

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**CÉLULA SOLAR DE $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ PREPARADA
POR “SPRAY” – PIRÓLISE ATIVADA COM
CORANTE ORGÂNICO**

Fábio Elias Freitas

Orientador: Dr Victor Ciro Solano Reynoso

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais – Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira-SP
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação - Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

F866c Freitas, Fábio Elias
Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por spray – pirólise ativada com corante orgânico / Fábio Elias Freitas. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2006
105 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2006

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso
Bibliografia: p. 98-105

1. Dispositivos de filme fino. 2. Célula solar. 3. Dye orgânico.


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por spray - Pirólise ativada com corante orgânico


AUTOR: FÁBIO ELIAS FREITAS

ORIENTADOR: PROF. DR. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO


Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

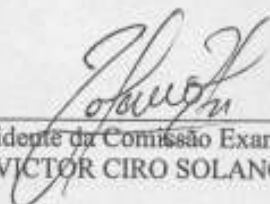

Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. JOSÉ HUMBERTO DIAS DA SILVA

Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru

Data da realização: 13 de dezembro de 2006.



Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

A Deus por ter me concedido forças até o presente o momento, e a minha família pelo carinho dispensado, dedico este trabalho.

Agradecimentos

Ao meu orientador e amigo professor Victor Ciro Solano Reynoso, pela sua sábia forma de incentivar, observar e acompanhar o desenvolvimento desta dissertação, que sem dúvida, foi de grande importância para o meu desempenho durante este curso.

A todos os meus colegas, servidores e professores do departamento de Física e Química, em especial ao professor Claudio e a professora Darcy, pelas valiosas contribuições no exame de qualificação.

À minha esposa Kézya, pela paciência e amor, e também pelo cuidado redobrado para com nossa querida filha Isabela.

Aos meus pais, meus irmãos e minha sogra, pelo carinho e cuidado, que sempre estiveram presente em minha vida.

E em especial a Deus, pela grande força concedida para a realização de mais uma etapa em minha vida.

A todas as demais pessoas, que me ajudaram nesta dissertação, eis aqui o meu muito obrigado!

Resumo

Este trabalho é dedicado à preparação e a caracterização de célula solar nanocristalina do tipo Grätzel ativada com corante orgânico. O presente desenvolvimento envolveu a deposição da camada condutora transparente SnO₂, deposição da camada nanoporosa de TiO₂, preparação do eletrólito, escolha e preparação do corante e por fim o fechamento e a caracterização da célula. O método de deposição empregado para a obtenção dos filmes foi a técnica “spray” pirólise, sendo a deposição realizada a temperatura de 400 °C. Para desenvolver a camada condutora transparente, foram preparadas soluções de SnO₂:Sb dopadas com as seguintes concentrações: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mol % e uma solução de SnO₂:F dopada com 15% em peso. Os filmes foram caracterizados por medidas de UV-vis, FTIR, DRX, MEV e medidas de resistência elétrica. O filme escolhido para ser utilizado como camada condutora transparente, foi o SnO₂:F que apresentou melhor uniformidade, uma transmitância de 70% e resistência de 9 Ω/□. A deposição do TiO₂, foi feita sobre o filme de SnO₂:F, pela técnica “spray” pirólise em 250 °C, e em seguida sinterizado a 400 °C durante 30 minutos. Os filmes de SnO₂/TiO₂ assim preparados em seguida foram imersos em corantes orgânicos. Concluída a adsorção dos corantes pelos filmes foi realizada montagem da célula. Foi colocado o eletrólito, que consistia de uma solução de etileno glicol de 0.5 M de iodeto de potássio misturado com 0.05 M iodo. Depois de concluídos, os processos descritos, a célula foi vedada para que se efetuassem medidas de caracterização elétrica. Esta caracterização esteve baseada no levantamento da curva I-V com e sem iluminação.

Abstract

This work is dedicated to the development and characterization of the solar cell nanocrystalline of the type Grätzel activated with organic dye. The present development involved the decomposition of the layer SnO_2 transparent conductor, decomposition of TiO_2 nonporous layer, preparation of the electrolyte, choice and preparation of the dye and finally the closing and characterization of the cell. The decomposition method used to the obtainment of the films was the technique "spray pyrolysis", being the decomposition performed in the temperature of $400\text{ }^\circ\text{C}$. To develop the layer transparent conductor, were prepared solutions of SnO_2 Sb full of the following concentrations: 1,2,3,4,5,6,7, and 8 mol % and a solution of SnO_2 F full of 15 % in weight, the films were characterized by measures of UV- vis FTIR, MEV and measures of electric resistance. The film chosen to be used as layer transparent conductor was the SnO_2 : F which presented a better uniformity, a transmissibility of 70% and resistance of $9\ \Omega/\square$. The decomposition of TiO_2 , was performed on a film of SnO_2 : F, by the technique "spray pyrolysis" in a $250\text{ }^\circ\text{C}$ and afterwards synthesized to 400°C during 30 minutes. The films of $\text{SnO}_2 / \text{TiO}_2$ were immersed in organic dyes. Concluded the absorption of the dyes by the films was performed the set up of the cell. It was put the electrolyte, which was a solution of etalon glycol of 0.5 M of iodated of potassium mixture with 0.05 M iodated. After finishing, the descript process, the cell was enclosed so that measures of electric characterization occurred. This characterization was based on the lifting of the curve I-V with and without illumination.

Sumário

CAPÍTULO 1	9
1.0 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 HISTÓRICO: DESCOBERTA E AVANÇOS	11
1.2 OS MATERIAIS SEMICONDUTORES E O EFEITO FOTOVOLTAICO.....	12
1.2.1 <i>Bandas de energia nos semicondutores</i>	13
1.2.2 <i>Semicondutor tipo-n</i>	16
1.2.3 <i>Semicondutor tipo-p</i>	18
1.2.4 <i>Efeito fotoelétrico em semicondutores</i>	19
1.2.5 <i>Fotocondutividade</i>	21
1.3 O EFEITO FOTOVOLTAICO	22
1.3.1 <i>Configuração da célula fotovoltaica de Si e de outros semicondutores</i>	23
1.4 TIPOS DE CÉLULAS SOLARES.....	24
1.5 O AUMENTO DA UTILIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	26
1.6 OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	28
CAPÍTULO 2	30
CÉLULA DE GRÄTZEL	30
2.0 A CÉLULA SOLAR DE GRÄTZEL	31
2.1 DESCRIÇÃO DA CÉLULA SOLAR DE GRÄTZEL.....	31
2.2 DESEMPENHO DAS CÉLULAS DE GRÄTZEL	33
2.3 SEPARAÇÃO DE CARGAS.....	34
2.4 RECOMBINAÇÃO DE CARGAS	37
CAPÍTULO 3	38
COMPONENTES DA CÉLULA SOLAR	38
3.1 ÓXIDO DE ESTANHO	39
3.1.2 <i>Características dos filmes de SnO₂</i>	41
3.1.3 <i>Filmes de SnO₂ pelo método “spray” pirólise</i>	41
3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	42
3.2.1 <i>Interação do TiO₂ com eletrólito</i>	45
3.2.2 <i>Estados de Superfície</i>	46
3.3 O CORANTE	47
3.3.1 <i>A função do corante</i>	50
3.4 ELETRÓLITO	50
CAPÍTULO 4	53
MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.0 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	54
4.1 SOLUÇÃO DE CLORETO DE ESTANHO DOPADO COM ANTIMÔNIO	54
4.1.2 <i>Solução de Cloreto de estanho com Fluoreto de amônio</i>	55
4.2 LIMPEZA DO SUBSTRATO.....	55
4.3 A TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO DE “SPRAY” – PIRÓLISE	56
4.3.1 <i>Deposição da solução precursora</i>	57
4.4 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO TiO ₂	58

4.5 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DO CORANTE E ABSORÇÃO PELO TiO ₂	58
4.7 MONTAGEM DA CÉLULA.....	60
4.8 PREPARAÇÃO E COLOCAÇÃO DO ELETRÓLITO.....	61
4.9.1 Caracterização elétrica.....	63
4.9.2 Circuito equivalente.....	63
4.9.3 Cálculo da eficiência de célula fotovoltaica.....	67
CAPÍTULO 5.....	70
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
5.1 FILMES DE SnO ₂ DOPADO COM Sb.	71
5.1.1 Medidas de UV-vis dos filmes de SnO ₂ :Sb.....	71
5.1.2 Medida de raio-X dos Filmes de SnO ₂ :Sb.....	73
5.1.3 Estimativa do tamanho dos grãos para os filmes de SnO ₂ :Sb.....	74
5.1.4 Medida de FTIR dos filmes de SnO ₂ :Sb.....	75
5.1.5 Medidas de Resistência Elétricas dos filmes de SnO ₂	76
5.2 FILMES DE SnO ₂ DOPADO COM FLÚOR.....	77
5.2.1 Medidas de UV-vis dos filmes de SnO ₂ :F.....	77
5.2.2 Medida de difração de raios-X do filme de SnO ₂ dopado com F.....	78
5.2.3 Estimativa do tamanho dos grãos para os filmes de SnO ₂ :F.....	79
5.2.4 Medida de FTIR do filme de SnO ₂ :F.....	80
5.2.5 Medida de resistência elétrica SnO ₂ :F.....	81
5.3 FILMES DE SnO ₂ :Sb E SnO ₂ :F COM CAMADA DE TiO ₂	81
5.3.1 Medida de difração de raios-X.....	81
5.3.2 Medidas de FTIR dos filmes de SnO ₂ com camada de TiO ₂	82
5.4 CORANTES.....	84
5.4.1 Medidas UV-Visível.....	84
5.4.2 Medida de FTIR para os corantes.....	85
5.4.3 Medidas de FTIR dos filmes de SnO ₂ com TiO ₂ e com corante.....	86
5.5 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	87
5.6 MEDIDAS ELÉTRICAS	91
6.0 CONCLUSÃO	95
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
7.0 REFERÊNCIAS.....	98

Capítulo 1

Este capítulo aborda os seguintes tópicos: introdução sobre as células fotovoltaicas, origem e avanços em pesquisas, o conceito e os tipos de materiais semicondutores, o efeito fotoelétrico em materiais semicondutores, a fotocondutividade, configurações e tipos células.

1.0 Introdução

A energia solar vem sendo utilizada desde o início de nossa existência. Nosso alimento, direto ou indiretamente, tem origem na fotossíntese, através da qual a energia solar é armazenada nos vegetais. Quando utilizamos a energia dos ventos, não percebemos que estes têm sua origem na diferença de temperatura entre massas de ar, recebendo assim, a influência da energia solar. A própria energia gerada em usinas hidroelétricas vem de quedas de água, que só existem porque o Sol se encarrega de evaporar a água dos mares e levá-la até regiões altas, possibilitando assim a formação e manutenção dos rios.

A grande maioria das máquinas e utensílios utilizados atualmente funcionam com energia gerada em usina hidro ou termoelétrica. Com isto, a energia elétrica tornou-se bastante difundida e versátil¹.

A atual realidade do consumo de energia mundial apresenta uma necessidade cada vez maior de utilização de fontes renováveis de energia. Nos últimos anos, tem-se assistido a um crescente interesse da sociedade por questões ligadas à proteção do ambiente, da preservação dos recursos energéticos e da procura de novos recursos alternativos, não - poluentes, como a utilização da energia solar.

Sabe-se que muitos países, inclusive o Brasil, já buscam nas energias eólica e solar opções para o problema energético deste século: a demanda energética mundial depende quase que totalmente (cerca de 80%) dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural), recursos esgotáveis. Além disso, o uso de tais combustíveis está associado a riscos ambientais ainda não completamente avaliados, mas preocupantes².

As novas tecnologias fotovoltaicas que utilizam células solares a partir da técnica de filmes finos apresentam grande potencial de redução de custos, a níveis competitivos com formas convencionais de geração de potência elétrica. Associado ao atrativo de sua característica modular (várias células conectadas em uma placa) e dos curtos prazos de instalação, fazem da energia solar uma alternativa interessante na geração de potência elétrica. Sem peças móveis, de manutenção mínima e utilizando a fonte energia praticamente inesgotável do Sol, sistemas

fotovoltaicos integrados ao entorno construído e interligados à rede elétrica pública vêm crescendo em importância e aplicação em todo mundo³.

Segundo Dias e Moutinho (2004), o custo da eletricidade gerada por estes sistemas caiu de 15 a 20 vezes desde o início de sua comercialização e, módulos fotovoltaicos vêm sendo vendidos por US\$ 3.0/W_p. Apesar de o mercado fotovoltaico ser dominado pelo silício, a tecnologia de filmes finos vem ganhando espaço nos últimos anos e os argumentos utilizados para justificar os investimentos nessa tecnologia são baseados na pequena quantidade de matéria prima utilizada, no potencial para produção em larga escala e no baixo custo de produção⁴.

Entretanto de acordo com Stanbery (2002), o emprego da energia solar só será uma opção economicamente viável de substituição das fontes energéticas convencionais, quando for resolvido o problema de baixo rendimento de conversão de luz em eletricidade, e já se sabe que há uma vasta área de pesquisas buscando novos materiais que substituam o silício e novas metodologias de preparação destes materiais⁵.

1.1 Histórico: Descoberta e Avanços

O efeito fotovoltaico tem como princípio físico primordial o efeito fotoelétrico, que em linhas gerais, pode ser descrito como o aparecimento de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos ligados a um sólido ou líquido, quando este é iluminado. Este efeito foi observado pela primeira vez por Becquerel⁶.

Em 1839, o físico francês Edmond Becquerel descobriu que certos materiais geram corrente elétrica ao serem expostos à luz e em 1887, Heinrich Hertz, estudando a produção de descargas elétricas entre duas superfícies de metal em potenciais diferentes, observou que uma faísca proveniente de uma superfície gerava uma faísca secundária na outra. Como esta era difícil de ser visualizada, Hertz construiu uma proteção sobre o sistema para evitar a dispersão da luz; no entanto, isto causou uma diminuição da faísca secundária. Na seqüência dos seus experimentos, ele constatou que o fenômeno não era de natureza eletrostática, pois não havia diferença se a proteção era feita de material condutor ou isolante. Após

uma série de outros testes, Hertz confirmou o seu palpite de que a luz poderia gerar faíscas. Também chegou à conclusão de que o fenômeno deveria ser devido apenas à luz ultravioleta⁷.

Em 1888, estimulado pelo trabalho de Hertz, Wilhelm Hallwachs observou que lâminas de Zn, Rb, K, Na e outras carregadas negativamente unidas a um eletroscópio, produziam uma descarga elétrica ao serem iluminadas. Essa observação indica que ao iluminar apropriadamente a superfícies de diversos materiais, se produz uma emissão eletrônica, processo que recebeu o nome de efeito fotoelétrico.

O dispositivo que permite a transformação da luz em eletricidade é um sistema fotovoltaico que tem como unidade básica a célula solar, que foi desenvolvida com eficiência relativamente alta (6%), em 1954 por Chapin, Furler e Pearson nos Estados Unidos, e seu funcionamento baseava-se numa junção p-n feita de silício. Sua aplicação mais importante no passado foi em satélites espaciais, onde o custo de fabricação não era um fator limitativo.

Até poucos anos atrás, os dispositivos utilizados eram dominados pelos diodos de junção p-n de silício monocristalino dopado. A utilização de células solares como fonte alternativa de energia em larga escala sempre foi limitada pelos altos custos de produção, provenientes dos altos preços do silício (crescido com elevado grau de pureza) e dos processos de fabricação das células (envolvendo altas temperaturas)⁸.

Para poder entender como é produzido o efeito fotoelétrico e fotovoltaico em semicondutores, uma breve explicação dos conceitos fundamentais dentro do modelo de bandas eletrônicas dos semicondutores, é feita a seguir.

1.2 Os materiais semicondutores e o efeito fotovoltaico.

O efeito fotovoltaico dá-se em materiais de natureza denominados semicondutores que podem ser definidos como sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Os elementos semicondutores podem ser tratados quimicamente para transmitir e controlar uma corrente elétrica⁹.

Seu emprego é importante na fabricação de componentes eletrônicos tais como diodos, transistores e outros de diversos graus de complexidade tecnológica,

microprocessadores, e nanocircuitos usados em nanotecnologia. Portanto, atualmente o elemento semicondutor é primordial na indústria eletrônica e confecção de seus componentes.

Para uma melhor compreensão da definição e da natureza dos materiais semicondutores, faz-se necessário, remetermos aos fundamentos do modelo de bandas de energia. A abordagem deste tópico é muito complexa e não é o objetivo deste trabalho, entretanto, a seguir é descrito de forma qualitativa os fundamentos das bandas de energia nos semicondutores e os processos de absorção da luz.

1.2.1 Bandas de energia nos semicondutores

Sabe-se que na composição de uma estrutura cristalina, os átomos permanecem muito próximos entre si. Os elétrons de cada um dos átomos não mais descrevem seu movimento em torno do núcleo, do que resulta de uma influência mútua, e dessa interação advém uma subdivisão dos níveis de energia¹⁰.

Para cada camada eletrônica aparecem, uma ou mais bandas de energia, na qual ocorrem os valores de energia permitidos. Em função da existência de um número muito grande de átomos em um cristal, existem muitos elétrons para cada camada. Aparecem muitos valores de energia, e esses são muito próximos uns dos outros de forma que se pode considerar a faixa como quase contínua, na forma de banda de energia, isto é, os elétrons de determinada camada podem assumir qualquer valor de energia dentro da banda. Chama-se, neste caso, de banda de energia permitida¹⁰.

Existem também no cristal, valores de energia que não são assumidos por elétron algum. Tais valores, só podem estar entre duas bandas permitidas, e recebem o nome de *bandas de energia proibidas*.

A banda de energia mais alta de um cristal, na qual todos os níveis de energia estão ocupados por elétrons de valência, a $T=0$ K, é chamada de Banda de Valência (BV). Os valores de energia dessa banda são característicos dos elétrons de valência, pertencentes às ligações covalentes.

Quando em um semicondutor um elétron se afasta de uma ligação covalente – tornando-se, portanto, livre – o seu nível de energia se situa na banda permitida

imediatamente acima da BV. Essa banda é chamada de Banda de Condução (BC), pois os elétrons que a ocupam são considerados como livres.

A distância, (em termos de energia) entre a BV e BC (Banda proibida) é determinada pela mínima energia que um elétron de valência deve receber para se libertar de uma ligação covalente da estrutura.

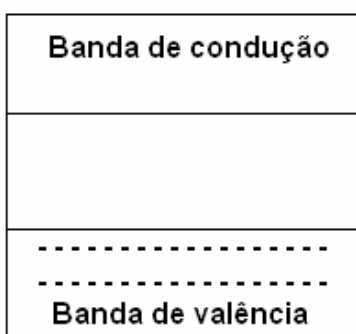


Figura 1 : Esquema de bandas de um semicondutor

A Figura 1, ilustra a situação descrita anteriormente, mostrando a BV contendo elétrons, a banda proibida onde não há elétrons e a BC que é apta para receber elétrons.

A quantidade de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e 'libertá-lo' na banda de condução é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor esta energia é em torno de 1 eV (elétron-volt), para isolantes esta energia é várias vezes maior. Nos condutores existem sempre bandas de energia semipreenchidas, portanto não existe uma quantidade mínima de energia necessária para 'libertar' seus elétrons¹⁰.

De uma forma breve, pode-se dizer que a maior diferença existente entre um metal e um semicondutor é a magnitude de sua condutividade. Os metais possuem uma condutividade da ordem de magnitude de $10^7 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, os semicondutores apresentam valores na faixa de $10^{-6} - 10^4 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Esta grande diferença de condutividade reflete predominantemente a concentração dos transportadores de cargas livres.

Contrariamente aos condutores metálicos, onde a concentração dos portadores de carga elétrica é elevada, os semicondutores apresentam uma

reduzida concentração de portadores com capacidade de locomoção, e sua acumulação no interior do semiconductor corresponde a uma distribuição de carga espacial, diferente, portanto, dos metais, os quais apresentam uma distribuição de cargas superficial.

O processo de condução nos sólidos requer o movimento de elétrons, o qual por sua vez é dependente da estrutura eletrônica do material. No caso dos semicondutores, os portadores móveis são os elétrons da BC e os buracos da BV. A BV é o resultado do recobrimento entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto que a banda de condução é o resultado do recobrimento entre os orbitais mais elevados parcialmente preenchidos ou vazios¹¹.

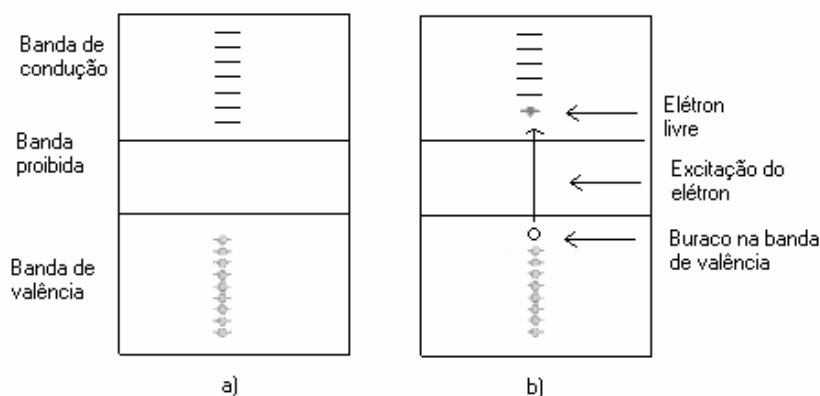


Figura 2: Ocupação dos estados eletrônicos para um semiconductor (a) antes e (b) depois de uma excitação da banda de valência para a banda de condução.

Quando um fóton, com energia igual ou superior a energia da banda proibida, atinge um semiconductor, esse pode ser absorvido por um elétron encontrado na banda de valência, que desta forma será excitado até a banda de condução. Em seu lugar teremos um buraco ou lacuna. Através deste processo ótico é formado um par elétron-buraco de acordo com a Figura 2.

Existem dois tipos de semicondutores: o intrínseco, aquele encontrado na natureza na sua forma mais pura, ou seja, a concentração de portadores de carga positiva é igual à concentração de portadores de carga negativa; o extrínseco, que possui suas características determinadas por impurezas¹⁴.

Contrariamente, no caso dos semicondutores extrínsecos a condutividade é mais elevada do que no caso dos semicondutores intrínsecos, e é caracterizada por

um processo específico de condução via elétrons ou buracos. Um aspecto interessante no caso destes materiais é que a concentração dos portadores de carga pode ser variada dopando-se o material com pequenas quantidades de elementos que possibilita um acréscimo no número elétrons ou buracos, que lhe conferirá a nomenclatura de n ou p .

1.2.2 Semicondutor tipo- n

No caso mais comum de semicondutores como o silício, os átomos deste, caracteriza-se por possuir quatro elétrons de valência, que se ligam aos átomos vizinhos formando uma rede cristalina. Quando átomos que possuem cinco elétrons na camada de valência, como o fósforo ou o arsênio, são adicionados ao sistema, haverá um elétron em excesso que não será emparelhado, tornando sua ligação bastante fraca com o átomo de origem. Com isso, adicionando uma pequena quantidade de energia térmica esse elétron torna-se livre sendo direcionado para a banda de condução. Diz-se assim, que o fósforo ou arsênio é um dopante doador de elétrons e denomina-se dopante n ou impureza n .

Em síntese, quando substituímos alguns átomos do material, por impurezas que possuem um ou mais elétrons de ligação a mais que os átomos do cristal, aparecem níveis de energia (níveis de impureza) dentro da banda próxima à banda de condução, que constituem novos estados de energias permitidos para elétrons.

Por estarem estes níveis próximos da banda de condução, é preciso pouca energia para que elétrons sejam promovidos para esta. Isto faz com que a probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução aumente. Tais impurezas são chamadas doadoras por repassarem elétrons para a banda de condução¹¹. A Figura 3 mostra um nível introduzido entre banda de valência e banda de condução, devido a dopagem do material.

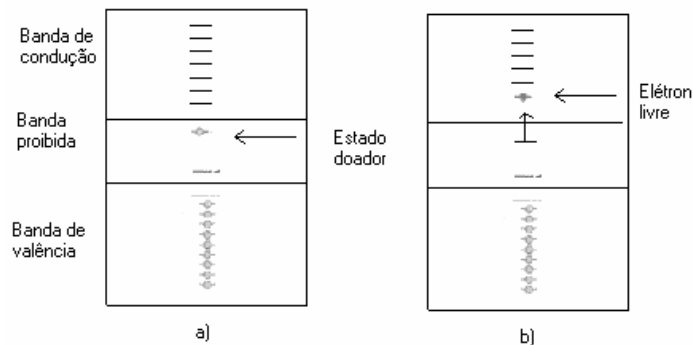


Figura 3: (a) Esquema da banda de energia eletrônico para um nível de impureza doadora localizado dentre os espaçamentos entre bandas. (b) Excitação de um estado doador em que o elétron livre é gerado na banda de condução.

