

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

JOSÉ MARIA CLEMENTE DA SILVA FILHO

**Técnicas Espectroscópicas para Caracterizações de
Células Solares de Corantes Naturais**

MACEIÓ

2013

JOSÉ MARIA CLEMENTE DA SILVA FILHO

**Técnicas Espectroscópicas para Caracterizações de
Células Solares de Corantes Naturais**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pelo programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

MACEIÓ

2013

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S586t Silva Filho, José Maria Clemente da.
Técnicas espectroscópicas para caracterizações de células solares de corantes naturais / José Maria Clemente da Silva Filho. – 2013.
93 f. : il.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 87-93.

1. Corantes naturais. 2. Energia solar. 3. Células solares sensibilizadas por corante. 4. Absorção ótica. I. Título.

CDU: 537.5:621.311



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Técnicas espectroscópicas para caracterizações de
células solares de corantes naturais”.

por

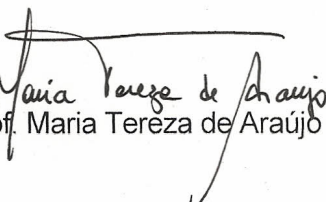
José Maria Clemente da Silva Filho

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinicius Dias Vermelho (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Adriana Santos Ribeiro, do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, e Maria Tereza de Araújo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 25 de julho de 2013


Prof. Marcos Vinicius Dias Vermelho


Prof. Adriana Santos Ribeiro


Prof. Maria Tereza de Araújo

Dedico este trabalho a meus pais, minha irmã e minha namorada, que foram fundamentais para a minha continuidade e persistência em estudar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conduzir durante as dificuldades.

Ao Prof. Marcos Vermelho, pela oportunidade de realizar o mestrado sob sua orientação.

Aos meus pais, Damiana e José Maria, por toda a ajuda, apoio e incentivo que me foram dados ininterruptamente durante todo o curso.

À minha irmã, Lisiane, pelo incentivo e força dados.

À minha namorada, Edgleide, pelo grande carinho, apoio e incentivo dados durante todo o curso.

Às pessoas da minha família e da família da minha namorada que não foram citadas aqui, mas que também tiveram importante papel na minha formação.

Aos meus colegas de curso Júlio, Edmilson, Pedro, Job, Henrique, Jéssica, Paulo, Beliato, Robenilson, Andre, Ana, Leandro, Leonade, Juarez, Messias, Fábio, Andréa e Nunccia que contribuíram com minha formação e participaram das minhas horas de conversa e descontração.

Agradeço também aqueles colegas que os nomes não citei aqui, mas que foram fundamentais nessa caminhada.

A todos do GFFC pela ajuda no laboratório.

Às professoras, Maria Tereza e Adriana Ribeiro, por terem aceitado participar da banca examinadora.

Agradeço aos professores do IF pelo conhecimento transmitido.

Ao pessoal do laboratório de eletroquímica da Ufal, Wanessa, Gleidson e Profa. Adriana, pela ajuda e disponibilidade.

A CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho utilizamos técnicas espectroscópicas para realizar caracterizações de células solares de corantes naturais, conhecidas como células de Grätzel. Aqui foram utilizados três corantes, um sintético a base de rutênio, N719, e dois naturais, Hibiscus Sabdariffa (HB) e Bela-Emília (BE). Medidas de absorção óptica foram realizadas para caracterizar os corantes, com essas medidas foi possível observar que os corantes de N719 e Hibiscus apresentam um intenso pico de absorção na região de 550 nm, enquanto o corante Bela-Emília apresenta uma larga banda de absorção em todo o espectro visível. A estimativa das energias da banda proibida mostram que existe boa relação entre as bandas de energia dos corantes e a do TiO_2 , que apresentou 3,3 eV. A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada através de medidas do espectro IPCE, curvas $J \times V$ e decaimento do potencial de circuito aberto. Estas foram implementadas em regimes de baixas e médias intensidades luminosas, $170 \mu W/cm^2$ e $450 mW/cm^2$, respectivamente. Os valores de IPCE dos dispositivos aqui analisados apresentaram-se relativamente altos, valores de 98% em $\lambda = 480 nm$ foram alcançados para a célula de N719, com as células de corantes orgânicos alcançando 52% em $\lambda = 400 nm$ e 59% em $\lambda = 400 nm$, para as células de HB e BE, respectivamente. As eficiências dos dispositivos apresentaram valores baixos, 0,14%, 0,05% e 0,05% para os corantes N719, HB e BE respectivamente. Contudo, elevados valores do fator de preenchimento foram obtidos, 0,64 e 0,66 e 0,53 para o N719, BE e HB respectivamente. Esses valores estão bem relacionados com os apresentados na literatura, o que nos incentiva a dar continuidade na busca do aperfeiçoamento dos protótipos. Os máximos valores de voltagem de circuito aberto foram de 0,66V na célula com o corante N719, seguido de 0,64V da célula com o corante BE. A reprodutibilidade dos dispositivos foi investigada com medidas de fotocorrente e, observou-se que existem problemas associados à montagem dos mesmos, pois, montagens idênticas resultaram em diferentes valores de fotocorrente no regime de médias intensidades luminosas. Estimativas do tempo de permanência dos elétrons nas células foram realizadas utilizando a técnica de decaimento do potencial de circuito aberto, onde foi obtido que a célula de HB apresentou o maior tempo de permanência, seguida pela célula de BE e a célula de N719 apresentando os menores tempos. O tempo de permanência é um reflexo da velocidade das reações de recombinação existentes nas células. De forma geral, nesse trabalho foi possível constatar que a construção de células solares de corantes naturais a um custo reduzido é uma alternativa viável às caras células industriais de Silício.

Palavras-chaves: Energia solar. Corantes naturais. Células solares sensibilizadas por corante.

ABSTRACT

In this work were used spectroscopics methodes for characterize dye solar cells, called of Grätzel cells. Here were used three dyes, a synthetic compost of rutenium, N719, and two naturals, Hibiscus Sabdariffa (HB) and Bela-Emília (BE). Optical absorption measures were performed for characterize the dyes and with they was possible observe that N719 dye and HB dye show an intense absorption peak at 550nm, while the dye BE show a wide absorption band in all visible spectrum. An estimate for the band gaps showed that there is a good relation between the dyes' energy bands and that of TiO_2 , 3,3 eV. The electric characterization of the devices was performed by IPCE measurements, $J \times V$ cuves and open-circuit photovoltage decay, where were implemented lows and intermediates luminous intensities, $170\mu W/cm^2$ and $450mW/cm^2$, respectively. The values of devices' IPCE spectrum here analysed showed values relatively high, values of 98% at $\lambda = 480nm$ were achieved for cell with N719, the naturals dyes solar cells achieved values of 52% at $\lambda = 400nm$ and 59% at $\lambda = 400nm$, for HB and BE cells, respectively. The values found for devices' efficiency were lows: 0,14%, 0,05% e 0,05% for N719, HB and BE, respectively. However high values for fill factor were got: 0,64, 0,66 and 0,53 for the dyes N719, BE and HB, respectively. These values are well related with the showed in the scientific literature, the that stimulates us to continue the studies these prototypes. The maximum for open circuit photovoltage were of 0,66V for the cell with the N719, following of 0,64V of cell with the BE dye. The devices' reproductibility was investigated by photocurrent measures, and was looked that there are problems associates with montagem, because similar montages result in differents values of photocurrent at the same intermediate luminous intensity. Estimatives time of electrons permanence in the cells were performed using the technic of open-circuit photovoltage decay, where was got that the HB cell showed the bigger permanence time, following by BE cell and with the N719 cell showing the smallest times. The permanence time is a reflection of the velocities of the reactions of recombination that there are within cells. In resume, in this work was possible see that the construction of natrual dyes solar cells at a low cost is an viable alternative for the expensive silicon solar cells.

Key-words: Solar Energy. Natural dyes. Dye-sensitized solar cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação das estações do ano e do movimento da Terra em torno do Sol, evidenciando a sazonalidade.	18
Figura 2 –	Espectro da densidade de energia por energia do fóton, externo a atmosfera da Terra, emitido pelo Sol (linha escura) e comparada com um corpo negro a uma temperatura de 5800 K (linha clara).	19
Figura 3 –	Esquema ilustrando as condições AM0 e AM1,5 (externamente e internamente a atmosfera, respectivamente).	20
Figura 4 –	Espectro da densidade de energia por energia do fóton sobre a superfície terrestre, com ângulo de incidência de 48° com relação a normal, AM1,5 (linha escura), comparada ao espectro de um corpo negro, "Sol", a temperatura de 5800K (linha clara). Ref. [4].	21
Figura 5 –	Diagrama esquemático das bandas de energia para um condutor, um semiconductor e um isolante. Sendo BC= <i>banda de condução</i> e BV= <i>banda de valência</i>	23
Figura 6 –	(a) Gráfico da energia ϵ em função do número de onda para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do número de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante de rede a . A banda proibida E_g está relacionada à primeira reflexão de Bragg em $k = \pm\pi/a$, além desta banda existem outras relacionadas as energias maiores em $k = \pm n\pi/a$, onde n é um número inteiro [33].	24
Figura 7 –	Junção pn de semicondutores.	26
Figura 8 –	Potencial eletrostático através da junção pn	26
Figura 9 –	Esquema mostrando o entortamento das bandas de energia (BC e BV) e a zona de depleção (área em amarelo) ou <i>região de carga espacial</i> - RCE, onde os círculos brancos são os elétrons e o pretos os buracos, cada um deles indo em direção a interface . Adaptado da ref. [8].	27
Figura 10 –	Campo elétrico criado (aproximadamente) na região de depleção devido ao acúmulo de cargas na interface, esse campo elétrico leva a um equilíbrio na passagem de cargas de um lado para o outro da junção pn . Adaptado da ref. [8].	27
Figura 11 –	Curva JV característica de uma junção pn no escuro. Onde a corrente de fuga representa a corrente gerada devido a excitação térmica do SC.	28

Figura 12 – Circuito equivalente para a caracterização de células solares de junção pn , tais como as células de Silício. Onde I_L é a corrente induzida pela luz, I_D é a corrente do diodo, R_s é a resistência em série e V uma ddp aplicada aos terminais do dispositivo. Adicionalmente existe nesse circuito uma resistência externa devido a passagem da corrente por um circuito externo.	29
Figura 13 – Curva $J \times V$ de uma célula solar de junção pn (célula de Si) sob iluminação. Os pontos indicados são: a corrente de curto-circuito J_{CC} , voltagem de circuito aberto V_{CA} e o ponto de potência máxima $P_{max} = J_m \cdot V_m$	30
Figura 14 – Sistema utilizado para determinar a eficiência de Carnot. Adaptado da ref. [55].	34
Figura 15 – Representação de uma célula solar ideal, onde uma máquina de Carnot extrai o calor do absorvedor e converte em energia elétrica com a máxima eficiência possível. Adaptado da ref. [55]	35
Figura 16 – Esquema mostrando os componentes de uma DSC e seu funcionamento. Essas células são compostas de duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor transparente de ITO. Sobre esse lado condutor da placa de vidro é depositado um filme de TiO_2 com espessura entre 10 e $40\mu m$, o qual é sensibilizado com um corante natural ou sintético constituindo o eletrodo negativo. Para o eletrodo positivo é utilizada a deposição de uma fina camada de platina ou grafite sobre o substrato condutor de ITO. Esses dois eletrodos são postos em contato por meio de um eletrólito contendo íons de iodo e tri-iodeto. Adaptado da ref. [8].	40
Figura 17 – Estrutura química do complexo de rutênio N3 usado para sensibilização de células solares.	41
Figura 18 – Esquema da adsorção da antocianina ao TiO_2 . Ligação de dois átomos de oxigênio a um íon de Ti^{4+} que está na superfície do TiO_2 . Adaptado da ref. [80].	42
Figura 19 – Diagrama representativo da cinética de funcionamento de uma CSSC. Os processos diretos de absorção de luz, injeção de elétrons, regeneração do corante (C) e transporte de carga são indicados pelas setas azuis. Os mecanismos de perda pelo decaimento para o estado fundamental e as recombinações com os cátions e com as espécies redox presentes no eletrólito são representadas pelas setas pretas [81].	43
Figura 20 – (a) Esquema representando a absorção óptica por um material qualquer dentro de uma cubeta de quartzo. (b) Processo de absorção óptica entre um estado com energia mais baixa e um estado com energia mais alta após a incidência de fótons com energia da ordem da diferença de energia entre os dois estados.	45

Figura 21 – Diagrama energético de um material fictício mostrando as transições eletrônicas promovidas pela absorção de fótons seguida por processos não radiativos e radiativos.	46
Figura 22 – Em (a) temos a curva de decaimento do potencial de circuito aberto para diferentes intensidades luminosas e em (b) uma estimativa do tempo de permanência dos elétrons, obtida pela Eq. 2.17.	50
Figura 23 – Extrato dos corantes após o procedimento descrito acima, pela ordem temos: HB, BE e RuII.	52
Figura 24 – Espectros de absorção dos corantes BE, HB e Ru-N719 na região visível do espectro, 400 - 800nm.	54
Figura 25 – Determinação do band gap dos corantes utilizados por meio da reta tangente ao espectro de absorção, onde observamos que todos os três corantes apresentam valores da ordem do band gap do TiO_2	55
Figura 26 – Aparato experimental utilizado para as medidas de emissão dos corantes. Em (a) aparato sem sincronismo, em (b) utilização do gerador de funções para gerar sincronismo entre os equipamentos.	56
Figura 27 – Espectro de emissão do corante N719 com laser de bombeio em $\lambda = 337,1nm$	56
Figura 28 – Aparato experimental utilizado nas medias de emissão com o laser de Ar. Nessas medidas foram utilizados: laser CW de Ar, chopper, lock-in, monocromador, lente, cubeta de quartzo, fotomultiplicadora, 3 espelhos (E_1 , E_2 e E_3) para guiar o feixe laser, um cabo de fibra óptica e um computador para aquisição dos dados.	57
Figura 29 – Emissão dos corantes utilizados, com laser de excitação em $\lambda = 488 nm$ e potência de 1,4 W, onde vemos que o corante de HB apresenta os maiores processo de perda associados com os processos de emissão. . . .	58
Figura 30 – Espectro de emissão do corante BE para diferentes valores de temperatura, onde é possível observar o decréscimo na intensidade da emissão com o aumento da temperatura.	59
Figura 31 – Espectro de emissão do corante Ru-N719 em (a) e HB em (b) para diferentes valores de temperatura.	61
Figura 32 – Aparato utilizado para as medidas de tempo de vida do estado excitado dos corantes. O sistema é composto por um monocromador, uma PMT, um laser pulsado de N_2 , um gerador de funções, um osciloscópio, um Boxcar com os módulos SR240A, SR245 e SR250, uma lente com distância focal igual a 15 cm e um computador para aquisição dos dados.	62

Figura 33 – Procedimento utilizado nas medidas do tempo de vida. GF representa o gerador de funções, PMT a fotomultiplicadora utilizada, SR250 e SR245 são os módulos do Boxcar que foram utilizadas.	64
Figura 34 – Medida do pulso do laser em (a), e tempo de vida do corante N719 em (b).	65
Figura 35 – Comparação entre os tempos de vida medidos com o aparato descrito na Fig. 32, onde podemos observar a grande diferença entre os mesmos. Contudo, essas medidas não correspondem ao que esperávamos, pois o tempo de vida desse corante é da ordem de nanosegundos, enquanto obtivemos tempos da ordem de μs . A medida do pulso do laser também resultou em tempos bem acima dos 4ns esperados. Dessa forma, devido a essa dificuldade experimental não conseguimos obter os tempos de vida do corantes utilizados.	66
Figura 36 – Em (a) temos o procedimento de deposição do filme de TiO_2 sobre o substrato condutor de de ITO utilizando a técnica de espalhamento com bastão de vidro, também conhecida <i>doctor blading</i> , onde a espessura do filme é dada por fitas adesivas fixadas nas extremidades laterais do vidro, formando assim um canal para o filme. Em (b) temos a aparência do filme após todo o processo de preparação, incluindo a sinterização.	68
Figura 37 – Espectro de absorção do TiO_2 depositado sobre o vidro com ITO, onde podemos perceber que ele tem uma intensa absorção na região do ultravioleta, no entanto, na região do visível não apresenta absorção significativa.	69
Figura 38 – Imagens com MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica) dos filmes de TiO_2 . Nessas imagens vemos que existe uma variação nas fissuras superficiais dos dois filmes, o da esquerda apresentando fissuras de tamanho bem maior que o da direita.	70
Figura 39 – Filmes de TiO_2 sensibilizados pelos corantes.	71
Figura 40 – Em (a) está o eletrodo positivo com a camada de eletrólito, em (b) o contra-eletrodo de platina com a camada de eletrólito e em (c) a célula após a junção dos eletrodos.	72
Figura 41 – Aparato utilizado nas medidas de fotocorrente com variação na intensidade da luz incidente e também para as medidas de decaimento do potencial.	73
Figura 42 – Fotocorrente gerada pelas células solares devido a incidência de diferentes intensidades de uma fonte de luz branca, onde 2 células de cada corante foram analisadas, totalizando 6 dispositivos. O eixo da direita se refere apenas a curva da célula indicada pela seta, os triângulos azuis vazados.	74

Figura 43 – Aparato utilizado nas medidas de IPCE das células solares. Essa medida era realizada pela incidência de luz de vários comprimentos de onda enquanto a fotocorrente do dispositivo era medida por meio de um multímetro. O intervalo de comprimentos de onda utilizado foi de 400 a 680 nm com variações de 20 em 20 nm.	75
Figura 44 – Espectros IPCE para as três células solares analisadas. No inserto estão os espectros de absorção dos respectivos corantes, onde pode-se ver a semelhança entre esses espectros e os espectros IPCE.	76
Figura 45 – Curvas $J \times V$ das seis células montadas, duas de cada corante.	78
Figura 46 – Curvas de decaimento do potencial para as células montadas com os três corantes estudados aqui. Nessas medidas avaliamos também a contribuição térmica para o potencial gerado pelas células, com a utilização de um filtro passa baixa, que bloqueia radiação na região do infravermelho, $\lambda > 700 \text{ nm}$	80
Figura 47 – Curvas do transiente de decaimento do potencial para três células com diferentes corantes. Em (a) sem a utilização do filtro óptico e em (b) com a utilização do filtro.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros medidos das células: máxima fotovoltagem, densidade de corrente de curto circuito, fator de preenchimento e eficiência, respectivamente.	77
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Fontes de Energia	15
1.2	Fontes Renováveis de Energia	16
1.2.1	Biomassa	16
1.2.2	Eólica	17
1.2.3	Energia Solar	17
1.3	Efeito Fotovoltaico e Células Solares	21
1.3.1	Semicondutores - Junção <i>pn</i>	23
1.3.2	Tipos de Células Solares	31
1.3.2.1	Células Solares de Si	31
1.3.2.2	Células Solares de Filmes Finos	31
1.3.2.3	Células Solares Orgânicas	32
1.3.2.4	Células Fotoeletroquímicas	32
1.4	Termodinâmica e Eficiência Máxima de Células Solares	33
1.4.1	Limite de Corpo Negro	35
2	CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE	37
2.1	Sensibilização de Semicondutores por Corantes	37
2.2	Células Solares Nanocristalinas de TiO_2 Sensibilizadas por Corante ou "Células de Grätzel"	38
2.2.1	Separação e Recombinação de cargas	42
2.3	Técnicas de Caracterização Espectroscópica	44
2.3.1	Absorção	45
2.3.2	Luminescência	46
2.3.3	Tempo de vida	47
2.4	Técnicas de Caracterização Elétrica	48
2.4.1	Curva $J \times V$ e IPCE	48
2.4.2	Decaimento da Fotovoltagem de Circuito Aberto	49
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS	52
3.1	Preparação dos Corantes	52
3.2	Absorção	53
3.3	Luminescência	55
3.4	Tempo de Vida	62
3.5	Montagem das Células Solares	67
3.5.1	Tratamento dos Eletrodos de ITO	67

3.5.2	Deposição e Sensibilização dos Filmes de TiO_2	67
3.5.3	Eletrólito Polimérico	71
3.5.4	Junção dos Eletrodos	71
3.6	Caracterização Elétrica das Células	72
3.6.1	Fotocorrente	72
3.6.2	IPCE e Curva JxV	75
3.6.3	Decaimento do Potencial	78
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fontes de Energia

Com o crescimento tecnológico e social o aumento da demanda energética se torna um parâmetro fundamental para o desenvolvimento econômico dos países. Esse crescimento, no entanto, vem acompanhado de fatores que se opõem a um crescimento eficiente e sustentável. Pois, o mesmo é baseado principalmente na utilização de fontes de energia não renováveis, as quais são caracterizadas por utilizar reservas de combustíveis fósseis e seus derivados, levando com isso a um aumento desenfreado de gases poluentes na atmosfera terrestre [1, 2].

Diante dessa crescente demanda energética mundial e da escassez das reservas de combustíveis fósseis do planeta Terra a sociedade precisa buscar formas alternativas para produzir energia, visando com isso manter seu progresso industrial e tecnológico.

O desenvolvimento tecnológico atual já torna possível a utilização em pequena e média escala de formas alternativas de produção energética a partir de recursos naturais, essas fontes alternativas de energia são chamadas de *energias renováveis*. Tais fontes são baseadas no aproveitamento de recursos naturais abundantes, como, a energia solar, a energia eólica, a biomassa etc. Diante disso, a produção de energia elétrica utilizando meios naturais, além de propor um desenvolvimento sustentável, tem o importante papel de proporcionar a diminuição das desigualdades energéticas entre as diversas regiões do mundo [3].

A principal vantagem em utilizar as energias renováveis é reduzir o uso dos combustíveis fósseis que tanto trazem danos ao nosso ecossistema. Impulsionado pelo crescimento econômico o aumento na utilização das reservas energéticas fósseis conduz a mudanças drásticas no clima do Planeta, pois o aumento na concentração de dióxido de carbono da atmosfera leva a um processo de desequilíbrio térmico e conseqüentemente ao aumento da temperatura global.

O consumo mundial de combustíveis fósseis injeta grandes quantidades de CO_2 na atmosfera, cerca de $2,2 \times 10^{10} t$ de CO_2 por ano. Mesmo que o consumo mundial de energia fóssil parasse de crescer, nos próximos 200 anos teríamos o dobro da quantidade de CO_2 que existe hoje em nossa atmosfera. No entanto, considerando o ritmo de crescimento atual essa quantidade deve dobrar em apenas 100 anos [4].

Embora o *efeito estufa*¹ seja vital para a manutenção da vida na Terra, nos mantendo aquecidos, fatores como a poluição atmosférica podem intensificá-lo de forma a

¹ Absorção da radiação infravermelha emitida pela Terra por gases presentes na atmosfera terrestre.

trazer prejuízos para nossa sobrevivência. Pois, o grande acúmulo de dióxido de carbono e outros gases na atmosfera intensificará o *efeito estufa*, fazendo com que a temperatura global aumente 4,6 °C até o ano de 2100 segundo alguns modelos climatológicos [5].

De fato, a intensa injeção de gases poluentes no meio ambiente não é uma questão simples de ser entendida, tampouco de ser resolvida. Dessa forma, é necessário se pensar em maneiras de controlar e minimizar as emissões de poluentes na atmosfera, por exemplo, utilizando fontes renováveis de energias que sejam abundantes e de fácil acesso na natureza.

1.2 Fontes Renováveis de Energia

Energia renovável é aquela que promove um desenvolvimento sustentável e contínuo, tais fontes energéticas são baseadas nos recursos naturais abundantes como o Sol, o vento, a biomassa, a chuva, as marés, entre outras. Devido ao grande potencial energético disponível na natureza muita atenção tem sido dada a essas formas de energia, ainda mais pelo fato das grandes potências econômicas mundiais estarem passando por períodos de escassez energética.

Para compreender melhor a importância de aproveitar melhor os recursos naturais abundantes algumas das principais fontes renováveis de energia serão apresentadas a seguir.

1.2.1 Biomassa

Uma das iniciativas mais atrativas atualmente é a de promover em larga escala o uso da **biomassa** como fonte energética. Biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado na produção de energia [2, 6, 7].

Um dos processos mais benéficos com relação a utilização da biomassa oriunda de resíduos vegetais é a retirada do dióxido de carbono da atmosfera, o qual é assimilado pelas plantas durante o processo de fotossíntese. Por ano, a quantidade de CO_2 retirada é da ordem de 10^{14} kg e a energia captada nesse processo de fotossíntese é cerca de 3×10^{18} J, o que equivale a uma produção contínua de 90 TW de potência elétrica. No entanto, a eficiência de conversão natural é baixa [8].

A biomassa é uma fonte energética em crescimento, tendo em vista o crescimento da população e o conseqüente aumento na produção agrícola e animal. Nos dias atuais, estima-se que existam dois trilhões de toneladas de biomassa no mundo. O que resulta em 400 toneladas *per capita*, em termos de produção de energia isso significa 3.000 EJ² por ano, ou, oito vezes o consumo de energia primária mundial, que é em torno de 400 EJ [9, 10, 11, 12].

² E = exa = 10^{18}

A utilização eficiente da biomassa está associada a um trabalho em conjunto entre o sistema agrícola e industrial, como acontece com o etanol produzido no Brasil, onde grandes extensões de terra são destinadas para o plantio da cana-de-açúcar.

