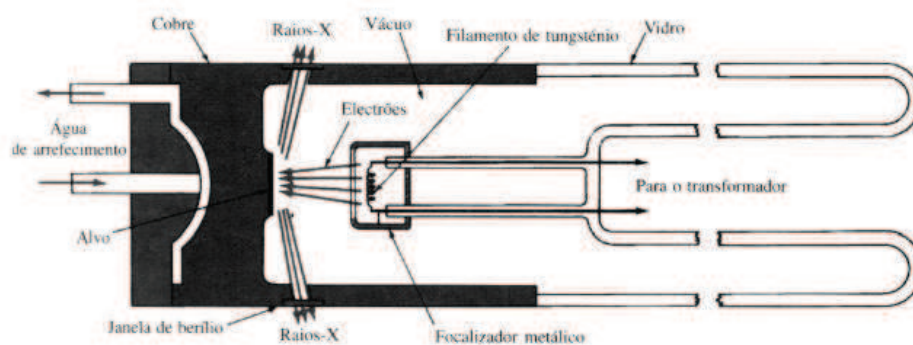
As análises de MEV e EDS foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG – FEI.

5.5.2 Difração de raios-X (DXR)

A técnica de difração de raios-X permite a avaliação das estruturas cristalinas de materiais.

A Figura 5.13 mostra uma ampola de difração para a geração de raios X. Para tanto, um filamento de tungstênio (cátodo) é aquecido, liberando elétrons. Os elétrons são então acelerados em direção ao alvo (ânodo) através do vácuo pela diferença de potencial (da ordem de 35 kV) existente entre cátodo e ânodo. Ao colidirem com a amostra, há a emissão de raios X (SEQUEIRA, 2012).

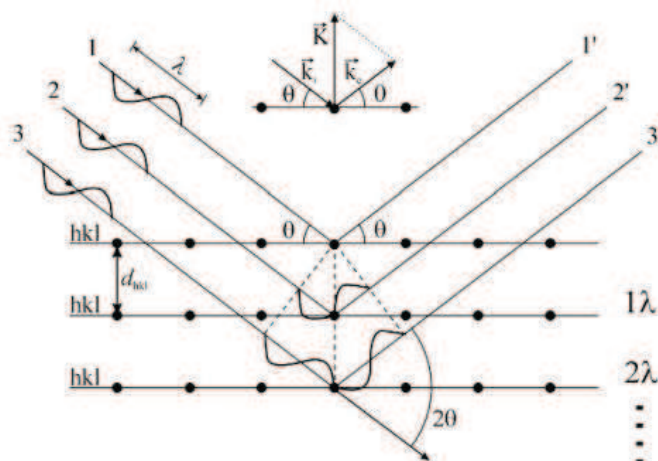
Figura 5.13 - Representação da seção longitudinal de uma ampola de raios-X de filamento



Fonte: Disponível em < <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf> >

Os comprimentos de onda dos raios X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos. Ao receberem incidência de raios X, cada plano de átomos do cristal age como uma superfície refletora. Na Figura 5.14, as linhas horizontais representam um conjunto de planos cristalográficos paralelos, de índices de Miller ($h\ k\ l$).

Figura 5.14 – Reflexão de raios-X.



Fonte: Disponível em < <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf>>

Como resultado da lei de reflexão, o ângulo dos raios refletidos por um determinado plano é igual ao ângulo dos raios incidentes. Porém, cada cristal apresenta diferentes planos atômicos. Assim, quando um feixe raios-X de comprimento de onda λ se choca com este conjunto de planos formando um ângulo que deixem os vários planos em fase, ocorre uma interferência construtiva. Esta interferência vai depender, então, do ângulo de incidência, do comprimento de onda dos raios-X e da distancia interplanar².

A interferência construtiva se dá quando a diferença de fase entre raios refletidos em planos diferentes correspondem a um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$), sendo expressa pela Lei de Bragg, dada pela equação 5.8.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (5.8)$$

A lei de Bragg nos dá a relação entre as posições angulares (θ) dos feixes difratados em termos do comprimento de onda λ do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar d_{hkl} dos planos cristalográficos.

O difratômetro possui um contador de radiação para determinar o ângulo da radiação difratada e sua intensidade, que dependerá do número de átomos presentes na amostra e da forma como estão distribuídos na rede cristalina.

Nos difratogramas gerados, cada pico corresponde à difração por um plano cristalino, e eles permitem avaliar a orientação dos cristais ou orientação preferencial no caso dos policristais, assim como o tamanho médio do cristalito, através da fórmula de Scherrer (SEQUEIRA, 2012).

² Disponível em: <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf>. Acesso em: 07/04/17

As análises DRX foram realizadas em difratômetro Bruker D8 Advanced.

5.5.3 Espectroscopia de absorção no UV-Visível

O objetivo principal de um espectro de absorção é medir quanta radiação de determinado comprimento de onda uma amostra consegue absorver. Uma forma simples de realizar tal medida se dá através da técnica de espectroscopia dispersiva: a amostra é sujeita a um feixe de luz monocromático e a absorção é medida, como no caso da espectroscopia UV-Vis³.

A espectroscopia de absorção na região do UV-visível é uma técnica que permite obter espectros de absorbância (A), transmitância (T) ou refletância (R), em função do comprimento de onda (λ) da luz que incide sobre o material. É utilizada na análise de diversas espécies orgânicas e inorgânicas (SEQUEIRA, 2012).

A absorção da energia incidente sobre o material depende da estrutura da molécula. Para cada substância química, portanto, é gerado um espectro de absorção característico, na forma de uma banda larga.

Uma banda de absorção tem como principais características sua posição e intensidade. O centro da banda de absorção está relacionado ao comprimento de onda da radiação necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade está relacionada, principalmente, à interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico (SKOOG, 1992).

A quantidade de luz absorvida é dada pela lei de Lambert-Beer, que apresenta a absorbância em função da concentração das espécies presentes (c), da distância que luz percorre para alcançar a amostra (b) e da absortividade (ϵ), segundo a equação 5.9.

$$A = \epsilon c b = \log (I_0 / I) \quad (5.9)$$

A quantidade de luz absorvida é dada tanto pela absorbância quanto pela transmitância. A transmitância é definida pela equação 5.10.

$$T = I_0 / I \quad (5.10)$$

A absorbância e a transmitância se relacionam da seguinte forma:

$$A = \log (I / I_0) = \log (1 / T) \quad (5.11)$$

No caso de semicondutores, a análise dos espectros de absorção UV-vis gerados permite a determinação do gap de energia (E_g) do material. Tais parâmetros podem ser estimados através da construção de gráficos $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$, como o apresentado na Figura

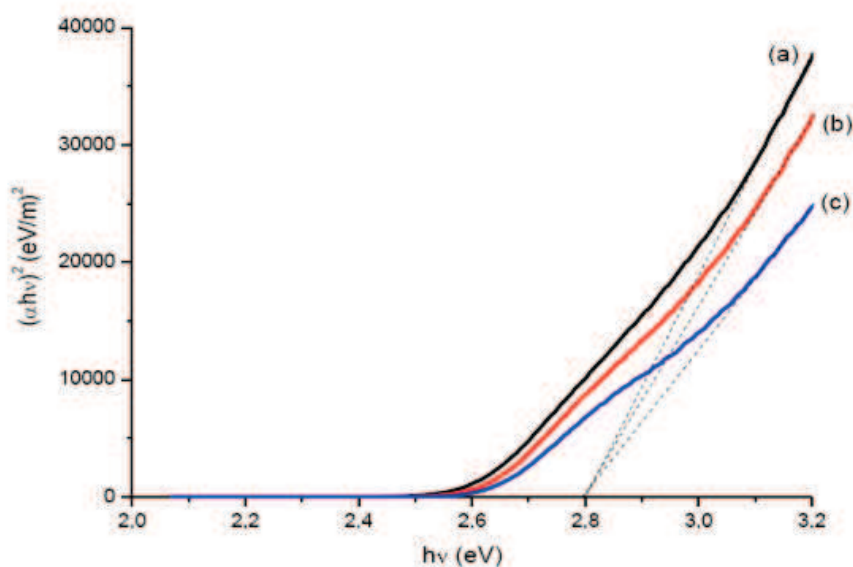
³ Disponível em: <http://www.fcencias.com/2014/11/13/espectroscopia-de-infravermelhos-ftir-laboratorio-online/>
Acesso em: 16/03/17

5.15, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e α é o coeficiente de absorção, calculado pela equação 5.12, para os respectivos comprimentos de onda (Ramanery, 2012).

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot Ab}{c} \quad (5.12)$$

Na equação 5.12, Ab é o valor da absorbância e C o caminho óptico da cubeta.

Figura 5.15 – Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$



Fonte: Ramanery, 2012.

O E_g do material é então determinado pela interseção da reta tangente da curva com o eixo da abscissa.

5.5.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais presentes em uma amostra. Está relacionada ao modo como os átomos interagem com a radiação infravermelha (BARROS, 2006).

A técnica de FTIR é mais comumente utilizada para compostos orgânicos, apesar de, com o desenvolvimento de instrumentação de longo comprimento de onda, vir sendo utilizada também na análise de compostos inorgânicos (FIORINI, 2000).

Os átomos de um elemento e o tipo de ligação formada entre eles vibram em frequências características. Ao receberem radiação infravermelha, a amplitude de vibração das

ligações de um composto orgânico aumenta. Dessa forma, a absorção da radiação infravermelha por uma molécula orgânica é característica do grupo funcional e dos átomos que a formam (BARROS, 2006).

A técnica é realizada por espectrofotômetros de infravermelho, cujo funcionamento é baseado em uma fonte emissora de radiação infravermelha, enfraquecida conforme atravessa a amostra. A redução de intensidade está relacionada às vibrações moleculares. A radiação residual é então medida e convertida em espectro. Para converter os dados obtidos pelos espectros de radiação, faz-se o uso matemático da transformada de Fourier.

5.5.5 Caracterização elétrica

Os ensaios sob iluminação foram realizados com a exposição dos dispositivos a valores crescentes de irradiância. Os dispositivos foram conectados aos eletrodos e expostos à radiação crescente, até o valor máximo de 105 mW/cm^2 , correspondente ao led utilizado (branco quente), gerando uma curva I - V característica para cada célula. A simulação foi realizada em potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N Metrohm.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção foram descritos e discutidos os resultados das caracterizações dos materiais obtidos. Inicialmente são abordadas as características das camadas individuais e, em seguida, são explanados os resultados da caracterização elétrica realizada nos dispositivos fabricados.

6.1 Caracterização dos filmes de CdS

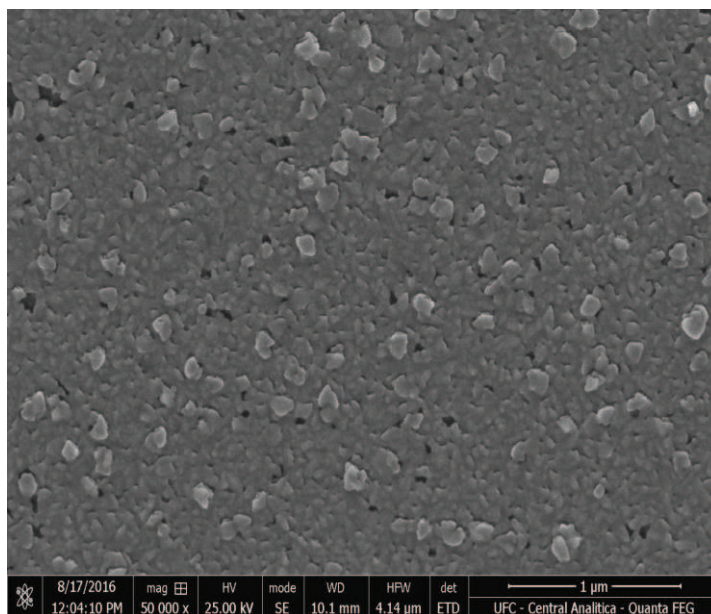
Os filmes de CdS foram caracterizados pelas técnicas de MEV, EDS, DRX e UV-vis, cujos resultados são comentados nas subseções que seguem.

6.1.1 *Morfologia e composição*

O bom conhecimento da morfologia superficial é de extrema importância no desenvolvimento de células solares de filmes finos. Nesse sentido, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a uniformidade com que os filmes foram formados sobre o substrato e detectar a presença de defeitos nas suas superfícies.