Os elétrons da banda de condução podem, então, ter vindo da banda de valência, onde deixaram um buraco, ou ter vindo de um nível de impureza sem a criação de um buraco, mas deixando o átomo de impureza ionizado positivamente, que se distingue de um buraco, por não poder se movimentar livremente pelo material (carga positiva localizada ou impureza doadora ionizada)¹¹.

Por isso, o número de elétrons é maior que o de buracos, fazendo com que a condução do material, seja predominante através de elétrons que são portadores negativos. Neste caso o material é dito tipo n e o número de elétrons é expresso de acordo com a equação 1.0 da seguinte forma:

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E-F}{kT}} \quad (1.0)$$

onde N_c é densidade de estados na banda de condução; e é carga do elétron; E é a energia da banda proibida; k é constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta e F é a energia de Fermi. A energia de Fermi é a energia que separa estados ocupados dos desocupados.

1.2.3 Semicondutor tipo-p

Tendo como exemplo ainda o silício, que possui quatro elétrons na camada de valência, se a impureza a ser introduzida possui apenas três elétrons na camada de valência, como o boro ou o índio. Neste caso, faltará um elétron para satisfazer as ligações com o silício, resultando em um buraco. Com pouca energia térmica, um elétron de um sítio vizinho pode passar para essa posição, fazendo com que o buraco se desloque. O boro ou o índio é, portanto, chamado de aceitador de elétrons ou dopante tipo *p*.

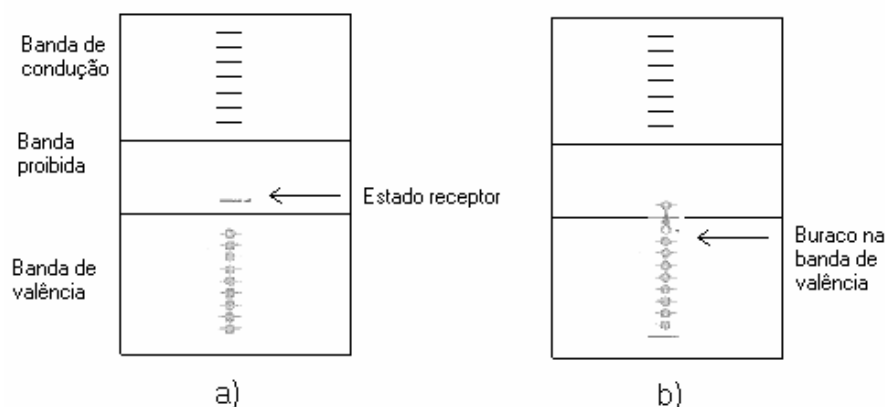


Figura 4: (a) Esquema da banda de energia para um nível de impureza receptora dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente acima da parte superior da banda da valência. (b) Excitação do elétron para o nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.

Portanto, se a impureza tiver um elétron a menos que o átomo que substituiu no cristal, será chamado aceitador e terá certa energia perto da banda de valência, com isto, facilmente um elétron pode saltar para um nível receptor, criando na banda de valência, um buraco, de acordo com a Figura 4.

Neste caso, o número de buracos será maior que o de elétrons e, portanto, a condução será predominantemente através de portadores positivos. O material é então dito *p*, e terá o nível de Fermi mais próximo da banda de valência e, o número de buracos p_0 pode ser determinado pela equação 1.1:

$$p_0 = N_v e^{-\frac{E_v - F}{kT}} \quad (1.1)$$

sendo N_v , a densidade de estados na banda de valência. e é a carga do elétron; E é a energia da banda proibida; k é constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Como assinala Laureto et al¹², o estudo das propriedades de materiais semicondutores é de grande interesse, inicialmente, do ponto de vista tecnológico, devido a suas aplicações em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos, como transistores, diodos emissores de luz, fotodetetores e Lasers. Além disso, o estudo desses materiais é relevante para a física fundamental, pela possibilidade de estudar o comportamento de portadores de carga (elétrons e buracos) e de complexos formados pela interação entre eles.

1.2.4 Efeito fotoelétrico em semicondutores

Conforme argumenta Shalímov¹³, o efeito fotoelétrico é um processo de ionização de átomos do semicondutor sob a ação da luz que possibilita a formação de cargas em desequilíbrio adicional, e a essa condutividade adicional dá-se o nome de fotocondutividade.

O processo primário em um efeito fotoelétrico interno, que consiste na absorção de um fóton com energia suficiente para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução (transições 1 e 2) e em níveis locais dispostos na banda proibida do semicondutor (transição 3), veja a Figura 5.

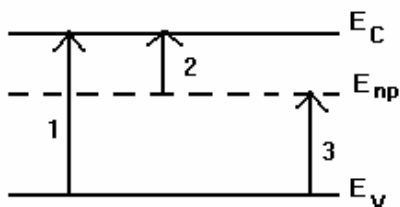


Figura 5: Esquema óptico de transições possíveis de um elétron

A transição (1) dá lugar à formação do par elétron-buraco, enquanto que, as transições (2) e (3) formam portadores do mesmo sinal. Se na excitação óptica dos

elétrons da BV para a BC, se observa a fotocondutividade intrínseca, que criam portadores de mesmo sinal. É evidente a equação 1.3:

$$h\nu \geq \Delta E_g = E_c - E_v \quad (1.3)$$

Na interação entre um fóton e um elétron tem-se uma transição direta (vertical), no entanto, há a probabilidade de em uma rede cristalina ocorrer à interação do fóton, elétron e fônon e como consequência o elétron adquire energia do fóton e troca seu número de onda graças ao fônon. Tais transições são chamadas de indiretas (2), a Figura 6 descreve o referido esquema.

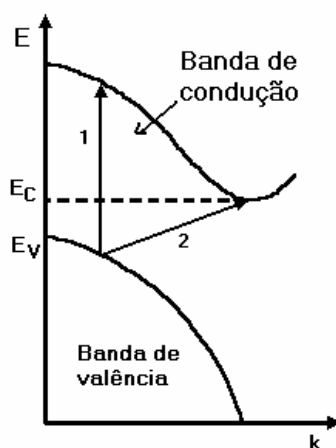


Figura 6: Transições ópticas entre bandas direta (1) e indireta (2)

Em uma banda de energia complexa às transições ópticas, podem corresponder a uma energia maior que as transições térmicas. Visto que a probabilidade das transições ópticas indiretas serem menores que as transições diretas, são observados nos espectros de absorção da energia do fóton, aquelas que correspondem às transições diretas de um aumento da absorção e, portanto, da fotocondutividade.

A banda de absorção intrínseca, que sempre tem claramente expresso um limite de um largo comprimento de onda, em princípio pode ser também para curto comprimento de onda. No entanto, em muitos casos a banda de condução se recobre por bandas permitidas que se sobreponham, formando um espectro contínuo.

Por isso, o espectro de absorção e a dependência espectral do efeito fotoelétrico interno se estendem para certos comprimentos de onda. Ao mesmo tempo para grandes energias dos fótons a foto transição de um elétron da BV para a BC pode ser acompanhada de um efeito de ionização por choque, que dá lugar à liberação de vários elétrons e buracos. Por fim, a teoria do efeito fotoelétrico interno se reduz à teoria de absorção somente em certas regiões do espectro¹³.

1.2.5 Fotocondutividade

Após a ionização, os elétrons e buracos que estavam em desequilíbrio formados por uma interação da substância com os fótons, podem ter energia consideravelmente maior que a energia média dos portadores de carga em equilíbrio. Entretanto, devido à interação com os fônons e com os defeitos da rede cristalina os portadores de carga em desequilíbrio adquirem rapidamente a temperatura da rede e sua energia é igual à energia térmica média dos portadores de carga em equilíbrio.

Este processo ocorre por um tempo da ordem de 10^{-10} a 10^{-20} s, que é igual ao tempo de relaxação de energia dos portadores de carga. Como regra, o tempo de vida dos portadores de carga em desequilíbrio supera sensivelmente esta magnitude, sendo de 10^{-2} a 10^{-8} s, e, portanto, grande parte do tempo de vida até a recombinação há uma energia cinética dos portadores de carga em desequilíbrio correspondente a uma energia térmica dos portadores em equilíbrio.

Por isso, se pode considerar que a distribuição por energias dos portadores em desequilíbrio em bandas é a mesma dos portadores em equilíbrio. Assim, pois, a geração dos portadores de carga sob a ação da luz dá lugar à uma variação da eletro condutividade (σ) do semiconductor, que na presença de elétrons Δn e buracos Δp de desequilíbrio pode ser escrita como:

$$\sigma = e[(n_0 + \Delta n)\mu_n + (p_0 + \Delta p)\mu_p] \quad (1.4)$$

onde, n_0 e p_0 são as concentrações de elétrons e buracos e μ_n é mobilidade de elétrons μ_p é a mobilidade de buracos.

A condutividade excessiva (de desequilíbrio) é igual à diferença das condutividades do semiconductor iluminada (σ) e sem iluminação (σ_0), que é a fotocondutividade (σ_f);

$$\sigma_f = \sigma - \sigma_0 = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.5)$$

1.3 O efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico consiste na formação do par elétron–buraco livres, gerados pela absorção da radiação eletromagnética, seguido da separação física destes portadores em excesso através de um campo elétrico presente no dispositivo.

Na região do cristal (ou vidro) onde o semiconductor (SC) do tipo p e o SC do tipo n se encontram, existe uma descontinuidade na concentração eletrônica, pois o SC do tipo n tem uma concentração maior de elétrons comparado ao SC tipo p . Para igualar este gradiente, elétrons migram para o SC p , produzindo uma carga positiva no SC n e uma carga negativa no SC p . O campo elétrico resultante faz com que o elétron mova-se na direção oposta (para o SC- n) até atingir o equilíbrio como ilustra a Figura 7.

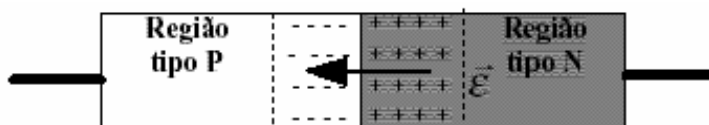


Figura 7: Formação de uma junção p-n e surgimento de um campo elétrico

Esta é a situação de uma célula solar no escuro que permite a passagem da corrente elétrica (ordem de μA) em uma única direção, funcionando como uma junção diodo ou retificador.

Incidindo luz sobre uma célula, fótons com energia maior que a da banda proibida, E_g , são absorvidos pela junção, ocorrendo a formação de portadores,

pares elétron-buraco, onde os elétrons são promovidos para a *banda de condução* (BC) deixando um buraco na *banda de valência* (BV). Devido ao entortamento nas bandas (ver Figura 8) na zona de depleção formada, os portadores movem-se em direções opostas, quebrando assim a neutralidade elétrica do dispositivo e obtendo uma diferença de potencial entre os terminais do circuito, ligando uma carga entre estes terminais, e teremos um fluxo de corrente circulando no circuito¹⁴.

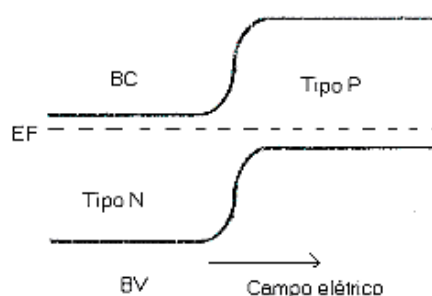


Figura 8: Diagrama de bandas de energia antes e depois de uma junção p-n dos semicondutores

1.3.1 Configuração da célula fotovoltaica de Si e de outros semicondutores.

As células fotovoltaicas são compostas de dois cristais com condutividades diferentes fazendo a junção p-n dispostos também em geometria apropriada. A radiação incidente libera elétrons que acabam saltando numa direção preferencial, de um dos cristais para o outro, criando uma diferença de potencial.

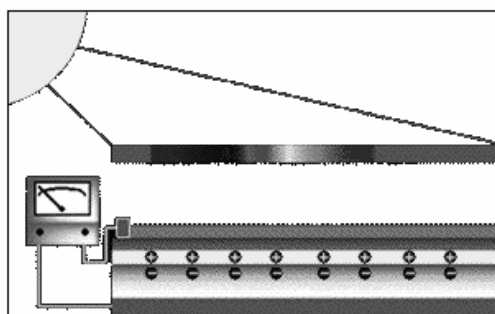


Figura 9: Célula fotovoltaica e seus contatos elétricos.

Por meio de um condutor externo (veja Figura 9), conecta-se a camada negativa à positiva. Gera-se assim um fluxo de elétrons (corrente elétrica) na conexão. Enquanto a luz continue a incidir na célula, o fluxo de elétrons manter-se-á.

Os terminais de uma célula fotovoltaica consistem na metalização em ambos os lados das faces da célula. A metalização no lado frontal é feita em forma de grade, de forma a permitir a passagem da luz. Além do material semiconductor, os dispositivos apresentam um contato elétrico com o semiconductor, este é responsável pelo transporte dos elétrons do material para o circuito externo.

Segundo Green, a célula fotovoltaica opera como um dispositivo quântico, trocando fótons por elétrons²⁰. Idealmente, cada fóton que atinge a célula, com energia suficiente, gera o fluxo de um elétron pelo circuito elétrico. Na prática, este ideal raramente é alcançado. Alguns fótons que atingem a célula são refletidos ou são absorvidos pelos contatos de metal. Além disso, parte da energia solar não tem a energia necessária para fazer a transição discreta de nível eletrônico do semiconductor. E por último, alguns dos elétrons excitados pelos fótons voltam ao seu estado original antes de chegar aos contatos da célula e, portanto, ao circuito elétrico e recombinam-se com os buracos¹⁵.

Células fotovoltaicas produzem tensão em torno de 0,6V, e como são raros os equipamentos que funcionam nesta faixa de tensão, as células são conectadas em série a fim de se obter tensões mais adequadas, elas também geram eletricidade em corrente contínua, sendo necessária à utilização de inversores para a alimentação de dispositivos elétricos que funcionem em corrente alternada.

1.4 Tipos de células solares

Segundo Nogueira², células solares podem ser feitas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens e de acordo com a forma em que os átomos do semiconductor estão estruturados, as células podem ser classificadas em cristalinas (subdivididas em monocristalinas e policristalinas) e amorfas²¹.

De um modo geral as células fotovoltaicas podem ser divididas em quatro categorias de acordo com os materiais utilizados:

- Células solares de silício cristalino (*Crystalline silicon cells*)

- Células solares de filmes finos (*Thin film solar cells*)
- Células solares orgânicas (*Organic solar cells*)
- Células solares nanocristalinas de TiO_2 sensibilizado por corante (*Dye sensitized nanocrystalline solar cell*).

As células mais comuns encontradas no mercado são baseados em pastilhas de silício monocristalino do tipo *p*, onde átomos de fósforo são difundidos em sua superfície pelo aquecimento dos “wafers” em um forno contendo fósforo gasoso, originando uma camada de silício tipo *n*¹⁶.

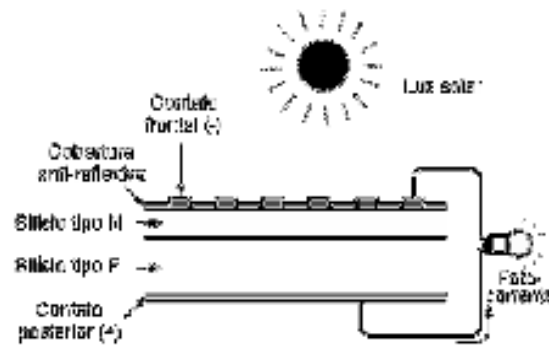


Figura 10: representação de uma célula fotovoltaica⁹.

A partir dos anos 80, novos materiais para a composição de células solares, bem como dispositivos inovadores têm evoluído para um estágio de produção em escalas maiores. Em laboratório, já foram produzidas células solares de silício monocristalino com rendimento de 24,7%, conforme verificado por Zhao (1998)¹⁷. Esta célula de alta eficiência é um dispositivo que requer uma tecnologia muito complexa como, por exemplo, processos especiais de texturização da superfície, para reduzir a refletividade da célula, ou a criação de campos elétricos na parte posterior da célula para reduzir a recombinação.

O alto custo de produção das células solares de silício, juntamente com o objetivo de se aumentar a eficiência de conversão de energia solar das células em eletricidade, fez com que crescesse o interesse na preparação de *células solares de filmes finos* com outros materiais. Um semiconductor bastante estudado é o arseneto de gálio (GaAs), que tem registrado eficiência de conversão em torno de 30%. As aplicações têm sido limitadas, pois o gálio é mais raro que o ouro e o arsênico

apresentam alta toxicidade. Além disso, as células deste material são caras e apresentam difícil manufatura em larga escala.

Uma variedade de semicondutores mais viáveis tem sido utilizada na produção de células solares de filmes finos. Pode-se citar, o exemplo das células de disseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaS_2), CuInSe_2 e telureto de cádmio (CdTe) com eficiências práticas de 16 e 18% respectivamente¹⁸.

Dentro deste contexto, as células solares orgânicas surgem como uma inovação na área de células fotovoltaicas convencionais, principalmente pela possibilidade de redução de custos de fabricação. Estes dispositivos têm sido montados com polímeros conjugados possibilitando muitos tipos de junções, junções Schottky com o polímero intrinsecamente condutor agindo como SC p ou ainda, o polímero como um filme metálico; heterojunções entre polímeros e SC inorgânicos ou entre polímeros (dopado p e dopado n). O emprego de heteroestruturas tipo multicamadas envolvendo polímeros condutores tem gerado dispositivos com eficiências de aproximadamente 3%. Neste, o princípio fotovoltaico é baseado na transferência de carga foto-ionizada de uma espécie doadora para uma espécie receptora².

Uma outra forma de converter energia solar em energia elétrica é através de uma célula que usa nanopartículas em sua fabricação, conhecida na literatura como célula de Grätzel, célula solar fotoquímica, ou ainda célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS). Este dispositivo de conversão de energia utiliza nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), de baixo custo em comparação com o silício, que é usado em células convencionais¹⁹.

1.5 O aumento da utilização de células solares

A primeira aplicação prática da energia solar fotovoltaica foi como fonte energética de satélites artificiais. O Vanguard I, já em 1958, era equipado com módulos de células de silício com potência da ordem de poucas dezenas de miliwatts (mW). O alto grau de confiabilidade e a boa relação potência/massa fazem com que a energia solar fotovoltaica seja, até hoje, a principal fonte de eletricidade

em satélites de órbita baixa e geoestacionária. A utilização de células solares em aplicações terrestres sempre foi limitada pelos seus elevados custos de produção.

Embora restringida por esse motivo, a aplicação terrestre está crescendo em áreas relacionadas à telecomunicação, sinalização marítima e terrestre, eletrificação rural, bombeamento de água, etc, ou seja, em aplicações tendo como característica comum o baixo consumo e/ou localização em pontos distantes da rede convencional de eletricidade²⁰.

Nogueira² assinala que células solares de silício tiveram sua primeira aplicação terrestre em um sistema telefônico numa área rural do estado da Geórgia, Estados Unidos. Desde então, a necessidade de se levar energia a lugares isolados, aliada a corrida espacial, deram um impulso ao desenvolvimento destes dispositivos. Os avanços tecnológicos provocaram o melhoramento crescente de sua eficiência de conversão juntamente com a queda substancial do seu preço²¹.

Um crescente interesse na utilização de células solares em aplicações terrestres ocorreu em meados dos anos 70, após a crise econômica no Oriente Médio e o embargo do petróleo. No Brasil os primeiros módulos fotovoltaicos começaram a ser produzidos em 1979, a partir de células importadas. Entre 1983 e 1984, substratos de silício para células solares e sistemas fotovoltaicos começaram a ser produzidos²².

Uma nova abordagem é construção de células solares baseadas em polímeros semicondutores, por vezes também chamadas de “soft cells”; Este tipo de material registrou um desenvolvimento impressionante nos últimos anos – incluindo um Premio Nobel de Química atribuído em 2000 pela descoberta de polímeros condutores²³ - e tem grande potencial de fabricação para aplicações solares pelo baixo custo de fabricação, “quanto mais células foram produzidas menor é o custo unitário” como evidenciado por Bruton (1997)²⁴.

Um dos mais recentes resultados de investigação mostrou que é possível usar materiais orgânicos na produção de energia. Em 1991, um grupo de investigação na Suíça, do Instituto Federal de Tecnologia, sob a orientação do Professor Michael Grätzel, desenvolveu uma célula fotovoltaica baseada num corante sintético que transforma uma grande parte da energia solar em energia elétrica. Ao contrário da fotossíntese, onde a energia solar é utilizada nas plantas

para a produção de açúcar, na célula de Grätzel, a energia solar é diretamente utilizada para a produção de energia elétrica²⁵.

Embora esta tecnologia de células solares ainda não tenha atingido o amadurecimento e as expectativas não tenham atingido mais que 5 a 7% do consumo total de energia para as próximas duas décadas, ela oferece uma tecnologia real e promissora para o futuro²¹.

Embora a necessidade e a vantagem do uso de células solares como fonte de energia alternativa sejam amplamente reconhecidas, a sua aplicação na Terra ainda é feita numa escala bem reduzida. No entanto, devido ao aumento da demanda, há uma necessidade crescente em desenvolver fontes alternativas de energia, objetivando substituir ou diminuir o uso de combustíveis fósseis não renováveis. A célula solar convencional de silício com junção p-n é atualmente a mais importante no fornecimento de energia de longa duração. No entanto, a eficiência de conversão parece ter quase alcançado o seu limite, e a melhora implica em custos elevados.

A tecnologia baseada em sensibilização de semicondutores por corantes "*dye sensitized solar cells*" é uma das mais promissoras possibilidades de tornar a energia solar fotovoltaica atraente para geração de energia em bases competitivas com o custo atual da energia convencional, não só para aplicações em localidades remotas como também para uso em regiões urbanas.

1.6 Objetivos deste trabalho.

Pesquisas recentes^{4,21,26}, têm demonstrado vantagens de se trabalhar com células solares sensibilizadas por corantes, dentre elas destacamos: uso de materiais baratos como TiO₂, corantes naturais orgânicos e o processamento simples em sua montagem. No entanto a eficiência de conversão ainda é pequena, na ordem de 5,5 %², porém, trabalhos como o de Elangovan⁴⁰ que têm pesquisado uma nova forma de deposição da camada transparente e da camada nanoporosa e, também Agnaldo²⁶ tem-se empenhado no estudo teórico do processo de recombinação de cargas, Nogueira² que tem investigado novas formas de eletrólito, demonstram que esta tecnologia de células solares é muito promissora.

Portanto, entendemos que para melhorar o desempenho de células solares há uma necessidade de uma pesquisa que se preocupe com os seguintes fatores: uma camada condutora com boa transparência e baixa resistência, deposição uniforme da camada nanoporosa, corante que apresente boa resposta fotovoltaica e a metodologia empregada. Portanto, acreditamos que para se obter uma célula solar com alta eficiência e baixo custo é necessário relacionar e otimizar estes fatores.

Diante deste cenário promissor, de desenvolvimento de células solares, nosso empenho na pesquisa destes é desenvolver os materiais componentes da célula e os métodos de construir as partes e realizar a montagem de um protótipo de célula solar sensibilizada por corante, que seja de baixo custo, de fácil construção e com bom rendimento de conversão de energia luminosa em corrente elétrica. Então o objetivo geral deste trabalho é pesquisar métodos diferentes de se depositar o TiO_2 na camada condutora transparente no substrato e otimizar as características de saída da célula. Após isto, determinar se os corantes escolhidos são apropriados para sensibilizar a célula solar de TiO_2 .

Para atingir esta meta, é necessário em cada etapa de construção procurar os seguintes objetivos:

- a) Encontrar um parâmetro aceitável de deposição da camada condutora transparente baseada em SnO_2 e da camada nanoporosa de TiO_2 pela técnica de deposição por spray pirólise.
- b) Definir, diante dos três corantes orgânicos escolhidos qual apresenta melhor resposta fotovoltaica;
- c) Encontrar, uma forma de vedação para o eletrólito, de forma que evapore o mínimo possível;
- d) Realizar a montagem dos componentes levando à construção de um protótipo de célula solar.
- e) Realizar a caracterização elétrica para a determinação de sua eficiência de conversão de energia luminosa em corrente elétrica.

Capítulo 2

Célula de Grätzel

Tendo em vista, que nosso projeto de pesquisa toma por base a célula solar de Grätzel, faremos neste capítulo, uma apresentação da célula solar desenvolvida por Grätzel, analisando os principais processos internos envolvidos, a separação e a recombinação de cargas.

2.0 A Célula solar de Grätzel

A célula solar de TiO_2 nanocristalina sensibilizada por moléculas orgânicas corantes “organic dye” foi originalmente desenvolvida pelo grupo de Grätzel em Lausanne, Suíça. Esta nova tecnologia vem para superar os problemas experimentais da tecnologia de células solares convencionais.

Muitos outros grupos no mundo inteiro pesquisam a possibilidade de aplicação desta tecnologia com sucesso. A primeira vantagem deste tipo de célula é que o principal componente é o TiO_2 o qual é barato e fácil de ser obtido. O TiO_2 é usado em muitas aplicações industriais como emulsão de tintas para pintura, como camada branca em muitas marcas de goma de mascar.