1.2.2 Eólica

Outros investimentos também vêm sendo empregados na geração de energia elétrica utilizando a **energia eólica**. O aproveitamento da energia eólica se dá pela transformação da energia cinética de translação das massas de ar em energia cinética de rotação [13, 14, 15].

O potencial eólico mundial para a geração de energia é enorme, cerca de 500.000 TWh por ano. No entanto, restrições socioambientais³ fazem com que esse valor caia para apenas 53.000 TWh por ano (cerca de 10%), e ainda assim correspondendo a quatro vezes o consumo mundial de energia elétrica [2, 16]. No Brasil, devido a grande extensão territorial existem lugares onde a intensidade dos ventos desperta o interesse para o uso dessa forma de energia. Atualmente estima-se que o potencial eólico do País esteja em torno de 60.000 MW, mas o seu aproveitamento esbarra nas dificuldades de captação e transmissão até o local de consumo [8, 12, 16, 17].

As duas fontes de energias renováveis discutidas nesta seção são apenas algumas das possíveis de serem implementadas no Brasil. Além destas, outras fontes como a energia mecânica das ondas, gás de alto forno, gás de processo também têm um grande potencial para a geração de energia elétrica no País.

Na seção seguinte será considerada mais uma forma de energia renovável, a qual é o nosso objeto de estudo, a **energia solar**. Esta é uma das mais promissoras e abundantes formas de energia disponíveis ao planeta Terra.

1.2.3 Energia Solar

Pelo fato de oferecer uma forma de energia limpa com a sua utilização direta como fonte de energia térmica para o aquecimento de fluidos e ambientes, além de poder ser convertida em energia mecânica, por meio do vapor de caldeiras, a energia solar tem despertado grande interesse no mercado produtor de energia elétrica. Adicionalmente, a mesma tem grande potencial para a aplicação direta na geração de energia elétrica com os dispositivos fotovoltaicos. O funcionamento desses dispositivos é baseado na interação da radiação solar com alguns materiais específicos, especialmente os termoeletrônicos e os fotovoltaicos.

A utilização do Sol como fonte geradora de energia é de grande interesse, do ponto de vista de sua abundância e facilidade no acesso. A energia liberada pelo Sol e que atinge

³ Existência de áreas densamente povoadas e/ou industrializadas e outras restrições naturais, como regiões muito montanhosas, por exemplo.

a Terra é cerca de $3 \times 10^{24} \text{ J.ano}^{-1}$, o que corresponde a 10.000 vezes o consumo mundial por ano, mesmo com todas as perdas por reflexão e absorção que ocorrem na atmosfera [18, 19, 20]. A energia solar é promissora pelo fato de ser produzida e consumida na mesma região, reduzindo o uso de redes de transmissão e o custo de implementação de algum projeto energético.

Para o desenvolvimento de projetos que utilizem a energia solar para geração de energia elétrica é necessário um estudo detalhado das características climáticas e geográficas da região de interesse. Pois, é imprescindível que na região escolhida exista uma grande incidência de radiação solar, ainda levando em conta a possibilidade de existirem fatores adversos à produção energética, tais como, a nebulosidade, umidade do ar etc, fatores que prejudicam diretamente a conversão energética.

Outro fator importante para a captação da energia solar está relacionado a sazonalidade, a qual resulta do movimento de translação da Terra com seu eixo tendo uma inclinação de $23,5^\circ$ (Fig. 1), resultando nas estações do ano [1, 19, 21, 22].

Figura 1 – Representação das estações do ano e do movimento da Terra em torno do Sol, evidenciando a sazonalidade.



Fonte: MAGNOLI, 1998.

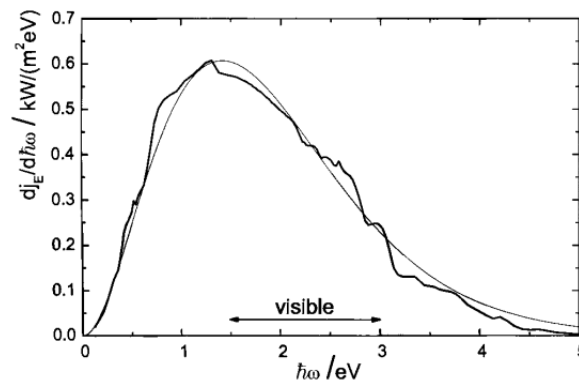
Dessa forma, existe uma variação significativa entre a duração dos dias de uma região para outra. Em algumas regiões e períodos do ano a duração da incidência solar varia de zero hora (Sol abaixo da linha do horizonte durante o dia todo) a 24 horas (Sol sempre acima da linha do horizonte). No caso do Brasil, grande parte de seu território está localizado próximo da linha do Equador, fazendo com que não se observem grandes variações na duração do dia solar, principalmente na Região Nordeste, onde existem lugares de clima semiárido que recebem luz solar durante quase todos os dias do ano [23].

Toda a radiação que atinge a Terra é composta de luz visível, de radiação ultravioleta (UV) e radiação infravermelha (IV). A energia solar que nos alcança é gerada pela conversão de sua massa de acordo com a relação de Einstein ($E = mc^2$) por processos de fusão nuclear que convertem $6 \times 10^{11} \text{ kg}$ de H_2 em He, resultando em uma perda de massa de

$4 \times 10^3 \text{ kg}$ e liberação de $4 \times 10^{20} \text{ J}$ de energia por segundo [8, 24].

A densidade de energia solar dj_E (em $\text{kW}/\text{m}^2 \cdot \text{eV}$) por energia do fóton $h\omega$ (em eV) no espaço é mostrada na Fig. 2, esta é compatível com a radiação emitida por um corpo negro a 5800 K [4, 18, 25].

Figura 2 – Espectro da densidade de energia por energia do fóton, externo a atmosfera da Terra, emitido pelo Sol (linha escura) e comparada com um corpo negro a uma temperatura de 5800 K (linha clara).



Fonte: WÜRFEL, 2005.

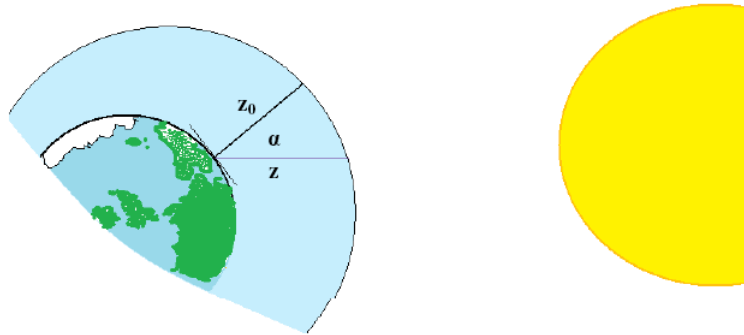
Após penetrar na atmosfera essa radiação sofre absorções e perde intensidade durante sua passagem pela camada de gás. Para considerar as diferenças na absorção dessa radiação pela atmosfera é utilizado o coeficiente de *massa de ar* (*air mass*, AM), o qual relaciona o caminho percorrido pela luz na atmosfera com a latitude do local desejado. Existem 3 padrões adotados para o coeficiente AM: fora da atmosfera é denominado AM0, para radiação incidente perpendicular a atmosfera é denominado de AM1 e para incidências com um ângulo de aproximadamente 50° é denominado AM1,5. Esses parâmetros serão discutidos com mais detalhes logo em seguida.

Na Fig. 2 vemos que para uma região exterior a atmosfera o máximo do espectro solar ocorre em $h\omega_{max} = 1.41 \text{ eV}$, que está na região do infravermelho próximo, 854 nm. No entanto, esse intervalo está fora da região de interesse para a produção de dispositivos fotovoltaicos, ou seja, a região visível do espectro, que vai de 3,2 a 1,6 eV (390 a 780 nm, respectivamente) [26]. Externamente a atmosfera terrestre a energia solar tem uma intensidade de $j_{E,AM0} = 1353 \text{ W}/\text{m}^2$, esta condição é denominada AM0, a qual é importante para aplicações espaciais em satélites, estações e telescópios, onde o único suprimento energético é fornecido por meio dos painéis fotovoltaicos.

Para aplicações fotovoltaicas terrestres as interferências atmosféricas devem ser consideradas. Pois, devido a variação no caminho óptico da luz proveniente do Sol durante seu trânsito pela atmosfera a mesma é parcialmente absorvida. Essa absorção é causada principalmente pelos gases de baixa concentração como o vapor de água (H_2O), o dióxido

de carbono (CO_2) e o óxido de nitrogênio (N_2O) que são bons absorvedores na região do infravermelho, também existe absorção na região do ultravioleta devido a presença de ozônio (O_3) e oxigênio (O_2). A absorção aumenta com o comprimento do caminho óptico na massa de ar. Essa variação ocorre devido a curvatura da Terra, fazendo com que existam diferentes ângulos de incidência para a luz solar. Disso é possível fazer algumas relações geométricas simples conforme Fig. 3, onde z_0 é a espessura da atmosfera, z o caminho através da atmosfera percorrido pela radiação solar incidente em um ângulo α com relação a normal à superfície da Terra, daí obtendo a relação $1/\cos \alpha = z/z_0$, que é definida como coeficiente de massa de ar (*air mass* = AM).

Figura 3 – Esquema ilustrando as condições AM0 e AM1,5 (externamente e internamente a atmosfera, respectivamente).

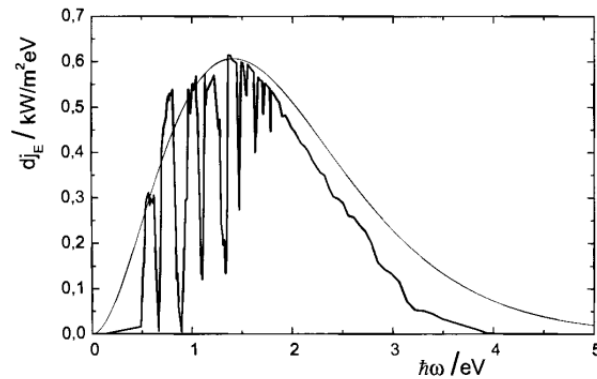


Fonte: IBALDO, 2010.

Esse coeficiente caracteriza o espectro solar que resultou da absorção pela camada de ar com comprimento z . Pelo coeficiente encontrado observa-se que quando $\alpha = 0^\circ$, incidência normal à superfície da Terra, obtém-se 1, que representa o AM1. Enquanto que se $\alpha = 48^\circ$, tem-se 1,5 para o coeficiente, que é representado AM1,5. A intensidade real do espectro solar obtida após a radiação percorrer um caminho óptico $z = z_0/\cos \alpha$ é dada por $j_{E,AM1,5} = 1 \text{ kW/m}^2$. O espectro solar para essa condição é mostrado na Fig. 4 e, é adotado como referência para o desenvolvimento de simuladores solares para testes com células solares [4, 8, 18, 25, 27, 28].

Mesmo com toda essa disponibilidade o potencial energético solar ainda é muito pouco aproveitado, inclusive em países desenvolvidos. Os sistemas mais utilizados para o aproveitamento da energia solar são os dispositivos fotovoltaicos, denominados células solares. Neles a luz solar incidente é convertida em fotocorrente através de processos de transferência de energia entre as bandas de valência e de condução de materiais semicondutores.

Figura 4 – Espectro da densidade de energia por energia do fóton sobre a superfície terrestre, com ângulo de incidência de 48° com relação a normal, AM1,5 (linha escura), comparada ao espectro de um corpo negro, "Sol", a temperatura de 5800K (linha clara). Ref. [4].



Fonte: WÜRFEL, 2005.

Dentre os dispositivos fotovoltaicos conhecidos os que recentemente estão atraindo a atenção pela sua simples configuração e custo reduzido são as células solares que utilizam a configuração TiO_2 -corante/eletrólito. Sendo esse corante extraído de fontes naturais e utilizado como intermediador na transferência da energia dos fótons absorvidos e injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 por processos fotoeletroquímicos. Dispositivos assim construídos são denominados de *Célula Solar Sensibilizada por Corante*, *CSSC*, que na língua inglesa se torna *Dye-Sensitized Solar Cells (DSC)*.

Nas seções seguintes serão abordadas de forma mais ampla as características dos dispositivos fotovoltaicos das três gerações existentes atualmente.

1.3 Efeito Fotovoltaico e Células Solares

A história do efeito fotovoltaico remonta ao século XIX com as descobertas realizadas por Alexandre Edmond Becquerel. Um dos primeiros relatos sobre o efeito fotovoltaico data de 1839, onde é descrita a observação de corrente elétrica em uma célula eletroquímica sob iluminação por Becquerel [29, 30]. Nesse experimento, dois eletrodos metálicos imersos em soluções eletrolíticas de ácidos inorgânicos, quando sob iluminação apresentavam fotovoltagem e fotocorrente devido a reações eletroquímicas fotoinduzidas nas superfícies dos eletrodos metálicos. No entanto, o efeito fotovoltaico permaneceu como uma curiosidade de laboratório de 1839 até o início da década de 1950, quando então os laboratórios da Bell começaram a realizar pesquisas em fotovoltaicos. A primeira célula solar de silício foi desenvolvida em 1954 por Chapin e colaboradores no Bell Labs [31], essa célula tinha uma eficiência de 6%, e logo foi aumentada para 10%. As primeiras aplicações foram voltadas à tecnologia espacial [32]. Em 1973 foi observado o mesmo fenômeno para o selênio (Se),

com fotovoltagem fortemente dependente da intensidade e/ou do comprimento de onda da luz incidente.

Mesmo tendo sido descoberto no século XIX, avanços no estudo e pesquisa do efeito fotovoltaico só ganharam espaço no século seguinte, com a corrida espacial após a Segunda Guerra Mundial. Estudavam-se mecanismos para o desenvolvimento de células solares eficientes, baseadas inicialmente em compostos inorgânicos, como o Silício (Si), que foi escolhido devido às suas propriedades físico-químicas e pelo fato de ser um material cujo processamento já era bem conhecido pela indústria microeletrônica, além de ser abundante na natureza. Apesar de todos esses fatores a favor do Si também existem fatores desfavoráveis a ele, pois o Si é um material com absorção de radiação solar relativamente baixa, de forma que uma espessa camada de silício é necessária para uma eficiente absorção. O fato dele ter uma baixa absorção pode ser entendido por meio da estrutura de bandas do semicondutor, pois, o Si possui uma absorção indireta, envolvendo fônons, o que leva a uma mudança no momento do fóton, em geral, provocada pelos fônons que a rede absorve, isso aliado ao alto custo de manufatura do Silício o tornam menos atrativo para a produção de fotovoltaicos.

Após a produção da primeira célula solar de Si em 1954, a qual consistiu de uma homojunção p-n, as pesquisas envolvendo dispositivos fotovoltaicos tiveram um intenso crescimento. Em 1958 já eram produzidas células de silício monocristalino com eficiência de 15% [8, 18, 24, 32]. As principais estruturas de silício utilizadas são o monocristalino, o policristalino e o amorfo. Outros materiais pesquisados para o uso na tecnologia fotovoltaica são o arseneto de gálio e o sulfeto de cádmio [23], esses materiais são empregados juntamente com a tecnologia de filmes finos e são caracterizados por apresentar uma estrutura de banda direta, além de possuírem uma intensa absorção de luz.

Durante todo esse período de desenvolvimento as investigações do efeito fotovoltaico estavam confinadas à aplicações aeroespaciais, sem nem uma intensão direta para aplicações terrestres. A aplicação dos módulos solares⁴ para fins de geração de energia elétrica na Terra só começou em meados dos anos 70, depois da crise econômica no Oriente Médio e da crise do petróleo em 1973. Após a crise econômica, e mesmo com o alto custo de manufatura dos fotovoltaicos, governos de vários países da Europa, Estados Unidos e Japão iniciaram programas de suporte ao desenvolvimento da energia fotovoltaica depois de terem sido convencidos do grande potencial para geração de energia elétrica dos fotovoltaicos [32].

Nas subseções seguintes será expostos o processo de montagem e funcionamento de uma junção *pn*, bem como de células solares de uma forma geral.

⁴ Conjunto de células solares ligadas em série para a utilização eficiente.

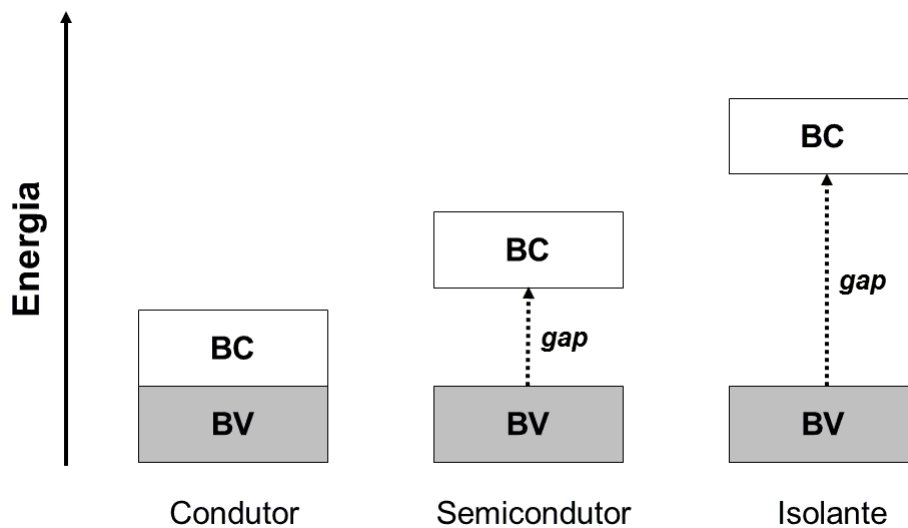
1.3.1 Semicondutores - Junção *pn*

Dependendo da configuração eletrônica os materiais podem ser divididos em três classes distintas, as quais são diretamente associadas com suas propriedades condutoras. Esses materiais são classificados como:

- Condutores: tem condutividade $\sigma > 10^4 (\Omega cm)^{-1}$;
- Semicondutores: tem condutividade $10^4 > \sigma > 10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$;
- Isolantes: tem condutividade $\sigma < 10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$.

A distinção entre esses diferentes tipos de materiais se dá pela forma como os elétrons do meio reagem a um campo elétrico aplicado. Pois, os elétrons nos cristais são distribuídos em **bandas de energia**, e elas são separadas por **bandas proibidas** (*band gap*), isto é, energias que os elétrons não podem assumir, vide a Fig. 5. As bandas proibidas resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os íons da rede cristalina [33, 34, 35].

Figura 5 – Diagrama esquemático das bandas de energia para um condutor, um semicondutor e um isolante. Sendo BC=*banda de condução* e BV=*banda de valência*.



Fonte: AUTOR, 2013.

O material se comporta como um isolante quando todas as bandas de energias permitidas estão totalmente ocupadas ou totalmente vazias, porque nesse caso nenhum elétron pode se mover em relação a um campo elétrico aplicado. O material se comporta como um metal se uma ou mais bandas está parcialmente cheia, com 10 a 90% de sua capacidade. O comportamento semicondutor surge quando o material possui uma banda quase cheia ou quase vazia.

Para compreender a diferença entre esses três tipos de materiais é preciso realizar alterações no modelo do elétron livre. Na teoria do elétron livre obtém-se que as energias permitidas para os elétrons são dadas por um contínuo de valores:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (1.1)$$

onde nesse caso as condições de contorno são dadas em um cubo de lado L ,

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (1.2)$$

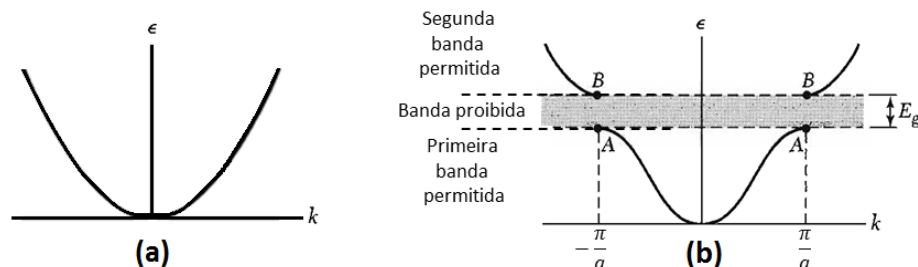
As funções de onda de um elétron livre são dadas por

$$\Phi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}); \quad (1.3)$$

ou seja, ondas progressivas de momento $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

No entanto, esse modelo não serve para explicar as diferenças entre isolantes e condutores, para isso é necessário utilizar o modelo do elétron quase livre. Nesse modelo supõe-se que os elétrons de uma das bandas são perturbados fracamente pelo potencial periódico dos íons da rede cristalina. Uma característica fundamental dessa teoria é que quando ocorre uma reflexão de Bragg das ondas eletrônicas não existem soluções progressivas das equações de Schrödinger, Fig. 6, tais como no modelo do elétron livre, essa ausência de soluções para as equações é o que dá origem às bandas proibidas [33, 36, 37, 38].

Figura 6 – (a) Gráfico da energia ϵ em função do número de onda para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do número de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante de rede a . A banda proibida E_g está relacionada à primeira reflexão de Bragg em $k = \pm\pi/a$, além desta banda existem outras relacionadas as energias maiores em $k = \pm n\pi/a$, onde n é um número inteiro [33].



Fonte: KITTEL, 2004.

Uma solução para esse problema foi encontrada pelo físico suíço Felix Bloch [39], o qual demonstrou que as equações de Schrödinger para um potencial periódico devem ter a forma:

$$\Phi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (1.4)$$

onde $u_k(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede cristalina, com $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$, sendo \vec{T} um vetor de translação da rede.

O estudo das bandas de energia é de fundamental importância para uma precisa caracterização de todos os materiais, em especial dos materiais semicondutores, pois, para que sejam úteis a determinadas aplicações é necessário que sua estrutura de bandas tenha características apropriadas, tais como uma alta ou baixa energia da banda proibida.

Existem basicamente dois tipos de semicondutores, os *intrínsecos* e os *extrínsecos*, estes diferenciam-se por sua estrutura cristalina conter ou não impurezas.

Semicondutores *intrínsecos* são aqueles onde todos os elétrons que encontram-se na banda de condução vieram da banda de valência por excitação térmica, enquanto a banda de valência encontra-se completamente cheia. A excitação térmica dos elétrons é dependente da relação $E_g/k_B T$, quanto maior for essa razão menor será a quantidade de elétrons excitados termicamente e em $T = 0K$ não existe condução. Essa situação ocorre somente em cristais puros. Entretanto impurezas podem estar presentes na estrutura do cristal, por exemplo, na forma de átomos de outros elementos químicos. Tais impurezas podem estar presentes tanto de forma natural quanto por meio da dopagem com átomos de determinados elementos químicos, onde esses átomos podem ter níveis de energia dentro da banda proibida dos semicondutores. Nesses casos a energia térmica de ativação dos elétrons pode ser consideravelmente menor do que a dos elétrons na banda de valência do semicondutor, a esse tipo de semicondutor dopado atribui-se o nome de semicondutor *extrínseco*.

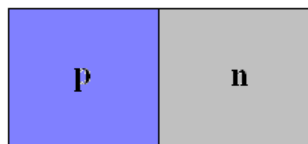
O estudo dos semicondutores (SC) resultou em diversas aplicações tecnológicas, com maior destaque dado aos SC extrínsecos, pois os mesmos podem ser manipulados para aplicações específicas, pela adição de grupos específicos de átomos, deixando-os com excesso ou falta de elétrons nas suas ligações da rede cristalina.

Para a obtenção de semicondutores com as características citadas acima usam-se os elementos do Grupo IV-A da tabela periódica, como o silício e o germânio. Esses elementos possuem como principal característica quatro elétrons na camada de valência que se ligam aos seus vizinhos em ligações covalentes, formando assim uma rede cristalina. Quando adicionamos a essa rede cristalina impurezas (dopantes) que pertençam ao Grupo V-A, ou seja, pentavalentes, tais como o fósforo e o arsênio, haverá um elétron em excesso nas ligações covalentes. Esse elétron fica fracamente ligado ao seu átomo de origem, por exemplo o fósforo é um doador de elétrons (dopante tipo n), e os semicondutores com esse tipo de dopante são chamados de tipo n . Outra situação acontece quando adiciona-se à rede cristalina do semicondutor um dos elementos do Grupo III-A, ou seja, trivalentes,

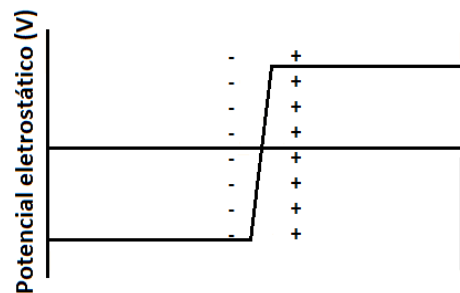
da tabela periódica, tais como o índio e o boro. Nesse caso haverá falta de um elétron (buraco) nas ligações covalentes com os átomos da rede, os semicondutores com esses tipos de dopantes são chamados tipo *p*. Assim, dizemos que o boro é um aceitador de elétrons (dopante tipo *p*) [33, 36, 40].

Quando os dois tipos de semicondutores são colocados em contato (*junção pn*), conforme mostrado na Fig. 7, a diferença na concentração eletrônica entre os dois lados tende a diminuir. A junção *pn* é obtida a partir de um monocristal dopado com átomos de diferentes elementos químicos de forma a existirem duas regiões com propriedades diferentes, uma das regiões é do tipo *p* (adição de aceitadores de e^-), onde existe a predominância de vacâncias e uma região do tipo *n* (adição de doadores de e^-), onde existe a predominância de elétrons.