Os filmes de CdTe e de CdS foram depositados sobre substrato de vidro condutor FTO, de modo que se torna importante avaliar também a sua morfologia superficial, a fim de distinguir possíveis interferências entre as estruturas. A figura 6.1 apresenta a microscopia da camada de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositada sobre o vidro, que se apresentou compacta e uniformemente distribuída, com poucos, porém presentes, espaços vazios.

Figura 6.1 – MEV da camada de SnOx:F sobre vidro. Magnitude: 50.000x

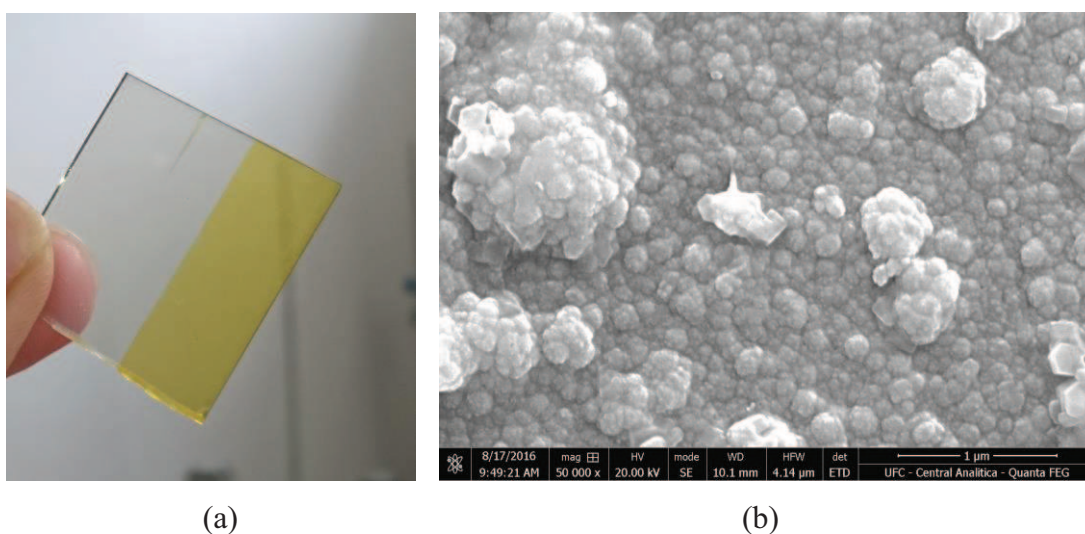


Fonte: Autora.

Macroscopicamente, os filmes de CdS se apresentaram uniformes, de baixa espessura e com boa aderência ao substrato, como é possível observar na Figura 6.2a.

A Figura 6.2b nos mostra a morfologia superficial correspondente a este filme, e que foi depositado sobre substrato de vidro FTO pela técnica CBD, a 80°C e pH ~ 11.

Figura 6.2 – (a) Aspecto macroscópico do filme de CdS; (b) Microscopia eletrônica de varredura correspondente



O filme apresentou grãos bem definidos e bem distribuídos, com a presença de aglomerados esféricos, formados pelo agrupamento de grãos menores, proporcionados,

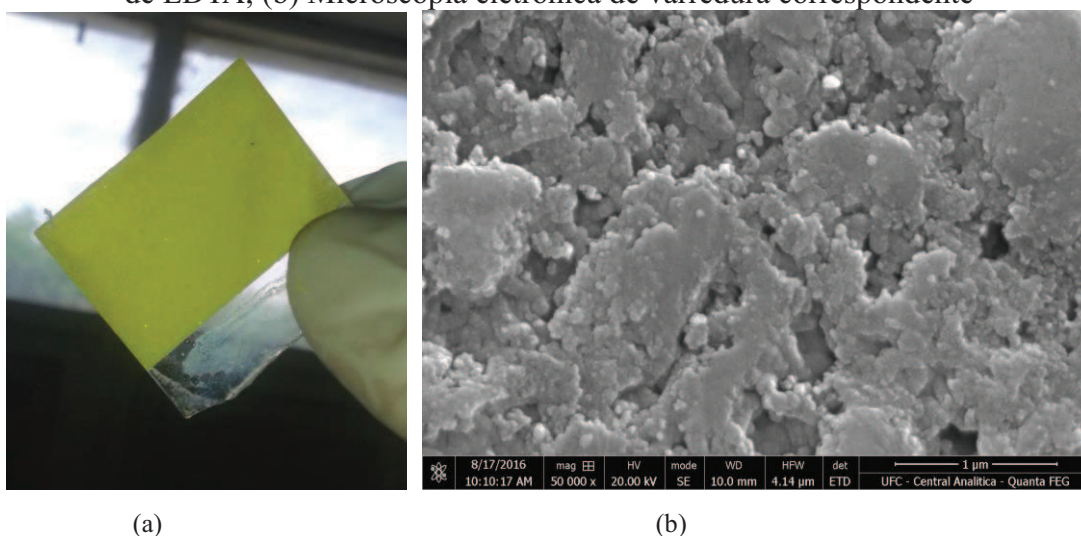
possivelmente, pelo pH alcalino da solução. Segundo Monroy et al (2016), altos valores de pH (em torno de 11) auxiliam no crescimento dos grãos. De modo geral, o filme se apresentou compacto, sem orifícios, rachaduras ou vazios, indicando uma alta densidade de empacotamento do filme (SIVAKUMAR et al, 2012).

A espessura do filme de CdS é de extrema importância para se obter dispositivos fotovoltaicos de qualidade. Por ser utilizado com “janela óptica” da célula, são necessárias espessuras reduzidas, de modo a proporcionar uma alta transmitância óptica à camada pela qual a luz incide no dispositivo. A espessura pode ser avaliada de maneira precisa através da técnica de perfilometria, por exemplo. Porém, esta técnica não foi utilizada no trabalho em questão. A espessura dos filmes foi controlada através do controle das reações e avaliada apenas visualmente.

Conforme comentado anteriormente, a formação do filme de CdS envolve a precipitação das espécies Cd^{2+} e S^{2-} na superfície do substrato, sendo controlada pela concentração de reagentes na solução. O controle da precipitação destas espécies é realizado, principalmente, pelo agente complexante, no caso, EDTA. O EDTA forma complexos com os íons de cádmio, controlando a sua chegada à superfície, para posterior formação do composto.

A figura 6.3 nos mostra as características de um filme de CdS obtido sob o mesmo procedimento que o filme apresentado na figura 6.2, porém, com uma menor concentração de EDTA em solução.

Figura 6.3 – (a) Aspecto macroscópico do filme de CdS obtido com uma menor concentração de EDTA; (b) Microscopia eletrônica de varredura correspondente



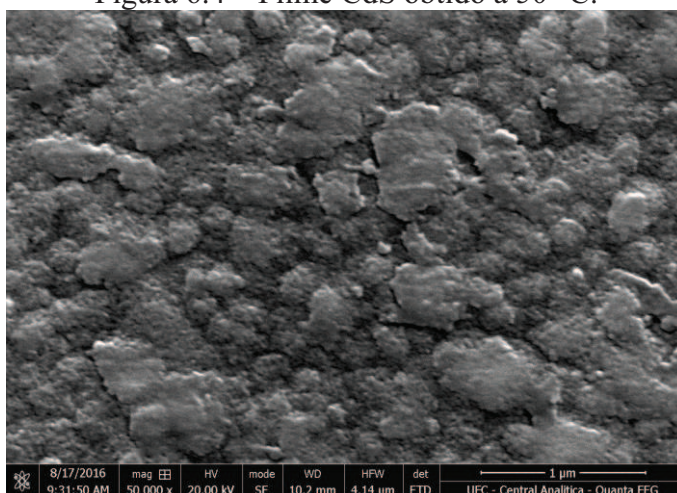
Uma menor quantidade de agente complexante resulta em uma maior concentração de

íons Cd^{2+} livres em solução, que favorecem reações secundárias, formando precipitados coloidais de CdS, como o hidróxido de cádmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (NEVES, 2013). Tais precipitados não contribuem para a formação do filme, mas se depositam sobre a superfície do substrato, elevando a espessura da camada e conferindo-lhe opacidade, como é possível observar na Figura 6.3a.

Através da microscopia da figura 6.3b é possível observar a sobreposição de aglomerados formados por pequenos grãos e a presença de algumas vacâncias, que surgem como resultado, possivelmente, da precipitação descontrolada dos íons Cd^{2+} .

A temperatura do banho químico influencia na morfologia da superfície e na taxa de crescimento dos grãos (LIU et al, 2010). A figura 6.4 nos mostra a microscopia de um filme obtido a uma temperatura de banho de 50 °C. É possível observar a presença de estruturas amorfas, com grãos mau crescidos e sem contornos definidos.

Figura 6.4 – Filme CdS obtido a 50 °C.

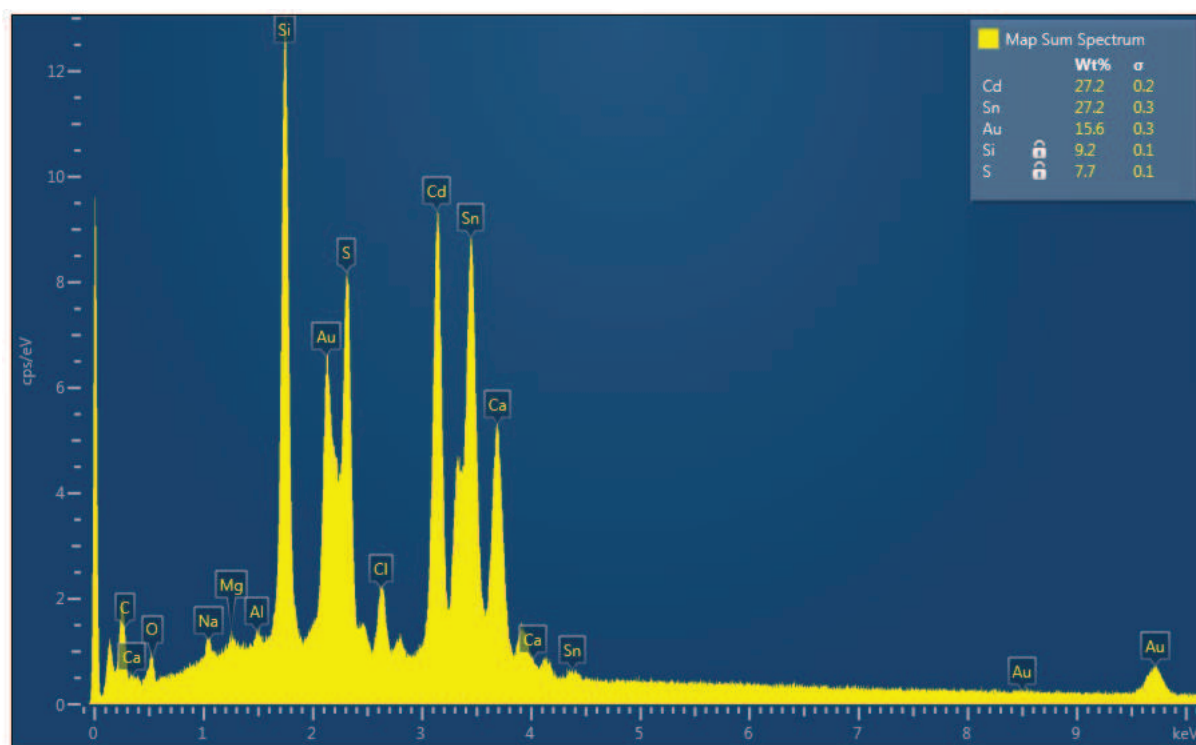


Fonte: Autora.

Os filmes de CdS utilizados na fabricação das células do presente trabalho apresentaram morfologia e aspecto macroscópico similares aos da Figura 6.2, estando em conformidade com os filmes obtidos por Liu et al (2010), Sivakumar et al (2012), Calixto *et al* e Monroy *et al* (2016).

O CdS é um semicondutor intrinsecamente tipo-n (HUI e XIANGXIN, 2015), caracterizado por maiores quantidades de cádmio que sulfeto em sua composição, como de fato nos mostra o espectro obtido através de análise EDS, apresentado na Figura 6.5. O filme analisado apresentou composição de 27,2% de Cd e 7,7% de S, além de quantidades menos consideráveis de outras espécies e impurezas.