O TiO_2 , porém absorve a luz ultravioleta entre 350-380nm. Tipicamente a luz solar contém 5% da saída espectral na região de UV enquanto que 45% é luz visível. Com a finalidade de aumentar a absorção espectral de TiO_2 na região visível, o mesmo deve ser coberto com um corante que absorva luz visível.

A célula de Grätzel é constituída de partículas de TiO_2 nanocristalinas sensibilizadas por corante “dye”, um eletrólito (solução de Iodo), dois eletrodos de vidro com uma camada condutora e transparente (SnO_2) ou material similar e um catalisador (grafite ou platina). A célula opera por um processo semelhante em muitos aspectos à fotossíntese, processo pelas quais as plantas verdes geram energia química de luz solar. A célula opera usando um corante orgânico para absorver a luz na região visível do espectro eletromagnético. Este corante então “injeta” elétrons no semicondutor de TiO_2 que realça a fotovoltagem e fotocorrente características da célula solar.

2.1 Descrição da célula solar de Gratzel.

Em uma face de um vidro condutor, é depositada uma fina camada de nanopartículas de TiO_2 podendo variar de 10–40 μm de espessura, depois este é sinterizada a uma temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, adquirindo características de um semicondutor nanoporoso, em seguida este é dopado com um corante sensibilizador.

Sobre a face condutora da outra placa de vidro é depositada, uma fina camada catalisadora de platina ou grafite que se torna o eletrodo positivo da célula.

O contato da face condutora e semicondutora é através de um eletrólito líquido não aquoso de acetonitrila, onde existem íons de iodo em solução ($\text{CH}_3\text{CN}/3\text{-metil-2-oxazolidinona (NMO)}$ (peso%50:50) contendo 0,3 M Lil e 30 mM I_2), e em seguida a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito. Quando a CSNS está em operação há conversão de iodeto, I^- , em triiodeto, I_3^- , dentro do eletrólito de forma regenerativa²⁶.

O TiO_2 é transparente à luz visível e possui uma energia de banda proibida de 3 eV, este, precisa de luz ultravioleta para gerar pares de buracos e elétrons. Então, o filme de corante que absorve a luz na sua cor específica (podendo variar da forma incolor até a preta) é depositado sobre a superfície nanoporosa para facilitar o processo de absorção na região visível. Assim, o TiO_2 e o corante podem possuir o mesmo nível de energia de Fermi. Os elétrons que estão no nível de valência do corante podem ser excitados e injetados na BC do TiO_2 . Neste processo ocorre o surgimento de buracos nas moléculas do corante, que são preenchidas muito rapidamente, por íons de iodo que estão no eletrólito. Os íons de iodo, I^- , se juntam ao preencherem os buracos dos pigmentos e são convertidos em I_3^- na superfície nanoporosa²⁶.

O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando recebe elétrons que completam o ciclo através do circuito externo. A eficiência desta célula tem atingido aproximadamente 11%, com o uso de corante preto (4,9,14-tricarboxila 2, 2'-6,6'terpiridil Ru(II) tritocianato) e eletrólito na forma líquida, apresentando longo tempo de vida útil (estimado em 25 anos) e mostrando bom desempenho em locais de temperatura ambiente em torno de $30 \pm 0^\circ\text{C}$, como argumentado por Agnaldo et al²⁶.

A Figura 11 mostra um esboço de uma CSNS dando ênfase aos elementos constituintes e ao ciclo do iodo no eletrólito. Este processo eletroquímico é regenerativo, com perda de parte da energia produzida através de recombinação de cargas¹⁹.

Esforços têm sido direcionados na síntese de novos corantes com melhores propriedades ópticas, novas rotas de preparação de filmes nanocristalinos. Estudos teóricos visando o entendimento do transporte de cargas e principalmente, nos últimos anos, esforços têm sido feitos na busca de novos eletrólitos de natureza sólida.

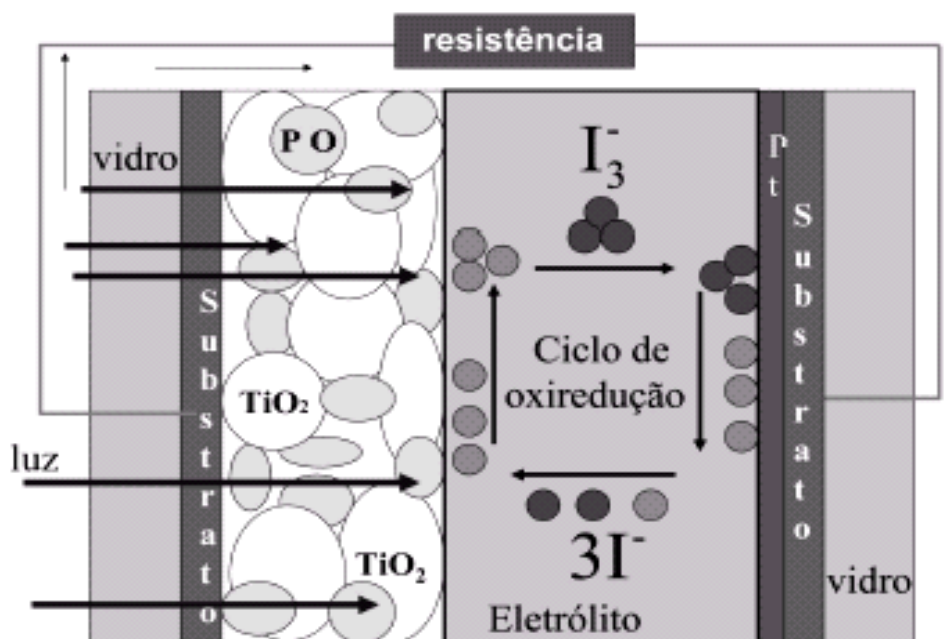


Figura 11: Componentes de uma CSNS. Também é mostrado de forma ilustrativa o ciclo de oxidação dos íons de iodo, 3I^- em I_3^- .²⁶

Podem-se enunciar algumas vantagens da Célula Solar de Grätzel sobre as demais:

- Melhor aproveitamento sobre uma faixa mais ampla de luminosidade, devido a habilidade de usar corantes que absorvem radiação na região do visível e do infravermelho próximo.
- Menos sensíveis ao ângulo de incidência;
- São preparadas a partir de materiais de baixa e média pureza e os processos de produção utilizam equipamentos que operam em condições ambientais, isso melhora a relação custo/benefício em comparação com as células convencionais².

2.2 Desempenho das células de Grätzel

Foi realizado um estudo sobre o desempenho da célula solar de Grätzel²⁶. Segundo esse estudo o desempenho das CSNS está relacionado também com a razão de concentração I^-/I_2 do eletrólito. Para uma dada razão obtém-se um valor

específico na concentração de I_3^- . Células com concentração de 2 mM de I_3^- apresentaram maior voltagem de circuito aberto (V_{ca}) do que células com 46 mM, e conseqüentemente maior desempenho. A corrente de curto circuito (J_{cc}) mostrou dependência linear com o aumento da luminosidade em eletrólito com alta concentração de I_3^- (>10 nM). No entanto para concentrações menores foi observado linearidade em baixa potência de radiação (<10 mW/cm²), e contínua diminuição da inclinação para radiações maiores, com tendência de saturação. Outra descoberta importante é que a recombinação de cargas ocorre em segunda ordem com a concentração de I_3^- . Esse processo é atribuído à reação de separação de $2I_2^- \rightarrow I_3^- + I^-$ que ocorre na superfície do TiO₂, devido ao fato que o I₂ atua como receptor de elétrons²⁶.

Também foi constatado por eles que os processos mais relevantes no funcionamento das CSNS são: (i) separação de cargas e (ii) recombinação de cargas.

2.3 Separação de cargas

Incidindo luz sobre a célula, esta é absorvida por uma monocamada do corante adsorvido quimicamente na superfície do material semiconductor em contato com o eletrólito em situação de depleção. Após o corante ter sido excitado por um fóton, este está apto a transferir um elétron para a BC de um SC n ou um buraco para a BV de um SC p . O primeiro processo é denominado injeção de elétrons e o corante age como um doador de elétrons. O segundo processo é denominado injeção de buracos e o corante age como um receptor de elétrons.²

Quando a luz solar atinge a superfície nanoporosa de uma CSNS, ela encontra uma grande área de absorção. A área das nanopartículas de TiO₂ é da ordem de $68m^2/cm^3$. O que faz com que se obtenha uma alta eficiência na injeção de elétrons do corante, que estão na superfície, para a BC do TiO₂. A carga negativa (o elétron) é então separada da carga positiva no corante orgânico. A quantidade de energia necessária para injetar um elétron diretamente da BV do TiO₂ para a sua BC

é de 3 eV, que é o limite que diferencia um semiconductor de um isolante²⁶. A energia em função do comprimento de onda é calculada pela equação 2.1:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda utilizado e ν é a frequência. Para que o elétron ultrapasse os 3 eV da banda proibida, é necessário um comprimento de onda máximo $\lambda_m = 415nm$. Essa quantidade de energia está muito próxima da região de luz ultravioleta, o que significa que se torna difícil fazer com que o elétron seja ejetado e ultrapasse uma banda proibida tão extensa. Por isso, é introduzido um corante no semiconductor, ele absorve fótons visíveis, pois contém níveis de energia na banda proibida, entre a BC e a BV do TiO₂.

Desta forma, um elétron do corante (Dye) pode ser injetado na BC com uma quantidade de energia menor que a banda proibida do TiO₂. A injeção ocorre em escala de tempo de picosegundos. Ao saltar para a BC, cada elétron deixa um buraco no corante que é preenchido muito rapidamente pelos elétrons que estão no eletrólito. Com isso os íons de iodo I^- doam elétrons para o corante, oxidando-se para I_3^- , e no contra-eletrodo os elétrons, depois de percorrerem um circuito externo onde liberam energia, provocam a redução em sentido inverso. O I_3^- é convertido em $3I^-$, completando assim o ciclo de oxi-redução do eletrólito e o ciclo do elétron na célula.

A Figura 12 ilustra o diagrama de energia de uma CSNS. O eletrodo negativo com TiO₂ é sensibilizado com a molécula orgânica do corante ou "organic dye" que ao receber a luz, excita seus elétrons, dye^* , e passa a injetá-los na BC do TiO₂, deixando com isso, buracos em suas moléculas $(dye)^+$ oxidados. Os elétrons que vão para a BC do TiO₂ podem percorrer um caminho dentro desse semiconductor e chegar ao substrato saindo então da CSNS. Percorrendo um circuito externo os elétrons chegam ao eletrodo positivo com menor energia, onde completam o ciclo.

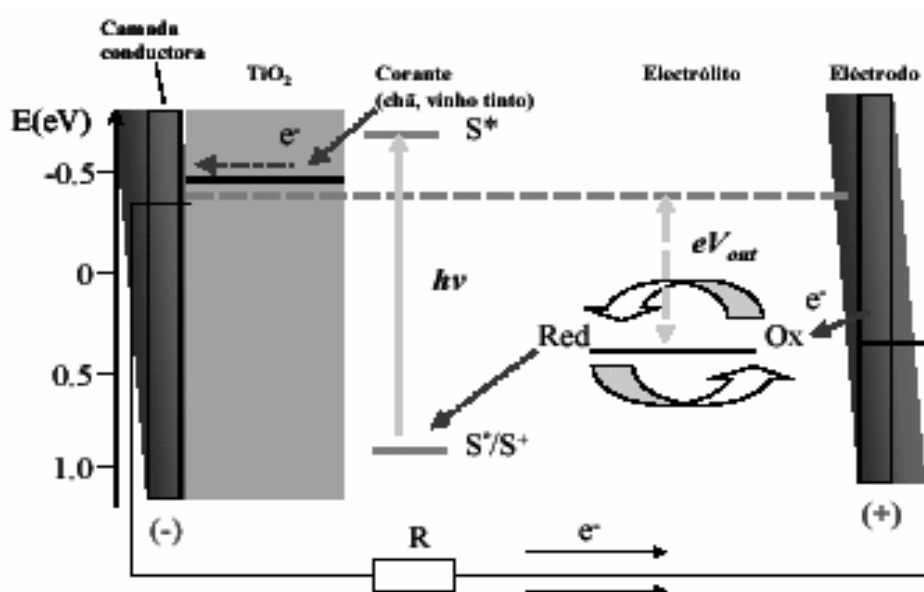
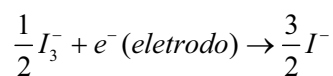
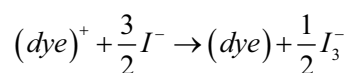
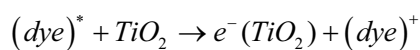
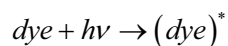


Figura 12: Diagrama de energia de uma CSNS²⁶

Dentro do eletrólito o processo de oxi-redução pode ser representado pelas seguintes reações:



simplificando as equações de oxidação - redução para o eletrodo positivo e negativo respectivamente, temos:



A injeção de elétrons na BC do semiconductor também está relacionada com a corrente de curto-circuito, que caracteriza uma célula²⁶.

2.4 Recombinação de cargas

Um dos fatores limitantes na eficiência em uma CSNS é a recombinação dos portadores de cargas. Este processo ocorre principalmente entre os portadores que estão na superfície nanoporosa de TiO_2 e os íons de tri-iodeto, I_3^- , antes mesmo de esses portadores deixarem o semiconductor. Pode-se também considerar a existência de recombinação de cargas entre os elétrons injetados na BC do TiO_2 com as moléculas do corante oxidadas. No entanto, o tempo que os elétrons de iodo levam para preencher os níveis nas moléculas de corante oxidadas é muito curto (da ordem de pico-segundos), fazendo com que esse tipo de perda seja desprezível. Em analogia a um processo mecânico, pode-se interpretar a recombinação de cargas em CSNS como o atrito que dissipa a energia gerada. Um importante fator que merece destaque no processo de recombinação de cargas é a rugosidade da superfície nanoporosa, argumenta os pesquisadores Agnaldo et al; segundo eles o entendimento físico e químico dos processos internos de uma célula é fundamental para a construção de células com melhor desempenho.

Capítulo 3

Componentes da célula solar

Esta seção destina-se a apresentação dos materiais, sua definição e estrutura utilizadas na construção da célula solar nanocristalina e da função de cada um deles no processo da captação da luz e na geração da corrente elétrica.

3.1 Óxido de estanho

O estudo de filmes finos semicondutores apresenta-se como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Muitas aplicações dos materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais. No estudo de materiais, o tamanho das partículas tem papel importante na explicação de vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas, apresentadas por um determinado material²⁷.

As propriedades dos catalisadores, por exemplo, podem ser sensivelmente melhoradas quando se utilizam materiais em escala nanométrica. Dentro deste contexto, o conhecimento das propriedades microestruturais de óxidos metálicos nanoestruturados é de fundamental importância para aplicações em processos catalíticos. Dentre estes óxidos, o dióxido de estanho, destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos, graças a algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química. Os campos de aplicação deste material, que pode ser obtido tanto na forma policristalina como amorfa, dependendo da técnica de obtenção utilizada, incluem dispositivos optoeletrônicos, células solares, displays de cristal líquido, catalisadores e outras²⁸.

Óxidos Transparentes e Condutores (TCOs) constituem uma classe de materiais que apresentam, simultaneamente, transparência na região do visível. Os materiais com tais propriedades podem ser utilizados como eletrodos transparentes em diversos dispositivos, em dispositivos fotovoltaicos como eletrodos transparentes, camada anti-refletora ou camada ativa em células solares²⁹. Entre as aplicações tecnológicas, uma das mais comuns é o uso em portas de geladeiras de supermercados destinadas a expor um produto de forma visível ao consumidor (sorvetes, por exemplo). Como estas portas costumam embaçar com a umidade depois de abertas, usa-se um vidro condutor para aplicar uma pequena diferença de potencial para desembaciá-las quando são novamente fechadas³⁰.

Os semicondutores transparentes mais comumente utilizados são: SnO_2 , In_2O_3 e ZnO e estes têm sido dopados com impurezas como Sb, In, Sn, Cd, Ti, Te, P catiônicas ou com impurezas aniônicas como F e Cl³¹.

Um dos eletrodos que tem demonstrado um bom potencial para esse tipo de anodo é o de óxido de estanho (IV), SnO_2 . Quando dopado com antimônio ou flúor, ele apresenta uma alta condutividade e é razoavelmente estável em meios de diferentes pHs³². Nos últimos anos, tem-se estudado bastante o uso desse óxido depositado sobre titânio (Ti-SnO_2) como anodo para oxidação parcial ou completa, de poluentes orgânicos ou inorgânicos em efluentes³³.

Os filmes finos de SnO_2 tornaram-se materiais tecnologicamente importantes por possuírem uma alta transparência na região do visível (comparados com outros óxidos); alta condutividade elétrica, boa estabilidade química e mecânica e uma forte interação com espécies adsorvidas. A escolha da rota de síntese de filmes finos de SnO_2 é de vital importância nas propriedades do filme, principalmente se, através da rota, for possível otimizar parâmetros fundamentais, tais como transparência, condutividade, tamanho das partículas e composição do filme³⁰. Em geral, as propriedades dos filmes finos são fortemente influenciadas pela escolha do método de preparação.

Filmes de SnO_2 podem ser obtidos por diversos processos, podendo-se citar o de "spray" pirólise³⁴, o de vapor químico³⁵, o de decomposição térmica, sputtering³⁶, processo sol-gel, dip coating³⁷ e painting³⁸.

No caso do método de vapor químico, este método permite a obtenção de materiais homoganeamente dopados e de filmes contínuos; no entanto, é uma técnica que exige instrumentação bastante complexa e, portanto, custos elevados³⁵. No caso do método de decomposição térmica, o filme pode ser obtido via soluções inorgânicas e sóis orgânicos ou inorgânicos. Tanto no método de "spray" pirólise como no de decomposição térmica, as soluções inorgânicas utilizadas, comumente alcoólicas, têm sido em geral de cloreto de estanho (IV), SnCl_4 , e de cloreto de antimônio(III), SbCl_3 ; entretanto, tem-se utilizado cloreto de estanho(II), SnCl_2 por ser mais barato, em vez de SnCl_4 . Schmatz *et al.*³⁹.

3.1.2 Características dos filmes de SnO₂.

O óxido de estanho quando perfeitamente estequiométrico é um semicondutor com banda proibida de 3.7eV, devendo comportar-se como um isolante à temperatura ambiente. Entretanto uma deficiência de oxigênio em relação à composição estequiométrica faz aumentar sua condutividade. Quando o material é produzido a partir do cloreto de estanho, há outros mecanismos que fazem aumentar a condutividade. Elétrons livres podem ser devidos à inclusão de cloro, hidrogênio e grupos OH na rede.

Uma condutividade elétrica associada a uma boa transparência ótica em certos materiais, como filmes finos de óxido condutores, é conhecida e bastante difundida. Um número considerável de aplicações práticas requer propriedades de transparência associadas às propriedades condutoras contribuiu para ao avanço nas pesquisas deste material ⁴.

Existem duas grandes classes de materiais transparentes e condutores: 1- os filmes finos metálicos; 2- os filmes de óxidos semicondutores. Em geral, as propriedades dos filmes finos cristalinos dependem do processo de nucleação, enquanto que as propriedades dos óxidos semicondutores dependem do estado de oxidação e das impurezas contidas nos filmes. As propriedades dos filmes que são mais importantes para fins de aplicações segundo Fantini³¹ são: resistividade elétrica, transmissão ótica, durabilidade, natureza química, estrutural e morfológica da superfície do filme e resistência à corrosão química. O óxido de estanho satisfaz estes requisitos.

3.1.3 Filmes de SnO₂ pelo método “spray” pirólise

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos de obtenção de SnO₂ nanocristalino, principalmente com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas desse material. Entre as várias técnicas de deposição de filmes, a técnica de “spray” pirólise se destaca como a melhor técnica de preparação de filmes finos de óxidos semicondutores. Esta apresenta a vantagem de ser experimentalmente barata e simples, fácil adição de material dopante,

reprodutibilidade, alta taxa de crescimento e capacidade para produção em larga escala, o que é desejável para as aplicações da indústria de células solares⁴⁰.

Sabe-se que os filmes de óxido de estanho preparados por “*spray*” pirólise são amorfos ou policristalinos, dependendo da temperatura do substrato durante a deposição. Os policristalinos apresentam elevada rugosidade superficial, para algumas aplicações, como por exemplo, camada anti-refletora em células solares, esta rugosidade não constitui um problema. Os filmes amorfos, por outro lado, são mais planos.

O SnO_2 é um perfeito isolante na forma de “*bulk*”, porém, quando estes materiais são preparados pelo método “*spray*” pirólise ocorre um desvio de estequiometria no material tornando-o semicondutor. O desafio no estudo deste material é a produção de camadas de óxido semicondutor não-estequiométricas com alta transparência e condutividade. Para resolver o problema, variantes do padrão de deposição e precursores são investigados. O SnCl_4 tem sido comumente utilizado como precursor, pela técnica “*spray*” pirólise, e em alguns casos estanho com compostos orgânicos e fluoreto de estanho (II) também tem sido usado. Filmes finos de outros compostos como PbSnS_2 , SnS e SnS_2 têm sido preparados usando o SnCl_2 . O SnCl_2 é mais barato que o SnCl_4 e pode ser usado para produzir filmes de baixo custo e boa qualidade, quando comparado aos filmes produzidos a partir de SnCl_4 .

3.2 Dióxido de titânio.

O processo pelo qual uma impureza é introduzida em uma rede cristalina com a finalidade de melhorar as propriedades fotovoltaicas de semicondutor é chamado de sensibilização. Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entre os semicondutores, o TiO_2 face às suas propriedades de tenacidade, leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química, toxicidade nula, elevado ponto de fusão, brancura, alto índice de refração, alta capacidade de dispersão, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, tornam o TiO_2 o mais amplamente estudado para os processos de sensibilização⁴¹.

O TiO_2 estequiométrico é praticamente um isolante devido à largura de sua banda proibida de ($E_g = 3,2\text{eV}$), no entanto, sua estrutura é deficiente em oxigênios, os quais originam estados localizados perto da banda de condução dando-lhe características de um semiconductor. Este composto pode ser aplicado em tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes, na fabricação de ligas leves e de alta resistência, que são empregadas em reatores, motores de foguetes, aviões e automóveis. Seus compostos são empregados como pigmento branco para tintas, papel, borracha, além de ser utilizado na produção de cosméticos e descontaminação radioativa da pele.

Uma aplicação nobre deste material é como fotoanodo em células solares nanocristalina sensibilizada por corante, as partículas de dióxido de titânio desempenham um papel crucial nas células solares deste tipo, garantindo o uso efetivo do fluxo de elétrons resultante da absorção da luz do Sol pelo corante⁴².

Um semiconductor nanocristalino é constituído de partículas, com diâmetro médio da ordem de 1nm ou 10Å . Em uma célula fotoeletroquímica, estas partículas ficam em contato com um eletrólito como se cada partícula fosse um semiconductor isolado. Na forma de filme, estas partículas estão em contato entre si e são capazes de exibir propriedades fotoeletroquímicas similares aos filmes semicondutores policristalinos. Em suspensão, uma única partícula torna-se uma célula eletroquímica completa, ocorrendo redução e oxidação das espécies no eletrólito⁴⁴.

Sabe-se que filmes finos de óxido de titânio são duros, resistentes ao ataque químico de ácidos e bases fortes, são transparentes nas regiões do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético, apresentando-se na natureza em três formas alotrópicas: duas tetragonais, rutilo e anatase e uma rômbrica chamada Brookita. Sua estrutura tem de comum a coordenação de cada átomo metálico com seis átomos de oxigênio em redor, dispostos nos vértices de um octaedro; em cada uma delas a distribuição destes octaedros é diferente⁴³.

O rutilo (TiO_2) é um mineral escasso, mas, apresentam-se as cores vermelha e castanho avermelhado a prata, cristaliza-se no sistema tetragonal e é um mineral subtranslúcido, podendo ser transparente, composto quase que essencialmente de TiO_2 podendo conter até 10% de impurezas. Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que a forma anatase, o que explica as importantes diferenças entre as duas formas.

O anatase TiO_2 , também conhecido como octaedrita, é um produto de alteração do rutilo, cristaliza-se no sistema tetragonal, apresenta-se na coloração castanha no estado natural, contém de 98,4 a 99,8% de TiO_2 ⁴⁴.

Embora a forma rutilo seja a fase termodinamicamente mais estável, prefere-se produzir filmes de anatase devido à energia da banda proibida ($E_g = 3,2\text{eV}$ para o rutilo e $E_g = 3,0\text{eV}$ para anatase, $\lambda_g = 400\text{nm}$ e $\lambda_g = 420\text{nm}$ respectivamente). Desta forma a sua banda de condução permanece um pouco abaixo do nível de energia excitado do corante permitindo um processo eficiente de injeção de elétron e também seu alto índice de refração ($\eta = 2,5$) permite um eficiente espalhamento difuso da luz que incide nos poros do foto anodo, resultando numa maior absorção desta²¹.