Figura 7 – Junção *pn* de semicondutores. Figura 8 – Potencial eletrostático através da junção *pn*.



Fonte: AUTOR, 2011.

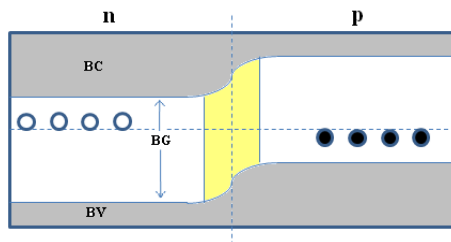


Fonte: AUTOR, 2013.

Nessa junção os elétrons livres do SC *n* passam para o lado do SC *p* e os buracos fazem o caminho contrário, conforme a Fig. 8. Ao passar do lado *n* para o lado *p* os elétrons encontram os buracos e ambos se aniquilam, fazendo com que ocorra um acúmulo de elétrons na interface do lado *p*, que passa a ficar negativamente carregada. O processo inverso ocorre no lado *n*, que se torna positivo. Essas trocas de cargas vão ocorrer até que uma dupla camada de cargas seja formada na interface de separação entre os dois semicondutores, região em amarelo na Fig. 9. Com isso, uma barreira de potencial, ou zona de depleção, é formada, vide Fig. 10, entre os dois extremos dessa região.

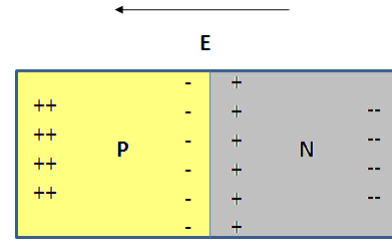
Devido a excitação térmica os portadores de carga minoritários (buracos no SC *n* e elétrons no SC *p*) podem atravessar a barreira de potencial atraídos pelo campo E na região de carga espacial. Esse pequeno fluxo de portadores de carga é definido como corrente de geração (I_g). Esta tem dependência apenas com a temperatura e opõe-se ao fluxo inicial dos portadores majoritários, resultando em um estado de equilíbrio.

Figura 9 – Esquema mostrando o entorta-mento das bandas de energia (BC e BV) e a zona de depleção (área em amarelo) ou *região de carga espacial - RCE*, onde os círculos brancos são os elétrons e o pretos os buracos, cada um deles indo em direção a interface . Adaptado da ref. [8].



Fonte: AUTOR, 2011.

Figura 10 – Campo elétrico criado (aproximadamente) na região de depleção devido ao acúmulo de cargas na interface, esse campo elétrico leva a um equilíbrio na passagem de cargas de um lado para o outro da junção *pn*. Adaptado da ref. [8].



Fonte: AUTOR, 2011.

Uma grande mudança no estado de equilíbrio citado acima ocorre quando um potencial é aplicado às extremidades do dispositivo (em condições de escuro, sem luz incidente no dispositivo). Aplicando uma polarização direta ao dispositivo (*forward bias*, polo positivo da fonte geradora conectado ao SC p e o polo negativo conectado no SC n) o campo elétrico na região de depleção é diminuído, da mesma forma que a barreira de potencial. Isso provoca uma elevação na corrente que flui do SC p para o SC n pela diferença de potencial V_B . Essa corrente é denominada corrente de recombinação I_r , que é composta por portadores majoritários (elétrons no SC n e buracos no SC p) [24].

Outro regime de corrente ocorre quando uma polarização inversa (*reverse bias*, polo negativo da fonte geradora conectado ao SC p e o polo positivo conectado no SC n) é aplicada às extremidades do dispositivo. Nesse caso a barreira de potencial será aumentada fazendo com que a corrente de geração seja aumentada e a de recombinação diminua, de forma a obter $I_r = 0$. No entanto, uma pequena corrente de geração ainda está presente, fazendo com que o dispositivos se comporte como um diodo.

Para esses regimes podemos expressar algumas relações entre as correntes geradas:

- Para o equilíbrio, nenhum potencial é aplicado;

$$I_r = I_g \quad (1.5)$$

- Polarização direta;

$$I_r = I_g \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right), \quad (1.6)$$

onde e é a carga elementar, k_B é a constante de Boltzmann, V a voltagem e T a temperatura.

- A corrente total no circuito (no escuro) é dada por: $I_D = I_r - I_g$, onde I_D é da pela Eq. 1.7,

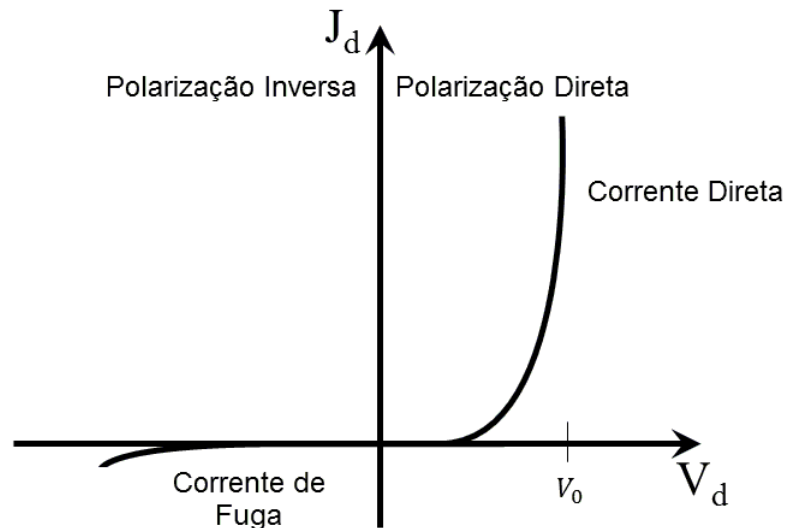
$$I_D = I_g \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (1.7)$$

Com isso, as características IV (corrente versus voltagem) de um diodo podem ser dadas pela equação de Shockley (Eq. 1.8), onde $I_0 (= I_g)$ é a *corrente de saturação* (ou *corrente de difusão*):

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (1.8)$$

Graficamente podemos analisar as condições de polarização aplicadas ao dispositivo pela Fig. 11, onde a *corrente de fuga* representa a corrente de saturação gerada na condição de polarização inversa, essa corrente é muito pequena em comparação com a corrente direta.

Figura 11 – Curva JV característica de uma junção pn no escuro. Onde a corrente de fuga representa a corrente gerada devido a excitação térmica do SC.



Fonte: AUTOR, 2013.

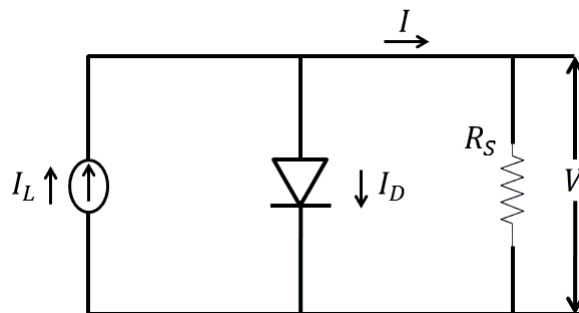
Muitas aplicações para esses dispositivos são encontradas na eletrônica em: detectores de partículas, diodos emissores de luz (LEDs - *Light-Emitting Diodes*); transistores etc. Uma das mais promissoras aplicações das junções pn estão voltadas para o desenvolvimento de células solares. Quando esses dispositivos são atingidos por fótons com energia maior ou igual que a energia de sua banda proibida, *band gap* (E_g), ocorre a excitação de elétrons

da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) deixando para trás buracos na BV, esse processo recebe o nome de geração de par elétron-buraco.

Alguns desses elétrons excitados pelos fótons serão recombinados com os buracos na junção entre os SC após um tempo da ordem de 10^{-2} a 10^{-8} s, fazendo com que esses portadores dissipem sua energia na forma de calor. No entanto, outros elétrons migrarão para a junção, onde serão acelerados pelo campo elétrico entre a dupla camada de cargas e separados. Se um resistor for conectado entre as duas regiões uma carga fluirá através da resistência, e assim, convertendo parte da energia da luz incidente em energia elétrica, dessa forma fechando o circuito de operação da célula solar.

As características elétricas da junção pn sob iluminação, ou célula solar, podem ser obtidas por analogia a um sistema de circuito equivalente (Fig. 12), onde a corrente gerada pela luz incidente I_L compete com a corrente do diodo I_D para a corrente total liberada pela célula solar.

Figura 12 – Circuito equivalente para a caracterização de células solares de junção pn , tais como as células de Silício. Onde I_L é a corrente induzida pela luz, I_D é a corrente do diodo, R_s é a resistência em série e V uma ddp aplicada aos terminais do dispositivo. Adicionalmente existe nesse circuito uma resistência externa devido a passagem da corrente por um circuito externo.



Fonte: AUTOR, 2013.

A corrente total gerada por uma célula solar (I) é dada pela subtração da corrente gerada pelo diodo daquela gerada pela luz, Eq. 1.9.

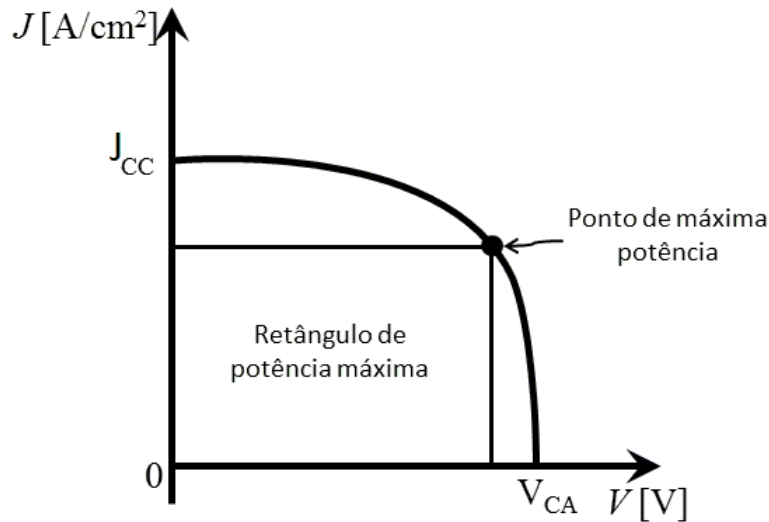
$$I = I_L - I_D = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (1.9)$$

Para esse sistema podemos determinar ainda o potencial de circuito aberto (onde $I = 0$) é a corrente de curto-circuito. Pela aplicação direta da condição $I = 0$ na Eq. 1.9 podemos obter a expressão para a voltagem de circuito aberto V_{CA} , dada pela Eq. 1.10. A condição de curto-circuito resulta em $I = I_L = I_{CC}$, ou seja, toda a corrente que passa pela célula é devida a excitação do SC pelos fótons.

$$V_{CA} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_0} \right) - 1 \right]. \quad (1.10)$$

Para esse dispositivo a curva $J[\text{Ampères}/\text{cm}^2] \times V[\text{Volt}]$ (usando aqui a densidade de corrente [corrente/área da célula] gerada pela célula solar) é dada na Fig. 13, onde é possível observar: a voltagem de circuito aberto (V_{CA}), a densidade de corrente de curto-circuito (J_{CC}) e o ponto de máxima potência $P_{max} = J_m \cdot V_m$, que representa o ponto onde se tem o maior valor do produto da corrente pelo potencial.

Figura 13 – Curva $J \times V$ de uma célula solar de junção pn (célula de Si) sob iluminação. Os pontos indicados são: a corrente de curto-circuito J_{CC} , voltagem de circuito aberto V_{CA} e o ponto de potência máxima $P_{max} = J_m \cdot V_m$.



Fonte: AUTOR, 2013.

Esse ponto de potência máxima é importante para a caracterização dos dispositivos, pois ele representa a área do maior retângulo que pode ser ajustado internamente a curva $J \times V$, e a partir de tal ponto é possível definir um importante parâmetro da célula solar que é o fator de preenchimento, FF , (*fill factor*), Eq. 2.14. Quanto mais a curva $J \times V$ se aproximar da forma retangular maior será sua máxima potência e maior será sua eficiência (Eq. 1.12).

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teo}} = \frac{J_m \times V_m}{J_{CC} \times V_{CA}} \quad (1.11)$$

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\%, \quad (1.12)$$

onde J_m é a densidade máxima, V_m é a tensão máxima, J_{CC} é a densidade de corrente de curto circuito, V_{CA} é a tensão de circuito aberto, *irradiância* é a intensidade da luz incidente na célula e a *área* representa a região da célula que é iluminada.

1.3.2 Tipos de Células Solares

Desde a demonstração dos primeiros dispositivos fotovoltaicos estes tem sido objeto de intensa investigação, tanto através da produção de novos materiais semicondutores quanto por meio de tecnologias que aumentem a coleta de luz solar, tais como os concentradores solares e camadas antirreflexo. Devido a isso, atualmente existem diversas linhas de pesquisa em fotovoltaicos, dependendo do semicondutor utilizado, da espessura dos filmes e da maneira de produção. Dentre as diversas configurações possíveis as principais serão apresentadas em seguida.

1.3.2.1 Células Solares de Si

Esse tipo de célula foi o primeiro a ser desenvolvido, elas são baseadas em silício monocristalino, policristalino ou amorfo. As células de silício monocristalino são formadas por junções *pn*, conforme descrito na seção 1.3.1, esses dispositivos têm uma eficiência média de aproximadamente 15% e durabilidade de 20 anos [8, 24]. A eficiência dos dispositivos baseados em Si policristalino é inferior em comparação as de Si monocristalino, devido à presença de contornos em forma de grãos em sua estrutura o que limita o transporte de cargas fotogeradas, aumentando a recombinação entre os pares elétron-buraco. A vantagem que se tem em utilizar células de Si policristalino está em seu custo reduzido em comparação com as de Si monocristalino [41, 42].

Os semicondutores mais utilizados, tais como o Si e o Ge, tem o coeficiente de absorção γ pequeno e grande comprimento de penetração dos fótons. Dessa forma, para absorver todos os fótons do espectro solar com energia $h\nu > E_G$ um semicondutor indireto deve ter espessura superior a $100\mu m$, o que torna a fabricação desse tipo de célula mais cara, devido a grande quantidade de material utilizado em sua manufatura [4, 42, 43].

1.3.2.2 Células Solares de Filmes Finos

Essas células são baseadas numa fina camada de materiais semicondutores raros e muito tóxicos. Um dos materiais mais utilizados para a produção dessas células é o arseneto de gálio (GaAs), que foi um dos primeiros semicondutores III-V a serem usados, e que originam as células mais eficientes (30%) já fabricadas [40]. No entanto, essas células apresentam algumas desvantagens, pois, o gálio é mais raro que o ouro e As é altamente tóxico. Com isso, a manufatura em larga escala se torna muito cara, só sendo justificada para aplicações espaciais, onde o custo não é tão importante se comparado com a alta

eficiência obtida, para essa aplicação em específico. Essas células apresentam a vantagem de serem altamente resistentes à radiação de alta energia.

Diversos materiais semicondutores vêm sendo empregados na fabricação de células de filmes finos, por exemplo, di-seleneto de cobre-índio-gálio ($CuInGaSe_2$), telureto de cádmio (CdTe) com eficiência da ordem de 18 e 16%, respectivamente [12, 24, 41, 42].

Devido ao grande coeficiente de absorção que um material semicondutor como os citados acima tem, uma célula solar fabricada com esse tipo de material precisa ter uma espessura de poucos μm para que ela possa absorver fótons do espectro solar com energia $h\nu > E_G$ [4, 42, 43, 44]. A fabricação de células solares desses semicondutores apresenta fatores prós e contras, tais como: alto custo devido ao alto grau de pureza do SC; alto grau de toxicidade; menor quantidade de material SC gasto em sua manufatura, o que reduz o custo de produção.

1.3.2.3 Células Solares Orgânicas

Essa classe de células solares surgiu como uma inovação na área de células fotovoltaicas, principalmente como forma de reduzir o custo de produção das células solares, por serem plásticas e flexíveis [45], além de usarem materiais não tóxicos como os polímeros semicondutores. Um dos fatores interessantes nessas células é sua grande variedade de apresentações, como diferentes cores, ou ainda serem transparentes.

O primeiro protótipo das células orgânicas apareceu em 1986, mas apresentava rendimento de apenas 1%, e assim permaneceu por mais de 15 anos. Até que em 2004 uma equipe da Universidade de Princeton, liderada pelo Dr. Forrest, alterou alguns componentes orgânicos utilizados e conseguiu alcançar 4,2% de eficiência [46, 47]. Em 2007 já eram reportadas eficiências de aproximadamente 6,7% por Jin e colaboradores [48], e em 2011 confirmou-se a mais alta eficiência, que foi de $\sim 8,3\%$, como citado por Jonathan [45].

Um das grandes vantagens para a utilização das células solares orgânicas é devida ao alto coeficiente de absorção óptico possível de alcançar com esses materiais, oferecendo a possibilidade de produção de células solares muito finas (abaixo de $1\mu m$). Portanto, somente uma pequena quantidade de material é necessária, além de serem materiais cuja manufatura em larga escala é facilitada por utilizarem processos em baixas temperaturas e pelo baixo custo dos componentes [4, 12, 32, 42].

1.3.2.4 Células Fotoeletroquímicas

Nas subseções anteriores as células fotovoltaicas descritas convertem luz solar em eletricidade utilizando o efeito fotovoltaico existente nas junções de semicondutores, no entanto, ainda existe outra forma de transformar a radiação solar em energia elétrica, nesse caso utilizando o efeito fotoeletroquímico, que difere do anterior em alguns aspectos

importantes que serão apresentados a seguir.

Células solares fotoeletroquímicas são sistemas heterogêneos que exploram o efeito que ocorre na junção semiconductor/eletrólito, diferentemente das células solares onde esse efeito ocorre na *junção p-n* do SC. Nas células fotoeletroquímicas o material semiconductor que se encontra em contato com uma solução contendo um par redox apropriado é quem absorve a luz solar.

Nas células fotoeletroquímicas ocorre um processo semelhante ao que acontece em uma bateria, a diferença é que nas baterias a energia é armazenada inicialmente no reagente e então liberada na forma de uma descarga elétrica para o circuito durante as reações químicas. Já as células fotoeletroquímicas utilizam a energia luminosa para promover reações químicas de oxidação e redução entre os componentes do eletrólito.

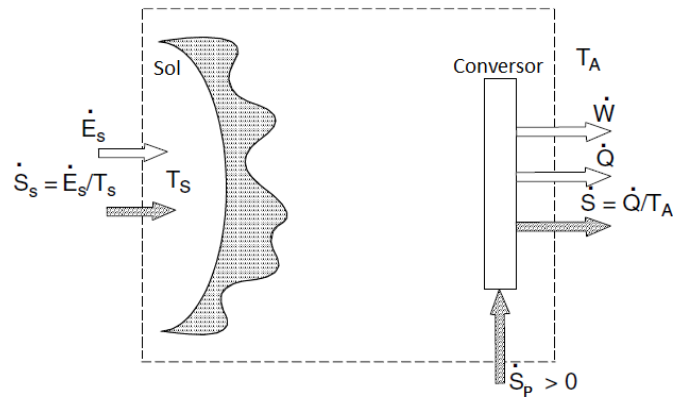
Para que as reações químicas que promovem a geração de energia elétrica se iniciem, é necessário que os pares *elétron-buraco* gerados no interior da célula se separem na interface SC/eletrólito. Quando as reações químicas que acontecem no ânodo e no cátodo promovem a regeneração das espécies químicas do eletrólito dizemos que essa é uma *célula fotoeletroquímica regenerativa* [24, 49, 50].

Os semicondutores que mais tem atraído a atenção para aplicação nestes dispositivos são os óxidos TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 e WO_3 [51]. No entanto, esses semicondutores apresentam band gap na região do ultravioleta (de 3,2 eV a 3,8 eV), o que corresponde apenas a 5% da energia solar, fazendo com que a utilização desse tipo de dispositivo se torne pouco eficiente [44]. Mesmo com essa limitação os semicondutores de alto band gap ainda são os mais apropriados para a utilização nessas células, com relação aqueles com pequeno band gap, pois, semicondutores com pequeno band gap apresentam portadores minoritários (buracos em SC n e elétrons em um SC p) que são muito reativos e acarretam na fotocorrosão do eletrodo [50]. Para aumentar o desempenho das células os SC tem sido sensibilizados por corantes que absorvem na região visível e infravermelho do espectro. Esse tipo de célula será abordado com mais detalhes no Capítulo 2.

1.4 Termodinâmica e Eficiência Máxima de Células Solares

Por meio da descrição Termodinâmica é possível obter estimativas para a eficiência limite (η) das células solares [4, 32, 52, 53, 54]. A forma mais geral para avaliar a eficiência limite é por meio do limite de Carnot, conforme sistema apresentado na Fig. 14. Tal sistema relaciona a taxa de transferência de energia (\dot{E}) na forma de calor para ou de um corpo a uma temperatura constante T com um fluxo de entropia $S = \dot{E}/T$. Para o caso onde a transferência de energia ocorre sob uma diferença infinitesimal de temperatura.

Figura 14 – Sistema utilizado para determinar a eficiência de Carnot. Adaptado da ref. [55].



Fonte: GREEN, 2005.

Na Fig. 14 para a fonte radiativa (Sol) temos \dot{E}_S , como sendo o fluxo de energia térmica fornecida pelo interior do Sol para alimentar sua emissão radiativa e $\dot{S}_S = \dot{E}_S/T_S$, o fluxo de entropia associado, onde T_S é a temperatura da fotosfera solar. Para o conversor temos como parâmetros de saída um fluxo de energia na forma de trabalho útil \dot{W} e um fluxo de calor \dot{Q} dissipado no ambiente, com um fluxo de entropia \dot{Q}/T_A , onde T_A é a temperatura ambiente. Adicionalmente existe um fluxo de entropia, \dot{S}_P , produzido por processos de conversão [55].

Essas quantidades podem ser relacionadas utilizando a primeira e a segunda leis da termodinâmica, expressando o equilíbrio das energias e das entropias:

$$\dot{E}_S = \dot{W} + \dot{Q}, \quad (1.13)$$

$$\dot{S}_S + \dot{S}_P = \dot{Q}/T_A. \quad (1.14)$$

Uma relação entre essas duas expressões é obtida pela eliminação do termo \dot{Q} entre as Eqs. 1.13 e 1.14:

$$\dot{E}_S = \dot{W} + T_A (\dot{S}_S + \dot{S}_P). \quad (1.15)$$

Com isso pode-se obter a eficiência de conversão (η):

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_S} = \left(1 - \frac{T_A}{T_S}\right) - T_A \frac{\dot{S}_P}{\dot{E}_S}. \quad (1.16)$$

Esta eficiência é máxima (95%) quando $\dot{S}_P = 0$, considerando $T_A = 300K$ e $T_S = 5800K$. Esse valor corresponde a eficiência de Carnot para utilização da energia

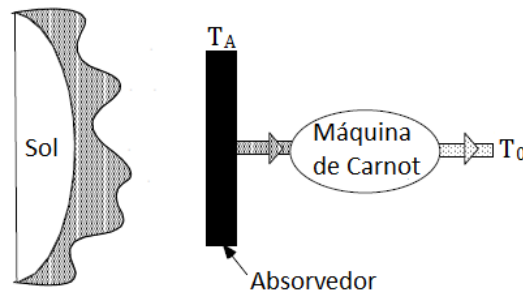
térmica liberada pelo Sol para geração de energia elétrica ou para a realização de trabalho útil.

No entanto, essa eficiência não é possível de ser alcançada na prática, pois, não é possível obter a condição onde $\dot{S}_P = 0$, já que $\dot{S}_P \neq 0$ é uma condição inerente da transferência de energia entre dois corpos negros, a menos que ambos estejam a mesma temperatura.

1.4.1 Limite de Corpo Negro

Para a utilização com alta eficiência da energia solar o calor deve ser extraído do absorvedor e conduzido para uma máquina térmica, conforme Fig. 15. Utilizando-se uma máquina térmica ideal (máquina de Carnot) pode-se gerar o máximo possível de energia elétrica. A temperatura do absorvedor T_A deve ser mais baixa que a temperatura do Sol T_S de forma que ele emita menos energia que a absorvida [4, 54, 55, 56].

Figura 15 – Representação de uma célula solar ideal, onde uma máquina de Carnot extrai o calor do absorvedor e converte em energia elétrica com a máxima eficiência possível. Adaptado da ref. [55]



Fonte: GREEN, 2005.

O fluxo de energia útil ($\dot{E}_{\text{útil}}$) que pode ser extraído do absorvedor, com área de seção transversal A_A , é a diferença entre o fluxo de energia absorvido \dot{E}_{abs} e o fluxo de energia emitido \dot{E}_{emit} de volta em direção ao Sol, sob os ângulos sólidos Ω_{abs} e Ω_{emit} , respectivamente.