Figura 6.5 – EDS filme CdS obtido pela técnica CBD



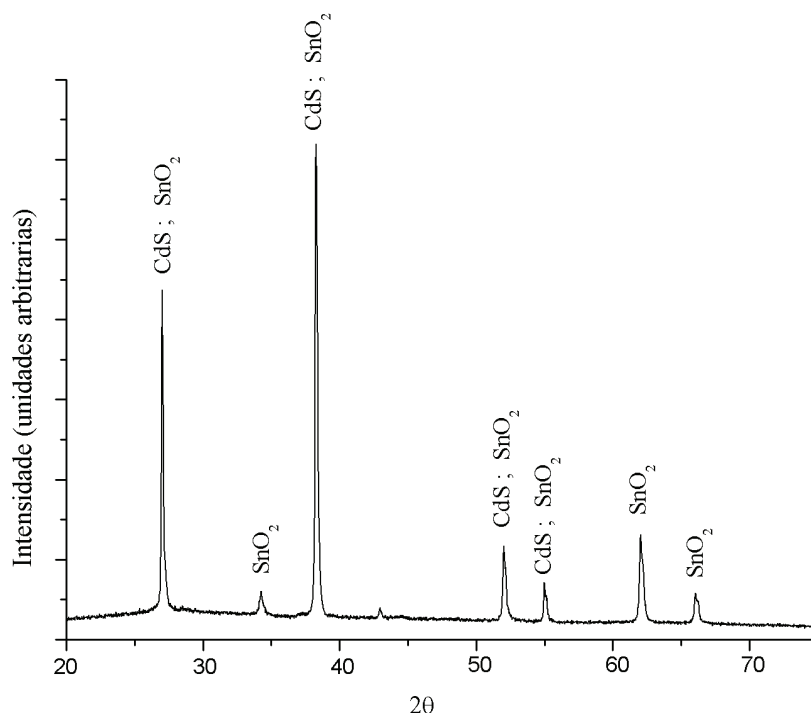
Fonte: Autora.

Cloro e estanho, como dito anteriormente, surgem como resíduo do preparo do FTO, enquanto o ouro (Au) é contribuição da etapa de metalização, realizada sobre a amostra anteriormente à análise de microscopia. O silício (Si) é componente do substrato de vidro sobre o qual são depositadas as camadas semicondutoras. O cálcio (Ca), por exemplo, surgem como contaminante na amostra, pois não participa como reagente ou resíduo de nenhum processo relacionado à formação do CdS. As demais espécies foram detectadas em quantidades insignificantes, estando presentes no espectro devido à programação do software utilizado na análise EDS.

6.1.2 Estrutura

O difratograma obtido por DRX para o filme de CdS é mostrado na Figura 6.6.

Figura 6.6 – DRX filme CdS obtido por CBD



Fonte: Autora.

Devido às pequenas espessuras dos filmes, foi possível identificar picos correspondentes tanto ao CdS como ao SnO₂ do substrato (FTO), com alguns destes picos sendo a contribuição das duas fases, simultaneamente. Tal fato pode ter ocorrido devido a alguns dos planos da rede do CdS difratarem em ângulos bastante próximos aos dos planos da rede do SnO₂, ocasionando a interferência entre os picos (FERNANDES, 2009).

Segundo o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, o pico de difração mais intenso do CdS (JCPDS, n° 10-0454), que ocorre aproximadamente em $2\theta = 26,52^\circ$, é muito próximo ao pico mais intenso do SnO₂, que ocorre em aproximados $26,61^\circ$. Esta proximidade entre os planos de difração acaba por interferir na identificação dos picos referentes ao CdS isoladamente. Conclui-se, portanto, que os picos identificados são contribuição do CdS e do SnO₂ do substrato. Para uma análise mais aprofundada acerca da razão entre as duas fases, seria necessário realizar outras análises, como por exemplo, o refinamento e Rietveld.

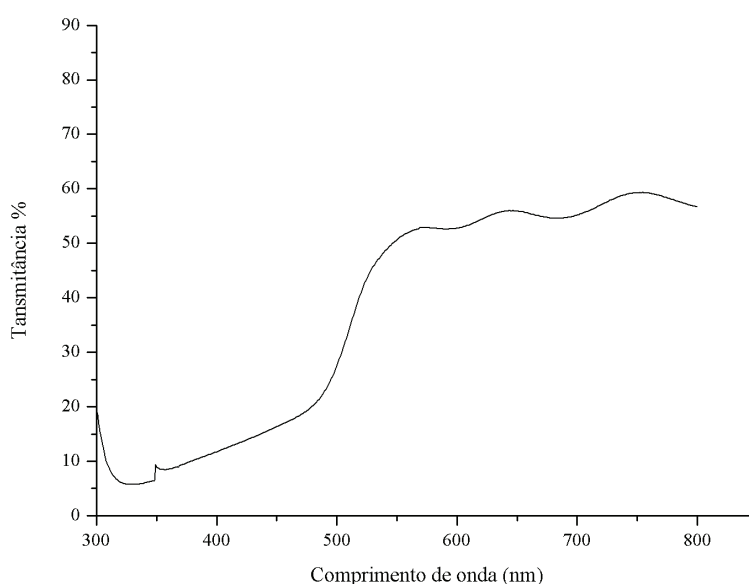
Segundo Beggas et al (2016), o CdS pode apresentar fase cúbica ou hexagonal, apesar desta última ser preferível para aplicações fotovoltaicas, devido à sua estabilidade termodinâmica. Segundo os dados reportados pela literatura, filmes de CdS depositados pela técnica CBD a altas temperaturas apresentam estrutura cúbica (OLIVA, 2003). Este fato foi

comprovado com base na análise de DRX efetuada (JCPDS n° 01-075- 0581).

6.1.3 Espectroscopia UV-vis

A Figura 6.7 mostra o espectro de transmitância óptica do filme de CdS, na faixa de comprimento de onda de 300-800 nm. É possível observar que o filme apresentou boa transmitância na região visível do espectro, exibindo de 55% a 60% de transmitância em faixas acima de 500 nm.

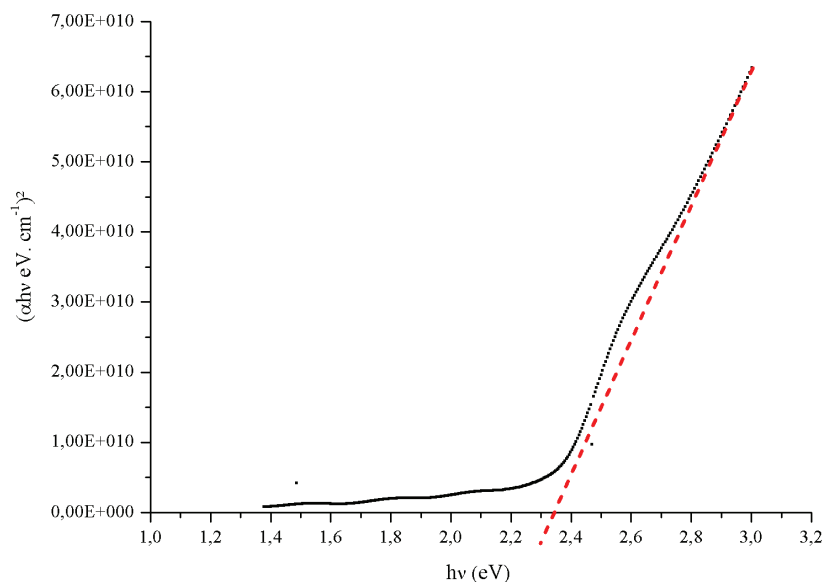
Figura 6.7 – Espectro de Transmitância óptica do filme de CdS



Fonte: Autora.

O gap de energia (E_g) é um dos parâmetros mais importantes a ser determinado em materiais semicondutores utilizados em dispositivos fotovoltaicos. O E_g dos filmes de CdS obtidos foram calculados pela extrapolação da porção linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ até o eixo de energia, onde $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (TAUC et al, 1966). A Figura 6.8 mostra a curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para transição direta do filme de CdS. A extrapolação da região linear nos mostra um band gap em torno de 2,35 eV.

Figura 6.8 – Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ (transição direta) para a determinação do gap de energia do CdS



Fonte: Autora.

O valor padrão do band gap do CdS é de 2,42 eV (HUI e XIANGXIN, 2015). Os valores de band gap reportados pela literatura para filmes de CdS depositados pela técnica CBD se encontram na faixa de 2,42 - 2,62 eV. Pequenos desvios do valor padrão podem estar relacionados à morfologia e ao tamanho dos grãos, e valores maiores que o padrão podem ser atribuídos à melhoria da cristalinidade do filme (RAMAIAH et al, 2000). Ramaiah et al (2000) reportam ainda valores de band gap menores que o padrão, chamados “sub-band gaps”, em torno de 2,35 eV, relacionados ao CdS de estrutura cúbica.

Portanto, pode-se concluir que o valor do band gap apresentado pelo CdS obtido (em torno de 2,35 eV) está intimamente relacionado à sua estrutura cristalina cúbica, identificada por DRX, mostrando que o valor obtido está em conformidade com os dados da literatura.

6.2 Caracterização dos filmes de CdTe

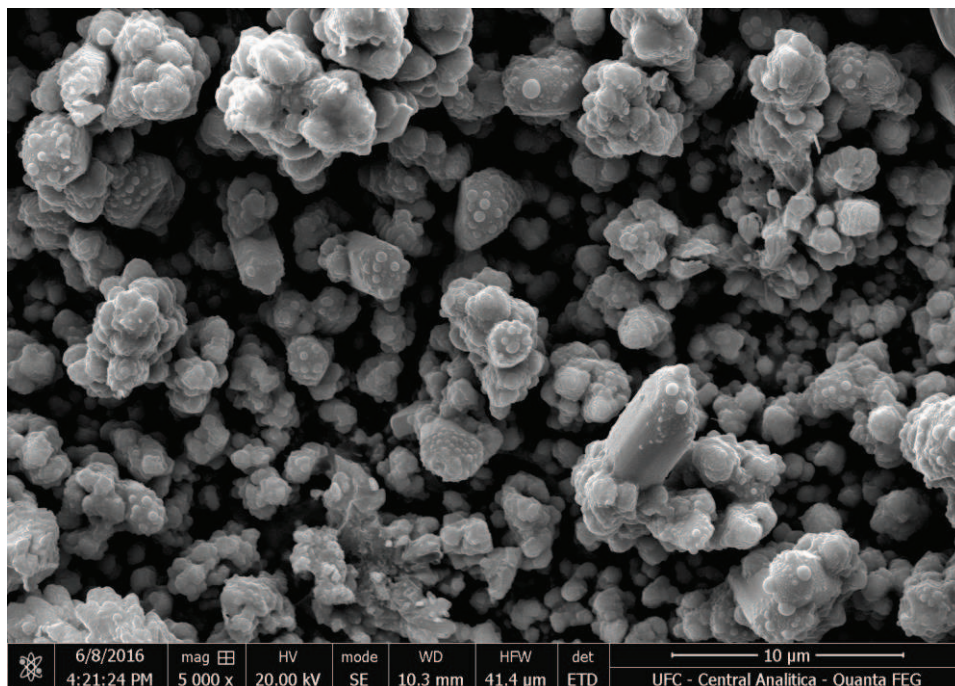
Os filmes de CdTe foram caracterizados pelas técnicas de MEV, EDS, DRX e UV-vis, cujos resultados são comentados nas subseções que seguem.

6.2.1 Morfologia e composição

De maneira macroscópica, os filmes de CdTe se apresentaram uniformes, com boa

aderência ao substrato e sem a formação de trincas, como foi possível observar pela Figura 5.4. A Figura 6.9 apresenta a microscopia do filme de CdTe obtido a - 0,6 V e temperatura de deposição de 70°C, com tratamento pós-deposição em CdCl₂, à 350 °C.

Figura 6.9 - MEV filme de CdTe obtido a - 0,6 V, 70°C. Magnitude 5.000x



Fonte: Autora.

Pode-se observar uma morfologia nodular, com aglomerados formados por grãos de tamanho variado. É notável também a presença de inúmeras vacâncias, o que se deve, possivelmente, ao controle insuficiente da nucleação e subsequente crescimento do filme.