O semicondutor TiO_2 também apresenta vantagens em relação ao transporte de carga, em virtude da sua alta constante dielétrica ($\epsilon = 80$ para anatase), ele fornece uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador e, assim o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme. Em síntese, a função do TiO_2 além de fornecer suporte para o corante, permitindo um maior aproveitamento da luz incidente, é de coletor e condutor de carga².

Vários outros filmes de óxidos semicondutores nanocristalinos têm sido estudados para essa mesma aplicação, como ZnO , NbO_5 , SnO_2 , Al_2O_3 , fulerenos e zeólitas; todavia o TiO_2 é o substrato que produz melhores resultados em células solares sensibilizadas por corante⁴⁵.

Filmes de TiO_2 podem ser preparados por diversas rotas experimentais, sendo as mais usadas a evaporação reativa, *sputtering* reativo, deposição por vapor químico (Chemical vapor deposition, CVD), deposições assistidas e induzidas por íons, processo sol-gel e "spray" pirólise⁴⁶, sendo as duas últimas técnicas bastante promissoras para a obtenção de filmes.

A técnica de deposição "spray" pirólise, consiste em uma deposição de uma solução feita de titânio metálico e peróxido de hidrogênio, sobre um substrato aquecido, ocorrendo à formação do filme sobre o substrato⁴⁶.

3.2.1 Interação do TiO₂ com eletrólito.

No contato de um semicondutor com um eletrólito numa célula solar sensibilizada por corante, ocorre uma troca de carga da superfície até que se igualem os potenciais eletroquímicos de ambas as fases. Se a energia de um fóton que incide sobre um semicondutor é maior que a largura de sua banda proibida, ocorre uma absorção. Um elétron da banda de valência, adquire energia suficiente para ocupar estados na banda de condução, e um par elétron-buraco é gerado devido a excitação, e este possui um tempo de vida relativamente curto devido a possibilidade de ocorrência dos seguintes mecanismos:

- o elétron gerado se recombina com algum defeito superficial;
- o elétron se recombina com centros no interior do material (bulk);
- o elétron atinge a superfície e se reduz a espécie receptora;
- o buraco atinge a superfície e se oxida à espécie doadora.

A absorção de radiação conduz à geração de par elétron-buraco nas partículas que são orientadas no espaço de forma aleatória ao longo do caminho óptico. Em seguida, esses portadores de carga recombinaem ou difundem para a superfície onde podem promover reações químicas com o catalisador depositado na superfície das partículas.

Na existência da irradiação assumindo que a cinética de transferência de carga seja muito mais rápida para uma das cargas (buraco para o TiO₂) que para o processo de recombinação, o buraco é removido para o eletrólito onde oxida um doador de elétron, e a outra carga (o elétron) é transportada através de partículas interconectadas (agrupadas) até o substrato, gerando a corrente. A Figura 13 ilustra o processo descrito⁴⁵.

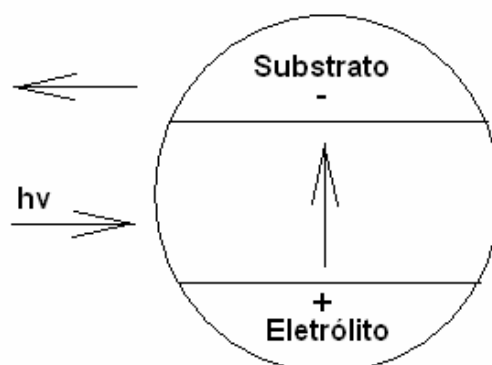


Figura 13: Modelo utilizado para a separação de cargas foto geradas em semicondutores nanoparticulados (tipo-n) mostrando a separação de cargas para uma partícula individual ⁴⁵.

Portanto a separação de cargas em um semicondutor nanocristalino não depende da criação de um potencial elétrico na região de carga, mas é determinada principalmente pela cinética dos processos de transferência de carga na interface semicondutor - eletrólito. *Concluindo, as células solares nanocristalinas operam devido à eficiência de separação de cargas nas interfaces e o transporte dos portadores foto gerados é feito por difusão².*

No entanto, apesar de o TiO_2 ser considerado o semicondutor mais foto ativo, a recombinação elétron-buraco é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua superfície. Outro fator limitante para a eficiência das células é a existência de estados de superfície ⁴³.

3.2.2 Estados de Superfície

Estados de superfície surgem devido a não uniformidade da superfície, eles correspondem a níveis de energia que podem estar localizados entre os limites das bandas e, assim, podem mediar a transferência dos portadores de carga se houver sobreposição da banda de condução e da banda que corresponde ao estado de superfície e, estes estados podem controlar a carga superficial ou até mesmo o dobramento das bandas⁴⁷.

Havendo a criação de portadores de cargas no filme nanocristalino, por meio de uma iluminação ou até mesmo por uma aplicação de um potencial, estes portadores podem ser presos nos estados de superfície, afetando as propriedades do filme e, funcionarão como armadilhas “*trap*” para elétrons e buracos. Devido a vacância de oxigênio na estrutura cristalinas em filmes de TiO_2 , estes estados são representados pelos íons Ti^{3+} e se localizam entre 0,4 e 0,7 eV abaixo da borda de condução. O TiO_2 é conhecido como um material hidrofílico, sua superfície é recoberta por moléculas de água fisicamente adsorvidas e por íons de hidroxila quimicamente adsorvidos.

Devido as espécies Ti-OH, alguns autores discutem a presença de estados a $\sim 1,4-1,5$ eV abaixo da borda da banda de condução^{2,48}. Existindo elétrons aprisionados nestes estados, pode ocorrer recombinação destes portadores com as espécies presentes no eletrólito. A reação entre elétrons presentes nestes estados e íons do tri-iodeto constituem o maior mecanismo de perda de eficiência destas células.

Esta recombinação é chamada de corrente no escuro e contribui para diminuir a fotocorrente e a foto voltagem do dispositivo. Estes estados também podem ser intermediários na recombinação de elétrons com o corante oxidado, permitindo a perda de eficiência da célula devido à desativação do corante e de liberação de calor como foi verificado por Nogueira².

Portanto, o ideal é que se produzam filmes de TiO_2 de elevado grau de uniformidade superficial, para que se tenham células solares nanocristalinas sensibilizadas por corante com mínimo de perda de eficiência possível.

3.3 O corante

A característica que define uma molécula corante é a sua solubilidade no meio em que é exposto. Um corante verdadeiro é solúvel no meio sendo mantido disperso em uma solução homogênea com pouca tendência de aglomeração. As partículas de corantes podem ser menores que 50 nm. Dentro desta categoria temos uma grande variedade de moléculas corantes para as diversas aplicações.

Entretanto, o nosso interesse é com os corantes alimentares definidos como substância aditiva que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. Segundo o Item 1.2 da Portaria SVS/MS 540/97 aditivo alimentar é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais (durante sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação) sem o propósito de nutrir. Quando agregado pode resultar que o próprio aditivo ou seus derivados convertam-se em componentes de tal alimento.

Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965), considera-se corante natural, o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento a temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

Os corantes artificiais fornecem ampla gama de cores, proporcionando praticamente todas as tonalidades do espectro visível de cor. São inegáveis as vantagens da aplicação dos corantes artificiais em alimentos já que a maioria apresenta alta estabilidade (luz, oxigênio, calor e pH), uniformidade na cor conferida, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo^{49,50}. Certos corantes alimentícios naturais e artificiais, também têm recebido uma considerável atenção para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, por conterem a presença de uma substância chamada flavonóides (destacando-se as antocianinas).

Sob certas condições, estes apresentam o efeito fotoelétrico, isto é, liberam elétrons com facilidade pela absorção de fótons. Uma característica importante que as tornam propícias para o uso em células solares é que estes corantes podem ser facilmente obtidos por processos extrativos convencionais e utilizados na construção de células solares reduzindo ainda mais o custo de produção⁵¹.

As principais fontes de flavonóides são as frutas cítricas tais como o limão e a laranja, e frutas como cereja, uva, ameixa, pêra, maçã e mamão, sendo

encontrados em maiores quantidades na polpa do que no suco. Pimenta verde, brócolis, repolho roxo, cebola e tomate também são excelentes fontes de bioflavonóides⁵³.

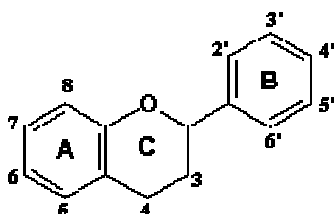


Figura 14 – Estrutura básica dos flavonóides⁵¹.

Os flavonóides encontrados nos alimentos são classificados em diversas subclasses, incluindo as antocianinas, as antocianidinas, os flavonóis, as flavononas, as flavonas, as catequinas, os flavanóis e seus precursores metabólicos conhecidos como chalconas. A estrutura geral destes compostos é constituída por dois anéis benzênicos conectados por uma ponte de 3 carbonos como mostra a Figura 14.

A classe de flavonóides conhecidas como antocianinas é responsável pela coloração vermelha e roxa de muitas frutas e flores. O corante de antocianina mais comum é a cianina que dá coloração vermelha e azulada de papoulas e flores. O vasto repertório de cores apresentado na faixa entre o vermelho e o azul, é resultado do complexo entre esses polifenóis, pectinas e íons metálicos. O principal papel biológico da antocianina é a potencialização da fotossíntese⁵¹. A Figura 15 mostra uma estrutura básica de uma antocianina.

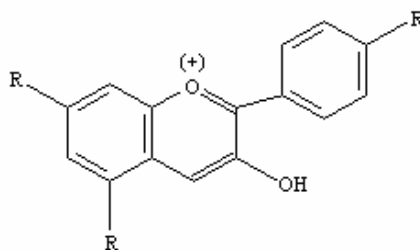


Figura 15 – Estrutura básica das antocianinas⁵¹.

3.3.1 A função do corante

Os semicondutores orgânicos têm atraído grande atenção na aplicação em dispositivos opto-eletrônicos de baixo custo. Dentre esses dispositivos destacam-se as células solares orgânicas. A eficiência desses dispositivos ainda é limitada, principalmente devido à baixa absorção de luz pela camada ativa e a baixa mobilidade dos portadores de cargas. Parte desse problema pode ser reduzida através da inserção de um terceiro componente na célula, como corantes orgânicos que apresentem elevada absorção de luz na faixa espectral acima de 400 nm⁵².

Como foi mencionado as células solares orgânicas nanocristalinas sensibilizadas por corante, utilizam o corante para absorver a luz do Sol. Esse corante tem a função de absorver os fótons e permitir a geração de um fluxo de elétrons. O princípio se baseia na excitação do corante pela incidência de fótons de luz, uma vez excitado fica energeticamente apto a transferir um elétron para a superfície condutora formada pelo óxido de titânio e em seguida para a parte superior da célula onde será coletado o fluxo de elétrons na forma de corrente elétrica. Os corantes foto excitáveis são os componentes essenciais das CSCF, através dos quais se baseiam os princípios destas células fotovoltaicas. Eles determinam a sua absorção característica e a resposta espectral ²¹.

O corante representa o elemento chave da célula. Ele deve ser capaz de:

- absorver luz numa ampla faixa espectral;
- injetar elétrons na banda de condução do semicondutor a partir do seu estado excitado;
- mostrar excelente estabilidade que permita a realização de vários ciclos de óxi-redução, gerando o maior tempo de vida operacional possível.

Vários tipos de corantes têm sido investigados com o objetivo de melhorar a eficiência do dispositivo fotovoltaico²¹.

3.4 Eletrólito

Os estudos envolvendo as células solares de óxido de titânio começaram no início da década de 90, no laboratório do professor Michael Grätzel, na Universidade

de Lausanne (Suíça). No entanto, após dez anos de intensa pesquisa em todo o mundo, a produção de módulos em larga escala ainda não foi efetivada. O maior problema para a produção comercial dessas células é decorrente do uso de um componente líquido (o eletrólito), o que requer a vedação perfeita do dispositivo para evitar o vazamento e a evaporação de solvente. O vazamento do produto compromete o funcionamento da célula⁵³.

Uma definição considerada apropriada para eletrólito é proposta por Lobo: “Eletrólito é uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente”³⁹. Considerando como solvente a água, servem de exemplos como eletrólitos: sais (cloreto de sódio), ácidos (ácido sulfúrico) e bases (hidróxido de sódio)⁵⁴. Em meios aquosos são muito empregados, como eletrólito, sais que, além das propriedades acima mencionadas, não apresentem hidrólise significativa e nem formem complexos com os íons em solução. Podem ser citados, em meio aquoso, os percloratos, nitratos e sulfatos de sódio e de potássio. Os cloretos de metais alcalinos podem ser utilizados, e em meios orgânicos de acetona, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano, empregam-se, como eletrólito, sais quaternários de amônio, por exemplo, brometo, tetrafluorborato ou perclorato de tetraetil ou de tetrabutyl amônio.

O eletrólito tem ampla aplicação nos processos de eletrodo e, a princípio, deve apresentar como propriedades, alta solubilidade, alto grau de ionização, estabilidade química e eletroquímica. Com relação às suas aplicações, verifica-se que são bastante amplas: mantém os coeficientes de atividade praticamente constantes, o número de transporte da espécie eletroativa praticamente igual a zero, diminui a espessura da dupla camada elétrica, mantém a viscosidade, o coeficiente de difusão e o número médio de ligantes constantes, além de incrementar a condutividade em meios de solventes polares, tanto orgânicos quanto inorgânicos.

Por outro lado, cuidados devem ser tomados e critérios devem ser adotados na escolha de um eletrólito. A sua presença, por exemplo, modifica as propriedades das soluções e das interfaces semicondutor-eletrólito, causando efeitos na termodinâmica e na cinética tanto de processos de transferência de carga quanto de adsorção na superfície do eletrodo. A escolha do eletrólito suporte deve levar em

conta a natureza do substrato empregado como eletrodo, bem como a natureza da investigação a ser realizada ⁵⁵.

Os primeiros estudos em células de TiO₂ sensibilizado por corante, o eletrólito era composto de um par redox iodo/iodeto (I_2/I^-) dissolvido em carbonato de etileno ou em carbonato de propileno. Nestes solventes o iodo prefere existir como íon tri-iodeto, desta forma, este par redox em solução gera tri-iodeto/iodeto (I_3^-/I^-) e este apresenta os melhores resultados, íons de iodeto reagem com o corante oxidado no filme de TiO₂, sendo oxidados a tri-iodeto, que por sua vez é reduzido ao estado original no contra-eletródo.

A utilização de um eletrólito líquido requer um rigoroso controle de vedação da célula, visando evitar evaporação do solvente. Para se utilizar eletrólito líquido, deve-se tomar o devido cuidado com a vedação da célula.

Na atualidade a pesquisa continua na procura e o desenvolvimento de eletrólitos sólidos para evitar a evaporação e degradação das células fotovoltaicas.

Capítulo 4

Materiais e métodos

Este capítulo destina-se a descrição das etapas necessárias, dos métodos e do procedimento experimental para a configuração da célula solar fotovoltaica, desde a preparação das soluções de cloreto de estanho, dióxido de titânio, corante e eletrólito até a montagem da célula.

4.0 Procedimentos experimentais

4.1 Solução de cloreto de estanho dopado com antimônio

Foram preparadas oito soluções de cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), cada uma com diferente porcentagem de óxido de antimônio Sb_2O_3 e uma solução de cloreto de estanho dopado com 15% em massa de Fluoreto de amônio (NH_4F), no intuito de encontrar uma concentração que forneça filmes finos de óxido de estanho, que apresentem um valor satisfatório de resistência e de transmitância.

A massa de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ utilizada na preparação das soluções foi de 10 g.

Tabela 1: Massa de cloreto de estanho com as porcentagens de dopante.

Massa (g) Sb_2O_3	f_m^* (%)	Massa (10^3) $Sb_2O_3 / SnCl_2 \cdot 2H_2O$
0,048	1	4,8
0,096	2	9,6
0,144	3	14,4
0,192	4	19,2
0,240	5	2,4
0,288	6	2,88
0,336	7	3,36
0,384	8	3,84

* Fração molar

A quantidade de 10g de cloreto de estanho foi dissolvida em 5 ml de HCl, em agitação magnética na temperatura de 90 °C e, paralelamente à massa correspondente a porcentagem do dopante (antimônio) era também dissolvido em 5 ml de HCl. Após a completa dissolução das duas soluções, elas foram colocadas em um mesmo recipiente, em seguida foi adicionado etanol 95% (C_2H_6OH) até a marca de 50 ml. Em seguida a nova solução foi colocada sob agitação magnética em 90 °C

durante 3 horas. Decorrido este tempo, a solução esteve durante 24 horas em descanso na temperatura ambiente e dentro de um frasco fechado, antes de ser utilizada para a deposição da camada condutora transparente. O processo descrito anteriormente foi repetido oito vezes para cada porcentagem de dopante.

4.1.2 Solução de Cloreto de estanho com Fluoreto de amônio

A quantidade de 11g de cloreto de estanho foi dissolvida em 5 ml de HCl, em agitação magnética na temperatura de 90 °C. Paralelamente a quantidade de 1,65g, correspondente a 15% em massa de Fluoreto de amônio era também dissolvido em 5 ml de HCl. Após a completa dissolução das duas soluções, foram então colocadas em um mesmo recipiente e adicionado etanol 95% (C₂H₆O) até a marca de 50 ml. Em seguida, a nova solução é colocada sob agitação magnética em 90 °C durante 3 horas. Decorrido este tempo, a solução permanecia durante 24 horas em descanso antes de ser utilizada para a construção da camada condutora transparente. O procedimento descrito foi realizado de acordo com Elangovam et al ⁴⁰.

4.2 Limpeza do substrato

O substrato utilizado foi de lâminas de microscópio, vidro da Corning de 1 mm de espessura. A limpeza do substrato é uma parte fundamental no processo de fabricação de filmes finos. Se a limpeza não for eficiente o filme fino depositado não terá uniformidade completa. Em busca de uma limpeza eficiente dos substratos, foi utilizado um aparelho vaporizador da marca EDG modelo Vaporjet 2001.

O aparelho possui uma pistola de jato de 2 mm de diâmetro, que proporciona um jato de vapor a 120 °C. Por meio desse jato de vapor, efetua-se a limpeza na superfície do substrato.

4.3 A técnica de deposição de “spray” – pirólise

A Figura 16 ilustra o nosso sistema para processo de “*spray*” pirólise construído no laboratório para a deposição de filmes. Observa-se que o sistema é constituído por componentes simples e baratos o que reduz o consideravelmente o custo de fabricação. Temos uma estrutura metálica que suporta o forno de resistência Kantal, na sua parte superior contem uma plataforma cerâmica (porta substratos) para servir de suporte das laminas de vidro e donde é pulverizado a solução a depositar. Esta peça cerâmica é submetida ao aquecimento na temperatura de deposição. Temos ainda neste sistema os contatos elétricos e um controlador de temperatura com termopar tipo K.

Na configuração da Figura 16 observamos ainda os componentes necessários para o “*spray*” pirólise, como a garrafa pulverizadora (de onde sai o “*spray*”) com seu respectivo suporte e mangueira para a injeção de gás (um tipo de gás de arraste). Utilizamos para esta pesquisa ar comprimido.

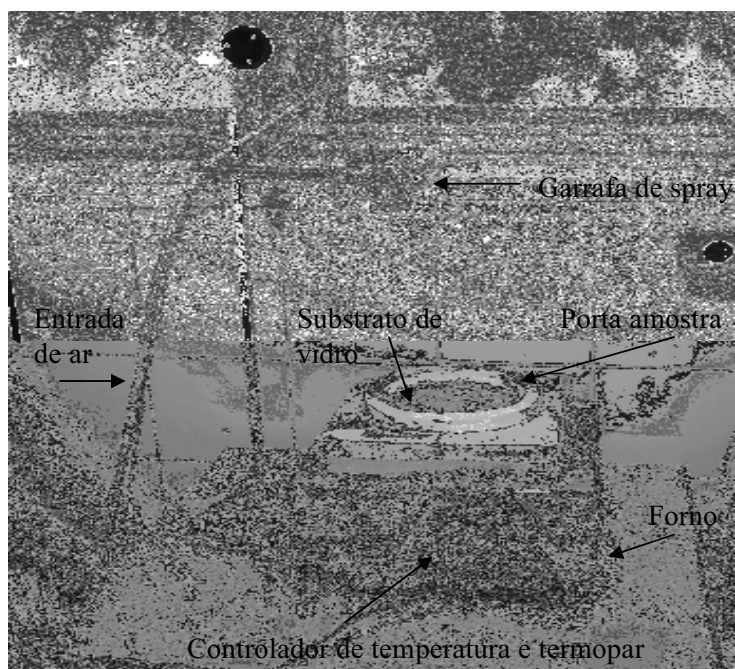


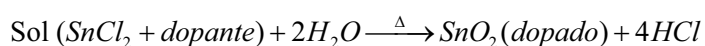
Figura 16: Sistema típico de deposição de filmes⁵⁶.

A solução da garrafa é lançada sobre o substrato pré-aquecido à temperatura de deposição. Na medida em que a solução é depositada sobre o substrato o filme vai se formando. O fluxo da solução é controlado utilizando uma válvula (*liga-desliga*). Utilizamos ainda um termopar do tipo K para medir a temperatura sobre o substrato de deposição dos filmes de SnO₂ e por meio deste termopar pode-se verificar a temperatura de deposição dos filmes⁵⁶.

4.3.1 Deposição da solução precursora

Os substratos, depois de limpos, foram colocados sobre o porta substrato do forno (eram colocados várias lâminas de vidro em toda a região do porta amostra, para se obter muitas amostras de filmes), para ser aquecido até a temperatura de deposição e, na garrafa de spray era colocado a solução a ser depositada sobre o substrato. Um ponto importante para obter uniformidade dos filmes é calibrar adequadamente a pressão do ar e a distancia até o substrato.

Os filmes finos de SnO₂ pelo método de deposição “*spray*” *pirólise* são preparados segundo a reação:



Para que se tenha o filme é necessário aspergir uma solução em etanol de dicloreto de estanho penta-hidratato com o respectivo dopante sobre o substrato aquecido entre 200 e 490 °C.

Para o caso desta pesquisa a deposição da solução de estanho para a formação dos filmes foi feita entre as temperaturas de 450 e 500 °C e o volume de solução depositado foi de 11 ml. A deposição não era contínua, tendo em vista que um parâmetro fundamental da deposição é manter a temperatura do substrato constante. Então a deposição era feita em intervalos de tempo de 15 segundos sob um fluxo de 0,36ml/min aproximadamente.

4.4 Preparação e deposição da solução TiO₂

Uma solução de titânio foi preparada a partir de 300 mg de pó de titânio, o qual foi dissolvido em 45 ml de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30%. Após três dias sob intensa agitação, o titânio não tinha dissolvido por completo. Foi adicionado 5 ml de hidróxido de amônia para a completa dissolução que ocorreu em um intervalo de tempo de 40 minutos formando uma solução coloidal na coloração amarela clara. O procedimento descrito foi realizado de acordo com Natarajan et al ⁴⁶.

Antes da deposição da solução coloidal de titânio, os substratos contendo a camada condutora transparente eram lavados pelo processo de limpeza já descrito. Primeiramente foi depositada uma fina camada de titânio sobre a camada condutora pela técnica *spin coating*, para garantir uma melhor incorporação do titânio depositado pela técnica “spray” pirólise sobre a camada condutora. Após a deposição desta fina camada de titânio, as amostras foram sinterizadas em um intervalo de tempo de 30 minutos, a 400 °C, sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Concluída a etapa acima descrita, as amostras foram colocadas no porta amostra do forno construído para a deposição pelo método “spray” e a solução coloidal de titânio colocada na garrafa de spray. 15 ml da solução coloidal de titânio foi depositada na temperatura de 250 °C, em intervalos de tempo de 10s sob um fluxo de solução de 0,36ml/min aproximadamente formando, assim, um filme fino de titânio sobre a camada condutora transparente.

Na deposição do titânio, tanto pelas técnicas “spin coating” quanto por “spray” pirólise, reservou-se uma certa área na borda do substrato condutor para a colocação dos contatos elétricos posteriormente.

4.5 Preparação da solução do corante e absorção pelo TiO₂

Neste trabalho foi utilizado corante artificial comestível distribuído pela empresa Regina Industria e Comércio LTDA nas cores vermelha, amarela e verde.

Uma solução destes corantes foram obtida dissolvendo-se o corante concentrado em álcool etílico e água bidestilada na razão de 3:10.

As amostras de filmes de titânio eram imersas em recipientes distintos, cada um contendo um corante de cor diferente, para que a camada do filme de titânio absorvesse o corante. A absorção se completava em um período de 24 horas. A Figura 17 ilustra a colocação do filme no corante.



Figura 17: Imersão do filme de titânio no corante

A coloração da célula é determinada pela cor do corante sensibilizador adsorvido no filme do semicondutor empregado.