Usando a lei de Stefan-Boltzmann da radiação, obtemos a densidade de fluxo emitida na direção normal a uma superfície sobre um ângulo sólido Ω :

$$j_{\dot{E}} = \sigma T^4 \frac{\Omega}{\pi}. \quad (1.17)$$

Com isso podemos obter o fluxo de energia útil para a geração de eletricidade:

$$\dot{E}_{\text{útil}} = \dot{E}_{\text{abs}} - \dot{E}_{\text{emit}} = \sigma \left(\frac{\Omega_{\text{abs}}}{\pi} T_S^4 - \frac{\Omega_{\text{emit}}}{\pi} T_A^4 \right) A_A. \quad (1.18)$$

Agora, pode-se definir a eficiência para $\dot{E}_{\acute{u}til}$:

$$\eta_{abs} = \frac{\dot{E}_{\acute{u}til}}{\dot{E}_{abs}} = 1 - \frac{\dot{E}_{emit}}{\dot{E}_{abs}} = 1 - \frac{\Omega_{emit} T_A^4}{\Omega_{abs} T_S^4}. \quad (1.19)$$

Dessa forma, pode-se obter a eficiência total para um corpo negro combinado com uma máquina de Carnot:

$$\eta_{total} = \eta_{abs} \eta_{Carnot} = \left(1 - \frac{\Omega_{emit} T_A^4}{\Omega_{abs} T_S^4}\right) \left(1 - \frac{T_0}{T_A}\right), \quad (1.20)$$

onde T_0 é a temperatura ambiente no regime de trabalho da máquina de Carnot.

Usando-se $T_S = 5800 K$, $T_0 = 300 K$ e a condição onde $\Omega_{abs} = \Omega_{emit}$ pode-se obter a eficiência total para geração de corrente elétrica η_{total} em função de T_A , de onde obtêm-se que a eficiência tem um valor máximo de 85% para um absorvedor a uma temperatura $T_A = 2478 K$ [32, 53, 55]. Entretanto, esse valor é possível apenas em cálculos teóricos, pois não existe máquina que reproduza a máquina de Carnot. Então devemos pensar em eficiências mais modestas. Os melhores valores de eficiência até o momento são da ordem de 42% para as células montadas em série, conhecidas como células *tandem*, mas esse valor deve crescer em conjunto com o aumento dos investimentos nas pesquisas [57].

No próximo capítulo serão apresentadas as células solares de corante e as técnicas utilizadas para realizar suas caracterizações.

2 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

2.1 Sensibilização de Semicondutores por Corantes

As células fotovoltaicas de Si tem como princípio de funcionamento o processo de absorção de luz e separação dos portadores de cargas, esse segundo processo é realizado pelo campo elétrico na região de depleção. Já em células fotoeletroquímicas com o semicondutor sensibilizado por um corante esses dois processos ocorrem separadamente, gerando uma fotocorrente que é oriunda de portadores majoritários. Em tais células solares o portador é gerado no corante e injetado no semicondutor [32, 42, 58]. Este é o tipo de dispositivo de interesse nesta dissertação.

A luz que atinge a célula é absorvida por uma monocamada de corante adsorvida à superfície do semicondutor (SC), a qual também fica em contato com o eletrólito. Quando uma molécula do corante recebe radiação com energia suficiente para deixar seus elétrons em um estado de energia excitado ela pode liberar um elétron para a banda de condução de um SC n ou um buraco na de valência de um SC p [32]. No primeiro processo ocorre a injeção de elétrons e esse corante age como um doador de elétrons, já no segundo ocorre um injeção de buracos e o corante age como aceitador de elétrons.

Maior atenção será dada ao caso de SC n , onde elétrons excitados do corante se difundem pelo semicondutor e em seguida são injetados no substrato condutor. Desse substrato os elétrons seguem para um circuito externo até chegarem ao contra eletrodo, onde reduzem a espécie oxidada do eletrólito, o qual por sua vez regenera as moléculas do corante. Como nesse processo cíclico não há mudança dos componente mediadores (eletrólito) e também acontece a regeneração do corante sem nem uma mudança estrutural, permitindo novos ciclos de oxidação-redução, dizemos que esse tipo de célula é uma *célula fotoeletroquímica de corante regenerativa*.

Uma grande vantagem pode ser observada ao se utilizar o corante como mediador da absorção da radiação solar, ao invés de excitar diretamente o semicondutor. Pois, a excitação do corante e subsequentemente a injeção de elétrons na banda de condução do SC é feita utilizando grande parte do espectro solar visível, proporcionando um maior aproveitamento da radiação solar que nos alcança. Com a eficiente evolução da engenharia molecular dos corantes sensibilizadores é possível desenvolver corantes com intensa absorção no espectro solar visível, esses corantes são conhecidos como “*black dye*” [4]. A escolha de um sensibilizador deve levar em conta alguns fatores importantes para o funcionamento e estabilidade do dispositivo.

Um sensibilizador ideal, para dispositivos fotovoltaicos que são utilizados no padrão *AM 1,5*, deve ter as seguintes características: absorver intensamente luz até o comprimento

de onda limite de 940 nm; após a excitação ele deve injetar elétrons no SC com uma eficiência quântica próxima da unidade; o nível de energia do estado excitado deve ser bem relacionado com a energia da banda de condução do óxido, a fim de minimizar as perdas energéticas durante a reação de transferência eletrônica; deve ter um potencial redox que permita sua regeneração via a doação de elétrons do eletrólito; também deve ter uma estabilidade suficiente para suportar 10^8 ciclos de oxidação e redução, o que corresponde aproximadamente a 20 anos de exposição à luz natural [59], tornando com isso o dispositivo viável para o seu desenvolvimento na indústria.

Mesmo tendo essa vantagem as células fotoeletroquímicas com eletrodos sensibilizados por corante eram consideradas de baixa eficiência, e por isso não existiam perspectivas de utilização desse sistema de conversão para aplicação comercial, a principal limitação estava na pouca absorção da radiação incidente pela monocamada de corante. Isso era devido a pequena área superficial do semiconductor [24], acarretando em uma reduzida quantidade de corante adsorvido à superfície do semiconductor, conduzindo a uma baixa absorção de luz pelo dispositivo.

O problema da baixa absorção permaneceu por vários anos, até que se descobrissem os semicondutores nanocristalinos, que possuem elevada área superficial, como é o caso do TiO_2 nanocristalino, de forma a permitir que uma maior quantidade de corante seja adsorvida em sua superfície. Na seção seguinte esse tipo de célula solar será discutido de forma mais abrangente, essas células são conhecidas como a *terceira geração de células fotovoltaicas*.

2.2 Células Solares Nanocristalinas de TiO_2 Sensibilizadas por Corante ou "Células de Grätzel"

O problema da baixa eficiência foi minimizado em 1991, quando um grupo de pesquisadores liderado pelo Prof. Michael Grätzel, em Lousane, Suíça, desenvolveu um novo tipo de célula fotoeletroquímica. Tais células eram constituídas de TiO_2 sensibilizado com corante (*Dye Sensitized Solar Cell - DSC*, na língua inglesa) [60]. Essa descoberta mostrava que com a utilização de nanopartículas de TiO_2 adsorvidas com corante era possível aumentar bastante a eficiência de conversão para esses sistemas fotoeletroquímicos, e ainda tirando a grande vantagem desses dispositivos possuírem custo reduzido se comparados aos demais existentes no mercado [59].

Grätzel desenvolveu um dispositivo cuja camada de óxido semiconductor era constituída de uma estrutura nanocristalina-nanoporosa de elevada área superficial, ao contrário daquela usual, em monocamadas [44, 61]. Dessa forma, a quantidade de corante adsorvido na superfície do TiO_2 foi aumentada significativamente [62]. Devido a elevada área superficial desses semicondutores nanocristalinos ocorre um aumento no número de fótons absorvidos, e conseqüentemente da injeção de elétrons na banda de condução do semicon-

dutor, tornando a eficiência das mesmas atrativa para futuras aplicações em larga escala [44, 58, 63, 64, 65].

As DSC's baseiam-se em sistemas heterogêneos que utilizam o efeito fotovoltaico da junção SC/eletrólito. No entanto, há uma diferença entre esse efeito e aquele que acontece em uma junção *pn* de Si, no caso da DSC a energia solar é utilizada como força eletromotriz para desencadear reações eletroquímicas e não para excitar elétrons como acontece nas células de Si.

As células fotoeletroquímicas de TiO_2 são constituídas de duas placas de vidro (ou material flexível) cobertas por um substrato condutor (ITO ¹, ou FTO ²). Sobre o lado condutor de uma dessas placas de vidro é depositada uma fina camada com espessura entre 10 e 40 μm de nanopartículas de TiO_2 , com 5 a 40 nm de diâmetro. Para que essa fina camada do Óxido de Titânio adquira propriedades de um semiconductor nanoporoso de elevada área superficial e fique fortemente aderido ao substrato condutor é necessário que ele seja sinterizado a uma temperatura entre 350 e 400 °C. Essa superfície é então dopada com um corante sensibilizador, que pode ser natural ou sintético. Na outra placa de vidro com o substrato condutor (que é o eletrodo positivo da célula) é depositada uma camada de platina ou grafite. Essas duas partes da célula são colocadas em contato através de um eletrólito (mediador) contendo íons de iodo (I^-) e tri-iodeto (I_3^-). Terminado esse procedimento a célula é selada para evitar o vazamento do eletrólito, no caso em que o mesmo é líquido. Existem também células solares com eletrólitos poliméricos, as quais não apresentam problemas de vazamento [24, 66, 67, 68, 69].

Durante o funcionamento da célula o par de íons (I^-/I_3^-) se regenera através de processos de oxidação e redução, como está esquematizado na Fig. 16.

O funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 /corante, Fig. 16, pode ser descrito simplificadamente da seguinte forma: ao incidir radiação solar com energia $h\nu$ suficiente para excitar as moléculas do corante e subsequentemente injetar elétrons na banda de condução do semiconductor (TiO_2); esses elétrons difundem-se através do filme até alcançar o circuito externo onde realizaram trabalho em algum resistor; os elétrons que percorreram o circuito externo entram na célula pelo lado do contra eletrodo, onde reduzem o par redox (I^-/I_3^-), que por sua vez vai regenerar o corante, completando com isso o ciclo do elétron, conforme as Eqs. 2.1 e 2.2.



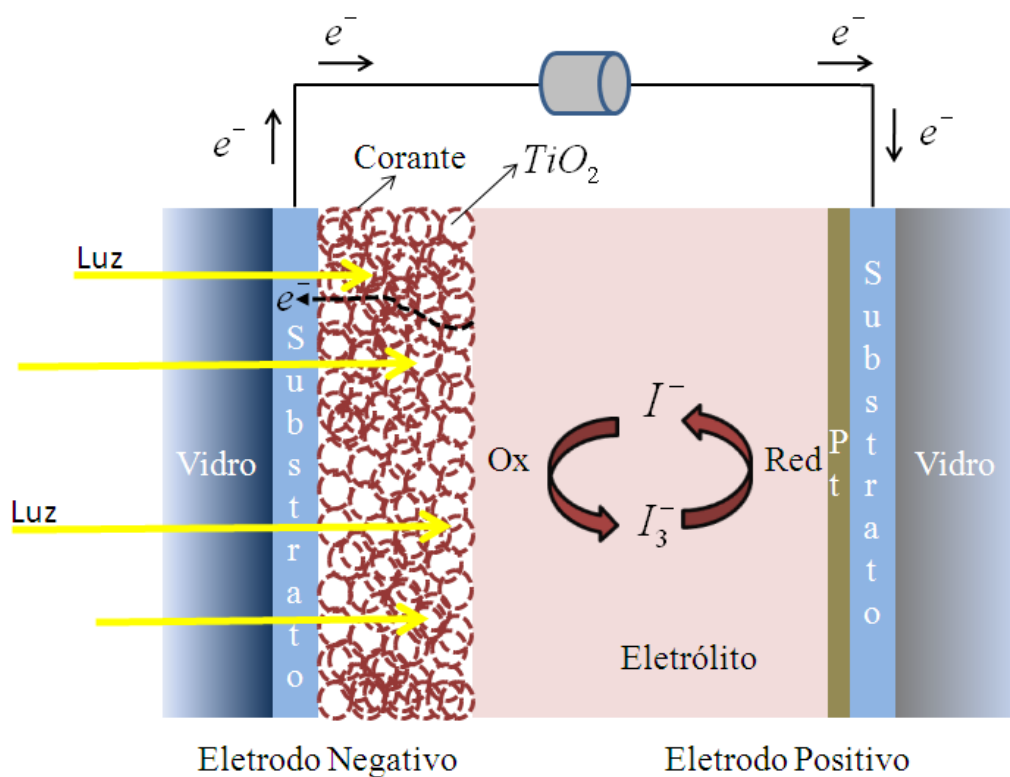
Como nesse processo tanto os compostos do corante quanto os do eletrólito são

¹ Óxido de Índio dopado com Estanho.

² Óxido de Estanho dopado com Flúor

preservados podemos dizer que essa é uma *célula fotoeletroquímica regenerativa* convertendo luz solar em eletricidade.

Figura 16 – Esquema mostrando os componentes de uma DSC e seu funcionamento. Essas células são compostas de duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor transparente de ITO. Sobre esse lado condutor da placa de vidro é depositado um filme de TiO_2 com espessura entre 10 e $40\mu m$, o qual é sensibilizado com um corante natural ou sintético constituindo o eletrodo negativo. Para o eletrodo positivo é utilizada a deposição de uma fina camada de platina ou grafite sobre o substrato condutor de ITO. Esses dois eletrodos são postos em contato por meio de um eletrólito contendo íons de iodo e tri-iodeto. Adaptado da ref. [8].



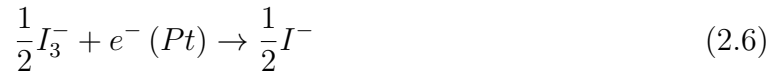
Fonte: AUTOR, 2013.

A sequência das reações que ocorrem no dispositivo são dadas pelas Eqs. 2.3 - 2.6, onde C representa o corante.

Ânodo



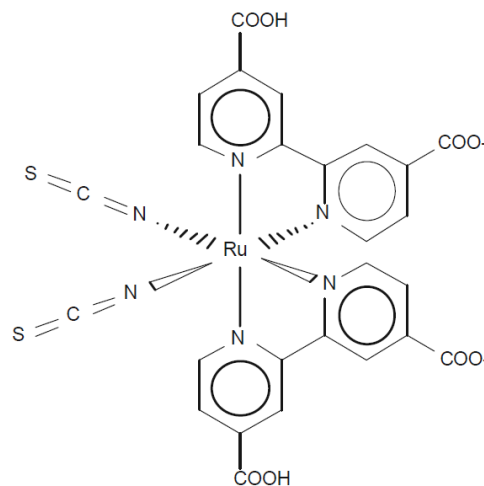
Cátodo



Esse tipo de célula alcança eficiências máximas que variam entre 10 e 11,1% para dispositivos produzidos em laboratório [52, 70, 71], o que as torna competitivas em termos de eficiência se comparadas às de Silício que tem eficiência de 15% - 17% produzidas na indústria e, que atingem eficiências da ordem de 20% em laboratório [72, 73, 74]. A maior eficiência é refletida no custo de manufatura mais elevado. Entretanto, as mesmas ainda não estão sendo fabricadas em escala comercial, principalmente pelo fato de existirem dificuldades de manter os padrões de reprodutibilidade e estabilidade.

O desenvolvimento das DSCs está diretamente ligado ao uso de corantes que tenham processos de injeção e regeneração eficientes. Entre esses corantes, os mais utilizados na literatura são os compostos a base de Rutênio, Fig. 17. Pois, esses apresentam os melhores resultados encontrados até o momento, tanto com relação a eficiência quanto com relação a durabilidade dos dispositivos [60, 75]. Contudo, a utilização desses corantes trás desvantagens devido ao fato de serem constituídos de componentes tóxicos e com um elevado custo de manufatura, já que o Rutênio precisa ter uma pureza de aproximadamente 100% para que seja possível a construção de células com desempenho satisfatório.

Figura 17 – Estrutura química do complexo de rutênio N3 usado para sensibilização de células solares.



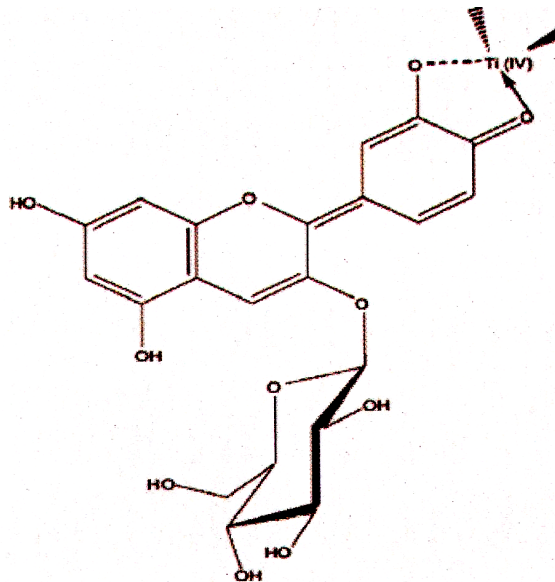
Fonte: GRÄTZEL, 2003.

Não obstante, a busca por novos corantes é intensa e tem alcançado resultados promissores. Um dos maiores interesses é substituir os corantes sintéticos a base de Rutênio por corantes naturais extraídos de plantas, flores e frutos. Esses corantes possuem moléculas denominadas de antocianinas, pertencentes ao grupo dos flavonóides, que são os

responsáveis por proteger as plantas da radiação UV e por sua diversidade de coloração. Estes ainda possuem o atrativo de possuir uma intensa absorção óptica na região do visível. As antocianinas mais encontradas na natureza são derivadas principalmente das antocianidinas: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina [27, 76, 77, 78].

A adsorção da antocianina à superfície das nanopartículas de TiO_2 se dá pela ligação de dois átomos de oxigênio a um íon de Ti^{4+} que se encontra na superfície do dióxido de titânio, conforme esquema da Fig. 18 [8, 79].

Figura 18 – Esquema da adsorção da antocianina ao TiO_2 . Ligação de dois átomos de oxigênio a um íon de Ti^{4+} que está na superfície do TiO_2 . Adaptado da ref. [80].



Fonte: SOARES, 2010.

Diante do que foi discutido anteriormente, pode-se ver que o funcionamento das células solares envolve diversos processos e, que muitas vezes são de difícil entendimento, devido a existência de vários mecanismos cinéticos concorrentes, tanto gerando energia elétrica quanto perdendo energia por meio da recombinação. Partindo disso, é de fundamental importância um bom entendimento dos processos energéticos que ocorrem dentro dos dispositivos, para que então se consigam melhorias nos mesmos. Devido a importância desses fatores, na próxima seção serão discutidos alguns mecanismos envolvidos no funcionamento das células solares.

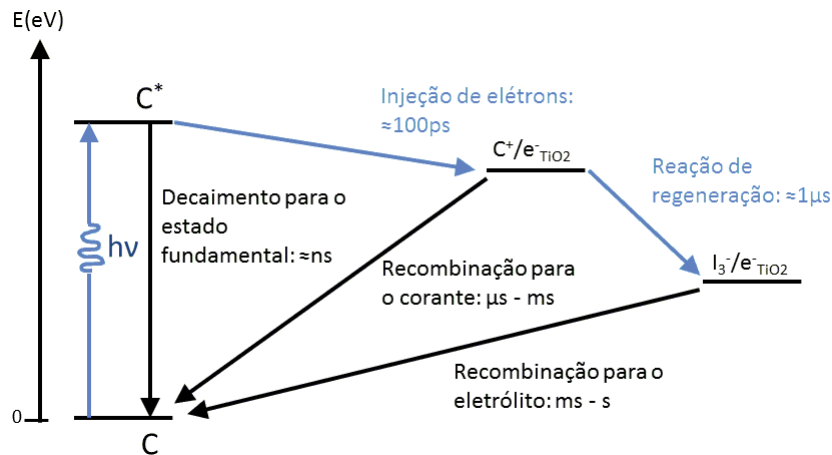
2.2.1 Separação e Recombinação de cargas

Nesta seção serão descritos de forma breve os processos que regem o funcionamento das células solares, processos de separação e recombinação de cargas. O entendimento

desse mecanismos é de grande importância para a obtenção de dispositivos mais eficientes e mais acessíveis economicamente.

Na Fig. 19 está ilustrada a cinética de funcionamento de uma CSSC (*Célula Solar Sensibilizada por Corante*), mostrando a sequência dos processos de transferência eletrônica e transporte de carga, os quais resultam do funcionamento da célula. Adicionalmente à transferência eletrônica direta e processos de transporte, essa figura também ilustra diversos caminhos de perda, mostrados como setas pretas. Entre eles o mais rápido é o processo de decaimento para o estado fundamental que ocorre na ordem de nanossegundos, enquanto o processo de injeção eletrônica se dá na ordem de 0,1ns (100 picossegundos). No diagrama é possível observar que a competição entre o processo de recombinação para o eletrólito e a regeneração do corante se dão em ordens de grandeza diferentes (de milissegundos - segundos e $1\mu s$, respectivamente), com a regeneração sendo pelo menos 1000 vezes mais rápida, o que é fundamental para uma elevada eficiência de regeneração do corante.

Figura 19 – Diagrama representativo da cinética de funcionamento de uma CSSC. Os processos diretos de absorção de luz, injeção de elétrons, regeneração do corante (C) e transporte de carga são indicados pelas setas azuis. Os mecanismos de perda pelo decaimento para o estado fundamental e as recombinações com os cátions e com as espécies redox presentes no eletrólito são representadas pelas setas pretas [81].



Fonte: ANDREA, 2011.

É importante destacar que a eficiência de injeção eletrônica em CSSC não depende da cinética absoluta da injeção de elétrons, mas em vez disso da magnitude dessa cinética de injeção relativa ao decaimento do estado excitado para o estado fundamental do corante. Típicas taxas de decaimento do estado excitado variam substancialmente entre os corantes sensibilizadores, de picossegundos a nanossegundos [81].

Para um eficiente processo de separação de cargas, após a absorção de luz, é

necessário que a velocidade do processo de injeção de elétrons (k_{inj}) seja maior que a velocidade de decaimento do estado excitado para o estado fundamental (k_{des} , desativação do corante) [82]. Deste modo, para que a eficiência do processo de injeção se aproxime de 100% é necessário que a velocidade seja da ordem de 100 vezes maior que a k_{des} [24, 66, 82].

De fato, corantes com tais características foram sintetizados. Estes têm uma boa adsorção a superfície do TiO_2 e também um bom acoplamento eletrônico entre o corante e a banda de condução do semiconductor. Esses corantes foram baseados em compostos de Rutênio (Ru). Nazeeruddin e colaboradores mediram a luminescência desse corante e determinaram o tempo de vida de seu estado excitado como sendo 59ns, nesse trabalho também foi estimada que a $k_{inj} > 1,4 \times 10^{11} s^{-1}$ [75].

Além desses processos cinéticos, as características energéticas dos componentes dos dispositivos são relevantes para que se tenha um funcionamento eficiente dos mesmos. Pois, o mecanismo de transferência de elétrons depende fortemente da estrutura eletrônica das moléculas de corante adsorvidas e da relação entre o nível de energia do estado excitado do corante e a banda de condução do TiO_2 .

A relação entre as posições dos níveis de energia na interface corante/semiconductor é o maior mecanismo de separação de cargas entre as moléculas do corante e as nanopartículas de TiO_2 . O estado excitado do corante (o nível LUMO) deve estar acima da BC do TiO_2 , e o nível HOMO deve estar abaixo do potencial químico do par redox iodeto/tri-iodeto no eletrólito (Fig. 19), de forma a minimizar as perdas energéticas decorrentes das transições [82, 83].

Após o exposto anteriormente é possível perceber que o estudo de células solares de corante é uma área de pesquisa multidisciplinar, e que exige um bom relacionamento entre diversas áreas de pesquisa, para que seja possível obter um completo entendimento das características de cada componente da célula. A caracterização dos dispositivos é um trabalho que abrange da eletrônica à espectroscopia óptica dos corantes. Baseando-se nesses fatores, nas próximas seções serão apresentadas algumas técnicas utilizadas para a caracterização dos dispositivos.

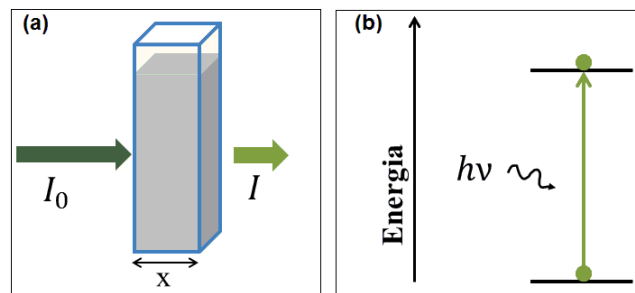
2.3 Técnicas de Caracterização Espectroscópica

A espectroscopia óptica é uma ferramenta poderosa para a caracterização de materiais, pois, além de ser relativamente de fácil implementação ela consegue revelar propriedades do material sem destruí-lo. Dessa forma, a técnica se torna bastante atrativa para realizar a caracterização de corantes sensibilizadores para células solares. Por isso, em seguida serão apresentadas as principais aplicações da espectroscopia óptica na caracterização dos protótipos de células.

2.3.1 Absorção

A absorção é uma importante técnica para a caracterização óptica de diversos tipos de materiais, sejam eles líquidos ou sólidos. Por exemplo, na Fig. 20 (a) temos um esquema representativo mostrando um líquido qualquer dentro de uma cubeta de quartzo, onde consideramos um feixe de luz branca incidente com intensidade I_0 e largura espectral estendendo-se do ultravioleta até o infravermelho. Ao passar por um meio contendo centros absorvedores a intensidade I_0 é reduzida. Isto ocorre sempre que essa excitação encontra um centro absorvedor ressonante, pois é necessário que os fótons incidentes tenham uma energia $h\nu = hc/\lambda$ que corresponda a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado da molécula, conforme Fig. 20 (b) .³

Figura 20 – (a) Esquema representando a absorção óptica por um material qualquer dentro de uma cubeta de quartzo. (b) Processo de absorção óptica entre um estado com energia mais baixa e um estado com energia mais alta após a incidência de fótons com energia da ordem da diferença de energia entre os dois estados.