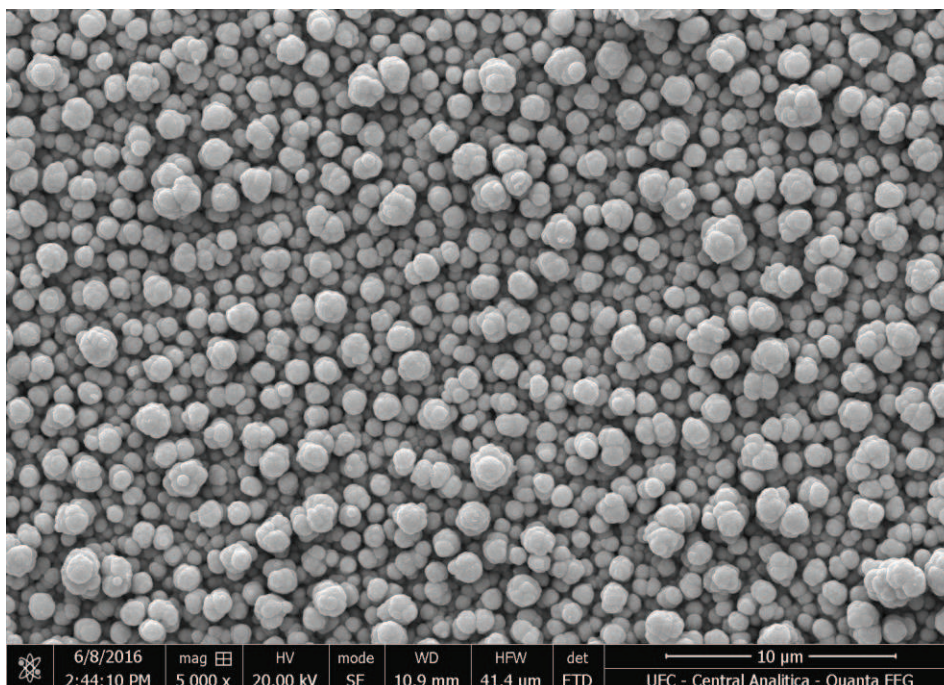
O crescimento nodular é umas das dificuldades de processamento que podem surgir durante a formação do filme. Ele pode ser evitado pelo controle do pH da solução de deposição, que deve ser mantido a baixos valores (entre 0 e 1), como de fato foi realizado.

Porém, outra forma de evitar ou controlar tal formação, possivelmente mais eficaz, se dá pela adoção de um sistema de filtração contínua da solução de deposição (TREFNY, 1993). O sistema de deposição utilizado, porém, não contou com um sistema deste tipo, o que pareceu ser uma desvantagem significativa para a produção de filmes de qualidade, e que possivelmente tenha levado à formação nodular dos filmes eletrodepositados.

A Figura 6.10 apresenta a microscopia de um filme depositado a - 0,6 V, porém, em uma temperatura de banho de 28 °C e sem etapa de tratamento pós-deposição, através da qual é possível observar a influencia da temperatura na formação do filme. Nota-se uma superfície

formada por uma grande quantidade de grãos pequenos, sem aglomerações.

Figura 6.10 - MEV filme CdTe obtido a – 0,6 V, 28°C. Magnitude 5.000x



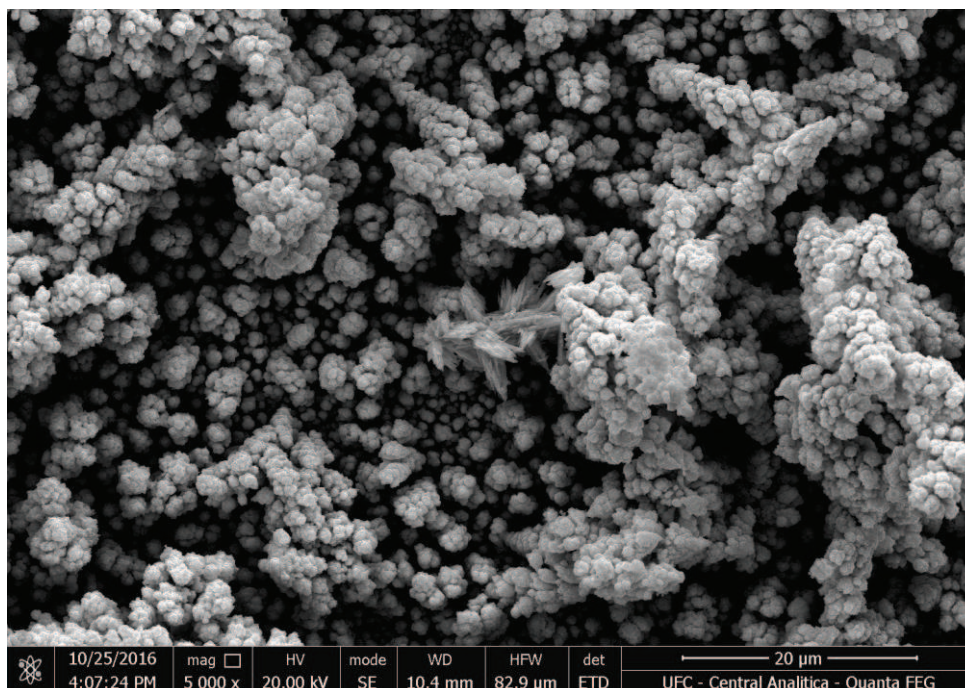
Fonte: Autora.

Através da comparação entre as microscopias, é possível observar que filmes obtidos a temperaturas mais elevadas, tanto na deposição como no tratamento pós-deposição, apresentam grãos maiores.

A literatura nos mostra que filmes de CdTe de boa qualidade - para aplicação em células solares - apresentam camadas compactas e com grandes cristalitos (FRITSCHÉ, et. al., 2001). Temperaturas de processo (de deposição e pós-deposição) mais elevadas são mais comumente utilizadas na obtenção de filmes com essas características.

O tamanho e a forma dos grãos dependem também dos potenciais aplicados. A Figura 6.11 apresenta a microscopia de um filme obtido em um potencial de – 1,0 V, a 70°C, com tratamento pós-deposição.

Figura 6.11 – MEV do filme CdTe obtido a $-1,0$ V, 70°C . Magnitude 5000x



Fonte: Autora.

A variação no potencial aplicado é claramente refletida na morfologia da superfície. É possível observar uma superfície igualmente nodular, porém, com grande número de aglomerados.

Em potenciais mais negativos (em torno de $-1,0$ V) há a deposição de maiores quantidades de cádmio, resultando em uma morfologia nodular, com excesso de aglomerados. (ALEIXO, 2003). O rápido crescimento do filme devido ao potencial mais negativo afeta a sua aderência ao substrato (YANG et al, 2010), criando trincas por todo o filme. Tal característica foi de fato observada, como mostra o filme apresentado na Figura 6.12.

Figura 6.12 – Filme de CdTe sobre vidro FTO, obtido a $-1,0$ V, 70°C

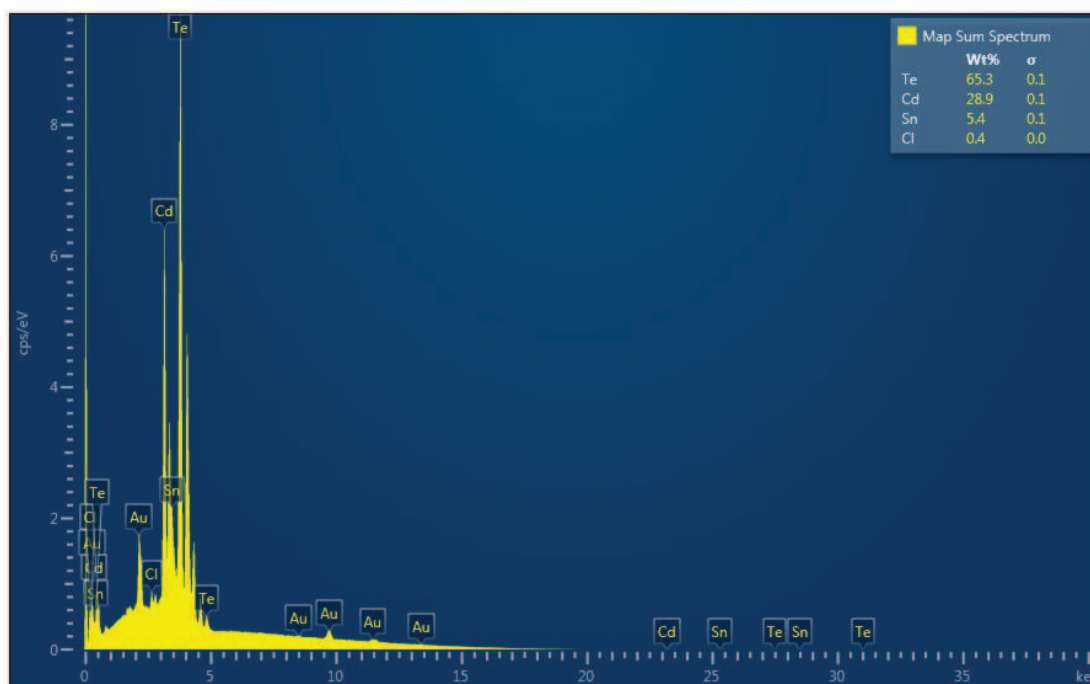


Fonte: Autora.

As células fotovoltaicas fabricadas no presente trabalho utilizaram os filmes de CdTe obtidos à $-0,6$ V (70°C , com tratamento pós-deposição). A morfologia destes filmes se assemelharam às obtidas por Yang *et al* (2010), Dharmadasa *et al* (2014) e Silva (2015).

A composição química do filme obtido a $-0,6$ V foi analisada por EDS. O espectro obtido (Figura 6.13) revelou a presença dos íons cádmio e telúrio, componentes principais dos filmes, além de espécies residuais dos reagentes envolvidos na formação do substrato de FTO, como o cloro e o estanho: o óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) é obtido a partir de uma solução de fluoreto de amônio (NH_4F) e cloreto de estanho (SnCl_2) (GORDILLO et al, 1994).

Figura 6.13 – EDS filme CdTe obtido a $-0,6$ V, 70°C .



Fonte: Autora.

O cloro pode estar presente também como resíduo da etapa de pós-deposição, na qual o filme recebe tratamento em solução de CdCl_2 . O ouro (Au) presente na amostra é contribuição da etapa de metalização, realizada sobre a amostra anteriormente à análise de microscopia. O filme foi composto de 65,3% de Te e 28,9% de cádmio, o que lhe conferiu uma condutividade do tipo p.

O tratamento pós-deposição pode também ter contribuído para a condutividade tipo p apresentada pelo filme. Segundo Morales (2011), nessa etapa pode ocorrer a oxidação do cádmio (CdO) e/ou do telureto de cádmio (CdTeO_3). A oxidação (retirada) do cádmio da

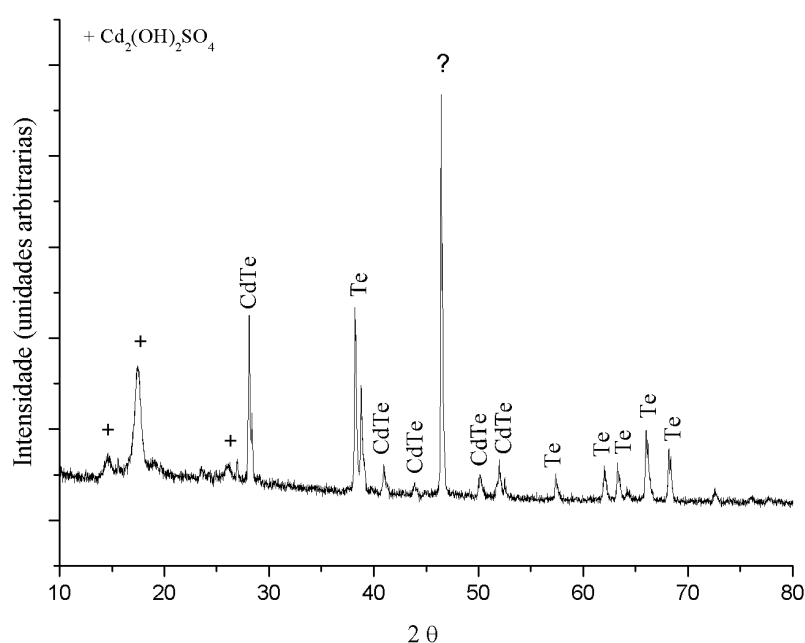
superfície do filme causa um excesso de telúrio na rede cristalina. Além disso, as espécies CdTeO_3 podem vir a se tornar íons positivos nos contornos dos grãos, conferindo ao filme as características de um semiconductor tipo p, i.e, um excesso de “buracos” na estrutura.

Composições similares foram encontradas por Silva (2015).

6.2.2 Estrutura

A Figura 6.14 mostra o difratograma gerado para o filme de CdTe eletrodepositado em um potencial de - 0,6 V, a 70 °C.

Figura 6.14 – DRX CdTe obtido a - 0,6 V, 70°C



Fonte: Autora.