4.6 Preparação do contra eletrodo

O contra eletrodo usado nesta pesquisa foi os filmes de cloreto de estanho preparados pela técnica spray, descrita anteriormente. Sobre a superfície do filme condutor transparente foi depositada uma camada fina de grafite. Isto se faz necessário, visto que, o cloreto de estanho tem condução tipo n e colocando o grafite, ele passa a ter condução tipo p . Logo na montagem final têm-se uma junção do tipo $p-n$. A Figura 18 mostra como foi feita a colocação da camada de grafite.

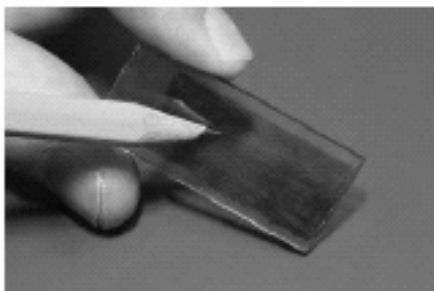


Figura 18: Colocação da camada de grafite sobre a camada condutora

Foi utilizado para a colocação da camada de grafite lápis número 2 e, à medida que se esfrega (rabiscando) o lápis sobre uma face do vidro, a camada de grafite vai sendo depositada. Esta é uma forma fácil e barata de se fazer o contra eletrodo, mas, não é a mais eficiente.

Outros tipos de contra eletrodos, como aqueles baseados na deposição de filmes finos de platina, sejam por métodos eletroquímicos ou deposição física, como por exemplo “sputtering” são melhor conformados.

4.7 Montagem da célula

Para montagem da célula foi necessário juntar o eletrodo que contem a camada de grafite com o filme de titânio ativado com corante. A camada de titânio deve estar em contato com a camada de grafite, e para que fiquem ligados é necessária à colocação de um “clip” como mostra a Figura 19.

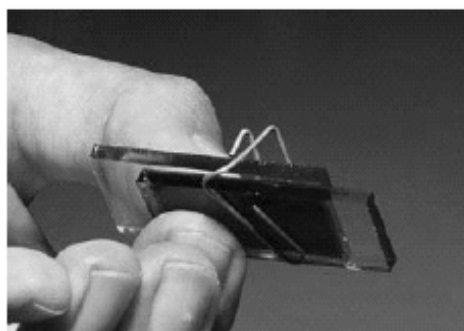


Figura 19: Montagem final de uma célula

4.8 Preparação e colocação do eletrólito

O eletrólito utilizado consiste em uma solução de etileno glicol, da mistura 0.5 mol de iodeto de potássio (KI) com 0.05 mol iodo re-sublimado (I_2). Sua presença na célula é parte fundamental para o funcionamento da célula fotovoltaica orgânica conforme foi explicado no capítulo III. Para colocá-lo na célula utilizou-se uma conta gota. É suficiente duas gotinhas para ativar a célula. A Figura 20 mostra como realizou-se a colocação do eletrólito.

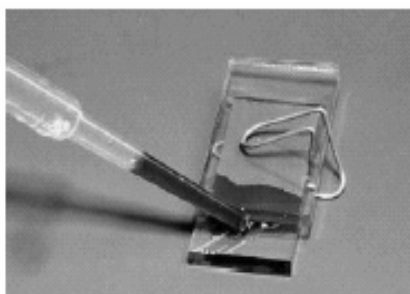


Figura 20: Colocação do eletrólito na célula

Após a colocação do eletrólito na célula, ela foi vedada em todas as suas bordas com cola epóxi (de 5 a 10 minutos de polimerização), para que não exista evaporação do eletrólito e prejudique o funcionamento da célula.

A Figura 21 ilustra as três células construídas a partir de corante vermelho, verde e amarelo, cada um apresentando uma área útil de $5,6 \text{ cm}^2$ e uma espessura de 2,3 mm.



Figura 21: Células e seus corantes

4.9 Técnicas Experimentais Utilizadas na Caracterização

Para a caracterização dos filmes finos componentes da célula fotovoltaica utilizamos as seguintes técnicas experimentais:

- 1) As medidas de difração de raios-X dos filmes foram realizadas em um Difratorômetro de marca Rigaku modelo DMAX 2200 com radiação de Cu-K α com $\lambda=1.54\text{\AA}$ do Laboratório do LIQC do Departamento de Materiais, FEM - Unicamp. Os difratogramas foram obtidos para ângulos 2θ de 10° até 70° .
- 2) Para as medidas de Transmitância dos filmes finos na região ultravioleta visível, utilizou-se um espectrômetro Cary-Variam na faixa de 250 nm até 1100 nm, do Departamento de Física e Química da FEIS-UNESP.
- 3) As medidas de Transmitância e Refletância na região do infravermelho médio foram realizadas num espectrômetro FTIR Nicolet, modelo Nexus na região de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} do Departamento de Física e Química da FEIS-UNESP.
- 4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); as micrografias dos componentes foram obtidas de um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss modelo DSM 960, com voltagem de aceleração 20 KV com distância de 15 mm da amostra.
- 5) As medidas elétricas foram realizadas utilizando um sistema de conexões com uma porta amostra montado no laboratório. O sistema desenvolvido foi composto de 3 multímetros digitais tipo Minipa ET2042; uma resistência de carga variável (de 0 a 6000Ω) e uma pilha de 1,5 V, a qual injetava tensão no sistema e uma lâmpada de 300 W que iluminava a célula. A corrente foi medida utilizando um eletrômetro Pracitronic modelo MV40.

As medidas obtidas foram em resposta a uma tensão aplicada. À medida que se injetava tensão no circuito era obtido um valor de corrente e de tensão da célula.

A Figura 22 ilustra o sistema elétrico montado no laboratório, com finalidade de se efetuar as medidas.

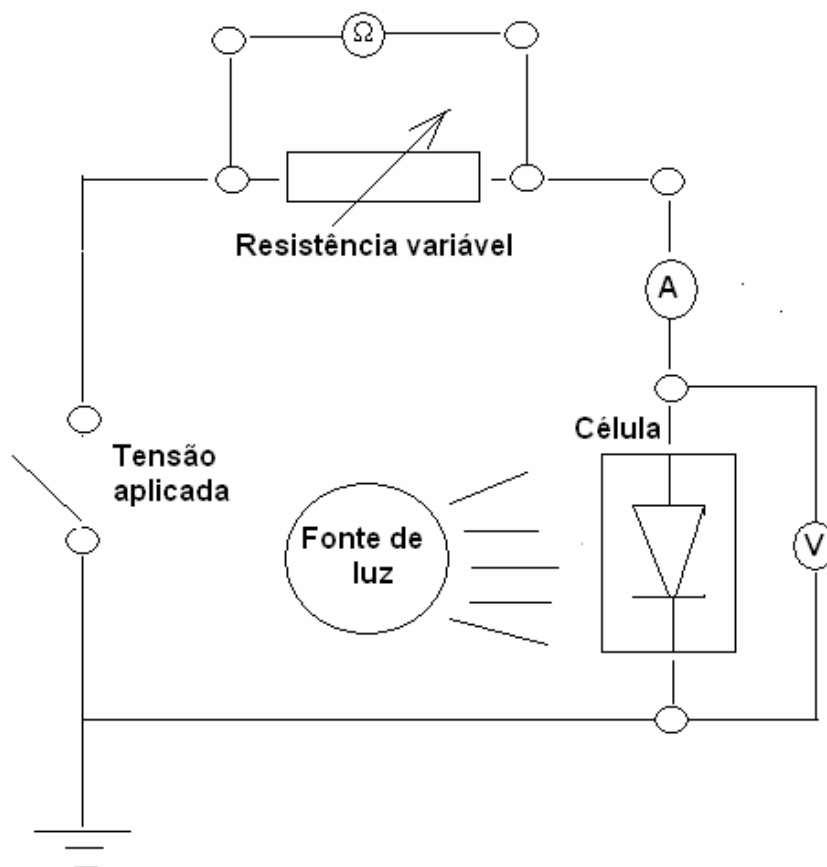


Figura 22: Esquema do circuito de medida elétrica

4.9.1 Caracterização elétrica

Para que fossem efetuadas medidas elétricas em nosso laboratório, primeiramente fez-se necessário uma compreensão dos fundamentos teóricos envolvidos no processo de medição, para, construir um sistema capaz de realizar a medida com precisão e eficiência.

4.9.2 Circuito equivalente

Ao conectar a célula a uma carga elétrica, ocorre uma resistência natural à passagem de cargas, proporcional à tensão criada nos pólos da carga. Isto cria uma

corrente, que circula no sentido inverso à corrente foto gerada, denominada de corrente de recombinação, ou corrente no escuro.

Desta forma, a corrente que uma resistência de carga recebe de uma célula solar iluminada é o resultado da soma algébrica de dois componentes internos que se opõem: a primeira é a *corrente foto gerada* ou fotocorrente I_L , produzida devido à geração de portadores criados pela iluminação solar; e a segunda corresponde à corrente denominada *corrente de diodo* I_D , ou corrente no escuro, devido à recombinação de portadores produzida pela tensão externa.

Considerando que a célula responda linearmente e de forma ideal a estas excitações (hipótese certa para a maioria das células) de iluminação, a corrente I de acordo com a Figura 23 que circulará será dada por:

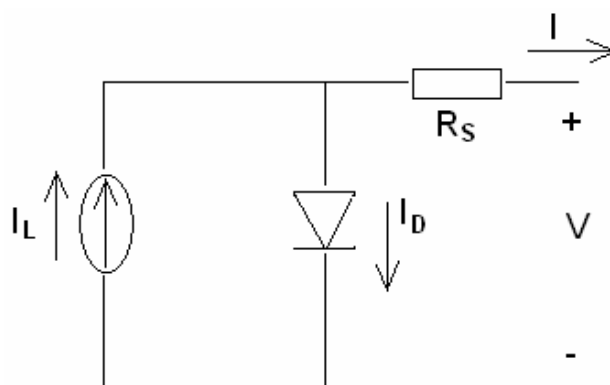


Figura 23 : Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica

$$I = I_L - I_D \quad (4.0)$$

é a equação característica da célula solar, válida para todas as condições de funcionamento do dispositivo, mesmo quando, no caso de não haver iluminação, a corrente de recombinação exceder a corrente foto gerada e o dispositivo funcionar como um receptor de energia.

Sendo o diodo um elemento não linear, a corrente que flui através dele em função da tensão, pode ser descrita pela equação a seguir:

$$I_D = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{eV}{mkT_{cel}} \right] - 1 \right\} \quad (4.1)$$

onde I_0 é a corrente de saturação reversa do diodo no escuro, V é a tensão aplicada aos terminais do diodo, e é a carga do elétron, m é o fator de idealidade do diodo, k é a constante de Boltzmann e T_{cel} é a temperatura absoluta da célula fotovoltaica.

Assim, substituindo a equação 4.1 na equação 4.0 tem-se que a corrente da célula fotovoltaica, em função da tensão pode ser expressa por:

$$I = I_L - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{eV}{mkT_{cel}} \right] - 1 \right\} \quad (4.2)$$

Em condições de curto-circuito ($V = 0$), toda a corrente que passa através da carga externa, é definida como corrente de curto-circuito I_{CC} . Entretanto, em condições de circuito aberto quando ($I = 0$), toda a corrente elétrica gerada pela luz passa através do diodo, neste ponto definimos o potencial de circuito aberto, V_{oc} , pela equação:

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_0} \right) + 1 \right] \quad (4.3)$$

onde e representa a carga do elétron.

A partir da equação 4.2, verifica-se que na condição de curto-circuito ($V=0$), a corrente do dispositivo é a própria corrente fotogerada e que, se a célula for colocada em circuito aberto ($I=0$), ela se autopolarizará com uma tensão tal que a corrente de polarização equilibre a fotocorrente.

As correntes I_D e I_L dependem da estrutura do dispositivo. Entretanto, é o valor de I_0 que determina o potencial de circuito aberto em dispositivos práticos. I_0 pode variar dependendo da geometria e processamento do material empregado. Em condições de curto-circuito e de circuito aberto a célula solar não gera potência.

De acordo com Green (1982), o comportamento elétrico mais realístico de uma célula solar é semelhante ao de um diodo, sensível à iluminação, ao que está associado uma resistência em série e outra em paralelo, e estas representam perdas

elétricas internas da célula. Portanto, é possível representar uma célula, por meio de um circuito equivalente, dotado de um diodo, um gerador de corrente e mais duas resistências.

A resistência série R_s representa a resistência efetiva da célula. Esta descreve a queda de tensão através de perdas ôhmicas do material semicondutor, nos contatos metálicos e no contato do metal com o semicondutor. A resistência-série pode ser considerada como constituída por três componentes: (a) a resistência do semicondutor, (b) a resistência de contato entre o semicondutor e a metalização da célula e (c) a própria resistência de metalização. O ideal seria que a resistência série fosse nula, porém um aumento da área de metalização na superfície frontal de uma célula reduziria, na mesma proporção, a penetração da luz.

A resistência paralela R_p está associada às correntes de fuga, e descreve as perdas que surgem principalmente através de perturbações elétricas entre as partes da frente e de trás da célula, assim como através de perturbações pontuais na zona de transição P-N ⁵⁷. A resistência paralela é originada por fugas na superfície das bordas da célula, microdefeitos do cristal que possam ocasionar curto circuito, ou seja, tipicamente problemas associados a processos de fabricação. Valores baixos de resistência paralela possibilitam um caminho alternativo para a corrente fotogerada, reduzindo a corrente que flui através da junção, diminuindo a tensão da célula.

O esquema da célula solar fotovoltaica considerando as resistências em série e paralela é apresentado na Figura 24.

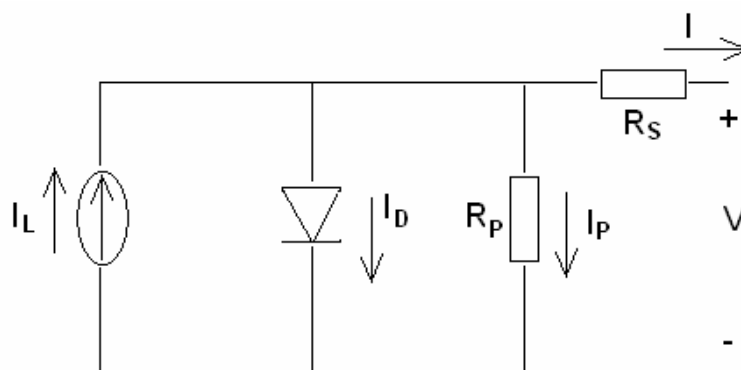


Figura 24 : Célula fotovoltaica composta por resistência série e paralela.

Desta forma tem-se a seguinte equação:

$$I = I_L - I_D - I_p \quad (4.3)$$

como o termo I_p representa as correntes de fuga, principalmente pelas bordas da célula e decorrentes de microfissuras e imperfeições do material, e é expresso da seguinte forma:

$$I_p = \frac{V + IR_S}{R_p} \quad (4.4)$$

Efetuada-se as devidas substituições, utilizando as equações (4.4) e (4.1), a equação 4.3 fica expressa da seguinte forma:

$$I = I_L - I_0 \left\{ \exp \frac{e(V + IR_S)}{mkT_{cel}} - 1 \right\} - \frac{V + IR_S}{R_p} \quad (4.5)$$

Nos estudos de células solares, outros dois fatores que devem ser levados em conta são a irradiação e a temperatura da célula. Mantida à temperatura constante e sob diferentes condições de potência de iluminação, pode-se observar um incremento na corrente de curto-circuito proporcional à intensidade da radiação solar incidente.

4.9.3 Cálculo da eficiência de célula fotovoltaica

Com a progressiva disseminação de sistemas fotovoltaicos, nos últimos anos, tornou-se cada vez mais importante a correta caracterização da célula fotovoltaica. A partir da análise da curva corrente versus tensão, são obtidas as principais características elétricas de uma célula, especialmente a potência máxima que a célula é capaz de produzir a uma determinada carga¹⁴.

A curva característica I x V representa os valores da corrente de saída de um conversor fotovoltaico, em função da tensão, para condições preestabelecidas

de temperatura e radiação. A análise desta curva é de fundamental importância na caracterização de uma célula fotovoltaica, pois a partir dela é possível obter os principais parâmetros que determinam sua qualidade e desempenho.

A curva característica corrente x tensão da junção PN, no escuro, se parece com a de um resistor não-linear e é conseguida a partir da resultante da superposição da corrente fotogerada com a curva do diodo no escuro. Porém, com a exposição à radiação solar, a curva se desloca do primeiro para o quarto quadrante, como mostra a Figura 25 .

A radiação solar incidente em uma célula fotovoltaica provoca o aparecimento de uma fotocorrente I_L , como visto na Figura 24 , que é diretamente proporcional a essa radiação. Do mesmo modo, comporta-se a corrente de curto-circuito da célula, I_{CC} , se os efeitos da resistência série forem desprezados.

A temperatura também faz com que a banda de energia do material semiconductor varie, resultando em uma variação da fotocorrente gerada. Qualquer célula solar é um dispositivo retificador. Quando se encontra no escuro, a curva corrente (I) x tensão (V) tem um aspecto mostrado na Figura 25. Sob iluminação, teremos associado à corrente no escuro, uma corrente devido ao efeito fotovoltaico, a fotocorrente (I_F).

Em um modelo ideal, a corrente total do circuito é dada pela soma de dois tipos de corrente, a do escuro e a fotocorrente. Esta última tem sentido contrária à corrente no escuro, Figura 25 a. Logo, a curva I x V de uma célula solar, sob iluminação, é representada pela curva da Figura 25 b, através da qual definimos alguns parâmetros básicos. V_{CA} é a tensão de circuito aberto, que corresponde à tensão de saída, e I_{CC} é a corrente de curto-circuito. A potência máxima $P_{Máx}$, produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula solar, ou seja, o produto I x V é máximo. A posição do ponto de potência máxima representa a área do maior retângulo inscrito na curva da Figura 25, e é encontrada segundo a equação¹⁴:

$$P_{Máx} = I_{Máx} \cdot V_{Máx} \quad (4.6)$$

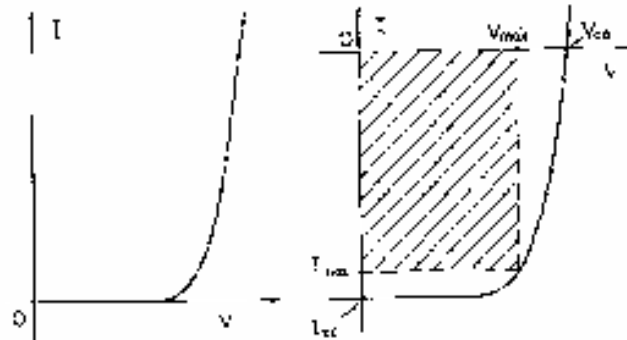


Figura 25: (a) corrente no escuro de uma célula solar, em função da tensão aplicada. (b) Característica $I \times V$ de uma célula solar sob iluminação⁵⁸.

Neste ponto, definimos $I \equiv I_{Máx}$ e $V \equiv V_{Máx}$. O Fator de forma é uma grandeza que expressa quanto a curva característica se aproxima de um retângulo no diagrama $I \times V$, e é encontrado pela razão entre a máxima potência de saída e o produto $V_{CA} \cdot I_{CC}$, ou seja:

$$FF = \frac{P_{Máx}}{V_{CA} \cdot I_{CC}} = \frac{V_{Máx} \cdot I_{Máx}}{V_{CA} \cdot I_{CC}} \quad (4.7)$$

conhecendo-se V_{CA}, I_{CC}, FF e a potência de luz incidente sobre a célula (P_{inc}), pode-se definir a eficiência de conversão por:

$$E_F = \frac{P_{Máx}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot V_{CA} \cdot I_{CC}}{P_{inc}} \quad (4.8)$$

Capítulo 5

Resultados e discussões

Nesse capítulo são feitas, descrições e análises dos resultados experimentais dos componentes da célula fotovoltaica. Os componentes foram caracterizados por medidas de espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis), medidas de Difração de raio-X (DRX), por medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas elétricas da célula.

5.1 Filmes de SnO₂ dopado com Sb.

5.1.1 Medidas de UV-vis dos filmes de SnO₂:Sb

O gráfico da Figura 26 representa a medida de transmitância, para as amostras de SnO₂:Sb, depositados na temperatura de 400 °C. Alguns espectros dos filmes apresentam franjas de interferência como ilustrados na Figura 26. As franjas de interferência surgem nos espectros de absorção, quando o filme apresenta uma certa espessura mais uniforme e com baixo espalhamento da luz. Os efeitos de interferência são destruídos possivelmente devido a uma maior espessura do filme rugosidade e/ou de outras características estruturais; neste caso a curva de transmitância é lisa. Para estas amostras, identifica-se que as dopadas com as concentrações de 1, 3 e 6 mol%, são as que aprestam maior número de franjas de interferência.

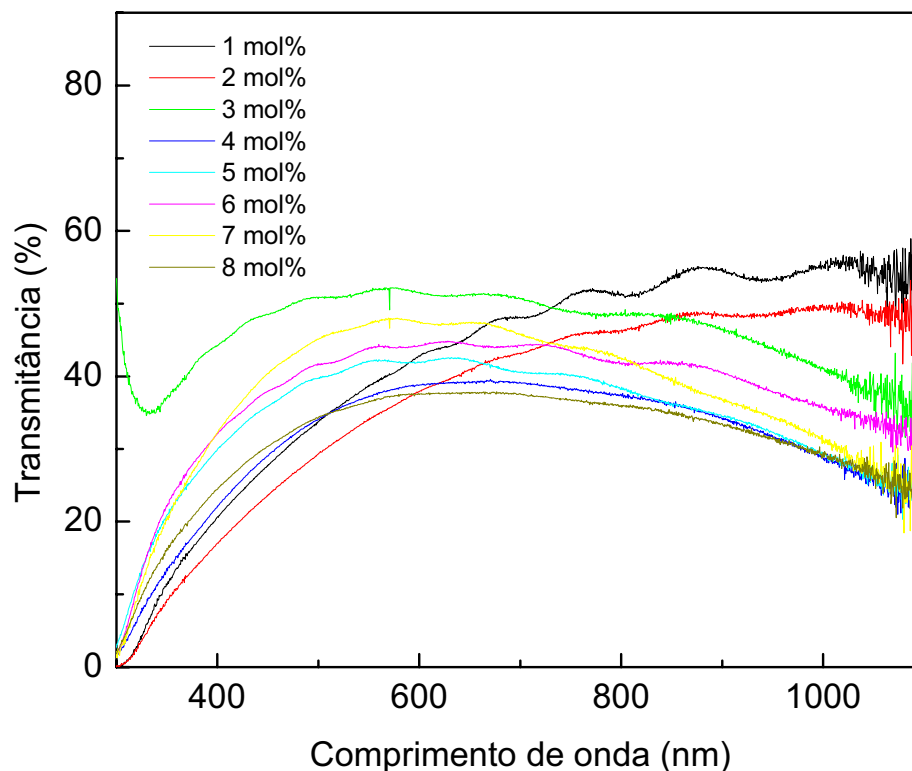


Figura 26: Medida de UV-vis para filmes de SnO₂ dopado com 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mol% de Sb

O valor tão baixo de transmitância mostrado deve-se a irregularidades no processo de deposição, acredita-se que se melhorados os parâmetros de deposição (temperatura de deposição, volume de solução, sua posição no porta amostra e concentração de dopante), consegue-se filmes com melhor valor de transmitância.

Observa-se, que há um decréscimo nos valores de transmitância em função do aumento do grau de dopagem dos filmes. Foi identificado que quanto maior a concentração de dopante na amostra mais escura ela se apresenta, no entanto, apresenta menor resistência; certamente pelo aumento da espessura do filme. Para verificar isso, utilizou-se uma solução dopada com 3 mol % de Sb, que apresentou maior transparência no espectro do UV-vis da Figura 26. A Figura 27 ilustra o decréscimo da resistência do filme em função da quantidade de solução depositada. Observa-se que, diminui desde 1300 Ω depositada com 0,2 ml para 27 Ω depositado com 3 ml.

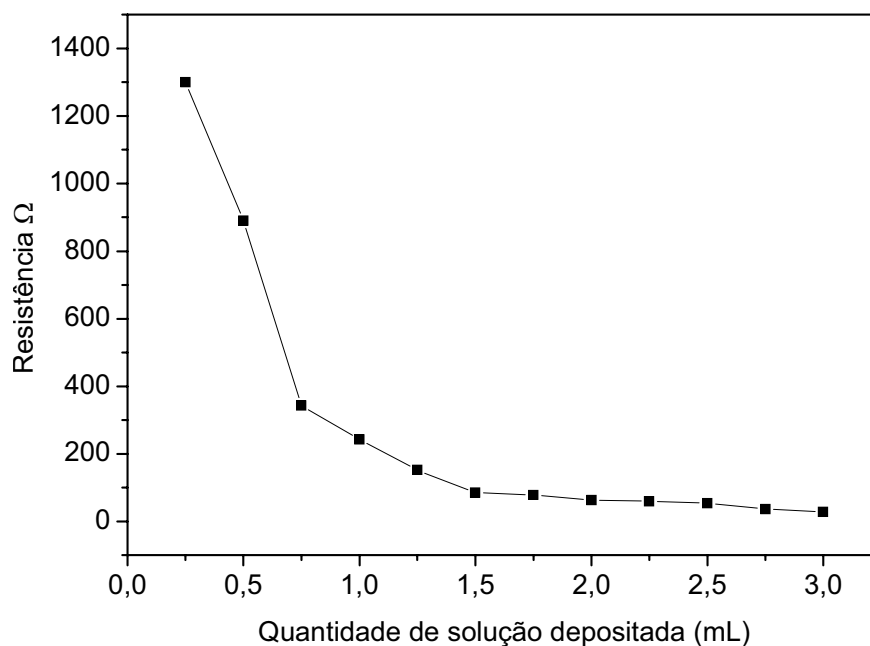


Figura 27: Gráfico da concentração de solução em função da resistência.