Fonte: AUTOR, 2013.

A intensidade do feixe incidente (I_0) e daquele que atravessa o material (I) estão relacionadas pela Eq. 2.7, que é conhecida como *Lei de Beer-Lambert*:

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (2.7)$$

onde $I(\lambda)$ é intensidade da luz transmitida, $I_0(\lambda)$ é a intensidade da luz incidente, $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção linear (em cm^{-1}) e x é a distância percorrida pela luz dentro do meio.

Utilizando a Eq. 2.7 pode-se obter a absorbância A :

$$A = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right), \quad (2.8)$$

de onde podemos encontrar que,

³ h é a constante de Plank.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_0 e^{-\alpha x}}\right) = \log(e^{\alpha x}) = \alpha x \log(e), \quad (2.9)$$

dai podemos obter que o coeficiente de absorção linear é dado por

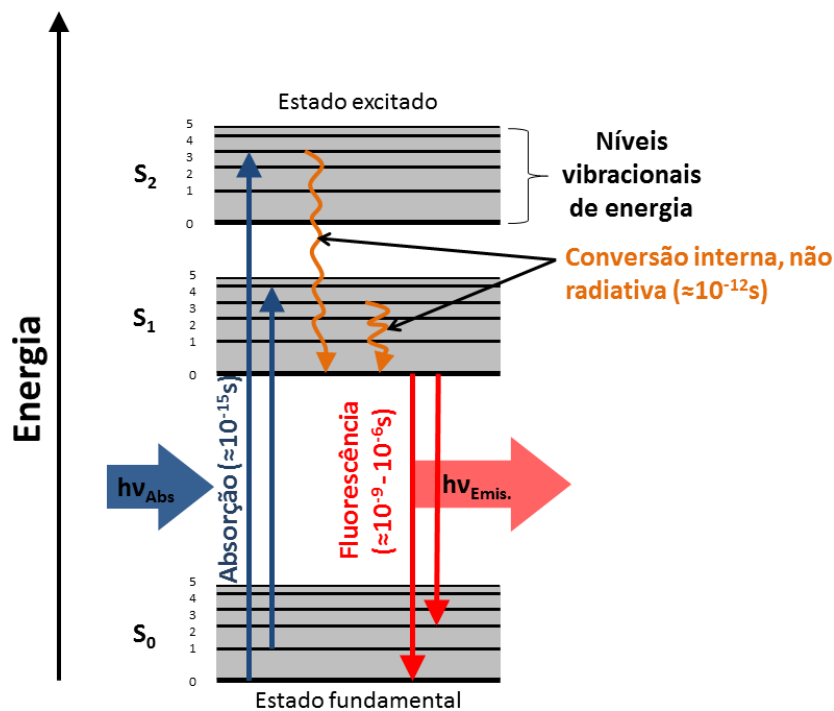
$$\alpha = \frac{A}{x \log(e)} = \frac{\ln(10)/\ln(e)}{x} A \Rightarrow \alpha = \frac{2,303}{x} A. \quad (2.10)$$

As medidas de absorção óptica são bastante utilizadas para caracterização de materiais, pois através delas é possível obter parâmetros importantes do material, tais como a concentração molar das espécies absorvedoras e a energia da banda proibida (*band gap*).

2.3.2 Luminescência

Os processos fotofísicos que ocorrem da absorção a emissão são geralmente mostrados por meio de um diagrama de Jabłoński. Contudo, nem todos os processos energéticos podem ser englobados em uma única figura. O diagrama apresentado na Fig. 21 é uma versão simples, onde são mostrados os cruzamentos intersistema (processos não radiativos) e o decaimento da fluorescência (processos radiativos) [84, 85].

Figura 21 – Diagrama energético de um material fictício mostrando as transições eletrônicas promovidas pela absorção de fótons seguida por processos não radiativos e radiativos.



No diagrama os estados S_0 , S_1 e S_2 com seus níveis de energia são mostrados. No estado fundamental a molécula estará no estado vibracional mais baixo de S_0 . A magnitude da energia absorvida ($h\nu_{Abs.}$ na Fig. 21) é o que vai definir quais dos níveis de S_1 (ou S_2) vão ser populados, este processo é muito rápido e ocorre em um tempo de $\approx 10^{-15}s$.

Em seguida, a molécula relaxa em um tempo da ordem de $10^{-12}s$ para o mais baixo nível vibracional de S_1 , tal processo é chamado de conversão interna. Como a emissão tipicamente ocorre em um tempo da ordem de $10^{-9}s$ a molécula está completamente relaxada após esse tempo. Após a emissão ($h\nu_{Emis.}$) a molécula retorna para o estado fundamental, possivelmente após a relaxação vibracional. Desta forma, os passos envolvidos na fluorescência são: excitação, conversão interna, emissão e relaxação.

2.3.3 Tempo de vida

Aqui será descrito o método de medida do tempo de vida utilizando excitação óptica modulada, que o mais utilizado nesse tipo de medida.

Considerando a população $N_j(t)$ de um nível j pertencente a um átomo ou molécula isolado sujeito a alguma excitação $E(t)$ dependente do tempo. Desprezando outras fontes de população, tais como decaimentos de estados mais energéticos, pode-se escrever

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N_j}{\tau_j} + E(t), \quad (2.11)$$

onde τ_j é o tempo de vida do nível. De forma geral, apenas dois tipos de modulação são usadas para medidas de tempo de vida: excitações moduladas senoidais e pulsadas. O método de excitação modulada pulsada será apresentado em seguida, pois este foi o utilizado neste trabalho.

Para o caso da excitação pulsada, considera-se que a excitação $E(t)$ é instantaneamente removida no tempo $t = 0$, e dessa forma a Eq. 2.11 pode ser resolvida e resultar na expressão:

$$N_j(t) = N_j(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_j}\right), \quad (2.12)$$

onde $N_j(0)$ é a população inicial no tempo $t = 0$. Esse decaimento exponencial da população é o que se mede nos experimentos de excitação pulsada. A Eq. 2.12 pode ser aplicada diretamente se o tempo de vida de interesse for muito maior que o tempo de corte da excitação e se o tempo entre dois pulsos de excitação for muito maior que o tempo de vida [86].

2.4 Técnicas de Caracterização Elétrica

Nesta seção serão descritos os principais parâmetros medidos nas células solares, entre eles estão a eficiência e o fator de preenchimento, os quais fornecem informações da qualidade do dispositivo.

2.4.1 Curva $J \times V$ e IPCE

Curva $J \times V$

No estudo das DSCs algumas de suas características são determinadas através de medidas diretas de algumas propriedades elétricas e de conversão energética. As grandezas que são medidas diretamente são a corrente (I) e a fotovoltagem (V). Na prática se mede a densidade de corrente $J = I/A$, onde I é a corrente medida externamente e A é a área efetiva da célula. Essa é a área útil da célula, onde o semicondutor sensibilizado com corante recebe iluminação, em geral essa região é bem menor que o tamanho da célula. A partir dessas quantidades, medidas experimentalmente, pode-se encontrar a eficiência (η) das células e também seu fator de preenchimento - *Fill Factor* (FF), definidos em seguida.

A máxima eficiência que uma célula solar pode alcançar é dada pela quantidade adimensional

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{luz}}, \quad (2.13)$$

onde $I_m V_m$ é o valor máximo do produto entre a fotocorrente I e a correspondente fotovoltagem V , que representa o ponto de potência máxima de conversão energética da célula.

Outro parâmetro que também é importante para o estudo dessas células solares é o fator de preenchimento (FF). Esse fator nos dá uma medida do quanto uma dada célula se aproxima da célula solar ideal (que seria aquela para a qual o seu gráfico densidade de corrente por voltagem tem um comportamento linear, resistência interna nula), seu valor é dado pela Equação 2.14.

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{CC} V_{CA}}, \quad (2.14)$$

onde I_{CC} e V_{CA} são a fotocorrente de curto-circuito e a fotovoltagem de circuito aberto, respectivamente.

IPCE (Eficiência de Conversão de Fóton Incidente para Corrente Elétrica)

O espectro IPCE (*Incident Photon to Current Conversion Efficiency*) é uma medida do quão eficiente a célula é em converter luz monocromática em corrente elétrica. O IPCE

total, Eq. 2.15, pode ser visto como o produto de quatro processos: a eficiência da absorção de fótons (η_{abs}); a eficiência de injeção de elétrons no óxido semiconductor (η_{inj}); a eficiência na coleta de elétrons (η_{col}) e eficiência de regeneração do corante (η_{reg}) [82].

$$IPCE = \eta_{abs} \times \eta_{inj} \times \eta_{col} \times \eta_{reg} \quad (2.15)$$

Todas os quatro parâmetros dependem de diferentes propriedades. A eficiência de absorção é determinada pela capacidade do corante de absorver fótons. A eficiência de injeção depende do bom acoplamento entre o LUMO do corante e a banda de condução do SC. A eficiência de coleta dos elétrons vai depender do local onde ocorre a excitação, de forma que elétrons injetados muito distante do substrato condutor são menos prováveis de serem captados, variando com isso a eficiência de coleta. A eficiência de regeneração é importante para o funcionamento da célula, pois, quanto mais tempo a molécula do corante passa no estado oxidado menor será a quantidade de elétrons injetados [82].

Com isso, podemos investigar o desempenho de uma célula solar por meio de sua resposta espectral, dada pela curva $IPCE \times comprimento\ de\ onda$ (também chamada de espectro de ação). De maneira geral, o IPCE pode ser definido como o número de elétrons gerados pela luz em um circuito externo dividido pelo número de fótons incidentes, e pode ser escrito segundo a Eq. 2.16 [24, 75].

$$IPCE = \frac{1250 \times densidade\ de\ fotocorrente(\mu A.cm^{-2})}{Intensidade(W.m^{-2}) \times \lambda(nm)} \quad (2.16)$$

Em uma típica medida de IPCE a célula solar é excitada seletivamente pelo monocromador por comprimentos de onda incidentes, que são variados no intervalo desejado para a medida. Estes comprimentos de onda geralmente estão dentro da região visível do espectro eletromagnético. A curva resultante do IPCE em função do comprimento de onda tem um comportamento semelhante ao espectro de absorção do corante, e de fornece uma rápida forma de comparação entre diferentes composições do dispositivo, tais como, mudanças no eletrólito, mudanças no corante etc. O ponto de máximo dessa curva fornece uma estimativa de como os elétrons são injetados no semiconductor e transportados através do TiO_2 até o substrato condutor, evitando a recombinação com corante oxidado e/ou com espécies oxidadas presentes no eletrólito [44, 75, 87, 88].

2.4.2 Decaimento da Fotovoltagem de Circuito Aberto

Esta técnica foi demonstrada por Zaban e colaboradores (2003) [89], onde foi desenvolvida uma ferramenta para medir o tempo de vida dos elétrons nas células solares de corante em função da sua fotovoltagem de circuito aberto (V_{CA}). O tempo de vida dos elétrons aqui referido não corresponde em geral ao tempo de vida dos portadores livres, mas consiste na média dos tempos característicos para a sobrevivência dos elétrons livres

e armadilhados no semicondutor. As principais vantagens desta técnica são: a medida é tecnicamente mais simples e mais rápida que a Espectroscopia de Fotovoltagem de Intensidade Modulada, onde é necessária a utilização de luz com intensidade modulada e a medida da fotovoltagem é feita no regime alternado, fazendo com que o aparato experimental seja mais robusto.

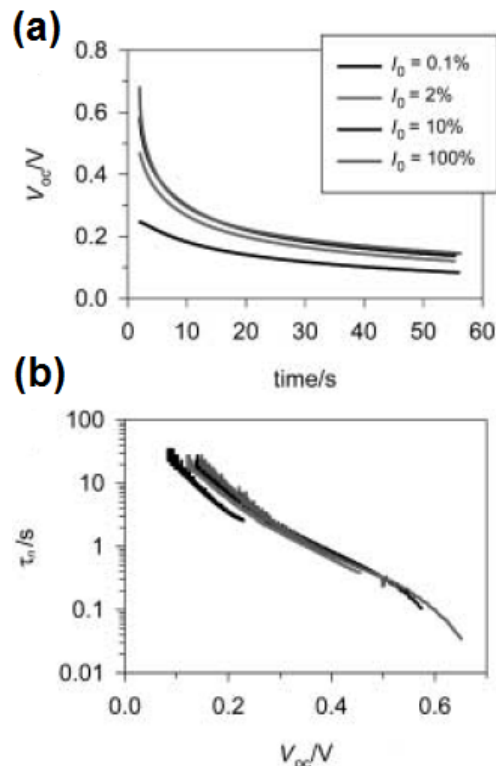
Zaban e colaboradores (2003) mostram que o tempo de vida do elétron pode ser calculado do transiente de decaimento da fotovoltagem usando a Eq. 2.17:

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{CA}}{dt} \right)^{-1}, \quad (2.17)$$

onde e é a carga do elétron, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Nessas medidas a célula solar é mantida em condição de circuito aberto enquanto é iluminada até a fotovoltagem alcançar a estabilidade, após isso, a iluminação é interrompida e o transiente da fotovoltagem é medido, na Fig. 22 está uma típica curva para essa medida.

Figura 22 – Em (a) temos a curva de decaimento do potencial de circuito aberto para diferentes intensidades luminosas e em (b) uma estimativa do tempo de permanência dos elétrons, obtida pela Eq. 2.17.



Fonte: ZABAN, 2003.

O decaimento observado na fotovoltagem tem um comportamento aparentemente

exponencial devido aos processos de recombinação desencadeados no interior da célula após o desligamento da fonte de luz incidente [90]. Entretanto, além dos processos de recombinações aqui citados e descritos na seção 2.2.1 ainda existem os caminhos de recombinação por meio dos estados de superfície (armadilhas) do TiO_2 e que também têm contribuição para o decaimento da fotovoltagem [91].

Neste capítulo foi possível perceber que as células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são uma alternativa viável às caras células de Silício, mesmo com os atuais problemas de reprodutibilidade e estabilidade. Além disso, também observa-se que a pesquisa em células solares requer um amplo domínio em diversas áreas do conhecimento, indo da química a física. Com a utilização das técnicas aqui descritas, no capítulo seguinte serão apresentados alguns resultados experimentais que mostram o real potencial de aplicação dos corante e dos dispositivos propostos neste trabalho, bem como a eficácia do aparato utilizado nessas medidas.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

3.1 Preparação dos Corantes

Neste trabalho utilizamos três corantes, dois orgânicos e um complexo sintético de Rutênio. Os dois corantes naturais são extraídos a partir da infusão de dois tipos de flores em água deionizada, *Hibiscus Sabdariffa* (**HB**) e *Plumbago-Auriculata*, também conhecida por *Bela-Emília* (**BE**). Já o corante sintético a base de **Rutênio (N719)**, comercialmente disponível, foi preparado em solução aquosa com água deionizada. A água deionizada foi utilizada como forma de evitar que impurezas presentes na mesma influenciassem nas medidas.

Para a determinação das massas dos extratos secos foi utilizada uma balança digital (Balança Analítica, Modelo: AUW220D - SHIMADZU) com cinco dígitos de precisão. As massas dos estratos secos naturais foram de 5 g, as quais foram adicionadas em um béquer contendo 50 ml de água deionizada, após a mistura os componentes foram levados para aquecimento em um agitador magnético aquecido a uma temperatura de 60° C por 15 minutos, esses valores de concentração e temperatura foram determinados após a otimização do procedimento para a máxima extração do corante. Para o corante N719 uma massa de 3,6 mg foi medida, e foi então adicionada a 3 ml de água deionizada e, em seguida foram levados ao banho ultrassônico por 15 minutos para uma melhor homogeneização da solução. Para evitar a absorção total da radiação, as soluções com Ru (N719) foram preparadas com quantidades adequadas de corante, pois inicialmente foi preparada um solução com 4,5 mg e resultou em uma solução muito concentrada, o que impediu a realização das medidas. As soluções após preparadas podem ser vistas na Fig. 23.

Figura 23 – Extrato dos corantes após o procedimento descrito acima, pela ordem temos: **HB, BE e RuII.**



Fonte: AUTOR, 2013.

Tentativas de extração dos corantes em etanol também foram realizadas, no entanto

o resultado das extrações foi abaixo daquele obtido com a água deionizada.

Para realizar a caracterização desses corantes utilizamos as técnicas de absorção óptica, luminescência e tempo de vida, mostradas a seguir.

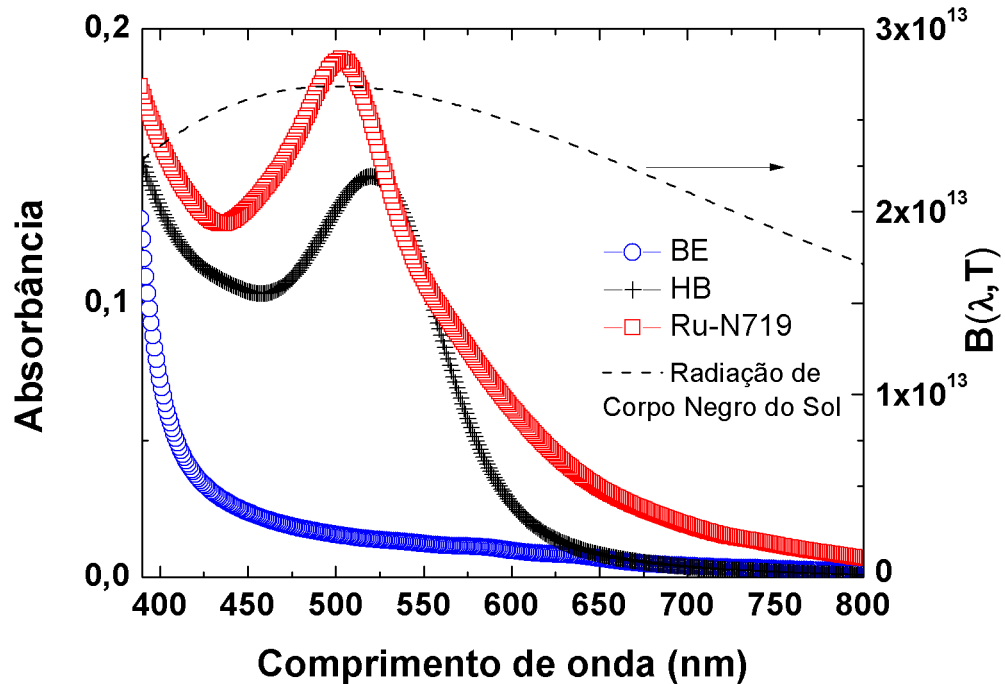
3.2 Absorção

Para investigar a viabilidade de utilização dos corantes foram realizadas medidas de absorção óptica, em especial, para avaliar a real possibilidade de implementação dos corantes BE e HB em CSSC, como alternativas aos corantes sintéticos existentes. As medidas de absorção foram realizadas em um espectrofotômetro LAMBDA 1050 da PerkinElmer.

Nessas medidas utilizamos uma cubeta de quartzo como recipiente para os extratos dos corantes, a utilização da cubeta de quartzo é importante para que não ocorra a absorção de comprimentos de onda na região do ultravioleta devido a sua ampla janela óptica. Inicialmente nas medidas tivemos a dificuldade de realizá-las devido a alta concentração dos corantes, ocasionado a absorção total da luz incidente. Para diminuir a concentração dos corantes fizemos diluições de 50% e posteriormente de 25% em água deionizada e com isso foi possível obter os espectros de absorção conforme Fig. 24.

Na Fig. 24 também é possível observar que tanto o corante HB quanto o Ru-N719 apresentam uma intensa absorção entre 500 e 550nm, essa intensa absorção na região do visível é um fator fundamental para corantes aplicados em células solares, pois isso fará com que o dispositivo utilize uma larga região do espectro solar. No caso do corante BE observamos apenas uma larga banda de absorção, e com intensidade relativa menor que a dos outros corantes. Não obstante, como foi observado durante a caracterização dos dispositivos, as fotocorrentes e fotovoltagens medidas para os dispositivos produzidos com esse corante são da mesma ordem de grandeza que a dos demais corantes. Esse fato pode ser um indício de que o corante BE apresenta um mecanismo de injeção de cargas com boa eficiência.

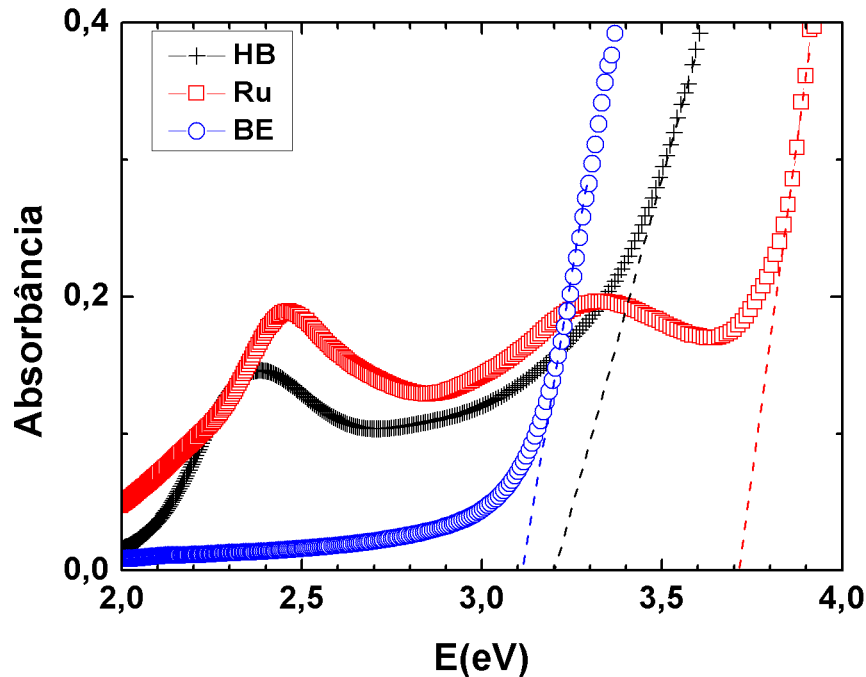
Figura 24 – Espectros de absorção dos corantes BE, HB e Ru-N719 na região visível do espectro, 400 - 800nm.



Fonte: AUTOR, 2013.

A partir dos espectros de absorção em função do comprimento de onda podemos obter os espectros em função da energia do fóton, usando a relação $E = hc/\lambda$ [eV], e com isso obter os espectros da Fig. 25. Com base nessa figura, uma estimativa do valor da energia da banda proibida (band gap) dos corantes foi obtida. Para isso, utilizou-se o método de calcular a reta tangente ao gráfico na região de absorção mais intensa. Foi obtido 3,2 eV para o HB, 3,1 eV para o BE e 3,7 eV para o N719. Dessa forma, vemos que os três corantes apresentam uma energia de gap que é próxima da energia do band gap do TiO_2 , que foi estimada em 3,3 eV e condizente com os resultados da literatura [44, 60]. A proximidade entre as bandas de energia é de grande relevância para o desempenho do dispositivo, pois com isso ocorrerão menos perdas energéticas associadas a injeção de cargas, como foi discutido na seção 2.2.1 [82, 83].

Figura 25 – Determinação do band gap dos corantes utilizados por meio da reta tangente ao espectro de absorção, onde observarmos que todos os três corantes apresentam valores da ordem do band gap do TiO_2 .



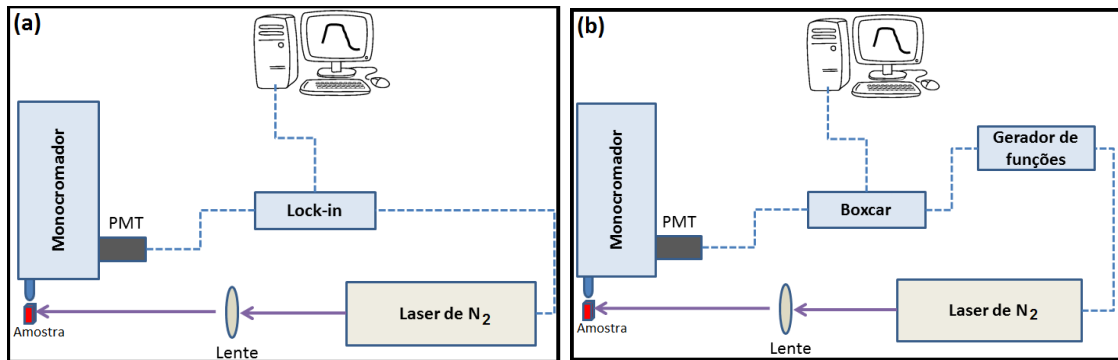
Fonte: AUTOR, 2013.

Como foi observado, realizar a caracterização óptica dos corantes se torna de fundamental importância para avaliar sua aplicabilidade nos dispositivos em questão.