Da análise do difratograma confirma-se a formação da fase de CdTe, com estrutura hexagonal (JCPDS, n° 01-080-0089). Detectou-se também a presença de outras fases secundárias, como o telúrio metálico (Te) e o sulfato hidróxido de cádmio $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, além de outras fases não detectáveis. É provável a existência de impurezas contaminando o filme, as quais não foram determinadas pelo raio-X. Salienta-se que a análise efetuada por EDS apenas detectou os elementos atômicos presentes nas fases cristalinas acima identificadas.

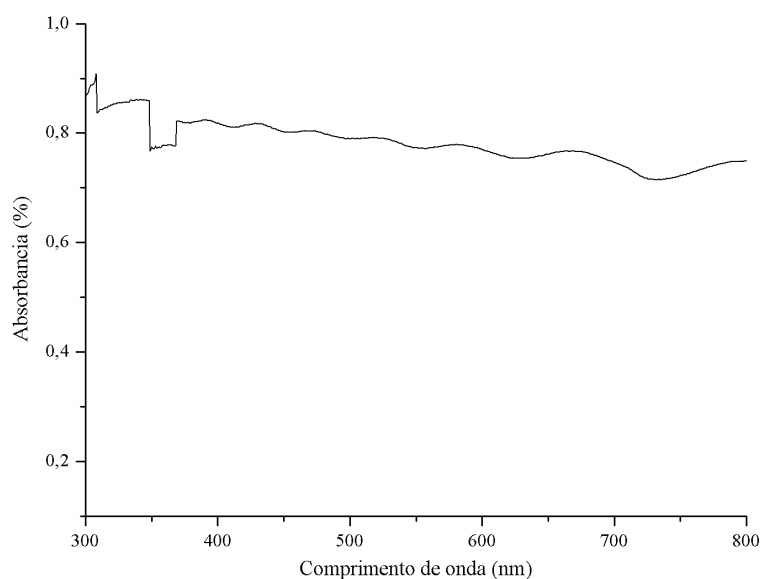
A formação do CdTe ocorre com a deposição inicial dos átomos de Te sobre o

substrato. Em seguida, os íons Cd^{2+} são adsorvidos e se combinam ao Te quase imediatamente para a formação do CdTe. O potencial aplicado na formação do filme favoreceu a formação de filmes ricos em telúrio, fato corroborado pela análise EDS. Esse excesso de telúrio explica os picos relativos a esta fase, confirmando, mais uma vez, a condutividade tipo-p alcançada.

6.2.3 Espectroscopia UVvis

A análise de espectroscopia de UVvis foi realizada nos filmes de CdTe a fim de determinar o valor do band gap. A Figura 6.15 apresenta o espectro de absorção gerado para o filme de CdTe.

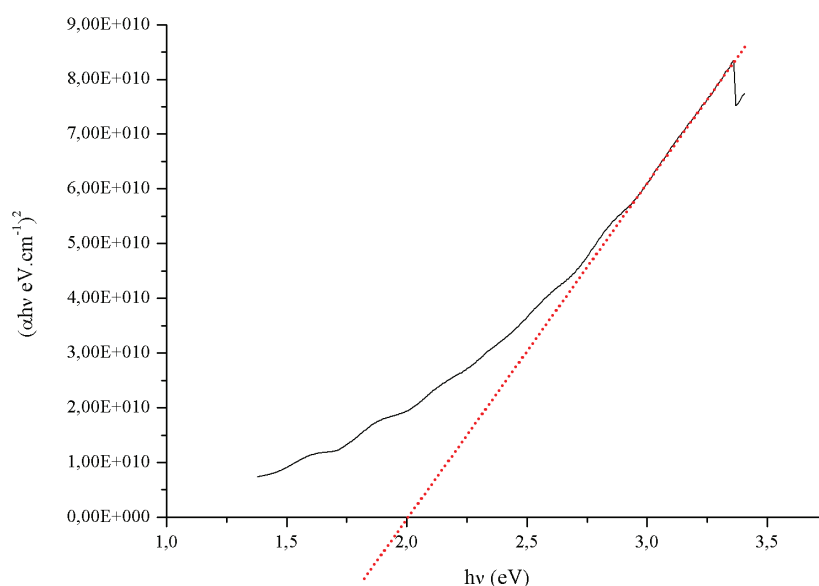
Figura 6.15 - Espectro de absorção filme de CdTe



Fonte: Autora.

É possível observar picos de absorção em quase toda a faixa visível do espectro, com cerca de 75% a 80% de absorção nessa região. A partir do espectro de absorção, o gap de energia do CdTe foi estimado conforme descrito na subseção 6.1.3. A curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para transição direta é apresentada na Figura 6.16. A extrapolação da parte reta da curva até o eixo de energia nos dá um *band gap* em torno de 2 eV.

Figura 6.16 - Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ (transição direta) para a determinação do gap de energia do CdTe



Fonte: Autora.

O valor padrão do E_g do CdTe é de 1,45 eV (YANG et al, 2010). Segundo a literatura, o valor do gap de energia do material cresce na medida em que a espessura do filme diminui (AL-GHAMDI et al, 2010). O desvio para um valor ligeiramente maior que o padrão (2 eV), pode indicar, de maneira qualitativa, que os filmes apresentaram pequenas espessuras (CHANDER e DHAKA, 2016).

A espessura desempenha papel significativo nas propriedades físicas do filme de CdTe, de modo que, para aplicação como camada absorvedora em células fotovoltaicas, espessuras maiores são desejáveis (CHANDER e DHAKA, 2016). A perfilometria, como comentado anteriormente, é uma técnica bastante utilizada para estimar a espessura de filmes. Porém, esta análise não foi realizada nos filmes do trabalho em questão e este parâmetro, aqui, só poderá ser avaliado qualitativamente. Medidas de espessura pela técnica de perfilometria ficarão como sugestão para trabalhos futuros.

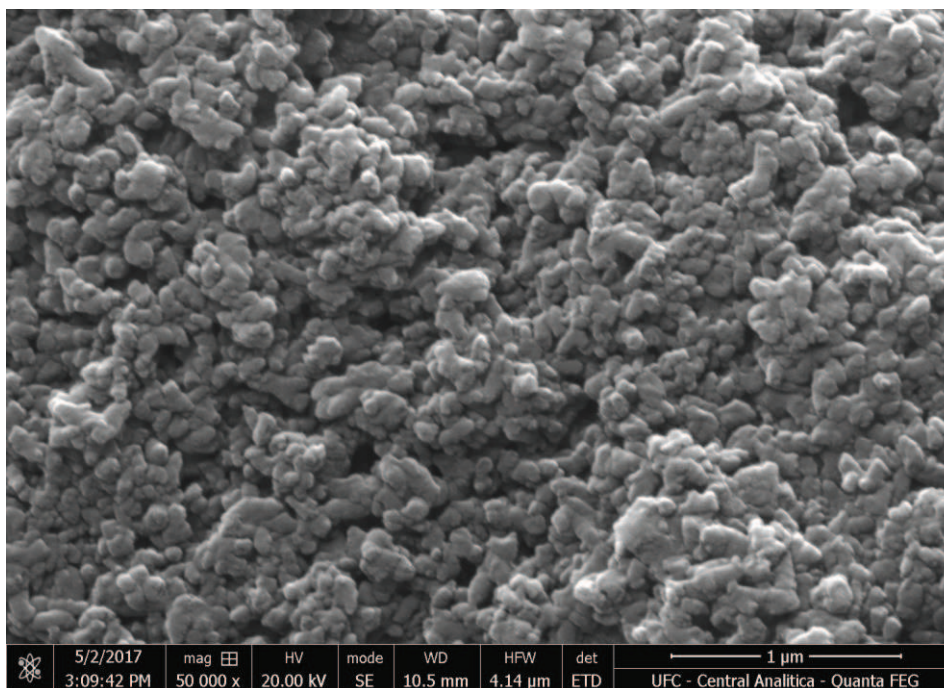
6.3 Polianilina

A polianilina foi caracterizada por MEV e pelas espectroscopias FTIR e UV-vis.

6.3.1 Morfologia

A microscopia da PANI obtida via rota química, dopada por protonação, é apresentada na Figura 6.17.

Figura 6.17 – MEV polianilina



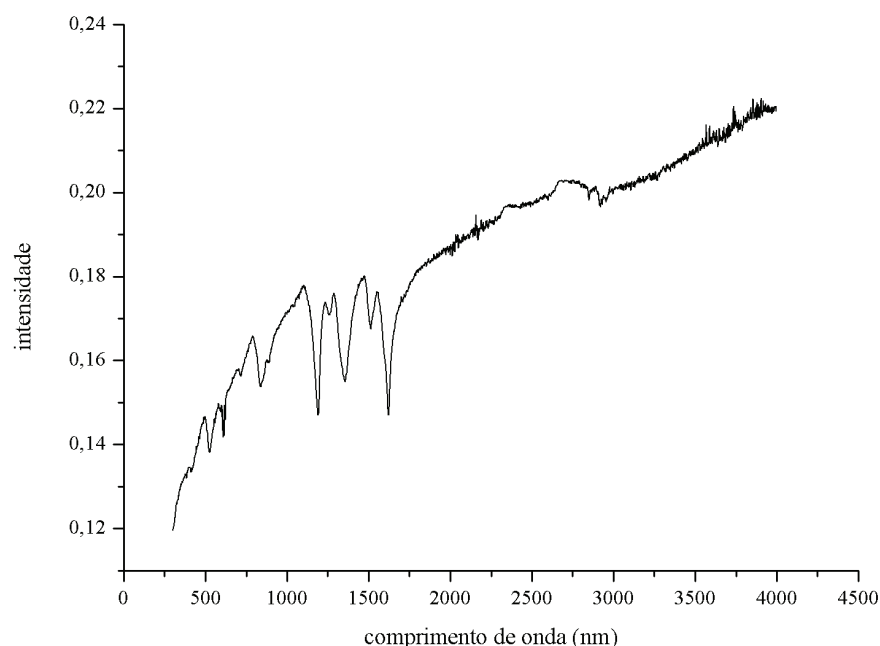
Fonte: Autora.

É possível observar um composto de morfologia granular, com grãos bem definidos, relativamente esféricos, semelhante àqueles obtidos por Babu *et al* (2013) e Barros (2006).

6.3.2 Espectroscopia de infravermelho – FTIR

Os espectros de infravermelho são úteis na identificação dos grupos funcionais e ligações químicas presentes no composto. Cada tipo de ligação química absorve um comprimento de onda característico, produzindo um pico correspondente no espectro (BABU *et al*, 2013). Dessa forma, através da técnica FTIR é possível constatar a presença da PANI como produto de síntese, além de possibilitar a avaliação do estado de oxidação do polímero sintetizado (BARROS, 2006). O espectro FTIR da PANI produzida é apresentado na Figura 6.18.

Figura 6.18 – Espectro FTIR da PANI



Fonte: Autora.

É possível observar a presença de picos característicos da polianilina, indicando uma polimerização bem sucedida. Os picos que se encontram em comprimentos de onda próximos a 1500 nm e 1600 nm estão associados ao estiramento da ligação C=C dos anéis benzóide e quinoide, respectivamente (BOAVENTURA, 2009).

A razão entre a intensidade dos estiramentos benzênico e quinoide nos fornece informações qualitativas sobre o nível de oxidação da PANI. Uma razão próxima de zero indica a oxidação máxima do polímero (a forma pernigranilina), enquanto uma razão maior que um está associada à sua oxidação mínima (a forma leucoesmeraldina) (BARROS, 2006).

O sal de esmeraldina, a forma mais condutora da PANI, apresenta quantidades iguais de unidades oxidadas (quinoídes) e reduzidas (benzóides) protonadas, apresentando picos com intensidades aproximadas, levando a razão entre eles para valores próximos de um (BOTAN, 2006).

É possível observar, através do espectro da Figura 6.18, que a razão entre os picos em 1500 nm e 1600 nm se aproxima de 1, devido à proximidade das intensidades dos picos, o que indica que a polianilina está presente, em maior parte, na sua forma condutora. Tal resultado é confirmado pelos espectros de Uv-vis, explanados na seção que segue.

O espectro da PANI produzida apresenta também picos característicos do estiramento

de aminas (C-N) aromáticas, presentes em torno de 1250 nm, da deformação no plano da ligação C-H dos anéis aromáticos, em torno de 1100 nm, e da deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático, por volta de 750 nm (BABU et al, 2013) (BARROS, 2006) (BOTAN, 2006).