A avaliação da espessura do filme foi feita utilizando os espectros UV-vis que apresentam franjas de interferência, utilizando as seguintes equações:

$$\Phi = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda_m} = m\pi \quad (5.1)$$

onde d é a espessura, n_2 o índice de refração do óxido de estanho, λ_m o máximo comprimento de onda e m a ordem de interferência. A ordem de interferência é expressa pela seguinte equação:

$$m = \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_m} \quad (5.2)$$

sendo λ_{m-1} o mínimo comprimento de onda.

O valor encontrado da espessura do filme de 3 mol% utilizando as equações acima citadas foi de aproximadamente $0,7552\mu m$.

5.1.2 Medida de raio-X dos Filmes de SnO₂:Sb

A Figura 28 ilustra os difratogramas de raios-X, para as amostras de filmes de SnO₂:Sb, realizada em 400 °C.

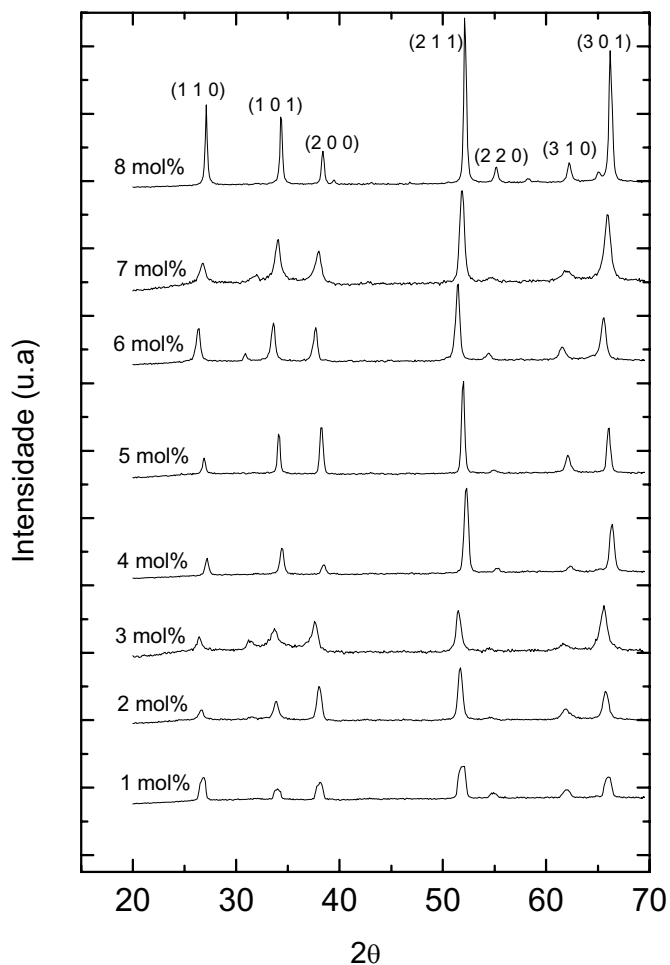


Figura 28: Difratoograma de Raio-X dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ dopados

Os difratogramas apresentados são típicos de uma estrutura policristalina. A disposição dos principais picos de difração nos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310) e (301) são característicos de uma estrutura tetragonal. A maior intensidade do pico correspondente ao plano (211) possivelmente dá uma orientação cristalográfica preferencial nessa direção. Este resultado é característico de formação de policristais de SnO_2 , e semelhante ao relatado no trabalho de Elangovan⁵⁹.

5.1.3 Estimativa do tamanho dos grãos para os filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

O cálculo estimado do tamanho dos grãos foi realizado, segundo o método de Debye-Scherrer.

A Tabela C indica os valores, do tamanho de grão estimados para os filmes de SnO₂:Sb, identifica-se um aumento no tamanho do grão, conforme há aumento na concentração de dopante.

Tabela 2: Estimativa do tamanho de grão para filmes de SnO₂:Sb

Filme	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7%	8%
SnO ₂ :Sb								
Tamanho de grão (nm)	20,372	26,821	27,894	29,061	31,917	33,931	39,106	41,312

5.1.4 Medida de FTIR dos filmes de SnO₂:Sb

A Figura 29 ilustra a medida de refletância no infravermelho (FTIR-Ref.), para os filmes dopados de SnO₂ com antimônio. Identificam-se bandas de absorção na região de medidas desde 800 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

Observa-se, que os espectros de absorção apresentam bandas aproximadamente em 460 cm⁻¹, e outro por volta de 527 cm⁻¹. O espectro da região de 460 cm⁻¹ está associado à ligação Sn-O e o espectro da região 527 cm⁻¹ está associado às ligações Sn-Cl. Segundo identificou Constantino^{Erro! Indicador não definido.}, tal fato está relacionado com a temperatura de deposição dos filmes. No aumento da temperatura de deposição é de se esperar uma melhor oxidação do estanho e provavelmente uma exodifusão do cloro.

O cloro é menos eletronegativo que o oxigênio e tem um raio iônico bem maior; a ligação Sn-O deve ser mais estável que a ligação Sn-Cl. Este comportamento do cloro é verificado pelos espectros menos intensos da banda de absorção, que praticamente desaparecem em temperaturas superiores a 350 °C, e os espectros mais intensos correspondem às ligações Sn-O.

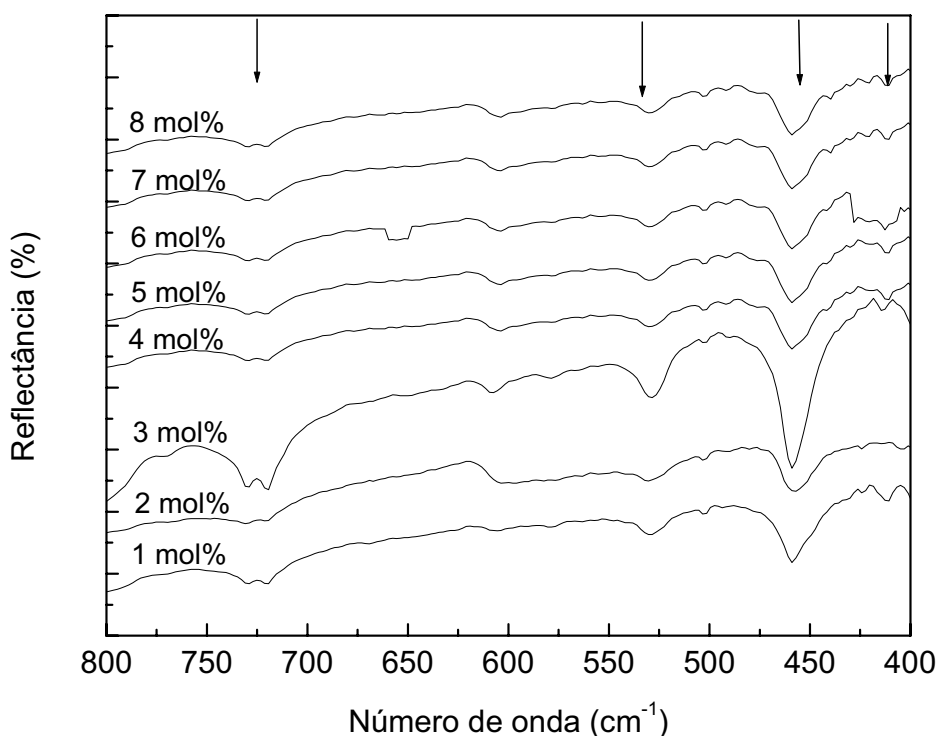


Figura 29: Medida de FTIR para o filme de SnO₂:Sb

5.1.5 Medidas de Resistência Elétricas dos filmes de SnO₂

As medidas de resistência elétrica dos filmes de SnO₂:Sb, são apresentadas na Tabela 3; a medida foi realizada por meio de um sistema construído para esta finalidade, que era constituído de um porta amostra 1 cm X 1 cm e um multímetro digital.

Tabela 3: Medida de resistência elétrica dos filmes de SnO₂

Filme SnO ₂ : Sb	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%
Resistência (Ω/ quadrado)	45	38	27	26	25	27	23	20

Comparando, estes resultados com os obtidos por Seguttuvan et al⁶⁰, que utilizando a técnica *dip coating* e por meio de análise da influência do pH da solução precursora, relata uma resistência de 5 Ω/ quadrado para filmes de SnO₂:Sb e uma transmitância de 80% na região do visível.

Além, deste parâmetro, com base na pesquisa de Elangovan et al⁵⁹, que identificando a melhor posição do substrato no porta amostra, e monitorando o valor da resistência conforme variava a temperatura de deposição, pela técnica “spray” pirólise, encontrou um valor de $2.17 \Omega/\text{quadrado}$ para filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, fica evidente que, a posição do substrato no porta amostra e a temperatura do substrato são fatores que influenciam o valor da resistência.

Apesar disso, os valores de resistência aqui relatados, são suficientes para os objetivos propostos, tendo em vista que a tecnologia aqui empregada é bem mais simples, se comparada à aqueles. Mas, para propósitos da deposição do TiO_2 neste tipo de filme tivemos dificuldades observando que tem pouca adesão para fixar o filme de TiO_2 deste trabalho.

5.2 Filmes de SnO_2 dopado com Flúor

5.2.1 Medidas de UV-vis dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$

O gráfico da Figura 30 representa a amostra da solução de SnO_2 , dopado com 15 wt % de flúor. O espectro de transmitância do filme se apresenta com as respectivas franjas de interferência. Neste caso, a estimativa da espessura feita, segundo as franjas de interferências, forneceu um valor aproximado de $0,452 \mu\text{m}$. Foi obtida desta amostra uma transmitância em torno de 70%.

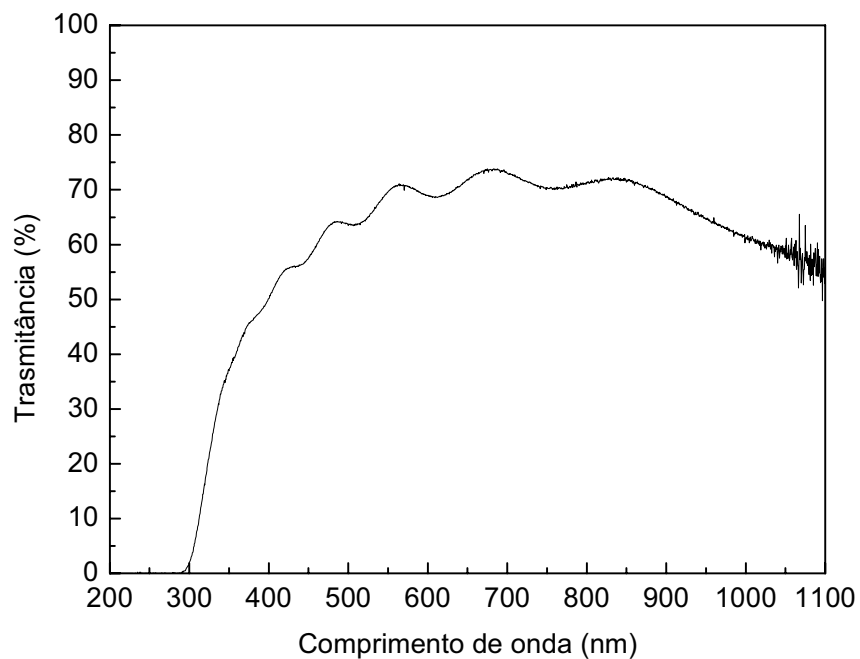


Figura 30: Transmitância do filme de SnO₂ dopado com 15 wt% de flúor.

O valor obtido de transmitância é satisfatório, comparado com o trabalho de Laurent⁶¹, que, por meio de um processo de deposição altamente controlado obteve transmitância de 78% para filmes de SnO₂:F.

5.2.2 Medida de difração de raios-X do filme de SnO₂ dopado com F.

O gráfico da Figura 31 representa o difratograma de raio-X, da amostra do filme de SnO₂:F. O difratograma é típico de uma estrutura tetragonal e policristalina, como no caso anterior do SnO₂ dopado com Sb

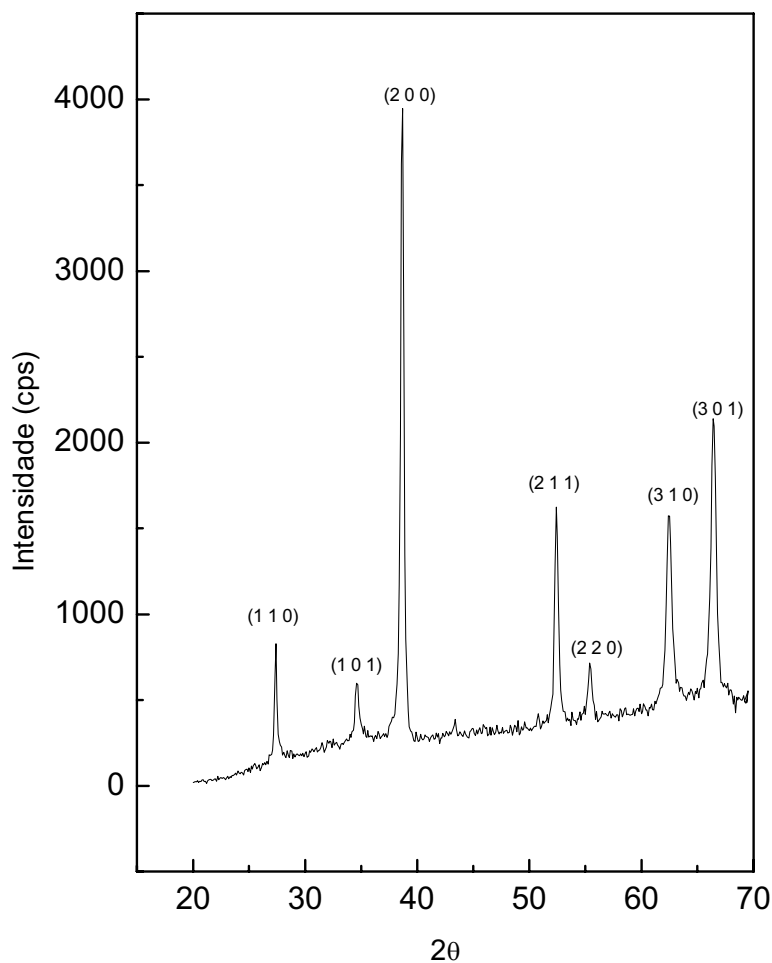


Figura 31: Difratoograma de Raio-X da amostra do filme SnO₂:F.

Fazendo uma comparação com os difratogramas dos filmes de SnO₂:Sb, verifica-se que os picos de difração correspondem a mesma estrutura, diferindo apenas na intensidade. Para o filme de SnO₂:F o difratograma indica que o filme depositado na temperatura de 400 °C, formam policristais com uma certa orientação cristalográfica na direção do plano (2 0 0). Podem ser observados também, pequenos picos de difração que podem possivelmente ser atribuídos a impurezas.

5.2.3 Estimativa do tamanho dos grãos para os filmes de SnO₂:F

A estimativa do tamanho dos grãos conforme Debye-Scherrer para o filme de SnO₂:F obteve-se, um valor aproximado de $\pm 44,8564$ nm. Este valor é um

indicativo que os filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$, possuem melhor condutividade que os filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$.

5.2.4 Medida de FTIR do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$

O gráfico da Figura 32 ilustra a medida de refletância em função do número de onda do Filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ semelhante ao $\text{SnO}_2:\text{Sb}$.

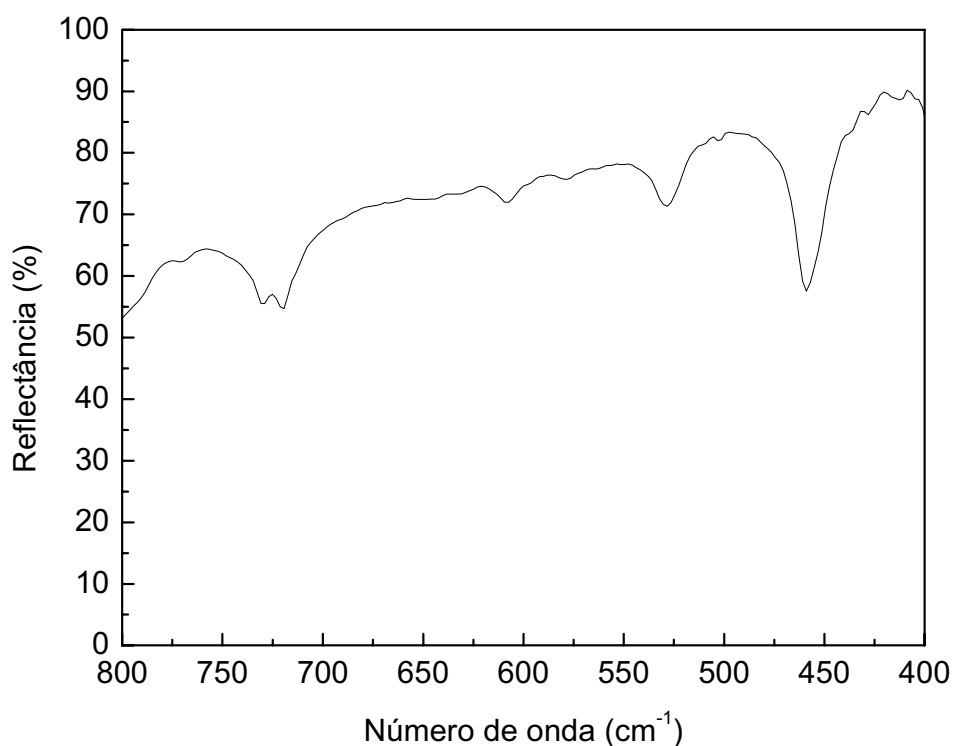


Figura 32: Medida de FTIR refletância do filme de SnO_2 dopado com 15 wt % de flúor.

Observa-se, que os espectros de absorção apresentam bandas aproximadamente em 456 cm^{-1} ; e outro por volta de 521 cm^{-1} . O espectro da região de 460 cm^{-1} está associado à ligação Sn-O e o espectro da região 527 cm^{-1} está associado às ligações Sn-Cl.

5.2.5 Medida de resistência elétrica SnO₂:F

O filme de SnO₂:F apresentou um valor de resistência elétrica de aproximadamente $9\Omega/\text{quadrado}$ e transmitância de 70%, sendo estes valores satisfatórios, indicando a viabilidade deste filme para ser utilizado na confecção da célula solar.

5.3 Filmes de SnO₂:Sb e SnO₂:F com camada de TiO₂

5.3.1 Medida de difração de raios-X

O gráfico da Figura 33 ilustra a medida difratograma de raio-X, para as amostras de SnO₂:Sb e SnO₂:F com camada nanoporosa de TiO₂.

Foi identificado que os picos dos planos cristalográficos (1 1 0), (1 1 2) e (2 0 0) correspondem ao SnO₂/TiO₂ que se apresenta na fase cassiterite com estrutura tetragonal; os picos dos planos (2 0 0) e (2 1 3) corresponde ao TiO₂ na forma alotrópica anatase, com estrutura tetragonal e os planos (1 0 1), (2 1 1) e (3 0 1) correspondem ao SnO₂.

A diferença das medidas das amostras dos filmes de SnO₂:Sb e SnO₂:F, se evidenciam apenas na intensidade dos picos; para o filme de SnO₂ dopado com 8 mol% de Sb o pico mais intenso é ao longo do plano (3 0 1) e para o filme de SnO₂ dopado com 15 wt% de F, o pico mais intenso se apresenta ao longo do plano (2 1 1). Atribuímos a esta diferença ao tipo e a concentração do dopante.

Há na Figura 33, um pico de difração para o ângulo $2\theta = 27,1$, que não foi identificado, podendo ser equivalente a uma outra fase ou ser equivalente a impurezas na estrutura do material.

O titânio apresentou tamanho de grão aproximadamente 35,8284 (nm), este valor justifica a fácil incorporação do titânio, no filme de SnO₂:F, pela técnica *spray pirólise*.

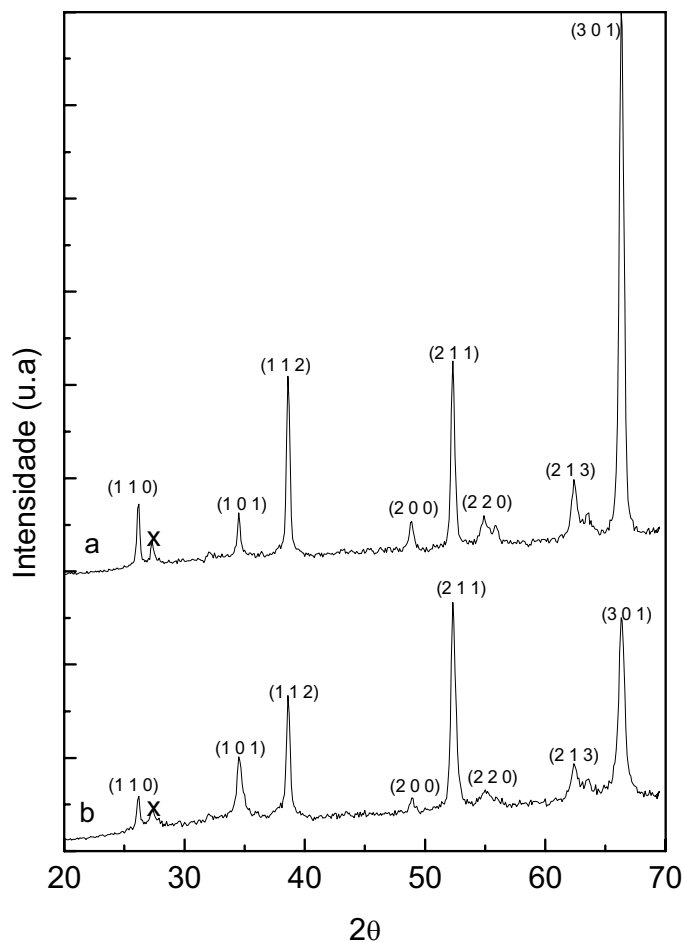


Figura 33: Difratoograma de raio-X. a) SnO_2 dopado com 8 mol% de Sb e b) SnO_2 dopado com 15 wt%.

5.3.2 Medidas de FTIR dos filmes de SnO_2 com camada de TiO_2

A Figura 34 corresponde à medida de FTIR do filme $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ com a camada semicondutora TiO_2 . Conclui-se que o espectro das bandas de absorção nas regiões 456, 530, 612, e 721 cm^{-1} , correspondem à ligação Sn-O e o espectro na região 807 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional do TiO_2 . Comparado com a Figura 35, identifica-se que fora a diferença do valor da refletância dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{SnO}_2:\text{F}$, os espectro das bandas de absorção são idênticos. Portanto, o espectro das bandas nas regiões 456, 530, 612, e 721 cm^{-1} , correspondem à ligação Sn-O e o espectro na região 807 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional do TiO_2 .

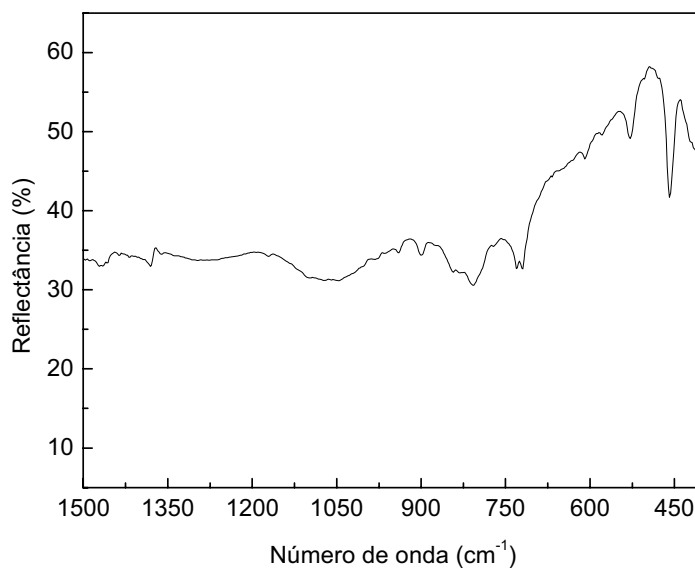


Figura 34: Medida de FTIR do filme de SnO₂:Sb com camada nanoporosa de TiO₂.