3.3 Luminescência

Inicialmente para as medidas de luminescência utilizamos um laser pulsado de Nitrogênio com emissão em $\lambda = 337,1 \text{ nm}$, pulsos com duração de $\approx 4 \text{ ns}$, potência de 7,2 mW para cada pulso e frequência variável de 1-30 Hz da Spectra-Physics, modelo 337201-00. O aparato mostrado na Fig. 26(a) é composto de um monocromador da Science Tech, modelo 9057; acoplado a ele uma fotomultiplicadora (PMT) modelo S20 com resposta espectral na região de 280 a 850 nm; uma lente cilíndrica com distância focal de 15 cm, para focalizar o feixe laser na amostra; uma cubeta de quartzo contendo o corante. As medidas foram amplificadas e digitalizadas por meio de um Lock-in Amplifier SR530 da Stanford Research System conectado ao computador.

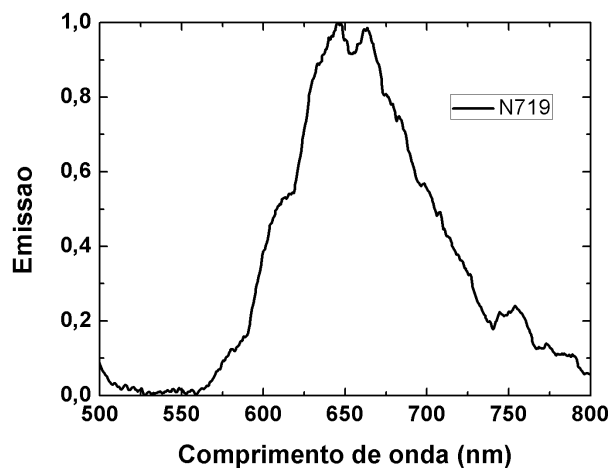
Figura 26 – Aparato experimental utilizado para as medidas de emissão dos corantes. Em (a) aparato sem sincronismo, em (b) utilização do gerador de funções para gerar sincronismo entre os equipamentos.



Fonte: AUTOR, 2013.

Todavia, depois de vários testes percebemos que existia um problema de sincronismo entre o laser de Nitrogênio e o lock-in e por isso não foi possível obter as medidas com esse aparato. Para resolver esse problema utilizamos um gerador de funções para gerar o sincronismo entre os componentes, além substituir o lock-in pelo Boxcar, uma vez que este equipamento pode amplificar com maior intensidade o sinal da amostra, o mesmo também foi usado nas medidas de tempo de vida, Fig. 26 (b). Com esse aparato realizamos medidas de emissão apenas para o corante de N719, pois os demais corantes apresentaram intensidade de emissão abaixo da capacidade de amplificação do sistema de detecção. Na Fig. 27 observamos o espectro de emissão do corante N719, o qual apresenta apenas um pico de emissão na região de 670nm.

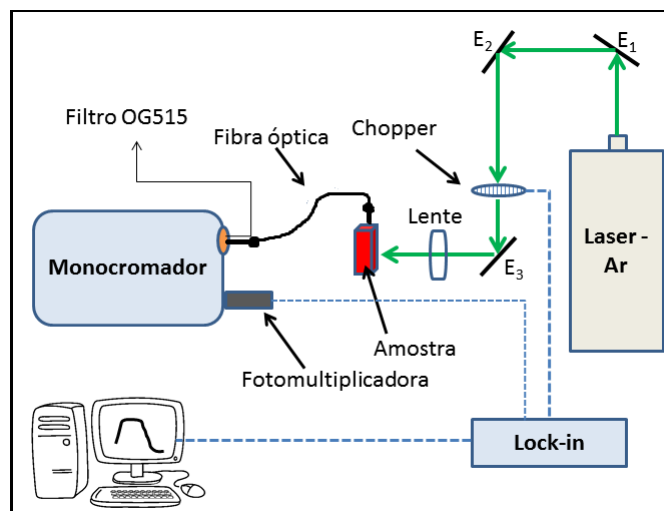
Figura 27 – Espectro de emissão do corante N719 com laser de bombeio em $\lambda = 337,1\text{nm}$.



Fonte: AUTOR, 2013.

Em substituição ao aparato da Fig. 26 utilizamos o aparato da Fig. 28, onde um laser de Argônio de alta potência foi utilizado para realizar o bombeio seletivo. O aparato é composto por um laser CW de Argônio da Coherent operando em linhas individuais, entre 365 e 528 nm; um monocromador McPherson 207; uma fotomultiplicadora (PMT), modelo H957-08, com resposta espectral na região de 185 a 950 nm; uma lente biconvexa com 15 cm de distância focal; um *chopper* mecânico da Stanford Research Systems, modelo SR540, para modular o feixe do laser e gerar o sinal de referência para Lock-in Amplifier SR530 e um filtro OG515 da Schott Optical Glass para cortar comprimentos de onda abaixo de 515 nm, de forma a reduzir a interferência do sinal do laser nas medidas. A aquisição das medidas foi feita por meio do software de computador, fornecido juntamente com monocromador, que interfaceava a conexão do computador com lock-in.

Figura 28 – Aparato experimental utilizado nas medias de emissão com o laser de Ar. Nessas medidas foram utilizados: laser CW de Ar, chopper, lock-in, monocromador, lente, cubeta de quartzo, fotomultiplicadora, 3 espelhos (E_1 , E_2 e E_3) para guiar o feixe laser, um cabo de fibra óptica e um computador para aquisição dos dados.

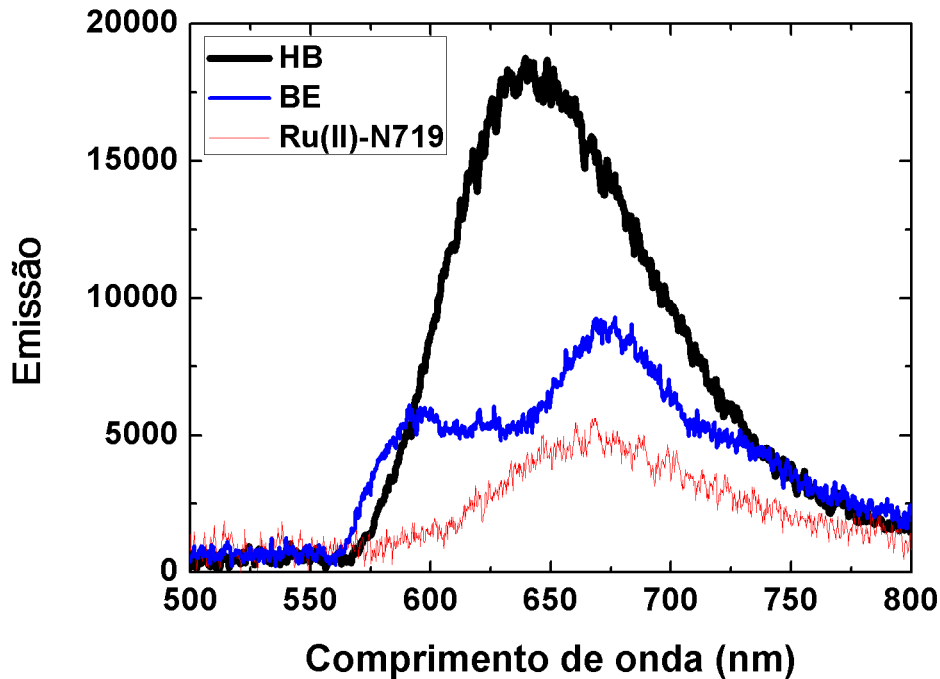


Fonte: AUTOR, 2013.

Com esse aparato foram obtidos espectros de emissão dos corantes HB, Ru-N719 e BE. Em tais medidas utilizou-se o laser de Argônio sintonizado em $\lambda = 488 \text{ nm}$, visto que, nessa região a intensidade do feixe é bastante elevada, de forma que foi possível observar uma emissão bastante pronunciada. Na Fig. 29 são mostrados os espectros de emissão dos referidos corantes, onde observa-se que os corantes HB e Ru-N719 apresentam apenas um pico de emissão cada, em 644 nm e 669 nm respectivamente. Enquanto o corante BE apresenta três picos, um na região de 595 nm, um em 675 nm e outro em 728 nm, esses três picos podem ser evidenciados utilizando o processo de deconvolução. Nessa figura também observamos que ao considerar a emissão como um processo de perda percebemos que o

corante HB apresenta as perdas mais significativas, enquanto o corante de Ru apresenta as menores perdas associadas a esse processo.

Figura 29 – Emissão dos corantes utilizados, com laser de excitação em $\lambda = 488 \text{ nm}$ e potência de 1,4 W, onde vemos que o corante de HB apresenta os maiores processo de perda associados com os processos de emissão.



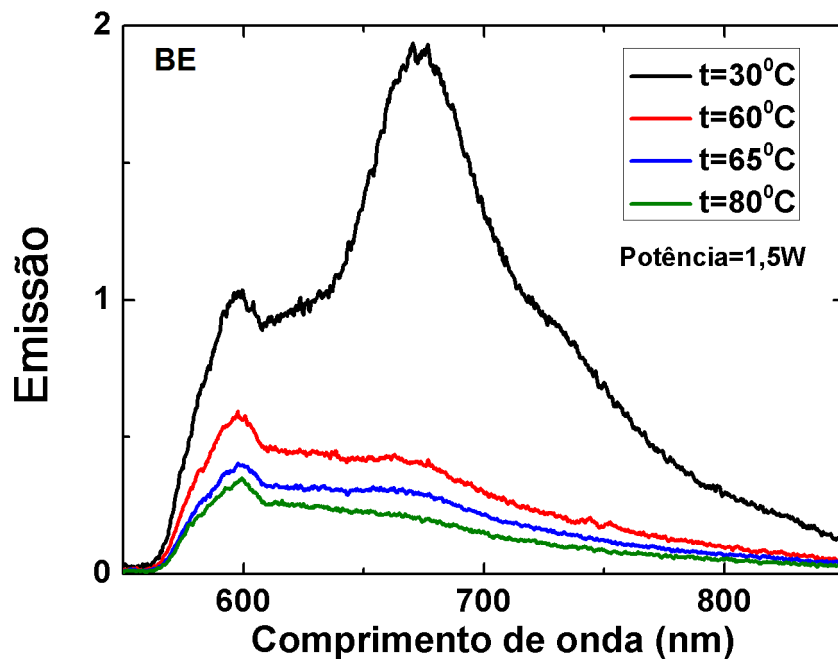
Fonte: AUTOR, 2013.

Como observado, ambos os corantes orgânicos aqui avaliados apresentam picos bem próximo daquele do corante de Ru, que é tomado como parâmetro da literatura, evidenciando suas compatibilidades para futuras aplicações em dispositivos solares. Como foi discutido no Capítulo 2, um dos fatores primordiais para o aumento na eficiência é que se tenham corantes com concordância entre os níveis de energia HOMO (na língua inglesa, Highest Occupied Molecular Orbital - Mais alto orbital molecular ocupado) e LUMO (na língua inglesa, Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Mais baixo orbital molecular desocupado) e as BV e BC do semiconductor de TiO_2 . Por exemplo, a existência de três picos de emissão no corante de BE pode ser uma característica boa para o mesmo, já que, como será apresentado na seção 3.6.2, as células montadas com tais corantes resultaram em elevados valores de fotovoltagem, se comparados ao das demais células. Uma possibilidade para esse fato é que os elétrons excitados decaiam para níveis com menor energia e deles serem injetados na banda de condução do semiconductor, ao invés de se recombinar com suas moléculas oxidadas ou com o eletrólito.

As medidas de emissão também foram úteis para analisar efeitos térmicos nos corantes. Os efeitos térmicos foram avaliados através do aquecimento dos corantes em solução. Para isso, colocamos a cubeta de quartzo utilizada nas medidas entre duas pastilhas de Peltier, para produzir o aquecimento da solução. A temperatura aplicada foi variada entre a temperatura ambiente (25 °C) e 80 °C enquanto monitorávamos a emissão para cada variação da temperatura.

Na Fig. 30 podemos ver o comportamento do corante BE conforme a temperatura da solução era variada de 30 °C para 60 °C.

Figura 30 – Espectro de emissão do corante BE para diferentes valores de temperatura, onde é possível observar o decréscimo na intensidade da emissão com o aumento da temperatura.



Fonte: AUTOR, 2013.

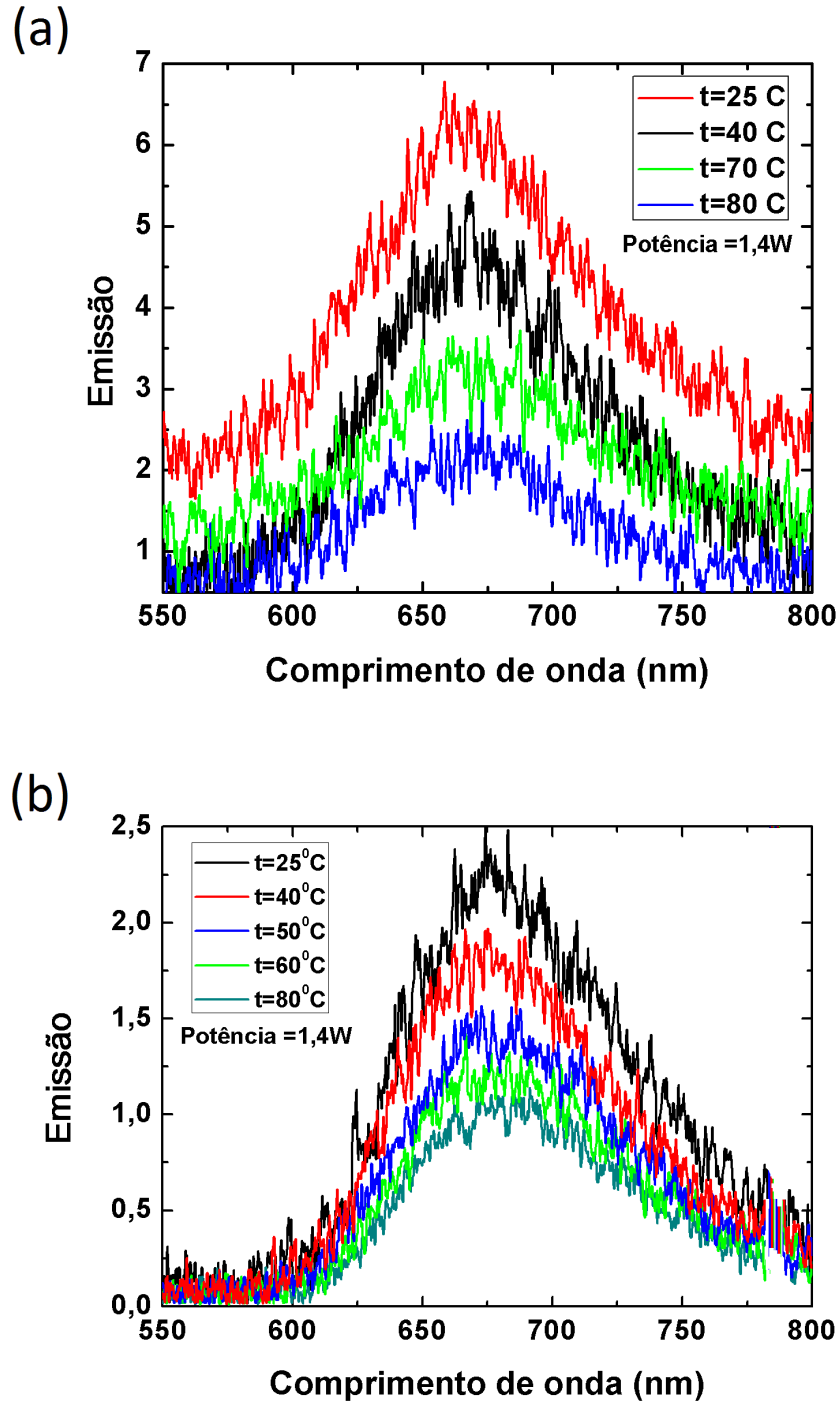
Nessa figura (Fig. 30) pode-se observar que a emissão do corante BE sofre um decréscimo significativo com a variação da temperatura, enquanto a mesma foi variada de 30 °C para 60 °C. Adicionalmente percebe-se um decréscimo de aproximadamente 5 vezes na intensidade do pico em 673 nm e, ao mesmo tempo, uma inversão entre os picos de maior intensidade, que agora é o de 597 nm. A queda na intensidade da emissão também pode ter uma contribuição da evaporação do corante, porém, esse efeito não deve ter grande contribuição nesse caso, porque a quantidade de líquido evaporada foi minimizada por manter fechada a tampa da cubeta que continha o corante. Em seguida foi observado que o aumento de mais alguns graus provocou praticamente o desaparecimento do pico

em 673 nm, mostrando que estes picos podem estar relacionados a diferentes estruturas presentes no corante, que reagem de forma bastante diferente aos estímulos térmicos. Disso, fica bastante evidente que variações na temperatura induzem mudanças muito significativas nas características dos compostos, chegando a prejudicar seu desempenho. Esta significativa variação da luminescência pode indicar uma perda na eficiência de injeção, já que o composto começa a apresentar problemas com relação a regeneração, que é alterada pela agitação térmica e consequente degradação do composto orgânico.

Usando esse resultado podemos fazer uma analogia para o caso em que o corante já está inserido no dispositivo solar, pois com o aquecimento promovido pela luz incidente ocorrerá aquecimento do corante, e conseqüentemente existirá uma perda na eficiência de injeção dos elétrons. Como será mostrado na subseção 3.6.3 o efeito térmico contribui negativamente para o desempenho dos dispositivos, fazendo com que sua voltagem de circuito aberto sofra uma diminuição da ordem de 0,03 V, $\approx 5\%$, em comparação com os valores da fotovoltagem obtidos com a utilização de um filtro passa baixa na frente da fonte de luz, esse filtro corta a radiação infravermelha e com isso inibe o aquecimento do dispositivo.

Pelas Fig. 31 (a) e (b) observa-se que de maneira semelhante aquela do corante BE, os corantes de HB e de Ru também apresentam um decaimento acentuado na intensidade da luminescência, indicando que esses corantes também são muito afetados pela temperatura. Porém, diferentemente do corante BE os picos de cada um dos corantes tem sua intensidade reduzida com sua forma preservada, o que possivelmente acarreta em menos prejuízo para o seu desempenho na célula. Contudo, como será mostrado na seção 3.6.3, a redução no potencial de circuito aberto foi a mesmo para os três protótipos de células de cada um dos corantes.

Figura 31 – Espectro de emissão do corante Ru-N719 em (a) e HB em (b) para diferentes valores de temperatura.



Fonte: AUTOR, 2013.

Utilizando o laser sintonizável de Ar excitamos os corantes com outros comprimentos de onda para verificar a existência de alguma alteração no espectro de emissão, mas não houve variação, fizemos bombeio em 514 nm, 496 nm, 488 nm, 476 nm e 472 nm.

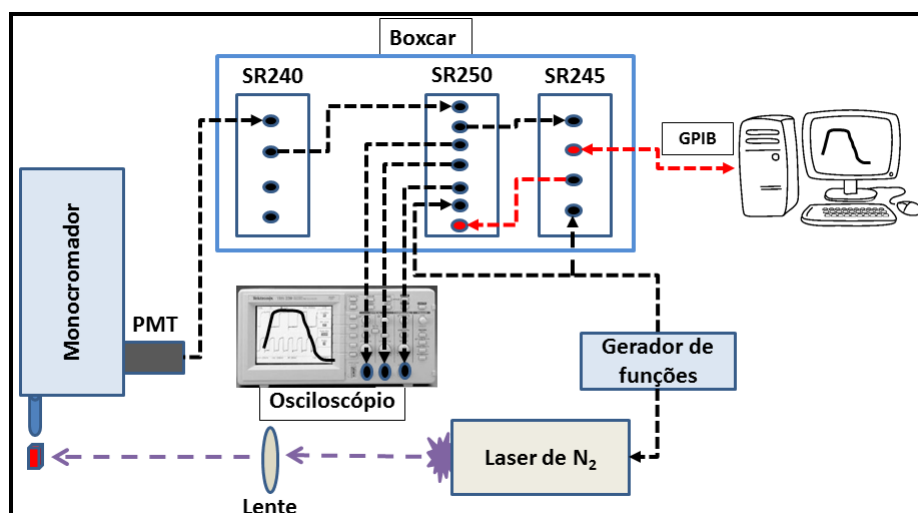
Atualmente existem alguns artigos com relação a utilização de corantes naturais ([27, 76, 77, 78]) para aplicações em dispositivos solares, mas o predomínio nos reportes da literatura está concentrado nos corantes sintéticos, principalmente aqueles base de Rutênio. Sendo assim, a busca por corantes que visem uma diminuição no custo de manufatura atrai bastante a atenção para o tema.

3.4 Tempo de Vida

O tempo de vida da luminescência (tempo que a molécula permanece excitada) nos fornece informações sobre potenciais candidatos a corantes para células solares. Aqueles corantes que apresentam tempos de vida mais longos propiciam um melhor desempenho para a célula, já que a rápida injeção de elétrons (≈ 100 ps) irá prevalecer com relação ao processo de recombinação que ocorre com uma velocidade menor (*milissegundos – segundos*).

Inicialmente testamos nosso aparato com material conhecido, no caso o Ru(II)-N719, que tem um tempo de vida da ordem de 50 ns. Um esquema do aparato experimental utilizado pode ser visto na Fig. 32.

Figura 32 – Aparato utilizado para as medidas de tempo de vida do estado excitado dos corantes. O sistema é composto por um monocromador, uma PMT, um laser pulsado de N_2 , um gerador de funções, um osciloscópio, um Boxcar com os módulos SR240A, SR245 e SR250, uma lente com distância focal igual a 15 cm e um computador para aquisição dos dados.



Fonte: AUTOR, 2013.

Nesse caso utilizamos parte do aparato apresentado da Fig. 26, entretanto, dessa vez utilizamos o sinal amplificado diretamente da fotomultiplicadora pela gaveta SR240A, o que nos permitiu obter as medidas com maior facilidade. O aparato consistiu de um laser de Nitrogênio pulsado ($\lambda = 337,1$ nm); um gerador de funções foi usado para dar o

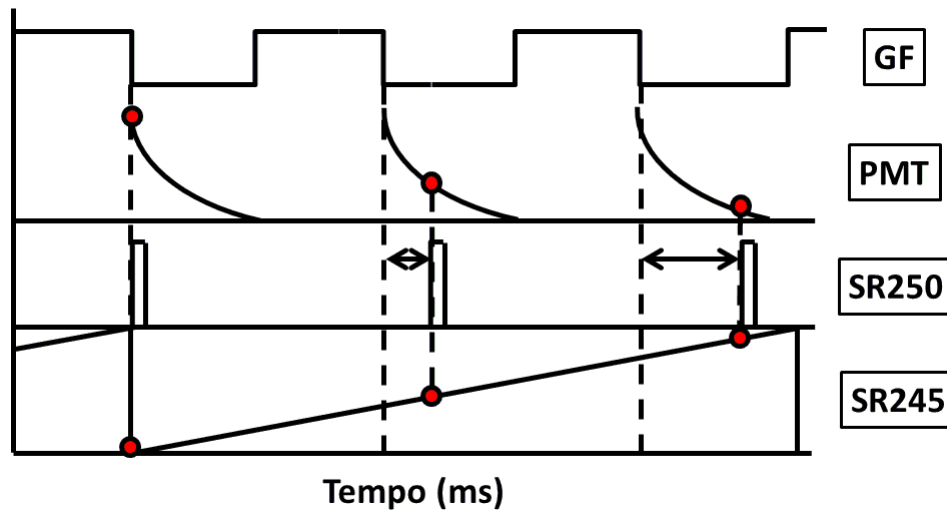
sincronismo ao aparato; um monocromador da Science Tech, modelo 9057, para a seleção dos comprimentos de onda; uma PMT S20 com resposta espectral na região de 280 a 850 nm para a detecção do sinal; um osciloscópio digital TDS2024C da Tektronix; uma lente com distância focal de 15 cm , para focalizar o feixe do laser na amostra; um Boxcar com os módulos: SR240A (Fast Preamp), para amplificar o sinal da PMT; SR250 (Gated Integrator and Boxcar Averager Module) para receber o *trigger* do gerador de funções e o sinal amplificado pela SR240A, e posteriormente enviar os sinais de saída para o osciloscópio e também para o módulo SR245; SR245 (Computer Interface Module) para realizar a conexão do equipamento com o computador pela saída GPIB.

Na Fig. 32, do aparato experimental, a seta vermelha da esquerda ligando o módulo SR245 ao módulo SR250 tem a função de gerar o atraso (*delay*) para a medida, através de uma rampa de potencial gerada pelo computador. A outra seta vermelha faz a conexão com o computador, enviando e recebendo as dados via porta GPIB.

Nesse caso a técnica consiste em medir amostragens dos decaimentos temporais das fluorescências em um trem de pulso. Conforme mostrado na Fig. 33, o trem de ondas quadradas do gerador de funções (GF) é utilizado como sinal de sincronismo em todo o aparato experimental. Inicialmente esta onda é responsável pelo sincronismo com o laser de nitrogênio. De acordo com a especificação técnica deste equipamento, a cada modulação da onda quadrada do sinal no nível alto para o nível baixo há a emissão de um pulso do laser. Pulsos com duração temporal de $\approx 4\text{ ns}$ são emitidos com frequências compreendidas entre 1-30 Hz. Nossas medidas foram feitas com a frequência fixa de 30Hz. Os sinais do gerador de funções foram também utilizados para simultaneamente sincronizar os módulos SR245 e SR250 do Boxcar. O módulo SR245 foi responsável pela digitalização do sinal analógico e pela geração de um sinal em forma de rampa de tensão crescente 0-10 V. O módulo SR250 foi responsável pelo controle temporal do processo de medida das amostragens do trem de decaimento de fluorescência. O módulo SR245 gerava um sinal em forma de rampa crescente variando entre 0-10 V entre um número específico de ondas quadradas. Este parâmetro era utilizado como forma de definir o tempo total de aquisição da medida. O sincronismo permite um número fixo de pulsos para cada medida e o número de pulsos escolhido define o tempo total da medida. A variação da tensão da rampa é utilizada como o controle do atraso temporal da janela de medida do módulo SR250.