O espectro obtido se apresentou em conformidade com os trabalhos de Babu et al (2013), Barros (2006), Boaventura (2009) e Botan (2006).

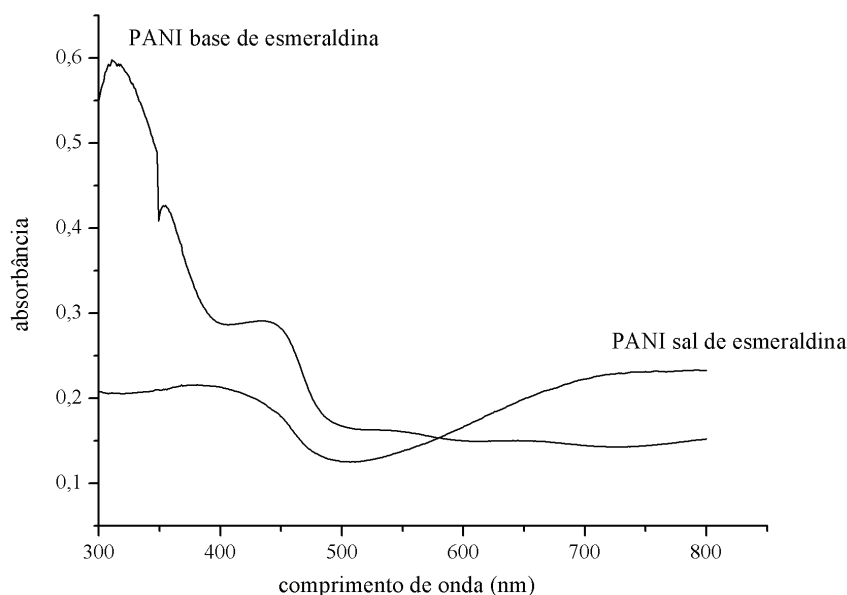
6.3.3 Espectroscopia UV-vis

A espectroscopia de absorção na região Uv-visível permite a análise dos estados eletrônicos das moléculas de uma substância, fornecendo informações acerca dos sistemas π conjugados. Esta técnica de caracterização é bastante importante para polímeros como a polianilina, um polímero aromático, que apresentam bandas de absorção nessa região do espectro (BARROS, 2006).

A PANI pode apresentar comportamento condutor ou isolante, e a análise dos espectros de UV-vis permite avaliar-lhe o comportamento elétrico (BOTAN, 2006). Os espectros de absorção da PANI apresentam picos característicos, que sofrem mudanças significativas a depender dos estados de oxidação ou de dopagem (BARROS, 2006).

A Figura 6.19 apresenta os espectros de absorção na região visível da polianilina nas formas condutora (sal de esmeraldina) e isolante (base de esmeraldina).

Figura 6.19 – Espectro de absorção da PANI nas formas base e sal de esmeraldina.



Fonte: Autora.

A banda de absorção presente em aproximadamente 320 nm é característica da forma base de esmeraldina, e é atribuída às transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ dos anéis benzóides. Esta banda está relacionada também com a extensão da conjugação entre anéis fenil adjacentes na cadeia polimérica (BABU et al, 2013).

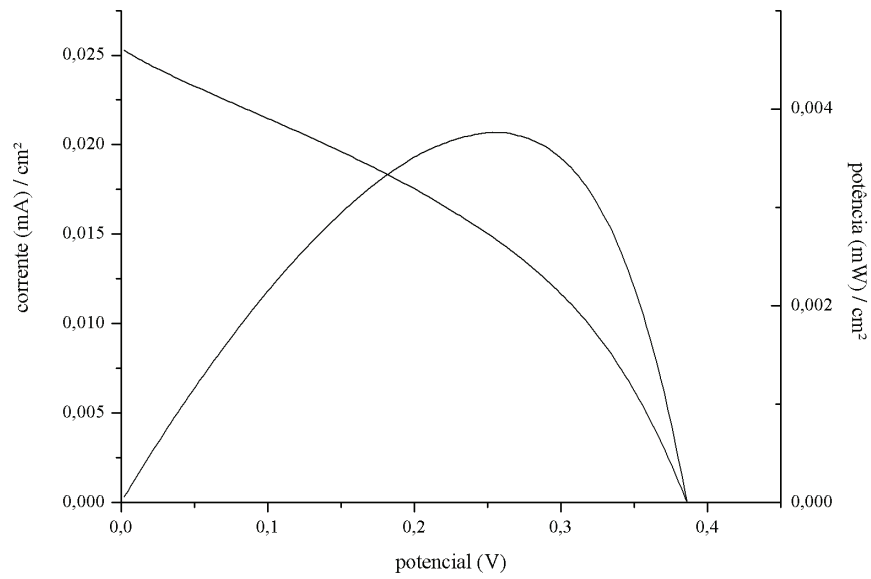
O espectro correspondente à PANI protonada apresentou bandas de absorção com picos em aproximadamente 400 nm e 700 nm. Tais picos são relacionados às transições π -polaron na formação do sal de esmeraldina (BOTAN, 2006).

Os espectros apresentados estão em conformidade com os dados da literatura para os espectros da PANI em ambas as formas base e sal de esmeraldina (BARROS, 2006) (BOTAN, 2006) (BABU et al, 2013).

6.4 Caracterização elétrica dos dispositivos

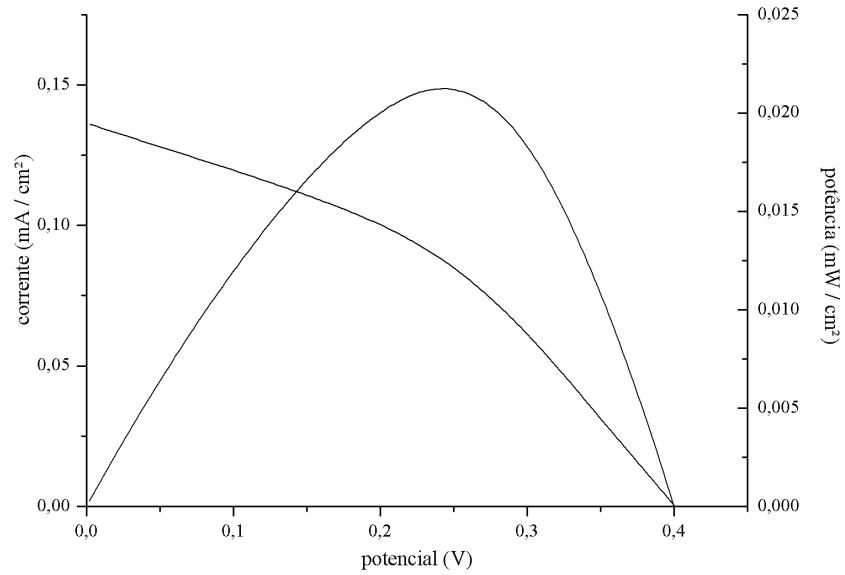
A fim de avaliar a influência do eletrólito polimérico no comportamento elétrico das células, foram fabricados diferentes dispositivos, conforme exposto na seção 5.4. Das células fabricadas, apenas aquelas que utilizaram o eletrólito E2 apresentaram algum comportamento elétrico, sendo elas as células E2C1, E2C2 e E2C3. As curvas corrente-tensão (I-V) e potência-tensão (P-V) características de cada célula constam nas Figuras 20 a 22.

Figura 6.20 – Curvas I-V e P-V características da célula E2C1



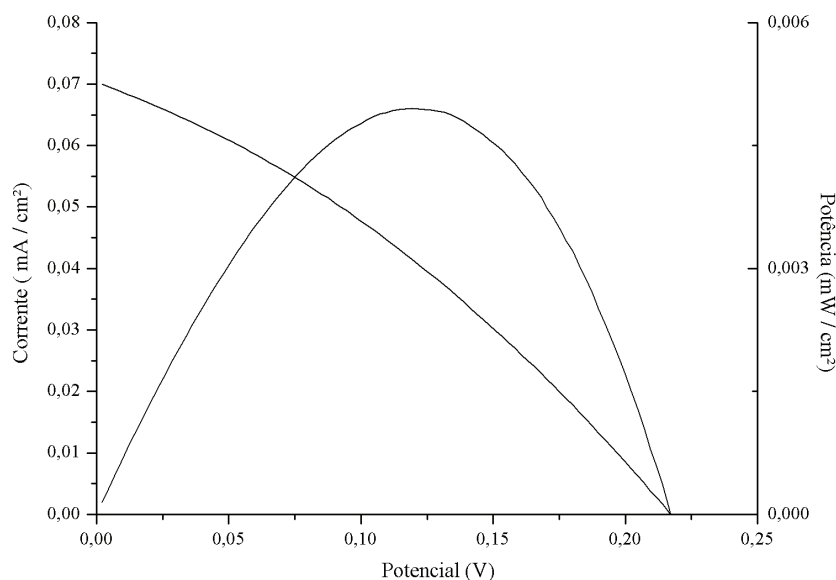
Fonte: Autora.

Figura 6.21 – Curvas I-V e P-V características da célula E2C2



Fonte: Autora.

Figura 6.22 – Curvas I-V e P-V características da célula E2C3



Fonte: Autora.

Os parâmetros elétricos obtidos para cada célula se encontram na Tabela 6.1.

Tabela 6.1– Parâmetros Elétricos das células

CÉLULA	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{CA} (mV)	Pot _{máx} (mW/ cm ²)	FF (%)	R _p (Ω)	R _s (Ω)
E2C1	0,0253	385	0,004	38,61	25,59	5,82
E2C2	0,1360	400	0,021	39,05	6,00	1,61
E2C3	0,0700	217	0,005	32,66	5,30	2,02

Fonte: elaborada pela autora.

O fator de forma, dado pela razão entre as potências real e teórica atingidas pelo dispositivo, está intimamente ligado à presença de resistências em série e em paralelo, principais limitadores da eficiência das células. Segundo a literatura, os dispositivos de melhor desempenho fabricados em laboratório apresentam FF em torno de 70%. Os valores de FF das células fabricadas se apresentaram bem abaixo deste valor, fato que pode estar

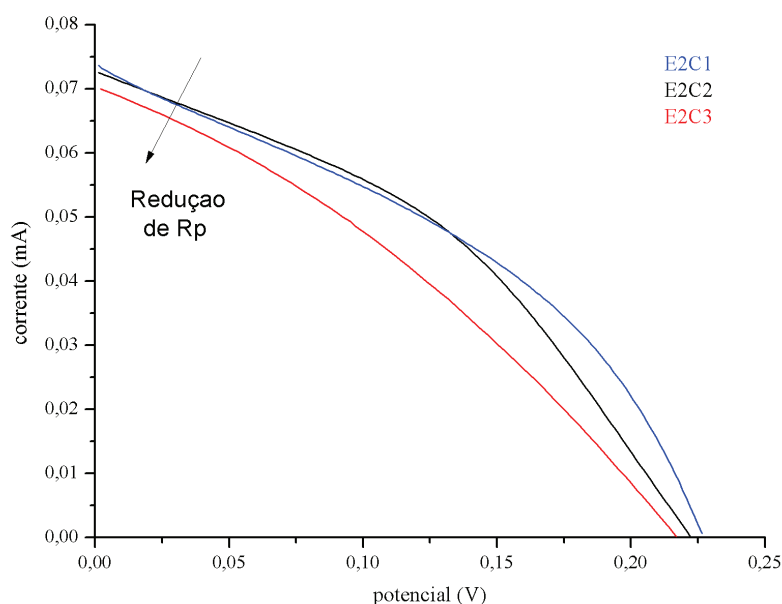
relacionado, principalmente, à resistência em série, presente em todos os dispositivos (FERNANDES, 2009).

Em uma célula real, há uma queda de tensão ao longo do caminho entre junções, até os contatos externos. Esta queda de tensão é representada pela resistência em série (VOLKER, 2005), que está relacionada às resistências oferecidas pelas camadas e interfaces que compõe a célula. A recombinação dos portadores de carga, por exemplo, pode ocorrer no contorno de grão ou defeitos internos, e nas regiões interfaciais, resultando na queda de tensão (FERNANDES, 2009).