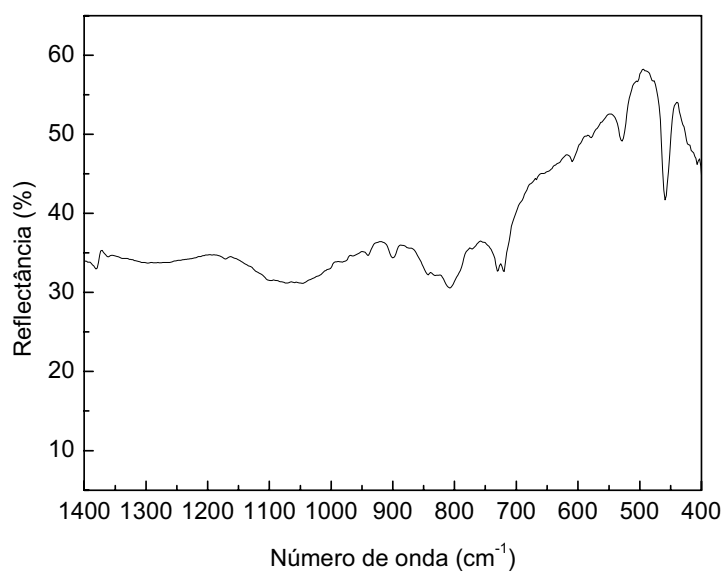


Figura 35: Medida de FTIR do filme de SnO₂:F com camada nanoporosa de TiO₂.

5.4 Corantes

5.4.1 Medidas UV-Visível

A Figura 36 ilustra a medida de transmitância, para o corante vermelho, verde e amarelo. Para estas medidas os corantes foram dissolvidos em água na razão de 0.008mg/10 ml, e colocados em uma cubeta de 1 mm de espessura para serem medidos.

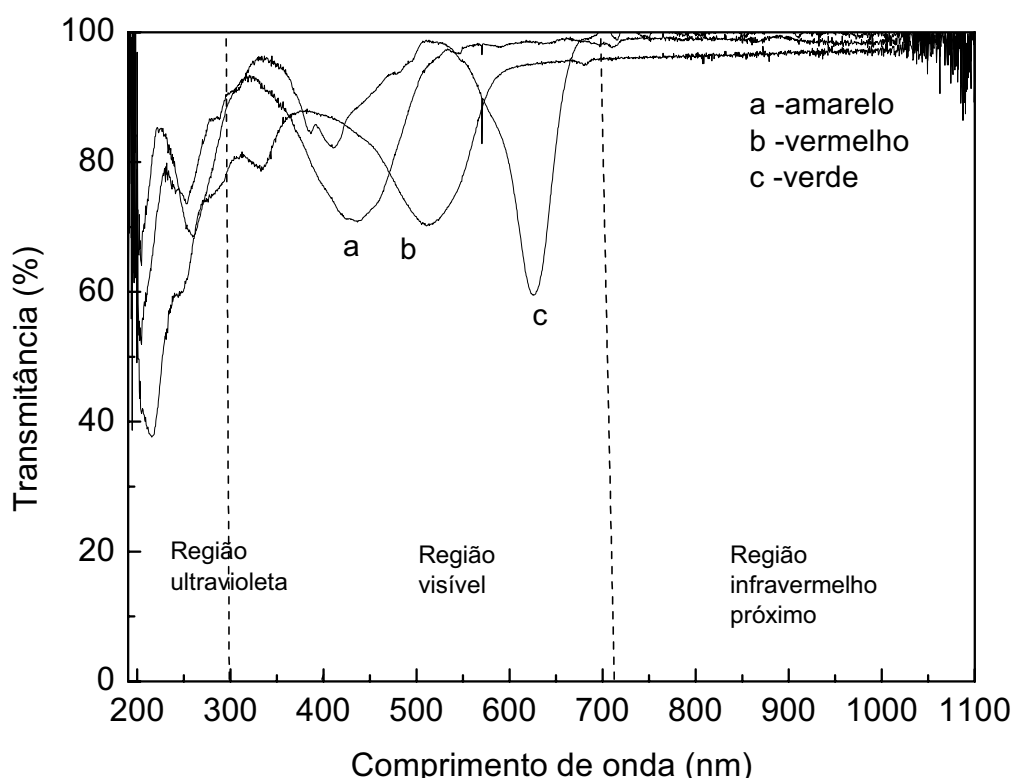


Figura 36: Medida de UV-vis de transmitância para corante vermelho, verde e amarelo.

O espectro de absorção para o corante vermelho é identificado na região do visível, nos comprimentos de onda, 530 e 350 nm; para o corante verde os espectros estão localizados em 620 e 420 nm e para o corante amarelo se localizam em 450 nm. Identifica-se pela Figura 36, que, o corante vermelho e o corante amarelo apresentam uma banda larga de absorção na região visível e o corante verde

apresenta uma banda estreita nesta região. O fato dos corantes apresentarem bandas de absorção na região visível é um fator positivo, na confecção de um dispositivo fotovoltaico, visto que esta região é justamente a região onde aparece ser mais transparente o filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Pode-se notar também que na região do infravermelho próximo não aparecem bandas de absorção, e na região ultravioleta aparecem umas pequenas bandas de absorção.

5.4.2 Medida de FTIR para os corantes

A Figura 37 ilustra a medida de transmitância, para o corante vermelho, corante amarelo e corante verde. A medida do corante foi feita em pó misturado com KBr.

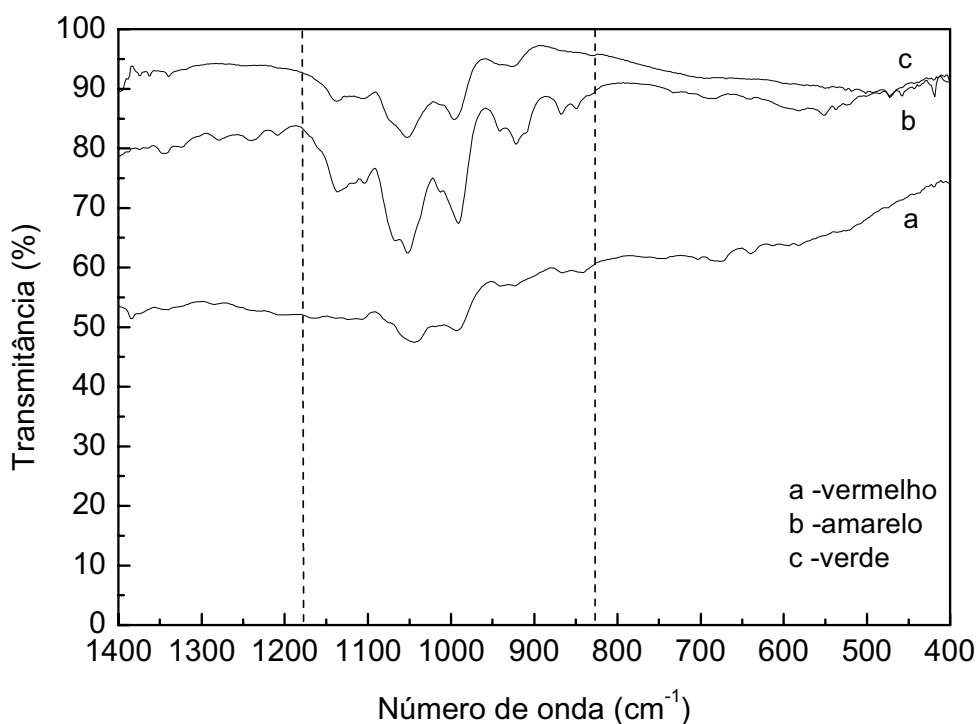


Figura 37: Medida de transmitância para os corantes.

Pode-se, identificar para o corante amarelo, bandas de absorção em 1053, 994, e 923 cm^{-1} ; para o corante verde em 989, 1049 e 1138 cm^{-1} ; e para o corante vermelho em 992 e 1046 cm^{-1} . Nota-se, que o espectro do corante verde e amarelo,

apresenta praticamente o mesmo comportamento. Uma semelhança na estrutura da molécula. No entanto, o corante vermelho apresenta um comportamento diferente dos anteriores, provavelmente indicando uma estrutura mais diferente. Mas, não foi encontrada nenhuma literatura, que relatasse os espectros de absorção desses corantes, para que se pudesse fazer uma melhor avaliação do seu comportamento.

5.4.3 Medidas de FTIR dos filmes de SnO₂ com TiO₂ e com corante

O gráfico da Figura 38 ilustra a medida de FTIR, de três amostras de filme de SnO₂:F, com camada nanoporosa de TiO₂ adsorvida por corante vermelho, amarelo e verde.

Uma foi imersa em corante amarelo, outra em corante verde e a outra em corante vermelho; permaneceram imersas durante 24 horas. As amostras foram feitas e medidas sob as mesmas condições. Elas apresentaram um espectro largo de absorção por volta de 840 cm⁻¹, e picos intensos aproximadamente nas regiões 438 e 1260 cm⁻¹.

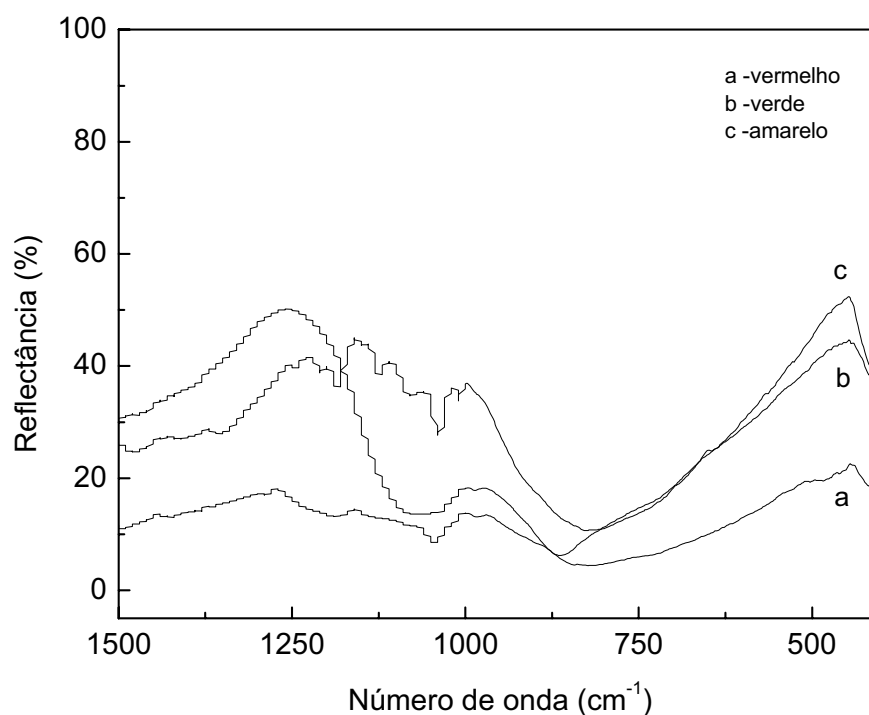


Figura 38: Medida de FTIR de três filmes de SnO₂:F com camada nanoporosa de TiO₂ adsorvida com corante vermelho, verde e amarelo respectivamente.

Entende-se que o espectro com uma banda larga centrada na região de 840 cm^{-1} corresponde ao TiO_2 , e as bandas de absorção em 1027 , 1031 e 1047 cm^{-1} , estão relacionados com as bandas de absorção do corante.

5.5 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 39 ilustra, a micrografia do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$, que foi realizada com resolução de aumento de $10.000\times$, cobrindo uma área de $9\mu\text{m}\times 9\mu\text{m}$, percebe-se que o material apresenta uma homogeneidade e uma superfície do tipo porosa e com pequenos cristais espalhados de forma aleatória sobre a superfície, que provavelmente devem ser partículas de estanho, no entanto, seria necessário uma medida de espectroscopia de dispersão de energia de raio-X (EDX), para a comprovação. O tamanho estimado de partícula SnO_2 foi de 280 nm , e dos poros de 369 nm . A existência destes poros justifica a fácil incorporação da camada de TiO_2 , percebida durante o processo de deposição, o que viabilizou o seu uso na construção da célula solar.

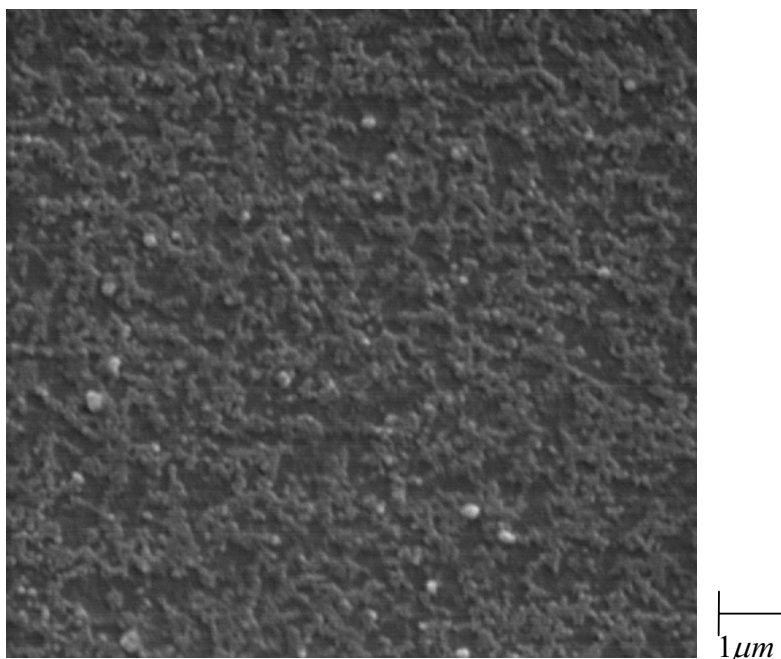


Figura 39: Filme de SnO_2 dopado com 15 wt% de F.

A Figura 40 mostra a micrografia do filme de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, realizada com os mesmos parâmetros da Figura 39; pode-se perceber que o filme apresenta uma superfície mais compacta, com poros mais fechados, e, com uma superfície mais uniforme.

O tamanho estimado de partícula foi de 184 nm e o tamanho do poro foi de 156 nm, percebe-se então, uma diferença no tamanho das partículas e dos poros do filme $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ com o filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$, neste, obteve-se mais sucesso na incorporação da camada de titânio, no processo de deposição.

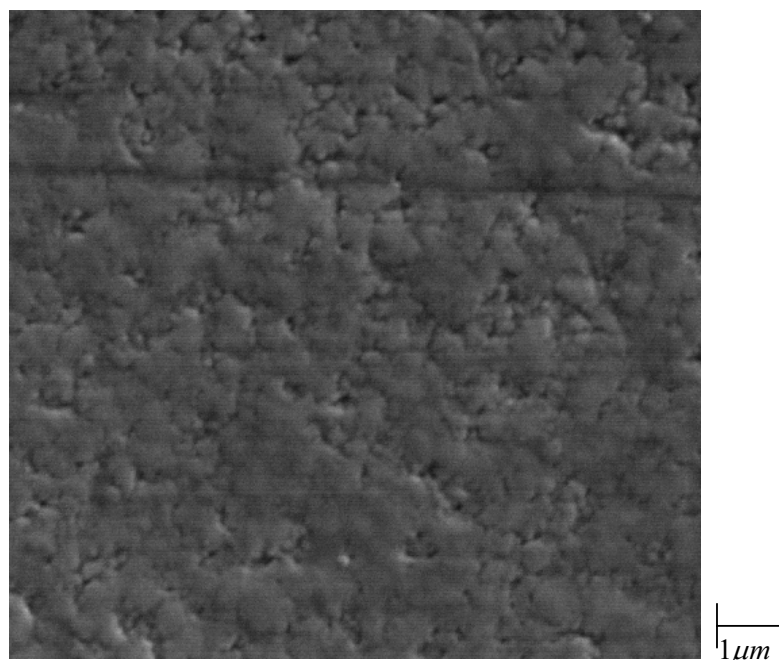


Figura 40: SnO_2 dopado com 3 mol% de Sb

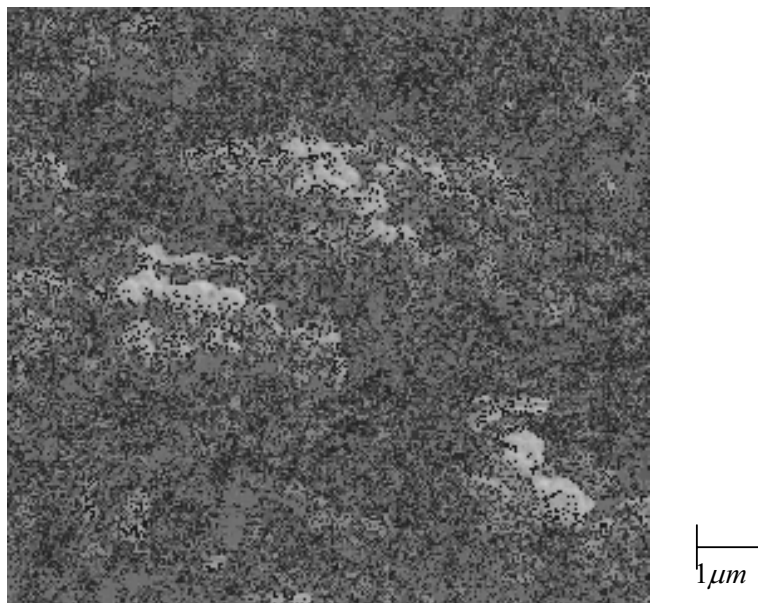


Figura 41: Camada de TiO_2 cobertos com corante amarelo e depositados sobre substrato de SnO_2 .

A Figura 41 ilustra a micrografia do filme de TiO_2 , depositado sobre um substrato de SnO_2 e recoberto por corante amarelo, a medida foi feita com resolução de 10.000X, sobre uma área de $9\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$.

Observa-se uma morfologia dos cristais na Figura 41 de forma irregular, apresentando aglomerados nas áreas claras e poros nas áreas escuras. Observa-se que não há uma uniformidade no tamanho das partículas do TiO_2 , elas foram estimadas dentro de uma faixa de 184 a 369 nm, e estimativa para os poros foi de 461 a 830 nm. A existência de poros é um fator relevante na construção do dispositivo fotovoltaico, os poros, facilitam a penetração do eletrólito.

A Figura 42 representa o filme de TiO_2 recoberto por corante vermelho. Observa-se uma morfologia dos cristais de forma irregular. Pode-se observar no material, que não há uma uniformidade no tamanho das partículas e dos poros, entretanto, se comparado com a Figura 41, nota-se um aumento na quantidade de poros (com tamanho estimado de 553 nm), ao longo da superfície do material.

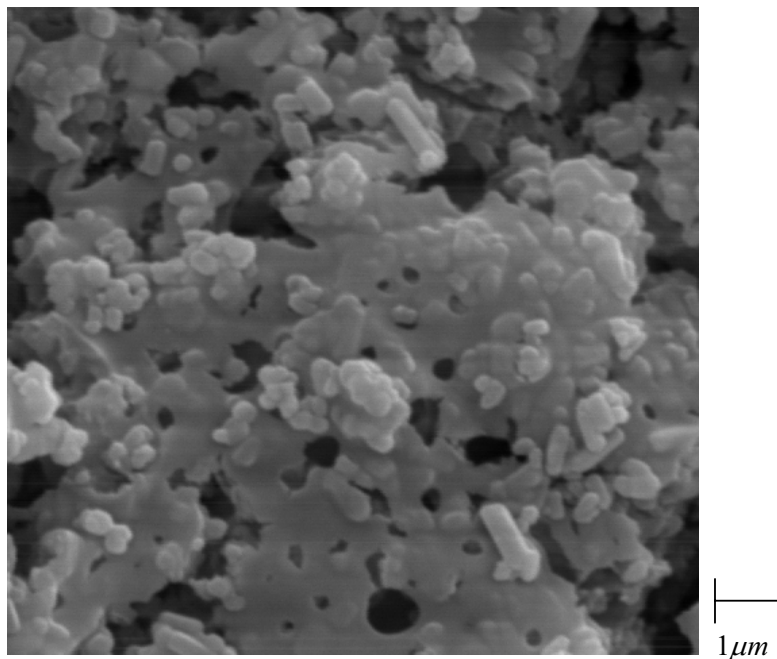


Figura 42: Filme de TiO_2 com corante vermelho.

Analisando a micrografia da Figura 43, nota-se que não há uma homogeneidade das partículas (tamanho estimado na faixa de 369 a 553 nm), e as incidências das áreas mais claras são menores. Percebe-se que o corante verde incorporou-se mais no TiO_2 ; o que justifica a boa resposta fotovoltaica obtida para a amostra com esse corante.

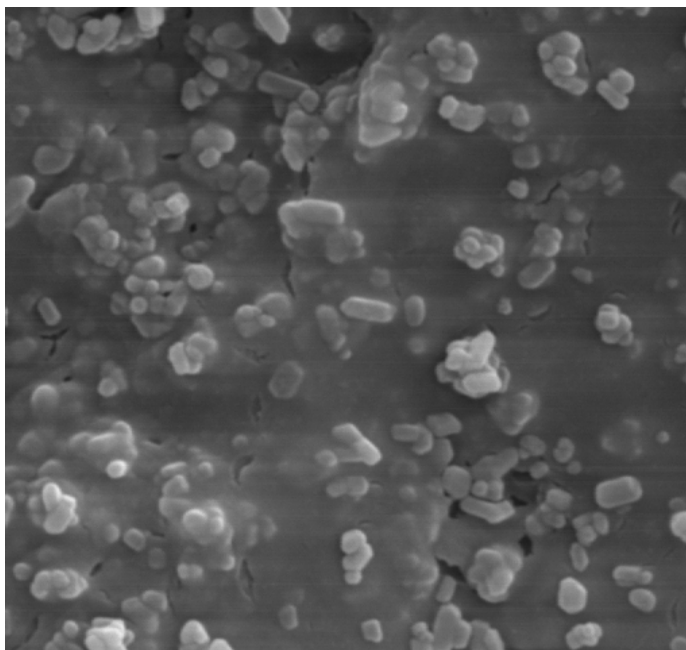


Figura 43: Filme de TiO_2 com corante verde.

5.6 Medidas elétricas

Ao longo, do processo de medição, notou-se uma grande dificuldade na realização das medidas, uma vez que até o presente momento o laboratório desta unidade, ainda não se encontra totalmente preparado para este tipo de medida. Então, esforços foram dirigidos no sentido de construir um sistema que possibilitasse a realização dessas medidas. A célula solar, primeiramente foi medida em um ambiente sem iluminação, para conseguir a curva característica I-V da célula. Pode-se observar na Figura 44 que a curva característica da célula sem iluminação encontra-se no primeiro quadrante. Resultado que está de acordo com a teoria vista no capítulo 4 e a curva é característica de um diodo polarizado diretamente.

O gráfico da Figura 45 ilustra as medidas elétricas de corrente e de potência em função da tensão, da célula solar, feita com corante verde. A área iluminada foi de $5,76 \text{ cm}^2$. O valor máximo de potência e corrente foram de 15 nW e $0,5 \mu\text{A}$ respectivamente. Estes valores foram obtidos para uma resistência de carga de 20Ω . Esta célula apresentou $0,170 \text{ mV}$ de tensão de circuito aberto sob iluminação de 300 W e a corrente de curto circuito foi de $250 \mu\text{A}$.

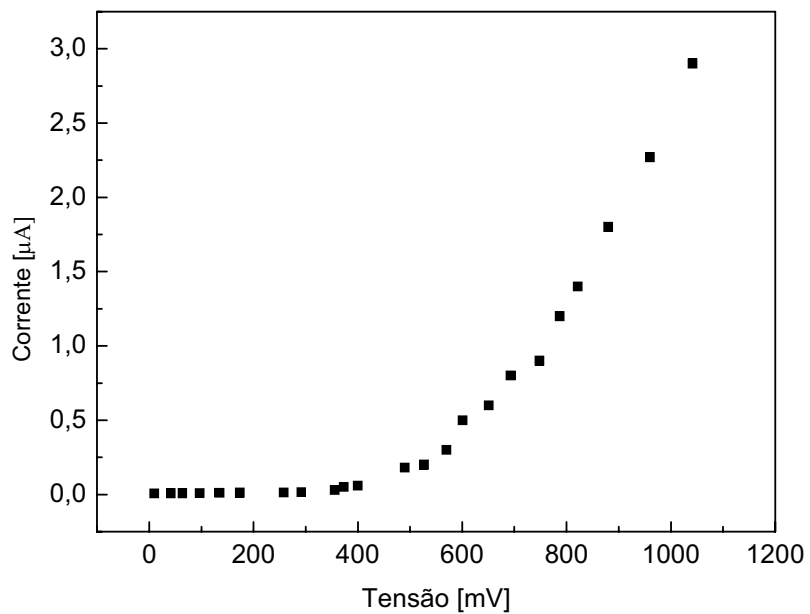


Figura 44: Curva característica da célula solar sem iluminação.