Ainda pela Fig. 33, cada pulso do sinal de modulação do gerador de funções forçou um aumento do atraso da janela de medida do módulo SR250. Desta forma, em cada pulso o sinal era medido em um tempo diferente. Este procedimento permite que o tempo de trânsito de sinais em dispositivos como fotomultiplicadoras seja compensado, se o trem de pulso do laser emitido estiver operando em baixas frequências. Isto é possível, pois, em geral, as fotomultiplicadoras apresentam tempo de respostas relativamente rápidos, da ordem de alguns nanosegundos.

Figura 33 – Procedimento utilizado nas medidas do tempo de vida. GF representa o gerador de funções, PMT a fotomultiplicadora utilizada, SR250 e SR245 são os módulos do Boxcar que foram utilizadas.



Fonte: AUTOR, 2013.

Essa configuração experimental foi utilizada pelo fato do tempo de vida do corante ser muito curto e, pelo fato do sistema de detecção da fotomultiplicadora necessitar de um tempo de termalização antes de medir o próximo sinal.

As amostras de corante N719 foram excitadas com o laser pulsado de N_2 ($\lambda = 337,1 \text{ nm}$) e a partir daí obtivemos o espectro de emissão conforme Fig. 27. Nesta medida fizemos uma varredura de 500 a 800 nm. Com isso, foi visto que o corante apresenta apenas um máximo em torno de 650 nm, semelhante ao que foi obtido anteriormente nas medidas realizadas com o laser de Ar.

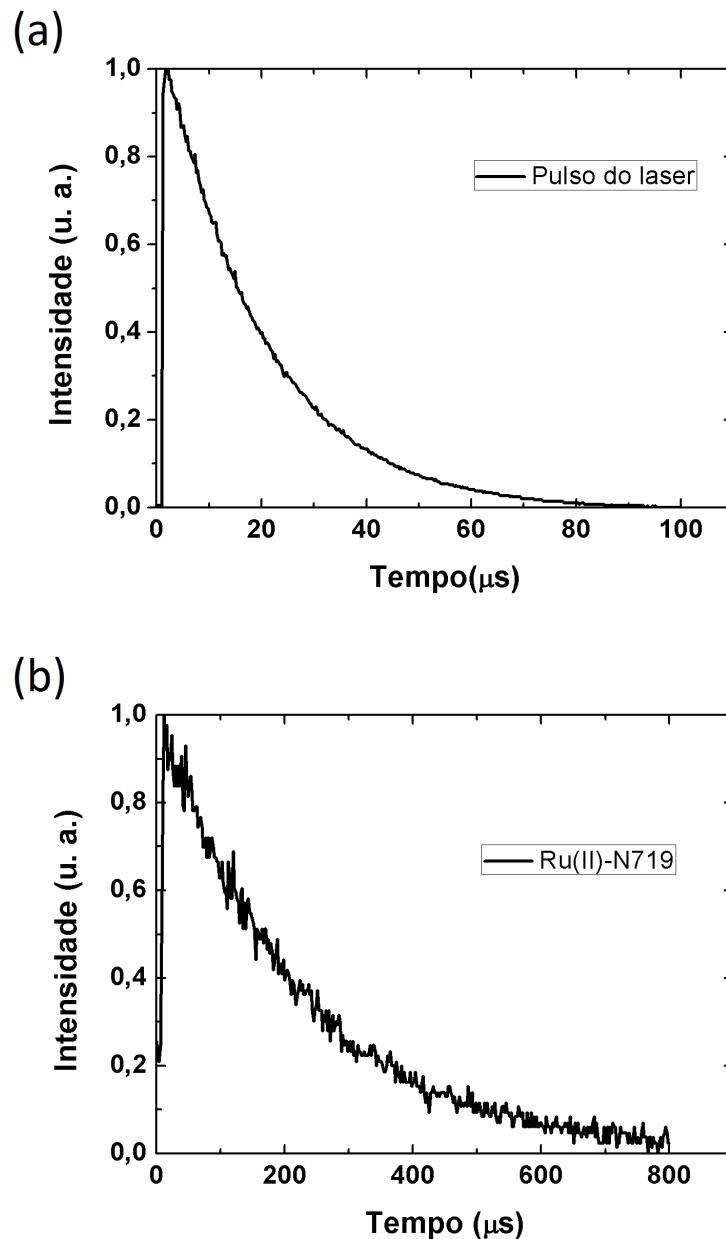
As medidas de tempo de vida foram feitas com a luminescência em $\approx 650 \text{ nm}$, com a seleção do comprimento de onda feita por meio de um monocromador. O tempo de decaimento do nível obedece a uma lei exponencial com um tempo característico dado pela relação:

$$N(t) = N(0) \exp(-t/\tau), \quad (3.1)$$

na qual, $N(0)$ é a intensidade da luminescência em $t = 0$, e τ é o tempo de vida do nível estudado.

O comportamento típico das medidas de tempo de vida pode ser visualizado nas Fig. 34 (a) e (b). Em primeira aproximação, os decaimentos temporais das luminescências apresentaram o comportamento exponencial esperado.

Figura 34 – Medida do pulso do laser em (a), e tempo de vida do corante N719 em (b).

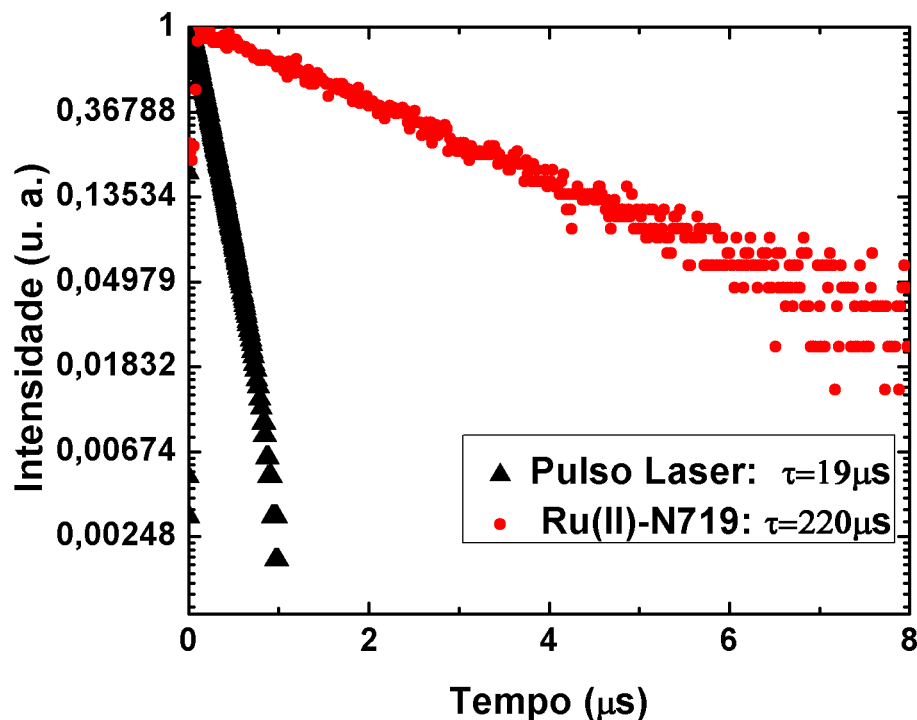


Fonte: AUTOR, 2013.

O tempo de vida está relacionado com o decaimento nas curvas, usando um ajuste com uma função exponencial simples encontramos os tempos de vida. O tempo de decaimento depende de vários fatores, entre eles, da concentração do corante, pois podem ocorrer efeitos de reabsorção e outras perdas não radiativas. Os efeitos de reabsorção foram investigados pela variação na concentração dos corantes em solução. Foram realizadas diluições dos corantes em água deionizada nas escalas de 50% e 25% do volume do corante em solução. Com isso, foi possível observar um significativo aumento na luminescência com o decréscimo da concentração, evidenciando assim efeitos de reabsorção pelas moléculas.

A determinação do tempo de vida é feita pela linearização das curvas de decaimento apresentadas e posteriormente calculando o seu coeficiente angular. Desse procedimento foram obtidos: $220 \mu s$ para o N719 e $19 \mu s$ para o pulso do laser (Fig. 35). Esses valores estão acima dos valores encontrados na literatura, pois a especificação técnica do laser informa que o pulso do laser tem $4 ns$, e o tempo de vida do corante seria de $50 ns$ [75], o que nos leva a crer que nosso aparato apresenta tempo de resposta acima dos tempos que precisamos medir.

Figura 35 – Comparação entre os tempos de vida medidos com o aparato descrito na Fig. 32, onde podemos observar a grande diferença entre os mesmos. Contudo, essas medidas não correspondem ao que esperávamos, pois o tempo de vida desse corante é da ordem de nanosegundos, enquanto obtivemos tempos da ordem de μs . A medida do pulso do laser também resultou em tempos bem acima dos $4ns$ esperados. Dessa forma, devido a essa dificuldade experimental não conseguimos obter os tempos de vida do corantes utilizados.



Fonte: AUTOR, 2013.

Mesmo com essa deficiência pudemos perceber que de fato existe uma diferença significativa entre os tempos medidos para o laser e o corante. A inconsistência entre os valores medidos e aqueles esperados pode estar relacionada com a constante de tempo RC

(resistência-capacitância) devido a alta impedância de entrada dos equipamentos. Para solucionar esse problema será necessário fazer a mudança da carga da PMT para 50 Ohms e utilizar um casador de impedância.

Além desta fotomultiplicadora testamos outras duas, a R406 (resposta espectral 400 a 1100 nm, tempo de resposta 2 ns e tempo de trânsito 22 ns) e a H957-08 (resposta espectral 185 a 950 nm, tempo de resposta 2,2 ns e tempo de trânsito 22 ns). Nessas PMTs variamos a tensão aplicada aos cátodos em busca de reduzir o tempo de trânsito, porém, nem uma variação significativa nas medidas foi detectada com esses procedimentos.

3.5 Montagem das Células Solares

O processo de montagem dos dispositivos envolve várias etapas, que vão desde o tratamento do substrato condutor até a junção dos eletrodos positivo e negativo da célula.

3.5.1 Tratamento dos Eletrodos de ITO

A montagem dos dispositivos inicia-se com o procedimento de limpeza dos substratos condutores de ITO da seguinte forma:

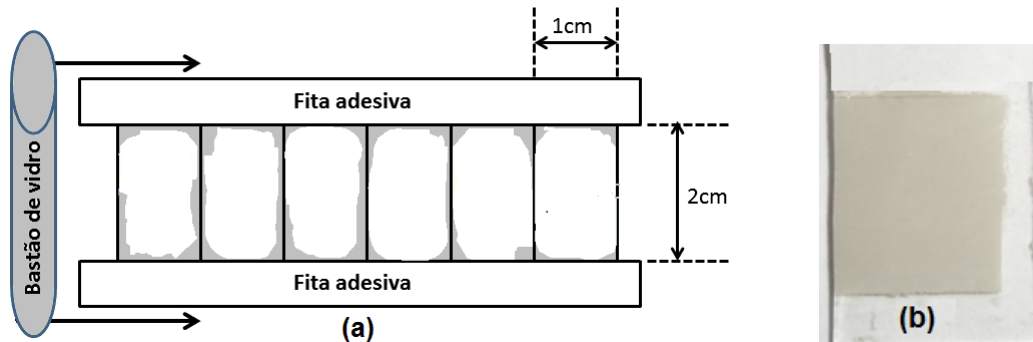
1. Verificar o lado condutor, que deve ficar voltado para cima;
2. Preparar uma solução de 10% (v/V) de detergente alcalino Extran em água destilada;
3. Colocar os substratos de ITO nessa solução por 30 minutos;
4. Retirar os substratos de ITO e remover o excesso de detergente com água destilada e então colocá-los em água destilada por 30 minutos;
5. Repetir o passo 4 duas vezes;
6. Colocar os substratos de ITO em álcool isopropílico por 15 minutos;
7. Retirar do álcool e deixar secar sobre um papel toalha.

3.5.2 Deposição e Sensibilização dos Filmes de TiO_2

Inicialmente preparamos uma solução com 3 g de TiO_2 P25 da Degusa; 1,2 g de Polietilenoglicol (PEG) 6000 em 5 mL de água destilada e deixamos sob agitação por 15 minutos. Posteriormente foram adicionados à solução 0,1 mL de Acetilacetona e mantida a agitação por mais 5 minutos; em seguida mais 2 mL de água destilada, mantendo sob agitação por 5 minutos; 0,025 mL de TritonX100 e mantida a agitação por mais 5 minutos.

Após o preparo da solução de TiO_2 o próximo passo foi realizar a deposição do filme no substrato condutor de ITO, Fig. 36.

Figura 36 – Em (a) temos o procedimento de deposição do filme de TiO_2 sobre o substrato condutor de ITO utilizando a técnica de espalhamento com bastão de vidro, também conhecida *doctor blading*, onde a espessura do filme é dada por fitas adesivas fixadas nas extremidades laterais do vidro, formando assim um canal para o filme. Em (b) temos a aparência do filme após todo o processo de preparação, incluindo a sinterização.

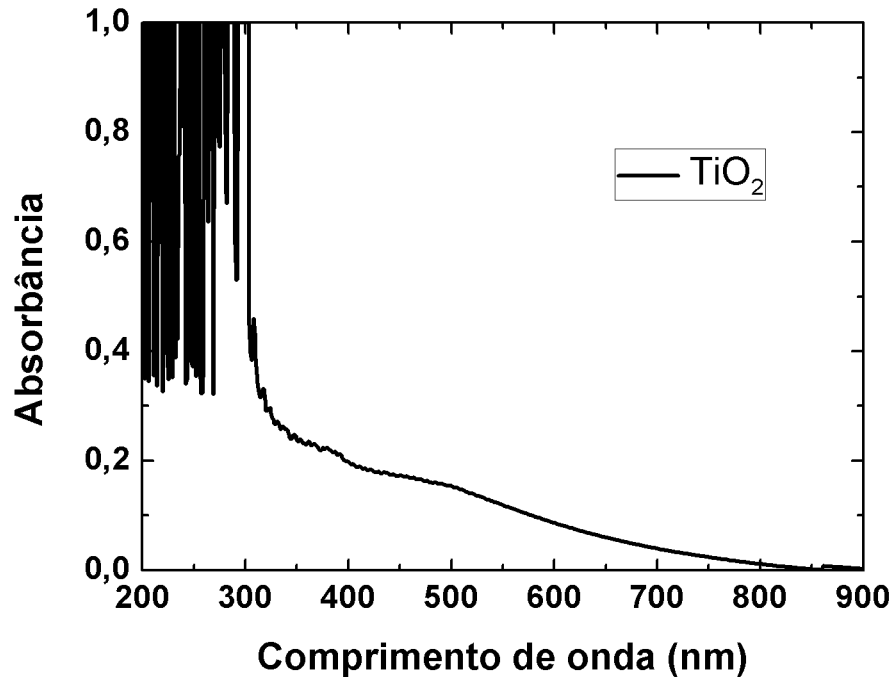


Fonte: AUTOR, 2013.

Nessa etapa colocamos com uma micropipeta uma quantidade da solução de TiO_2 de forma a cobrir parcialmente a superfície do substrato de ITO e em seguida utilizamos o método de espalhamento com bastão de vidro (esse método é também conhecido como *doctor blading*), deslizando-o da esquerda para a direita na Fig. 36 (a), e com isso formando o filme de TiO_2 . A espessura do filme é determinada por fitas adesivas com espessura de $\approx 50\mu m$ (Scotch Magic Tape da 3M) coladas nas extremidades laterais dos vidros com ITO, conforme Fig. 36 [24].

Feito o procedimento de deposição dos filmes os mesmos foram deixados secar por aproximadamente 30 minutos e em seguida levados para sinterização em uma mufla a $450^\circ C$ por 30 minutos, quando retirados da sinterização foram deixados resfriar a temperatura ambiente, ver Fig. 36(b). Para verificar as características espectroscópicas desses filmes fizemos medidas de absorção, e verificamos que os mesmos possuem intensa absorção na região do ultravioleta e não possuem absorção significativa na região do visível, vide Fig. 37, essa característica é a esperada para o filme, pois o ideal é que o corante absorva grande parte da radiação solar que atravessou o filme de TiO_2 .

Figura 37 – Espectro de absorção do TiO_2 depositado sobre o vidro com ITO, onde podemos perceber que ele tem uma intensa absorção na região do ultravioleta, no entanto, na região do visível não apresenta absorção significativa.



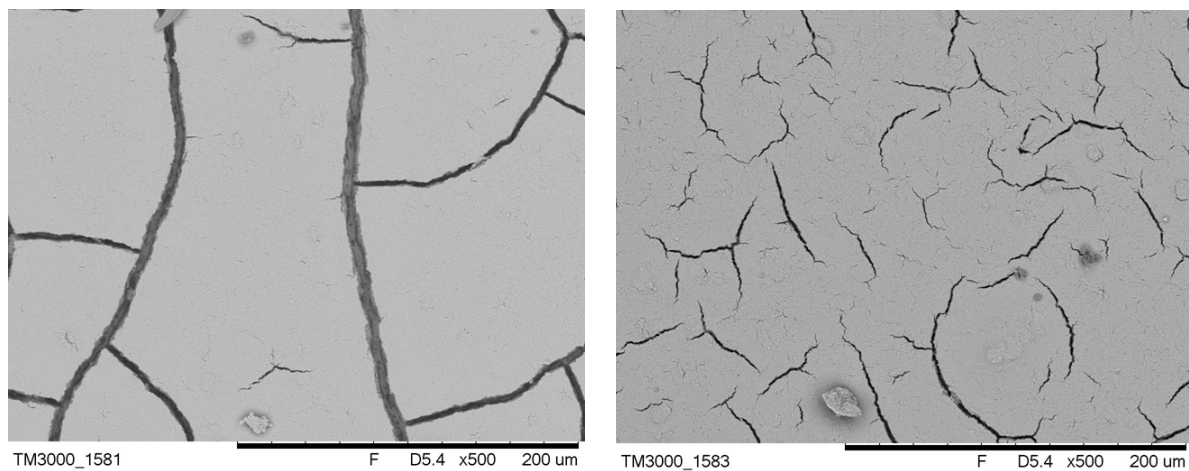
Fonte: AUTOR, 2013.

Um fator negativo decorrente da fabricação dos filmes que foi possível observar está relacionado com o procedimento de sinterização, pois verificamos que a resistividade (R) dos filmes de ITO passou de $R = 26,4 \Omega/cm^2$ antes, para $R = 149,1 \Omega/cm^2$ depois da sinterização. Esse aumento, de aproximadamente 6 vezes, na resistividade prejudica o desempenho da célula, introduzindo mais um mecanismo de perda, o que equivale a aumentar um termo de resistência em série no circuito da célula.

Após a sinterização obtivemos imagens de MEV (Microscópio de Varredura Eletrônica da HITACHI, TM3000) da superfície dos filmes de TiO_2 e pudemos observar que existem muitas diferenças entre as superfícies, Fig. 38. Na imagem da esquerda as fissuras são bem mais extensas que aquelas na imagem da direita. Isso influencia bastante no funcionamento das células, provocando reações de recombinação entre elétrons da BC do TiO_2 e os íons I_3^- presentes no eletrólito [90, 92]. Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos na busca de minimizar os efeitos provenientes dessas fissuras superficiais. Chiu e colaboradores (2011) implementaram a técnica de deposição eletroforética (EPD - Electrophoretic Deposition) para a obtenção de uma segunda camada de TiO_2 , com a finalidade de preencher os espaços entre as fissuras, e com isso conseguiu aumentar o

coeficiente de difusão dos elétrons em uma ordem de magnitude [93]. Por isso, técnicas que permitam uma maior reprodutibilidade para a fabricação dos filmes é importante para o bom funcionamento da célula, o que seria possível com a implementação de técnicas que minimizem as forças de tração oriundas do espalhamento com o bastão, tais como a deposição por *spin coating* [94].

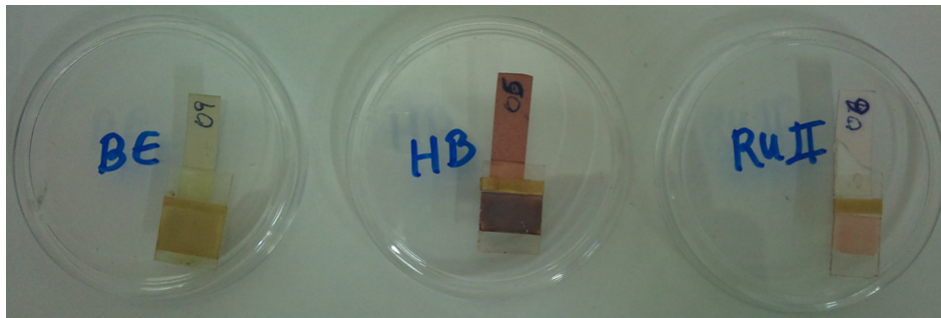
Figura 38 – Imagens com MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica) dos filmes de TiO_2 . Nessas imagens vemos que existe uma variação nas fissuras superficiais dos dois filmes, o da esquerda apresentando fissuras de tamanho bem maior que o da direita.



Fonte: AUTOR, 2013.

A última etapa na fabricação do eletrodo positivo da célula é a sensibilização dos mesmos pelos corantes mostrados na seção 3.1. Nesse momento os filmes de TiO_2 são completamente submersos nos extratos dos corantes, conforme Fig. 23, por um período de 18 horas, para que se tenha uma intensa adsorção das moléculas dos corante à superfície do filme, vide Fig. 39.

Figura 39 – Filmes de TiO_2 sensibilizados pelos corantes.



Fonte: AUTOR, 2013.

Alguns testes foram feitos também com TiO_2 da Vetec, outro fabricante, no entanto, os filmes não tiveram uma boa aderência a superfície do substrato condutor, de forma que quando foram sensibilizados houve uma perda significativa do filme, inviabilizando a montagem dos dispositivos. Essa ineficiente aderência a superfície provavelmente se deve ao tamanho das partículas do TiO_2 deste fabricante ser maior que o Degusa, de forma a dificultar as ligações superficiais com o substrato condutor.

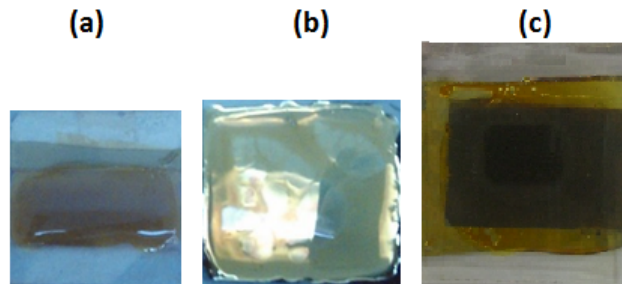
3.5.3 Eletrólito Polimérico

Para a preparação do eletrólito polimérico procedemos da seguinte forma: 0,12 g do elastômero foram adicionadas em uma solução de 1 mL de Tetraidrofurano (THF) com 1 mL de etanol; em seguida foram adicionadas 0,0108 g de Iodeto de Sódio (NaI) e 0,00108 g de Iodo ressublimado (I_2). Essa mistura foi deixada sob agitação por 24 h para a completa dissolução dos componentes e então utilizada para montar as células [24]. Esse procedimento foi realizado no Instituto de Química e Biotecnologia da Ufal.

3.5.4 Junção dos Eletrodos

O procedimento final de montagem dos protótipos é a união dos dois lados da célula, o eletrodo positivo e o contra-eletrodo de platina, o qual foi fornecido pelo Instituto de Química e Biotecnologia da Ufal. O procedimento de montagem consiste em espalhar o eletrólito polimérico sobre cada um dos eletrodos com o auxílio de uma micropipeta, enquanto o mesmo ainda se encontra líquido, Fig. 40 (a) e (b). Por fim, os dois eletrodos são unidos formando a célula apresentada na Fig. 40 (c).

Figura 40 – Em (a) está o eletrodo positivo com a camada de eletrólito, em (b) o contra-eletrodo de platina com a camada de eletrólito e em (c) a célula após a junção dos eletrodos.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.6 Caracterização Elétrica das Células

A caracterização elétrica consiste em realizar alguns tipos de medidas que nos trazem informação sobre o desempenho dos dispositivos. Aqui realizamos basicamente quatro tipos de medidas elétricas dos dispositivos, foram elas: variação da corrente com a intensidade luminosa, espectro IPCE, curvas $J \times V$ e decaimento do potencial de circuito aberto. Dessas medidas é possível avaliar o desempenho das células e obter alguns de seus parâmetros característicos. Em seguida serão mostrados os resultados e descritas as técnicas experimentais envolvidas em cada medida.