Os baixos valores de V_{CA} apresentados pelas células, portanto, podem estar relacionados às altas taxas de recombinação de cargas, com ocorrências, possivelmente, nas camadas do CdTe. Como é possível observar na microscopia apresentada na Figura 4.12, a morfologia nodular do eletrodepósito, com seus aglomerados de grãos, pode ter dado vazão à recombinação entre os portadores, durante seu caminho entre junções. A presença de óxidos nas interfaces também causa queda de tensão (FERNANDES, 2009). Como comentado anteriormente, o tratamento pós-deposição realizado nos filmes pode oxidar espécies de cádmio (CdO e/ou CdTeO₃). O CdTeO₃ pode se tornar um íon positivo nos contornos dos grãos, facilitando a recombinação de cargas, e consequente queda de tensão (MORALES, 2011). As resistências em série influenciam também a corrente máxima fornecida pela célula (SEQUEIRA, 2012), como pode ser constatado pelos dados da Tabela 6.1.

Contudo, acredita-se que a resistência em paralelo seja o principal limitante da eficiência das células fabricadas. As resistências em paralelo estão diretamente ligadas às fugas de corrente pelas bordas das células. Segundo Volker (2005), células reais apresentam, geralmente, valores de R_p superiores a 10 Ω . Das células fabricadas, apenas a célula E2C1 apresentou valor de R_p condizente com este dado. As demais apresentaram valores bem baixos para R_p , indicando fugas de corrente através das bordas e contatos dos dispositivos (VOLKER, 2005). A Figura 6.23 mostra a influência da resistência em paralelo nas células fabricadas.

Figura 6.23 – Influência das resistências em paralelo das células fabricadas



Fonte: Autora.

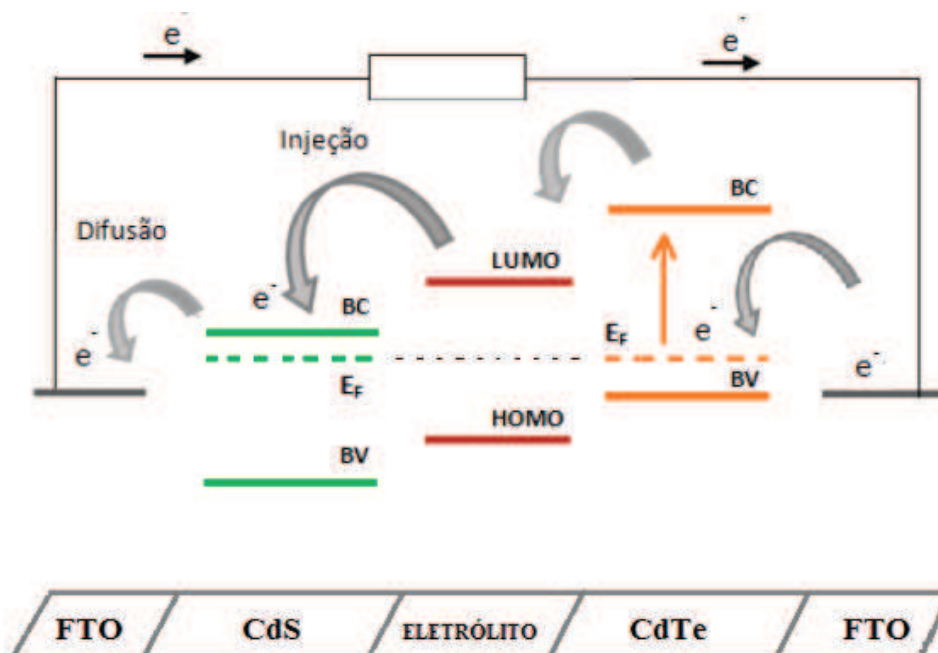
Os desvios de corrente podem ocorrer através de curtos-circuitos devido a buracos nas camadas e condução pela superfície (FERNANDES, 2009).

As possíveis vacâncias formadas na superfície da camada de CdTe, como mostra a Fig. 6.9, podem ter ocasionado curto-circuito nas células. Além disso, a camada de eletrólito pode ter se dispersado entre as camadas CdTe e CdS de modo a formar imperfeições entre as junção, dificultando a transferência dos elétrons.

Algumas das células montadas não apresentaram o contato perfeito entre os filmes, i.e, as áreas dos filmes de CdTe e CdS não foram exatamente as mesmas. Com isso, as bordas dos filmes que não formaram junção possivelmente ofereceram caminho para fugas de corrente. A selagem dos dispositivos, provida tão somente pela secagem do eletrólito entre camadas, pode ter sido insuficiente, contribuindo também para que houvesse fugas de corrente pelas bordas.

Outro ponto importante a ser considerado é o equilíbrio energético de cada componente da célula. Os níveis de energia devem estar posicionados de modo a garantir a injeção eficiente dos elétrons de um componente a outro, até chegar ao circuito externo. A Figura 6.24 mostra o diagrama representativo dos níveis energéticos envolvidos no transporte de elétrons das células FTO/CdTe/eletrólito/CdS/FTO.

Figura 6.24 – Diagrama representativo dos níveis energéticos dos componentes das células



Fonte: adaptada de SEQUEIRA (2012).

O nível LUMO do polímero deve se encontrar entre as bandas de condução dos semicondutores, e o transporte dos elétrons entre estas bandas deve ser mais rápido do que as taxas de recombinação. Para os componentes das células do trabalho em questão foram estimados, através das curvas de TAUC, o gap de energia dos materiais. Porém, estes são avaliados em intervalos, o que impossibilita determinar exatamente os níveis de energia das bandas BV e BC dos semicondutores e HOMO e LUMO do polímero, e consequentemente avaliar o acoplamento eletrônico entre as bandas de energia das diversas camadas. Cálculos teóricos efetuados pelo Método TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory) permitem estimar os níveis energéticos de cada banda (SEQUEIRA, 2012), e ficarão como sugestão para trabalhos futuros.

Paralelamente aos processos de recombinação comentados anteriormente, pode ocorrer, embora com menor probabilidade, a recombinação entre o FTO e os radicais cátions da PANI dopada, devido a não uniformidade dos filmes semicondutores, que permitem o contato entre o eletrólito e o óxido condutor transparente (GREGG *et al*, 2001). Mais uma vez, é possível que as vacâncias presentes nos filmes de CdTe tenham aberto espaço ao contato entre o FTO e o eletrólito.

Durante a caracterização elétrica das células fabricadas foi possível observar que nas

células com eletrólito composto apenas pela polianilina ou apenas pelo perclorato de lítio não foi possível, utilizando o simulador do potenciostato, detectar a atividade elétrica esperada para uma célula fotovoltaica. Tal fato nos leva a fazer suposições acerca do comportamento de tais componentes no eletrólito.

A PANI dopada é formada por radicais cátions, que dão origem a bandas de condução polaronicas (FORNAZIER, 2009). Aqui, supomos que a polianilina, de longa cadeia polimérica, tenha oferecido suporte à passagem do perclorato de lítio, que carrega o elétron em sua estrutura através das bandas polaronicas do polímero, até que seja “entregue” ao semicondutor tipo-n.

As eficiências alcançadas pelas células fabricadas se encontram na Tabela 6.2. Os baixos valores apresentados são resultado do conjunto de fatores abordados acima.

Tabela 6.2– Eficiência das células fabricadas

CÉLULA	η (%)
E2C1	$3,58 \times 10^{-3}$
E2C2	$20,2 \times 10^{-3}$
E2C3	$4,42 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborada pela autora.

A espessura da camada de CdTe, avaliada apenas qualitativamente a partir do valor do band gap, foi outro fator limitante da eficiência das células. Para o CdTe, a camada absorvedora, maiores espessuras resultam em maiores eficiências (AMIM, 1999). Dessa forma, pode-se atribuir as baixas eficiências também às pequenas espessuras dos filmes eletrodepositados. Conforme comentado anteriormente, técnicas como a perfilometria podem avaliar a espessura dos filmes com maior precisão, ficando aqui como sugestão para trabalhos futuros.

A célula E2C2 apresentou os melhores valores de corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto: $I_{cc} = 0,1360$ mA e $V_{oc} = 400$ mV. Em 2002, um grupo do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) obteve o recorde máximo de eficiência de 16,5% para

células de CdTe/CdS em escala laboratorial. Tais células tiveram as camadas de CdTe e CdS depositadas por sublimação em espaço reduzido e banho químico, respectivamente, e apresentaram – sob iluminação de 100 mW/cm^2 - os parâmetros $V_{CA} = 850 \text{ mV}$ e $I_{cc} = 25,88 \text{ mA}$ (LEE, 2011).

É possível observar, a partir destes dados, que a célula E2C2 apresentou baixo valor de corrente e um V_{CA} 450 mV mais baixo, relacionados às resistências internas à célula e às fugas de corrente supracitadas.

Apesar disso, os parâmetros obtidos comprovam a aplicabilidade dos filmes para fins fotovoltaicos - com ênfase no polímero condutor utilizado – e reclamam, ao mesmo tempo, melhorias nos dispositivos, principalmente com relação às técnicas de obtenção dos filmes e aplicação do eletrólito polimérico.

7. CONCLUSÃO

As técnicas utilizadas na obtenção dos filmes semicondutores se mostraram eficientes, com pouco gasto de material e energia empregados durante a fabricação dos filmes.

Os ensaios voltamétricos possibilitaram o estudo e a escolha dos potenciais adequados à condutividade tipo-p desejada para os filmes de CdTe, utilizados como camada absorvedora nas células fabricadas. A eletrodeposição, apesar de possibilitar a formação dos filmes sobre o substrato, imprimiu-lhes alguns defeitos na morfologia da superfície, como a formação de estruturas nodulares e a presença de vacâncias. O controle mais acurado dos parâmetros e sistema de deposição podem amenizar tais defeitos e conferir maior uniformidade ao filme.

O CdTe eletrodepositado apresentou excesso de telúrio em sua composição, resultando em uma condutividade tipo-p, boa absorção na região visível do espectro e *band gap* de 2 eV. Maiores espessuras de filme aproximariam o valor do *band gap* estimado do valor padrão.

De modo geral, os filmes de CdTe apresentaram boa aderência ao substrato. Porém, as propriedades fotovoltaicas dos filmes foram afetadas pelas pequenas espessuras e não uniformidade dos filmes. A morfologia dos grãos e os defeitos presentes contribuíram para as baixas eficiências alcançadas pelas células. Faz-se necessário, portanto, o controle mais acurado do processo de eletrodeposição, a fim de elevar a qualidade dos filmes.

Através da técnica de deposição por banho químico foi possível a obtenção de filmes compactos, sem rachaduras e com boa aderência ao substrato. O controle dos parâmetros de deposição possibilitou a obtenção de filmes de pequenas espessuras, com morfologia da superfície formada por grãos bem definidos e bem distribuídos. Os filmes apresentaram transmitância óptica na ordem de 55% a 60%, e *band gap* de 2,35 eV.

A polianilina, o principal componente do eletrólito, foi obtida em sua forma condutora sal de esmeraldina e apresentou morfologia granular, com grãos bem definidos. Os espectros de FTIR apresentaram picos característicos da polianilina, indicando uma polimerização bem sucedida. Os espectros de UV-vis apresentaram bandas de absorção com picos em aproximadamente 400 nm e 700 nm.

Foram fabricados dispositivos com as configurações: FTO/CdS/CdTe/FTO e FTO/CdS/eletrólito/CdTe/FTO. Apenas nas células com eletrólito foi possível detectar atividade elétrica. Ainda assim, as eficiências não apresentaram valores significativos, ficando limitadas pelos baixos valores do fator de forma, relacionados à presença de resistências em série e em paralelo nas células.

As resistências em série, oferecidas pelas camadas semicondutoras e pela interface

semicondutor/eletrólito, refletiram nos baixos valores de tensão de circuito aberto apresentados. A recombinação de cargas foi fator crítico, ocorrendo a altas taxas e estando presente devido, também, aos defeitos inerentes aos filmes e à possível presença de óxidos nas interfaces. As fugas de corrente pelas bordas das células e condução pela superfície contribuíram também para baixos valores de corrente fotogerada e de resistência em paralelo apresentadas.

Apesar das baixas eficiências alcançadas, fica comprovada a aplicabilidade dos filmes para fins fotovoltaicos e a possibilidade de fabricação de células de CdS/CdTe com outra configuração que não a configuração convencional. Destaca-se também a versatilidade da polianilina, polímero condutor já utilizado como contra-eletrodo em células do tipo DSSC, que, com estudos mais aprofundados e melhorias significativas, pode ser utilizada também como eletrólito das células fotovoltaicas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os filmes de CdTe se mostraram os principais limitantes da eficiência das células, oferecendo espaço para curtos-circuitos e facilitando a recombinação de cargas.. Dessa forma, sugere-se:

- Melhorias no sistema de deposição, através da introdução de um sistema de filtração contínua da solução, a fim de manter a concentração de íons aproximadamente constante e evitar problemas como o crescimento nodular.