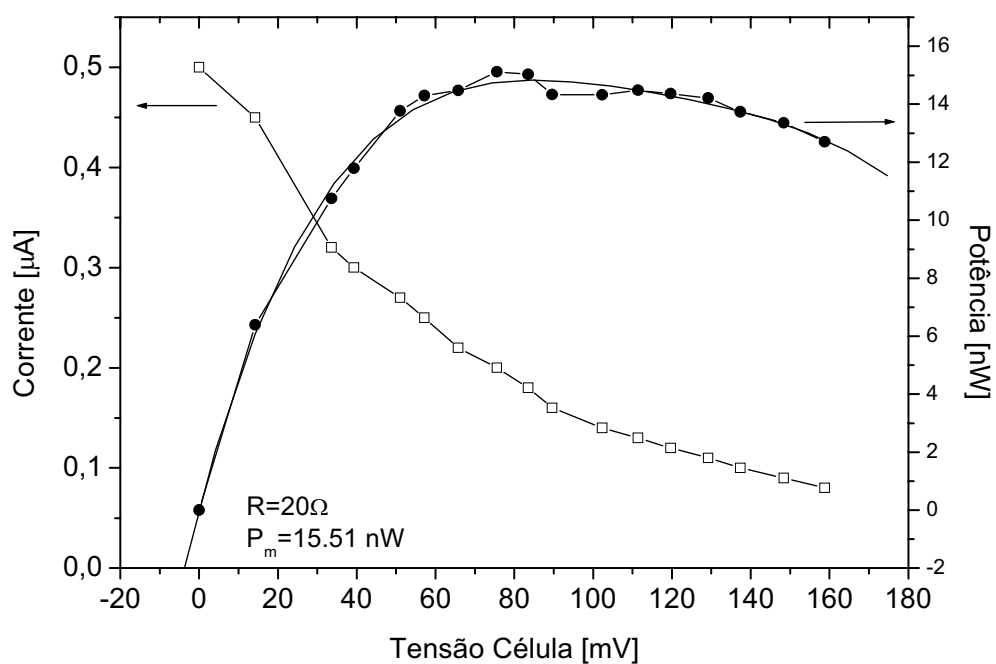


Figura 45: Gráfico da potência e corrente em função da tensão da célula com corante verde.

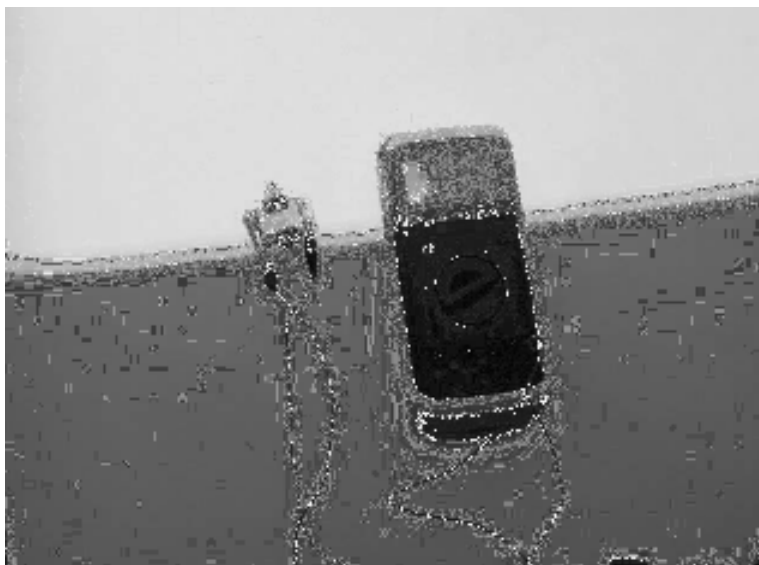


Figura 46 : Célula construída com corante verde em operação

A Figura 46 ilustra uma medida em circuito aberto da tensão sob iluminação direta com a luz solar; claramente se observa que a tensão é de 0,511 Volts.

O gráfico da Figura 47 ilustra as medidas elétricas de corrente e de potência em função da tensão, da célula solar, feita com corante vermelho. A área iluminada foi de $5,6474 \text{ cm}^2$. O valor máximo de potência e corrente foram de $13,66 \text{ nW}$ e $0,6 \mu\text{A}$ respectivamente. Estes valores foram obtidos para uma resistência de carga de 200Ω . Esta célula apresentou $\pm 0,583 \text{ V}$ de tensão de circuito aberto, sob iluminação solar conforme ilustra a Figura 48, e $0,230 \text{ mV}$ de tensão de circuito aberto sob iluminação de 300 W e uma corrente de curto circuito foi de $290 \mu\text{A}$.

Se comparado com os valores obtidos para o corante verde, nota-se uma queda no valor da potência máxima e um acréscimo no valor da corrente máxima. A essas diferenças, atribuí-se ao tipo de corante utilizado, uma vez que a resistência de carga não é a mesma. Entende-se, então, que para cada corante haverá de existir um valor de resistência de carga, que forneça os máximos valores de corrente e potência.

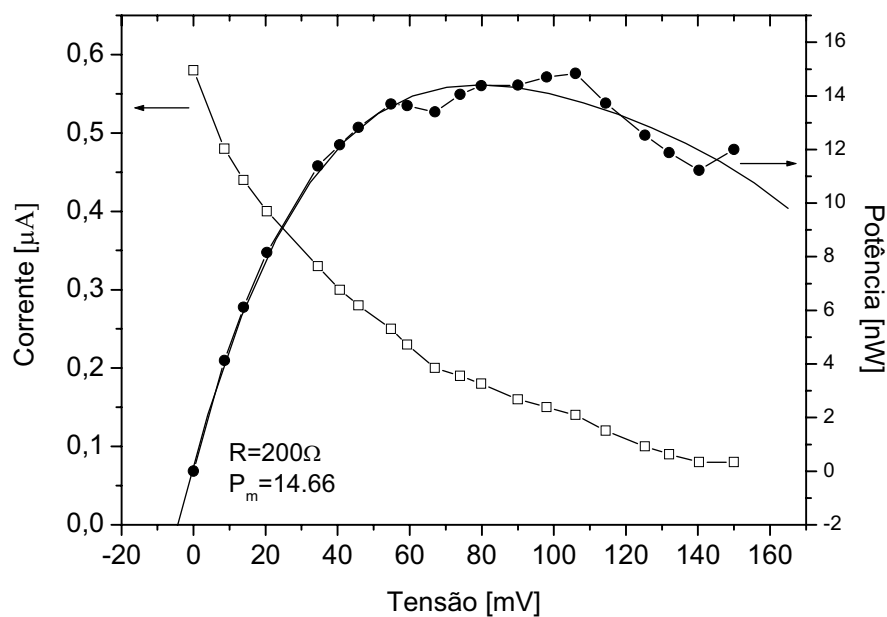


Figura 47: Gráfico da potência e corrente em função da tensão da célula com corante vermelho.



Figura 48: Célula construída com corante vermelho em operação

Não foram realizadas, medidas sobre a célula solar construída com corante amarelo, visto que apresentou resposta fotovoltaica apenas por espaço de poucos dias após (2 dias) a sua construção e, depois ela sofreu degradação e, não apresentou mais resposta a iluminação.

6.0 Conclusão

O presente trabalho teve por principal intuito, desenvolver uma célula solar nanocristalina sensibilizada por corante, que apresentasse alguma capacidade de conversão de energia luminosa em energia elétrica. E, para atingir esta meta, esforços foram empenhados desde a deposição da camada condutora até a caracterização elétrica.

Na busca de uma melhor camada condutora foram preparadas soluções de SnO₂:Sb com diferentes concentrações de dopante de 1 a 8% e uma solução de SnO₂:F dopada com 15 %. Para a obtenção da camada condutora, as soluções foram depositadas pela técnica “spray” pirólise em 400 °C.

No processo de caracterização dos filmes SnO₂:Sb, por meio das medidas de UV-vis foi identificada uma transmitância abaixo de 55 % e pelas franjas de interferência, foi possível obter uma estimativa da espessura dos filmes, sendo da ordem de 0,752 μm ; Pela análise dos difratogramas de raio-X, observou-se que os picos de difração obtidos são típicos de uma estrutura policristalina, e se apresentaram com uma orientação cristalográfica na direção do plano (211) e, também constatamos que para concentrações maiores de dopante há um aumento na intensidade dos picos e no tamanho dos grãos; As medidas de FTIR mostraram espectros de absorção que correspondem as ligações Sn-O e Sn-Cl; A micrografia do filme revelou uma estrutura com poros mais fechados e com tamanho de partícula de 184 nm; As medidas de resistência elétrica dos filmes estão compreendidas entre 20 e 45 Ω , e por meio destas medidas de resistência elétrica, identificamos que, quanto maior a concentração de dopante, menor resistência elétrica se consegue. Com base, nestas caracterizações, entendemos que, estes filmes não seriam os mais viáveis para a construção da célula, tendo em vista seu baixo valor de transmitância, alto valor de resistência elétrica e pelo tamanho de suas partículas que dificultariam a incorporação do semicondutor de TiO₂.

Já no processo de caracterização dos filmes SnO₂:F, por meio das medidas de UV-vis foi identificada uma transmitância de aproximadamente de 70 % e pelas franjas de interferência, foi possível obter uma estimativa da espessura dos filmes, sendo da ordem de 0,452 μm ; Pela análise dos difratogramas de raio-X, observou-

se que os picos de difração obtidos são típicos de uma estrutura policristalina, e se apresetaram com uma orientação cristalográfica na direção do plano (200); A medida de FTIR mostraram espectros de absorção que correspondem as ligações Sn-O e Sn-Cl; A micrografia do filme revelou uma estrutura com poros (com valor estimado de tamanho de 369 nm) mais abertos e com tamanho estimado de partícula de 280 nm; O filme apresentou uma resistência elétrica de $9 \Omega/\square$. Concluimos com base nos resultados dessas caracterizações que os filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$, apresentou melhores parâmetros (uniformidade, transmitância 70%, tamanho de partícula e resistência elétrica), para ser utilizado como eletrodo transparente.

As medidas de DRX para o semicondutor TiO_2 , revelaram a formação da fase anatase e, o difratograma obtido é típico de uma estrutura policristalina, os picos de difração indicam que os planos estão orientados na direção (200) e (213); a micrografia revelou tamanhos de partículas na faixa de 184 a 369 nm; as medidas de espectroscopia de infravermelho do filme $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ mostraram bandas de absorção correspondente ao TiO_2 .

Na caracterização dos corantes por medidas de Uv-vis, foram identificadas bandas de absorção na região visível nos comprimentos de onda 350, 420, 450, 530 e 620 nm, sendo este um ótimo resultado; Os espectros obtidos pela medida de FTIR revelaram os corantes possuem uma estrutura semelhante. E, por fim as medidas elétricas revelaram que as células construídas com corante verde e vermelho apresentaram melhor sinal fotovoltaico.

No processo e caracterização elétrica da célula sob a iluminação solar, obtivemos ótimos resultados de tensão de circuito aberto: 0,583V para a célula construída com corante vermelho e 0,511V para a célula construída com corante verde; e para as correntes de curto circuito obtivemos valor de $290 \mu\text{A}$. No entanto, identificou-se uma pequena degradação no valor da tensão, com o tempo (período de 120 dias) e, esta diminuição é atribuída a degradação ou evaporação do eletrólito.

Verificamos que é possível construir célula fotovoltaica ativada com corante orgânico utilizando a técnica "spray" pirólise. E, acreditamos que se melhorados os parâmetros de deposição e o tipo de corante e de eletrólito utilizado é possível se

obter uma célula solar que apresenta uma melhor resposta de conversão de energia luminosa em corrente elétrica.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- O desenvolvimento desta Dissertação de Mestrado abriu novas linhas de pesquisas relacionadas com a preparação de célula fotovoltaica. Os trabalhos futuros poderão ser:
- Desenvolver as medidas da eficiência da célula;
- Investigar novos tipos de corantes;
- Pesquisar novos tipos de eletrólitos;
- Pesquisar as propriedades electrocrômicas da interface TiO_2 /corante.

7.0 Referências

- 1 CHAGAS, F. C.M. **Células solares: estrutura semicondutor - isolante – semicondutor.** 1984. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas, Campinas , 1984.
- 2 NOGUEIRA, A. F. **Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico.** 2001. 185 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 3 SIEBENTRITT, S. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. **Rev. Thin Solid Films**, Berlin, Germany, v. 403-404, p. 1-8, 2002.
- 4 DIAS, C.D. A. et al. Processamento de filmes finos fotovoltaicos de CdTe para aplicação em células solares: Microestrutura e propriedades de absorção. **Rev. Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, p. 82-87, 2004.
- 5 STANBERY, B.J. Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic's Devices. **Rev. State and Materials Science**, Washington, v. 27, n.2, p. 73-117, 2002.
- 6 GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Rev. Materials Science and Engineering**, Sydney, Australia, v. 40, p. 1-46, 2003.
- 7 EISEBERG E RESNICK, **Física Quântica.**2ª edição, Rio de Janeiro: Editora Campus, p. 922. 1979.
- 8 CARLOS, A.G.B.R. **Propriedades de células solares de Homojunção e Heterojunção do sistema GaAs-GaAlAs.**1977. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, 1977.

-
- 9 SCHIMIDT, W. **Materiais Elétricos: condutores e semicondutores**. 2ª ed. , v.1. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- 10 PORST, A. **Semicondutores**. 1ed. São Paulo: Editora Edgard Bluche Ltda, 1976. p. 156.
- 11 JR, W. D. C. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC. 2002. p. 589
- 12 LAURETO, et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Rev. Semina:ciências exatas, tecnológicas**, Londrina, v. 26, n. 1, p. 23-28.
- 13 SHALÍMOVA, K.V. **Física de los Semiconductores**. 1ª edição, Moscú. Editora Mir. 1975. p. 225
- 14 WILHELM, C.W.M.P. **Desenvolvimento de um Sistema de Ensaios de Módulos Fotovoltaico**.2002. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS.
- 15 SILVA, A. J. G. **Investimento de Empresas de Petróleo em Energia Fotovoltaica: O Caso da BP Solar e Motivações da Petrobrás**. 346 f.2006. Dissertação (Mestrado em Energia) – Faculdade Engenharia Elétrica - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ – 2006.
- 16 HECKTHEUR, L., KREZRENZINGER, A. e PRIEB, C.W.M.. Methodology for photovoltaic modules characterization and shading effects analysis. **J. Braz. Soc. Mech. Sci.** v.24, n.1 Rio de Janeiro Mar. 2002
- 17 ZHAO, J. ; WANG, A. ; GREEN, M. A.; FERRAZZA, F. Novel 19.8% efficient honeycomb texturedmulticrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cell. **Rev. Applied Physics Letters**, Sydney-Austrália, v. 73, nº 14, p. 1991-1993, 1998.

18 MARCO, A. P. Plásticos inteligentes. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial.** Campinas, v. 6, p. 2-4. Maio 2001.

19 DEB, S.K.; FERRERE, S.; FRANK, A.J. ; GEEGG, B.A.; HUANG, S.Y. ; NOZIK, A.J.; SCHLICHÄORL, Z. and ZABAN, A. Photochemical Solar Cells Based on Dye-Sensitization of Nonocrystalline TiO₂. *Rev. Materials science*, Vienna, Áustria, v. 590, n. 25056, p. 1-5. 1998.

20 GREEN, M. A. Photovoltaics: technology overview. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Australia, v. 28, n.14, p. 989-998. 2000.

21 NOGUEIRA, A. F.. **Conversão de Energia luminosa em Eletricidade Utilizando TiO₂ / corante / Eletrólito Sólido Polimérico.** 1998. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, 1998.

22 MOREIRA , J.R. *Programa Nacional para o Desenvolvimento para Energia Solar Fotovoltaica, III Encontro para o Desenvolvimento de Energia Solar e Eólica no Brasil* (1996). *Rev. Prodem*, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 1-15, 1996.

23 NELSON, J. Organic photovoltaic films. **Rev. Current opinion in Solid State and Materials Science.** United Kingdon, **v.86**, n. 6, p. 87-95. 2002.

24 BRUTON, T. and et al. Performance prediction of concentrator solar cells and modules from dark *I-V* characteristics, **Rev. Progress in Photovoltaics: Research and Applications.** Madrid, Spain. v. 11, n. 3, p. 165 – 178. 2003

25 AZEVEDO, M.; CUNHA, A. Fazer uma célula fotovoltaica. **Rev. Physical on Stage.** Avareio, Portugal. v. 2, n. 4. p. 1-3.1991.

26 AGNALDO, J. S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C. and VISWANATHAN, G. M.. Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por corante. **Rev. Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84. 2006.

27 MACIEL, A.P., LONGO, E., LEITE, E.R., Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofita, **Rev. Química Nova**, Maceió, v. 26, pp. 855-862, 2003.

28 CHAUDHARY, V.A., MULLA, I.S., VIJAYAMOHANAN, K., "Selective Hydrogen Sensing Properties of Surface Functionalized Tin Oxide", **Rev. Sensors and Actuators B**, India, v. 55, p. 154-160, 1999.

29 FARAJARDO, H V.; PROBOST, L. F. D.; VALENTINI, A.; CARREÑO, N. L. V.; MACIEL, A P.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Estudo da Influência do Método de Preparação e Adição do Dopante Y2O3 na Morfologia e Propriedades Catalíticas do SnO₂. **Rev. Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 350 – 357, Junho de 2005.

30 CARDOSO, W. S.; LONGO, C. e PAOLI, M.A. Preparação de eletrodos Opticamente Transparente. **Rev. Quim. Nova**, Campinas, Vol. 28, No. 2, 345-349, 2005, Campinas – SP.

31 FANTINI, M. C. A. **Estudo das propriedades óticas, elétricas e estruturais de filmes vaporizados de SnO₂ :F**.1985. 346 f. (Tese de Doutorado em Física) Universidade Estadual de Campinas. SP 1985.

32 UEDA, W., YOKOYAMA, T., MOROOKA, Y., IKAWA, T., "Catalytic Synthesis of Vinyl Ketones Over Metal Oxide Catalysts Using Methanol as the Vinylating Agent", **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, Cambridge, v. 22, n.1, p. 39-40, 1984

33 PIMENTEL, A.S., ABRILLA, G., "Kinetic Analysis of the Gas-Phase Reactions of Methyl Vinyl Ketone with the OH Radical in the Presence of NO_x", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, pp. 551-562, 1998.

34 AMADELLI, R.; VELICHENKO, A. B. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Italy, v. 66, n. 9, p 835. 2001.

35 BRUNO, L.; PIJOLAT, C.; LALAUZE, R.; GIBER, J.; GÖPEL, W.; HOLMES I. L.; HORVAI G. ; MEIXNER H. ; TIMAR-HORVATH V. Tin dioxide thin-film gas sensor prepared by chemical vapour deposition : influence of grain size and thickness on the electrical properties. **Rev.Sensors and actuators. B, Chemical**, Saint - Etienne, France,vol. 18, no 1-3, p. 195-199. 1994.

36 FARBER,Y.; AREFI, F. K.; AMOUROUX, J.; KHONSARI-AREFI F. ; FRELLER H.; MARTINEZ-DUART J. M. ; PAULEAU Y. ; DIELEMAN J.Thin film deposition of conductive tin oxide from tetramethyltin in a low pressure glow discharge diode reactor. **Rev. Thin Solid Films**. Paris, France, v. 241, n. 1-2, p. 282-286.1994.

37 RELLA, R.; SERRA, A.; SILICIANO, P.; VASANELLI, L.;LICCULI, A. and QUIRINI A. CO sensing properties of SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process. **Rev. Thin Solid Films**. Lecce – Italy, v. 304, n. 1-2, p.339-343. 1997.

38 ARAI, T. The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and their Interpretation in Terms of a Tentative Band Scheme. **Journal of the Physical Society of Japan. Tokyo, Japan** v. 15, n. 5, p. 916-927. May, 1960.

39 GAUTHERON, B. ; LABEAU, M. ; DELABOUGLISE, G. ; SCHMATZ, U. ; GUTIERREZ, M. F. J. ; GRACIA, G. J. Undoped and Pd-doped SnO₂ thin films for gas sensors. **Rev.Sensors and actuators. B, Chemical**. San Sebastián – Espanha, vol. 16, n. 1-3, p. 357-362.1993.

40 ELANGOVAN, E; RAMAMURTHI, K. Optoelectronic Properties of Spray Deposited SnO₂:F Thin Films For Window Materials in Solar Cells. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials** , India, v. 5, n. 1, p. 45 – 54, 2003.

41 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Rev. Química Nova**, v. 21. n. 12, p. 69-73 Campinas – SP.1998.

42 RUSSEL, J.B.;"**Química Geral**"; 2ª edição; Volume 2; São Paulo, ed. Makron Books, 1994. p. 455.

43 ANDRADE, L. S.; FIHO, R.C.R.; BOCCHI, N. e BIAGGIO, S. R. Estudo sobre as Propriedades Eletrocatalíticas de Eletrodos de TiO₂/Sb Preparados por Decomposição Térmica. **Rev. Química Nova**. Campinas, v. 27. n. 6, p. 866-872, 2004.

44 CRUZ, N. C. **Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos de Óxido de Titânio Depositados por PECVD**. 163 .f. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Estadual de Campinas -SP. 1999.

45 OCAMPOS, F. **Estudo Das Propriedades Eletro- e Fotoeletroquímicas do Compósito TiO₂/PPi**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade estadual de Campinas, Campinass, 2002.

46 NATARAJAN, C.; FUKUNAGA, N. and NOGAMI, G. Titanium dioxide thin film deposited by "spray" pirólise of aqueous solution. **Rev. Thin Solid Films**. Kitakyushu - Japan, v.322, n. 1-3, p. 6-8. 1998.

47 BRETT, A. M. & BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos, e Aplicações**. Edição 1. Editora Almedina SP. 1996. p.471.

48 TUESTA, E. G. y GUATARRA, A. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. **Rev. de la Facultad de Ciencias de LA UNI**. Lima, Peru v. 8, n. 2. p. 21-45. 2004.

49 CARVALHO, P.R.N. Potencialidades dos corantes naturais. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, Lonrina, v.1, n.1, p.244-245, 1992.

50 PIMENTEL, F.A. **Avaliação de métodos de obtenção e da estabilidade de pigmentos de sementes de urucum (Bixa orellana L)**. Viçosa, MG, 1995. 132 f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Viçosa.

51 Projeto Natucel. **Células solares usando corantes fotoexcitáveis. Ceará, Padetec.v. 1, n. 2. Disponível em:**

<<http://www.padetec.ufc.br/natucelteoria.htm>>. Acesso em: 23/09/2006.

52 FREITAS, J. N.; LAMAZAKI, E. T.; ATVARS, T. D. Z.; LI, R. W. C.; YAMAUCHI, E.Y.; GRUBER, J.;HÜMMELGEN, I.A. E NOGUEIRA, A. F. Células solares orgânicas de polifluoreno/fulereno sensibilizadas por corante. In: Reunião anual da sociedade Brasileira de Química, Campinas. 2002.

53 KALYANASUNDARAM, K. and GRÄTZEL, M.: Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Rev. Coordination Chemistry reviews**. Lausanne, Switeerkind, v. 77, n. 1-3 p. 347–414, 1998.

54 BAJANCA, R.; LEITE, L.; LOBO, L.; CAPITÃO-MOR, M.; GRÄTZEL, M. and RUDOLF, M. Optimization of parameters of an electrochemical photovoltaic regenerative solar cell. **Rev. Solar e Energy Materials and Solar Cells**. Czech Republic, v. 43, n. 3, p 249-262. 1996.

55 AGOSTINHO, S. M. I.e VILLAMIL, R.F. V. O Eletrólito Suporte e suas Múltiplas funções em Processos de Eletrodo. **Rev. Química Nova**, Campinas, v.27, n. 5, 813-817, 2004.

56 FONTANA, M. **Síntese e caracterização de filmes porosos de carbono, silício e óxido de estanho**. 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Instituto de Engenharia Elétrica - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

57 MINEIRO, E. S. J. **Sistema fotovoltaico para iluminação pública em horário de ponta**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica.) - Faculdade de Engenharia -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

58 CAMPOS, A.C.S. **Fabricação e estudo de célula solar de barreira Schottky**. 112 f.1978. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade de Campinas, Campinas, 1978.

59 ELANGO VAN, E. et al. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:Sb thin films as a function of substrate temperature. **Rev. Solid State communicatios**, Bangalore, India, v. 130, n.8, p. 523-527. 2004.

60 SEGUTTUVAN, T.D.; MALHOTRA, L. K. Sol Gel deposition of purê and antimony doped tin dioxide Thin films by non alkoride precursors. **Rev. Thin Solid Films**. New Delhi, India, v.289, n. 1-2, p. 22-28, 1996.

61 LAURENT, J. M. et al. Relation between solution chemistry and morphology of SnO₂-based thin films deposited by a pyrosol process. **Rev. Thin Solid Film**, Bellaterra, Spain, v. 266, n. 1, p. 20 – 30, 1995.