- A espessura e a uniformidade dos filmes são controladas, principalmente, pelo potencial de redução aplicado e pelo tempo de aplicação. Para melhorar as propriedades fotovoltaicas dos filmes, faz-se necessário investigar potenciais e tempo de deposição que ofereçam espessuras suficientes, maiores que as obtidas, para que os filmes possam ser utilizados como camada absorvedora das células.

- Melhorar as condições de tratamento pós-deposição em CdCl₂, de modo a reduzir a presença de óxidos na camada de CdTe.

Os filmes de CdS apresentaram boa qualidade, com estrutura cúbica, apesar de os dados da literatura apontarem a estrutura hexagonal como mais apropriada para aplicações fotovoltaicas, devido à sua estabilidade termodinâmica. A obtenção de filmes com uma ou outra estrutura pode ser alcançada a partir do controle do pH da solução. Assim, pode-se sugerir:

- A investigação de valores de pH que ofereçam filmes de CdS com estrutura hexagonal, mais adequada às células.

Os filmes dos semicondutores não tiveram suas espessuras avaliadas. Sugere-se, nesse caso, a realização da técnica de perfilometria para estimar a espessura dos filmes de CdTe e CdS.

O eletrólito foi formado pela dispersão da polianilina e do perclorato de lítio em quitosana em quantidades distintas. Porém, apenas um destes componentes foi caracterizado, no caso, a polianilina. Faz-se necessário, portanto:

- Investigar o comportamento e as características dos demais contribuintes do eletrólito, como as causas da rápida degradação da quitosana.

- Investigar novas composições para o eletrólito pois, daqueles produzidos, apenas um deles contribuiu positivamente na atividade elétrica da células.

Para uma melhor compreensão das transferências eletrônicas entre as camadas das

células, faz-se necessário o conhecimento dos níveis de energia das bandas de valência e condução dos semicondutores e das bandas HOMO e LUMO do polímero. Cálculos teóricos efetuados pelo Método TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) permitem estimar os níveis energéticos de cada banda e a sua realização fica, aqui, como sugestão para futuros trabalhos.

REFERÊNCIAS

- ALEIXO, Luiz Manoel. **Voltametria: conceitos e técnicas**. 2003. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 13 jul. 2016.
- AL-GHAMDI, A.a. et al. Synthesis and optical characterization of nanocrystalline CdTe thin films. **Optics & Laser Technology**, [s.l.], v. 42, n. 8, p.1181-1186, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2010.03.007>.
- AMEEN, Sadia et al. Metal Oxide Nanomaterials. Conducting Polymers and Their Nanocomposites for Solar Energy. **Solar Cells - Research and Application Perspectives**. Chapter 8. 2013. Ed. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/51432>.
- AMIN, Nowshad et al. Prospects of Thickness Reduction of the CdTe Layer in Highly Efficient CdTe Solar Cells Towards 1 μ m. **Japanese Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 38, n. 18, p.4666-4672, 15 ago. 1999. Japan Society of Applied Physics. <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.38.4666>.
- AUGUSTO, Tatiana. **Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina**. 2009. Disponível em: <http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos_pae/1sem2009/quimica_organica/quimica_analitica/tatiana.pdf>. Acesso em: 01 maio 2016.
- BABU, Veluru J.; VEMPATI, Sessa; RAMAKRISHNA, Seeram. Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation. **Materials Sciences And Applications**, [s.l.], v. 04, n. 01, p.1-10, 2013. Scientific Research Publishing, Inc.,. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.41001>.
- BARROS, Robson Américo de. **Síntese, Caracterização e Aplicação da Polianilina obtida através de uma Nova Rota Fotoquímica**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

BAVANE, Ravindrakumar G. **Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications**. Chapter 3 - Synthesis of Polyaniline (PANI). North Maharashtra University. Jalgaon (2014).

BEGGAS, A. et al. Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath. **Optik - International Journal For Light And Electron Optics**, [s.l.], v. 127, n. 20, p.8423-8430, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.030>.

BOAVENTURA, Raquel Ferreira da Silva. **Estudo da Síntese de Polianilina e sua Industrialização**. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2009.

BOTAN, Rodrigo. **Síntese e Caracterização de Polianilinas Protonadas com Diferentes Ácidos Protônicos Funcionalizados**. 2006. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CALIXTO, M. Estela et al (2011). Chemical Bath Deposited CdS for CdTe and Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells Processing. **Solar Cells - Thin-Film Technologies**. Chapter 11. Ed. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/21934>

CALLISTER, William. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. Utah: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

CHEN, J.h.; WAN, C.c.. Dependence of the composition of CdTe semiconductor on conditions of electrodeposition. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 365, n. 1-2, p.87-95, fev. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02987-s](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(93)02987-s)

CHANDER, Subhash; DHAKA, M.s.. Influence of thickness on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications. **Physica e: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [s.l.], v. 76, p.52-59, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.09.044>.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia**

Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DHARMADASA, I. et al. Fabrication of CdS/CdTe-Based Thin Film Solar Cells Using an Electrochemical Technique. **Coatings**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.380-415, 27 jun. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings4030380>.

Disponível em < <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap04.pdf>> Acesso em: 02/08/2016, 08:48.

Disponível em <http://slideplayer.com.br/slide/46451/> Acesso em: 02/08/2016, 09:00.

DUONG, Thanh-tung et al. Application of polyaniline nanowires electrodeposited on the FTO glass substrate as a counter electrode for low-cost dye-sensitized solar cells. **Current Applied Physics**, [s.l.], v. 14, n. 12, p.1607-1611, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.015>.

ETT, Gerhard; PESSINE, Elisabete J. Influência da Frequência dos Pulsos de Corrente sobre a Codeposição de boro e titânio com a formação do TiB₂. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000, São Paulo. Anais p. 14701 – 14707. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC110-015.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

FERNANDES, José Antônio de Sousa. **Análise Comparativa dos Processos CBD e CSS de Crescimento de Filmes Finos de CdS para Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe**. 2009. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.

FEITOSA, A. V. et al. A new route for preparing CdS thin films by chemical bath deposition using EDTA as ligand. **Brazilian Journal Of Physics**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.656-658, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-97332004000400034>.

FIORINI, E. J., **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, UEC, 2000.

FORNAZIER FILHO, Yonis. **Síntese, Dopagem e Caracterização da Polianilina com Sais de Fe (II) e Fe (III)**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

FRITSCHÉ, J et al. Surface analysis of CdTe thin film solar cells. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 387, n. 1-2, p.161-164, maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01851-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01851-4).

GREGG, Brian A. et al. Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 105, n. 7, p.1422-1429, fev. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp003000u>.

GORDILLO, G. et al. Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 252, n. 1, p.61-66, nov. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90826-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)90826-5).

HUANG, Wu-song; HUMPHREY, Brian D.; MACDIARMID, Alan G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [s.l.], v. 82, n. 8, p.2385-2400, 1986. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/f19868202385>.

LI, Hui; LIU, Xiangxin. Improved performance of CdTe solar cells with CdS treatment. **Solar Energy**, [s.l.], v. 115, p.603-612, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.044>.

JAYAWARDENA, K. D. G. Imalka et al. 'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. **Nanoscale**, [s.l.], v. 5, n. 18, p.8411-8427, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr02733c>.

LIMA, Francisco Anderson de Sousa. **Eletrodeposição de filmes finos de cdte para aplicação em células solares fotovoltaicas**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Físicas Aplicadas, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

LIU, Q.q. et al. Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 405, n. 20, p.4360-4365, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.043>.

LEE, J. Effects of heat treatment of vacuum evaporated CdCl₂ layer on the properties of CdS/CdTe solar cells, **Current Applied Physics**, vol. 11, no. 1, pp. S103–S108, 2011.

LOBATO, Killian Paulo Kiernan. **Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, University Of Bath, Bath, 2007.

LUQUE, Antonio; HEGEDUS, Steven. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003. 1179 p.

MOLAPO, Kerileng M. et al. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **Journal of Electrochemical Science**, Cape Town, v. 7, p.11859-11875, 1 dez. 2012.

MONROY, F. V. et al. Fabrication and Characterization of CdS Thin Film Synthesized by CBD Deposited from pH-Controlled Growth Solutions for Solar Cells Applications. **Metallography, Microstructure, And Analysis**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.62-68, fev. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s13632-015-0253-x>.

MORALES., Oswaldo Morales. **Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011.

MORE: Mecanismo online para referências, versão 2.0. Florianópolis: UFSC Rexlab, 2013. Disponível em: < <http://www.more.ufsc.br/> >

NEAMEN, Donald. **Semiconductor Physics and Devices Basic Principles**. 3. ed. New York: Mcgraw-hill, 2003. 566 p.

NEVES, Wellington de Queiroz. **Caracterização ótica e estrutural de filmes de cds depositados por banho químico**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

NUNES, Ana Paola Beltrão. **Síntese, Caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OLIVA, A I et al. Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques. **Applied Surface Science**, Yucatán, v. 205, p.56-64, 2003.

PACHECO, W F et al. Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 4, p.516-537, 12 ago. 2013.

PONTE, Haroldo de Araújo. Fundamentos da Eletrodeposição Introdução. Disciplina: Eletroquímica Aplicada e Corrosão TQ – 417. UFPR. Curitiba. Disponível em: <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Eletrodeposicao.pdf>

PRADO, Daniel Augusto. **Fabricação e caracterização de uma célula solar a partir do polímero POLI(N-VINILCARBAZOL) PVK dopado com perclorato de lítio**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica, Usp, São Paulo, 2008.

PORTAL SOLAR. Disponível em <http://www.portalsolar.com.br/tipos-de-painel-solar-fotovoltaico.html>. Acesso em: 03/08/16, 18:51.

RAMAIAH, Kodigala Subba et al. Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 68, n. 1-3, p.22-30, fev. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584\(00\)00281-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584(00)00281-9).

RAMI, M. et al. Formation of CdTe by Electrodeposition: Thermodynamic Aspect. **Ann.**

Chim. Sci. Mat, 1998,v. 23, p. 365-368. 1998.

SANTOS, Agnaldo José dos. **Separação e Recombinação de Cargas em Células Solares Fotoeletroquímicas**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SEQUEIRA, Sara Isabel Holbeche. **Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia da Energia e do Ambiente, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

SILVA, A.N.A. **Eletrodeposição de filmes finos de CdTe sobre substrato de vidro condutor para fabricação de células solares de homojunção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Ceará. UFC. Fortaleza. 2015.

G.SIVAKUMAR; HARIHARAN, V.; K.ABITH. Effect of cadmium ion source on the properties of CDS thin film grown by chemical bath deposition. **Elixir Optical Materials**, India, v. 48, p.9433-9436, dez. 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOLIMAN, M. et al. Preparation and characterization of thin films of electrodeposited CdTe semiconductors. **Renewable Energy**, v. 23, p.471-481, 2001.

SOUNDESWARAN S; KUMAR, O Senthil; DHANASEKARAN, R. Effect of ammonium sulfate on chemical bath deposition of CdS thin films Crystal Growth Centre. Anna University, Chennai-600 025, India, 2004.

SPALATU, N. et al. Effect of CdCl₂ annealing treatment on structural and optoelectronic properties of close spaced sublimation CdTe/CdS thin film solar cells vs deposition conditions. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 582, p.128-133, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.066>.

SPREITER, M. Luminescence in Solids. 2014. Disponível em: <https://nanoelectronics.unibas.ch/education/KoMaProseminar/Seminar_2014/Mauro_Spreiter_Luminescence_In_Solids.pdf>.

SU'AIT, M.s.; RAHMAN, M.y.a.; AHMAD, A.. Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Solar Energy**, [s.l.], v. 115, p.452-470, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.043>.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A.. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, [s.l.], v. 15, n. 2, p.627-637, 1966. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

TREFNY, J. U. et al. **Polycrystalline Thin Film Cadmium Telluride Solar Cells Fabricated by Electrodeposition**: Annual Subcontract Report. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1994. 59 p.

UENG, H. Y.; YANG, S. Y. “Electrodeposition of stoichiometric CdTe thin film for photovoltaic application,” **J. Renewable Sustainable Energy**, v. 4, p.011605 2012. <https://doi.org/10.1063/1.3670409>.

QUASCHNING, Volker. **Understanding Renewable Energy Systems**. Londres: Earthscan, 2005. 289 p.

YANG, Shu-ying; CHOU, Jung-chuan; UENG, Herng-yih. Influence of electrodeposition potential and heat treatment on structural properties of CdTe films. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 518, n. 15, p.4197-4202, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.077>.