3.6.1 Fotocorrente

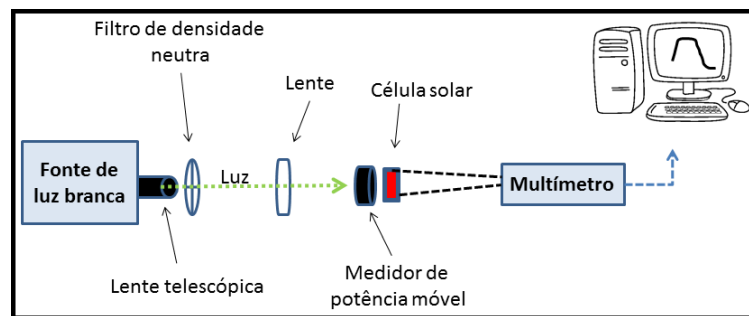
Com essas medidas foi possível avaliar o desempenho dos dispositivos para intensidades de luz incidente relativamente altas e, desta forma, realizar uma comparação entre os regimes de trabalho para os dispositivos produzidos com os diferentes corantes e, além disso, testar a reprodutibilidade dos dispositivos. Essa metodologia oferece uma maneira relativamente simplificada de realizar uma primeira análise.

Para a realização dessas medidas o aparato experimental requer alguns cuidados, no sentido de que o ambiente de realização das medidas não influencie nas mesmas. Essa influência se dá por meio de luzes externas e também perturbações no aparato, o que pode levar a um resultado impreciso. Dessa forma, para evitar tais fatores negativos, durante essas medidas tomamos o cuidado de montar o aparato em local apropriado e isolado de luzes externas, o que foi conseguido com a montagem do aparato sobre uma mesa óptica e envolto por uma caixa escura e com a luz ambiente desligada.

Um esquema do equipamento utilizado para esse experimento está na Fig. 41 e consiste de: uma fonte de luz branca de 250 W da Science Tech INC., modelo TH3(QTH);

um conjunto de lentes telescópicas e uma lente plano-convexa para colimar o feixe na amostra; um filtro de densidade neutra para regular a intensidade da luz incidente na célula; um medidor de potência da Coherent, modelo OP-2VIS, munido de um seletor de comprimentos de onda; um multímetro da Agilent, modelo 34401A - 6 1/2, foi utilizado para registrar os valores de fotocorrente para um computador por sua saída GPIB.

Figura 41 – **Aparato utilizado nas medidas de fotocorrente com variação na intensidade da luz incidente e também para as medidas de decaimento do potencial.**

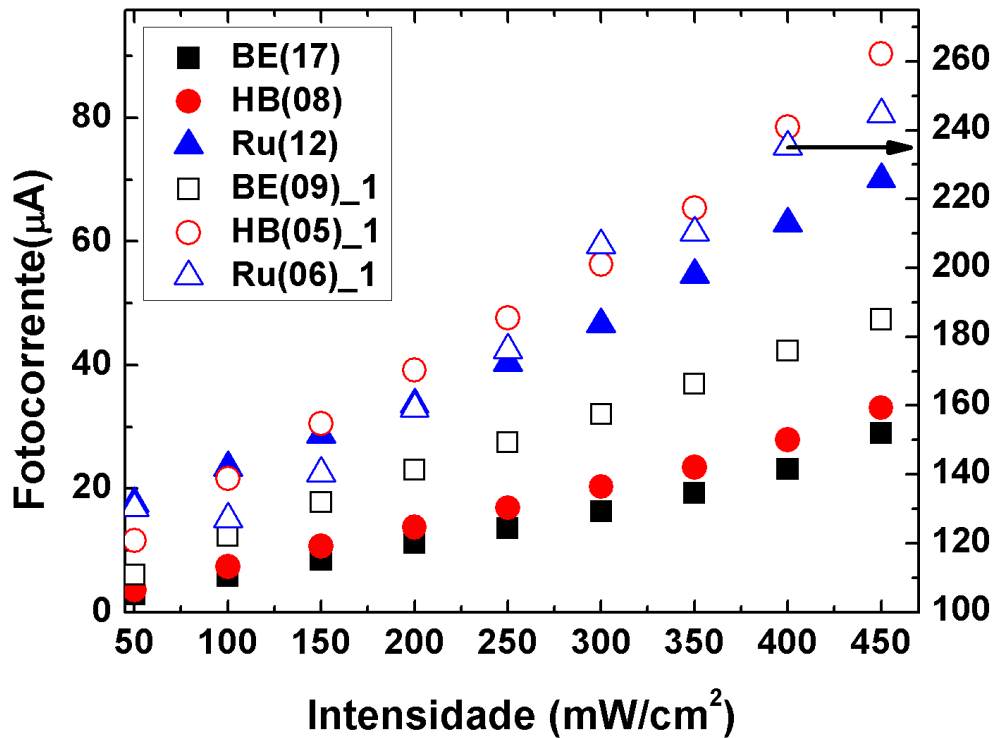


Fonte: AUTOR, 2013.

Nessas medidas incidimos luz com intensidades entre 50 mW/cm^2 e 450 mW/cm^2 variando de $50 \text{ em } 50 \text{ mW/cm}^2$, em seguida esperávamos aproximadamente 10 minutos para que o valor da fotocorrente estabilizasse e então os valores da fotocorrente eram medidos pelo multímetro. Após a medida recolocávamos o medidor de potência e ajustávamos o valor da potência incidente, aqui foram utilizadas 6 células solares, duas de cada corante.

Como pode ser observado na Fig. 42, o comportamento da fotocorrente com o aumento da intensidade luminosa ocorre de forma linear, como também foi obtido por Huang e colaboradores para células a base do corante Ru [95]. Esse comportamento também é um reflexo do fato que os processos de absorção de fótons pelo corante são processos lineares, ou seja, com a absorção de apenas um fóton. É possível também observar que para baixas intensidades, de até 150 mW/cm^2 , existe pouca variação no valor da fotocorrente para 5 das células em estudo, mostrando que para intensidades usuais, que são em torno de 100 mW/cm^2 , as células produzidas com os corantes BE e HB estão em boa concordância com aquelas produzidas com o corante da literatura (Ru). Observamos ainda que a célula HB(05) supera a Ru(12), o que é um bom indício, pois mesmo com pouca reprodutibilidade as células com corantes orgânicos conseguem superar as de corante sintético, também é possível ver que a célula BE(09) apresenta fotocorrente superior as células BE(17) e HB(08). Com esses resultados para a célula com BE nos motivamos a continuar as pesquisas para melhorar seu desempenho.

Figura 42 – Fotocorrente gerada pelas células solares devido a incidência de diferentes intensidades de uma fonte de luz branca, onde 2 células de cada corante foram analisadas, totalizando 6 dispositivos. O eixo da direita se refere apenas a curva da célula indicada pela seta, os triângulos azuis vazados.



Fonte: AUTOR, 2013.

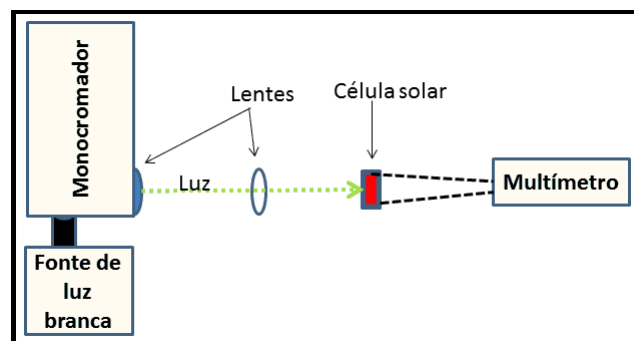
O que pode inicialmente ser observado dos resultados é a dificuldade de reprodutibilidade dos dispositivos. Como podemos observar a célula Ru(06) apresenta valores de fotocorrente de até $250 \mu A$ o que equivale a aproximadamente 5 vezes o máximo valor gerado por cada uma das demais células. Um fator importante é o fato que as células que tem os símbolos preenchidos foram produzidas anteriormente as demais, as quais apresentam em todos os casos valores de fotocorrente mais baixos que sua semelhante, o que acrescenta ainda mais variáveis ao problema da reprodutibilidade, por exemplo a umidade do ar, a temperatura em que foram montadas etc. Contudo, o estudo de células fabricadas dessa forma desperta muito a atenção por se tratar de uma alternativa de baixo custo às células de corante sintéticos [76, 96, 97, 98, 99, 100]. Alguns fatores como a estrutura química ainda precisam ser avaliados no caso dos corante de BE e HB, só dessa forma será possível desenvolver modelos físicos/químicos mais fidedignos.

3.6.2 IPCE e Curva JxV

IPCE

Para as medidas do espectro IPCE (ou espectro de ação) o aparato típico é mostrado na Fig. 43. Este é constituído por um monocromador Science Tech, modelo 9057; uma fonte de luz branca de 250 W da Science Tech INC., modelo TH3(QTH), responsável pela excitação seletiva em diversos comprimentos de onda; uma lente plano convexa, para colimar o feixe de luz, o qual tinha dimensão retangular de 3,65 mm x 7,7 mm (medidas com um paquímetro através de sua projeção em um anteparo transparente); uma lente biconvexa, para focalizar o feixe na amostra; um multímetro da Agilent, modelo 34401A - 6 1/2, foi utilizado para medir os valores de fotocorrente.

Figura 43 – Aparato utilizado nas medidas de IPCE das células solares. Essa medida era realizada pela incidência de luz de vários comprimentos de onda enquanto a fotocorrente do dispositivo era medida por meio de um multímetro. O intervalo de comprimentos de onda utilizado foi de 400 a 680 nm com variações de 20 em 20 nm.



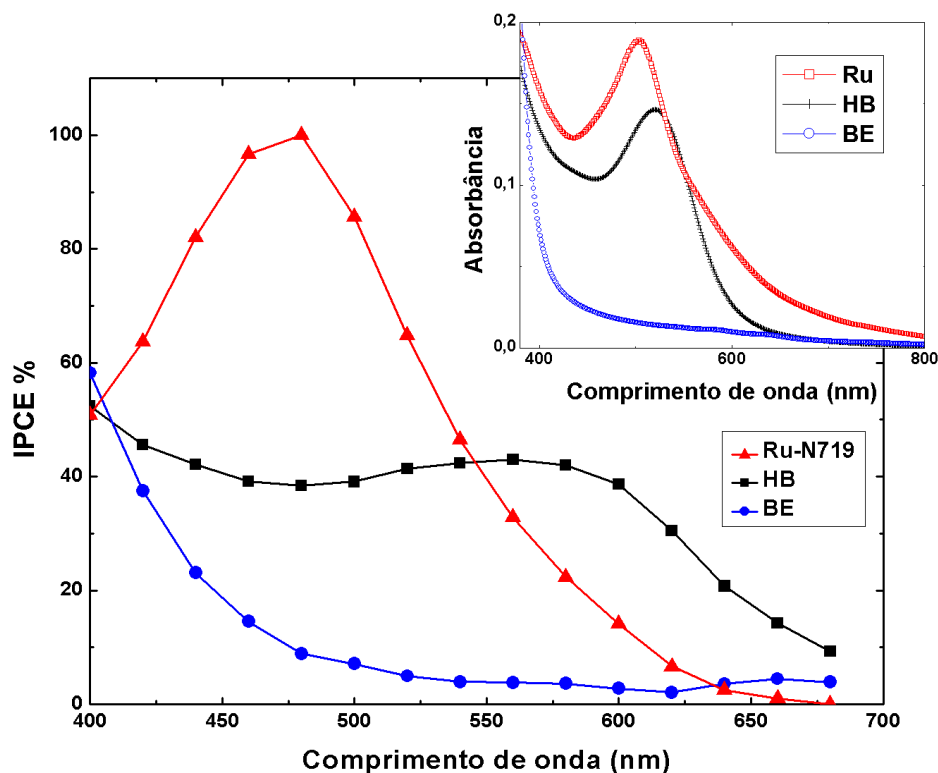
Fonte: AUTOR, 2013.

Nessas medidas a intensidade média foi de $170 \mu W/cm^2$, o comprimento de onda foi variado de 20 em 20 nm iniciando em $\lambda = 400 \text{ nm}$ até $\lambda = 680 \text{ nm}$. Esse intervalo foi definido após a observação dos espectros de absorção das células. Pois nessa região foi observada a maior absorção dos corantes adsorvidos à superfície do semiconductor. Com essas medidas é possível ter uma ideia do quanto os corantes são eficientes na absorção de luz com determinado comprimento de onda, nos dando assim indicativos de como poderiam ser implementadas melhorias de forma a bloquear a radiação que for dispensável para o dispositivo.

Na Fig. 44 podemos observar o comportamento dos espectros IPCE (espectros de ação) obtidos por meio da Eq. 2.16 para as células com os diferentes corantes. O dispositivo com o corante Ru apresenta IPCE máximo da ordem de 98% quando $\lambda \approx 480 \text{ nm}$ e que decresce aproximadamente a zero na região de 550 a 700 nm. Já o dispositivo com

o corante HB apresenta máximo IPCE da ordem de 52% e 43% em $\lambda = 400 \text{ nm}$ e em $\lambda = 560 \text{ nm}$, respectivamente, com o valor reduzindo quase a zero próximo a 700 nm . Com relação a célula com o corante de BE podemos observar que a mesma apresenta valores de IPCE mais modestos que as anteriores, tendo seu valor máximo de 59% em $\lambda = 400 \text{ nm}$ e reduzindo rapidamente logo em seguida.

Figura 44 – Espectros IPCE para as três células solares analisadas. No inserto estão os espectros de absorção dos respectivos corantes, onde pode-se ver a semelhança entre esses espectros e os espectros IPCE.



Fonte: AUTOR, 2013.

Comparandos aos recentemente reportados na literatura vemos que esses valores de IPCE estão em boa concordância, levando em conta tanto corantes naturais quanto sintéticos. Por exemplo Calogero e col. (2012) obtiveram valores de IPCE de 32% para extratos de amora silvestre [100], enquanto que para o corante N719 Chung e col. (2012) obtiveram valores da ordem de 90% para o IPCE em $\lambda = 520 \text{ nm}$ [71].

Por essas medidas observamos que essa técnica relativamente simples é muito importante e útil para a caracterização dos dispositivos, pois com ela é possível se ter uma boa estimativa da resposta espectral dos dispositivos em estudo.

Mesmo com o modesto valor de IPCE para o dispositivo com o corante BE a continuidade dos estudos acerca do mesmo ainda é motivada quando analisamos os valores reportados na literatura e, além disso, seus relativamente altos valores de FF e também de fotovoltagem de circuito aberto, como serão mostrados a seguir.

Curva JxV

Nas medidas das curvas de densidade de corrente pelo potencial ($J \times V$) utilizamos um aparato semelhante ao descrito na Fig. 43, no entanto, incidíamos a luz diretamente nas células sem que a mesma passasse pelo monocromador. Os respectivos valores de potencial e fotocorrente eram registrados por um potenciostato/galvanostato da Eco Chemie Autolab PGSTAT30 conectado a um computador. A intensidade média da luz incidente foi de 100 mW/cm^2 .

As típicas curvas $J \times V$ para os seis dispositivos em estudo são apresentadas na Fig. 45, onde é possível observar que as células de Rutênio (Ru(06) e Ru(12)) apresentaram os maiores valores de J , variando entre $0,30 \text{ mA/cm}^2$ e $0,35 \text{ mA/cm}^2$. Os valores encontrados para as células com HB ou com BE foram inferiores, variando entre $0,10 \text{ mA/cm}^2$ e $0,18 \text{ mA/cm}^2$, isso equivale a aproximadamente metade dos encontrados para as células de Ru. Considerando os valores de voltagem observamos que os resultados tem alteração significativa para a célula BE(17). Esta célula apresenta FF de 0,64, valor comparável as de Ru que atingem 0,66. Isto mostra que os dispositivos de corantes naturais tem características que competem com aqueles que utilizam corantes sintéticos, com a vantagem de terem um custo de produção muito baixo.

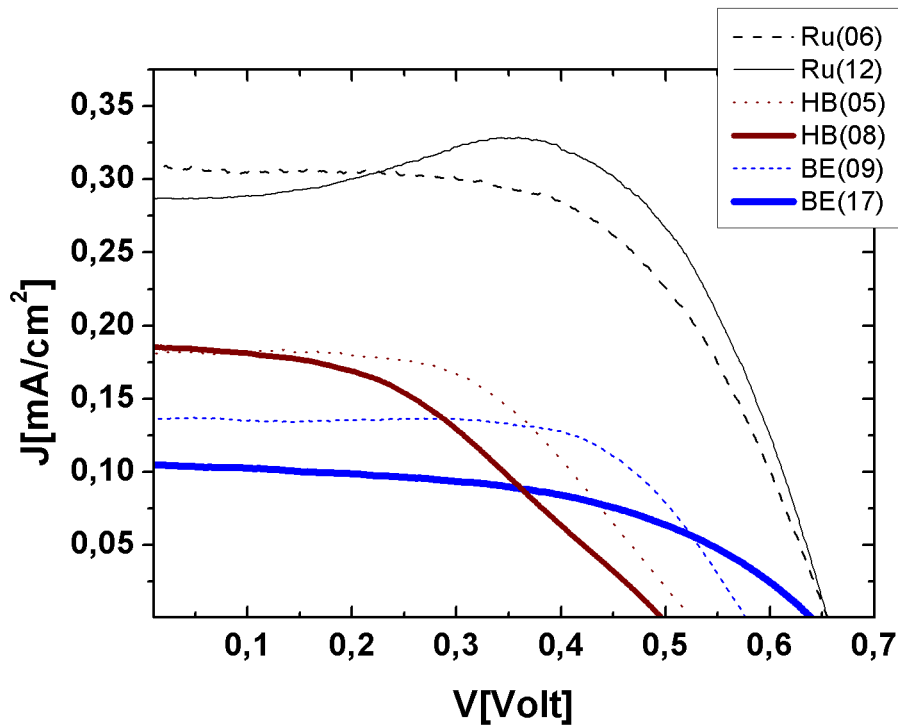
Por meio dos gráficos da Fig. 45 podemos determinar os parâmetros característicos de cada um dos dispositivos, conforme a Tab. 1, tais como voltagem de circuito aberto, densidade de corrente de curto circuito, fator de preenchimento e eficiência.

Tabela 1 – **Parâmetros medidos das células: máxima fotovoltagem, densidade de corrente de curto circuito, fator de preenchimento e eficiência, respectivamente.**

	V [Volt]	J _{CC} [mA/cm ²]	FF	η%
Ru(06)	0,66	0,31	0,58	0,12
Ru(12)	0,65	0,30	0,64	0,14
HB(05)	0,53	0,18	0,53	0,05
HB(08)	0,50	0,19	0,43	0,04
BE(09)	0,58	0,13	0,66	0,05
BE(17)	0,64	0,11	0,51	0,03

Fonte: AUTOR, 2013.

Figura 45 – Curvas $J \times V$ das seis células montadas, duas de cada corante.



Fonte: AUTOR, 2013.

Na Tab. 1 podemos ver que as células de uma maneira geral apresentam baixas eficiências. As células com Ru apresentaram as eficiências mais altas, da ordem de 0,14%, enquanto as com HB e BE apresentaram eficiências da ordem de 0,05%, que são valores baixos para o que é encontrado na literatura quando comparados com corantes sintéticos de alto desempenho, por exemplo Calogero e col. mostraram eficiências abaixo de 1% para células baseadas em pigmentos naturais extraídos de frutas [100]. Todavia, se considerarmos outros parâmetros das células, como o FF, podemos ver que eles atingem valores médios de 0,61, 0,48 e 0,59 para as células com Ru, HB e BE, respectivamente. Pode ser observado que o valor do FF para a células com BE difere apenas em 3% do valor da célula com Ru, enquanto para a célula com HB a diferença é de 20%, esses valores estão na ordem dos que são reportados na literatura [69]. Dessa forma, percebemos que os dispositivos a base de corantes orgânicos tem grande potencialidade para produção de dispositivos solares.

3.6.3 Decaimento do Potencial

Em grande parte a variação nos valores de fotocorrente nas CSSC está relacionada com a corrente de recombinação e, de uma forma simplificada, esses efeitos podem ser observados pela curva de decaimento do potencial de circuito aberto em função do tempo.

Para realizar essas medidas utilizamos o aparato descrito na Fig. 41 e, adicional-

mente, um filtro óptico que transmite apenas luz com comprimento de onda $\lambda < 700 \text{ nm}$, de forma que retiramos a radiação térmica que atinge a célula. Seguindo os procedimentos experimentais com relação ao isolamento do aparato descrito na subseção 3.6.1, tais como montar os equipamentos sobre uma mesa óptica e isolado de luzes externas e, além disso, mantínhamos a célula protegida da luz em um ambiente escuro até que fôssemos utilizá-la.

O procedimento para as medidas consistia inicialmente em conectar a célula ao aparato, em seguida a fonte de luz branca era ligada de forma incidir diretamente na célula, o sistema era mantido assim por 10 minutos. Este tempo permitia que o potencial atingisse um patamar de estabilidade. Em seguida a fonte de luz era desligada e o decaimento do potencial era adquirido, pela saída GPIB do multímetro para um computador, durante uma hora. A intensidade de luz incidente foi mantida constante em 235 mW/cm^2 , com a utilização de um filtro de densidade neutra. A outra parte da medida é basicamente igual a essa, no entanto, nesse momento foi colocado um filtro óptico na saída da fonte luminosa e o decaimento adquirido após desligar a luz incidente.

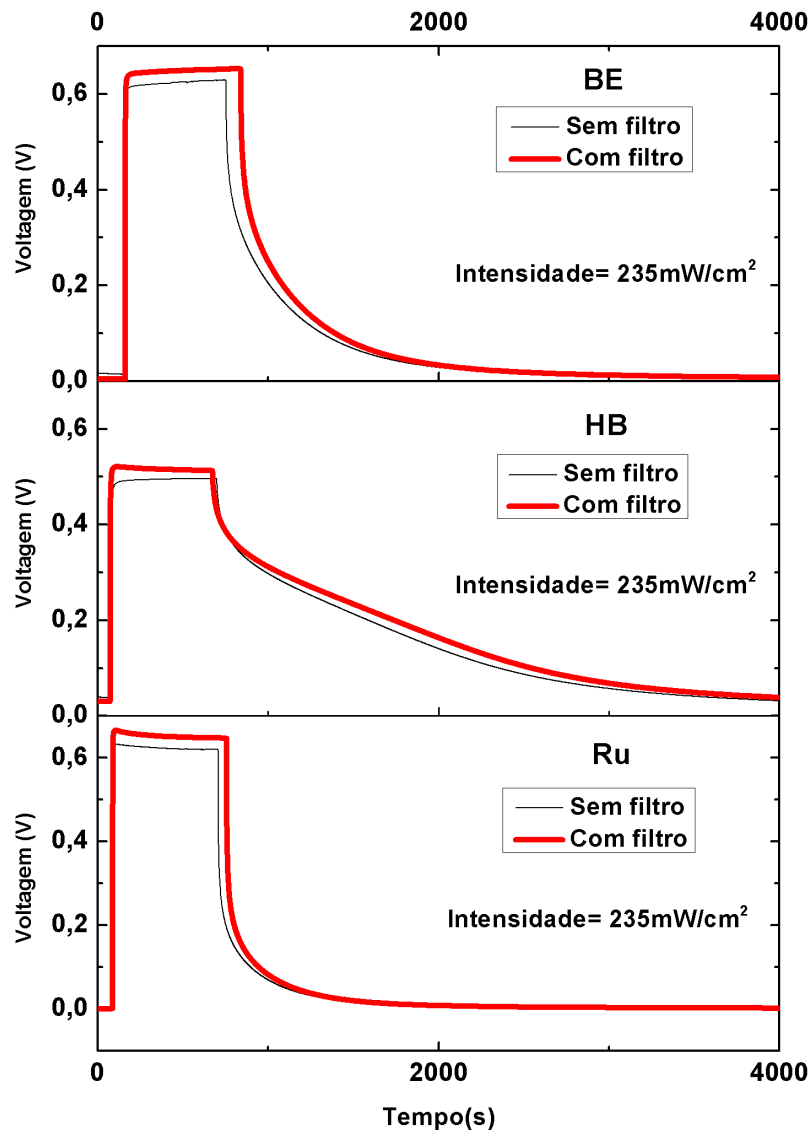
Típicas curvas de decaimento do potencial podem ser vistas na Fig. 46, onde as regiões de fotovoltagem constante representam o tempo no qual a luz permaneceu ligada, a intensidade da luz incidente foi de 235 mW/cm^2 . As máximas fotovoltagens obtidas com incidência direta de radiação foram 0,62 V para a célula com o corante BE, 0,49 V para aquela com o HB e 0,61 V para a célula com o Ru. Esses valores de fotovoltagem estão na mesma ordem de grandeza ou um pouco maiores que aqueles encontrados na literatura, mesmo considerando os corantes sintéticos a base de Rutênio, largamente utilizados, e o conhecido corante natural de HB [69, 87, 93, 100, 101, 102], esse resultado indica que as células feitas com o proposto corante BE tem um desempenho aceitável para motivar análises adicionais, visando melhorá-lo para futuras aplicações como sensibilizador.

Da Fig. 46 também é possível observar diretamente que as células apresentam tempos de decaimento distintos. As células orgânicas tem tempo de decaimento maiores que a de Ru. Neste caso, a célula de HB tem tempo maior que a de BE. Este fato está diretamente relacionado a velocidade dos processos de recombinação que ocorrem no interior da célula. Quanto mais lento seu decaimento menos processos de recombinação estão presentes no dispositivo [8, 69, 82, 89, 103]. Contudo, não são encontrados na literatura dados para medidas desse tipo em células com corantes naturais para serem tomados como parâmetro, o que dificulta uma comparação direta.

Analisamos também a dependência do decaimento do potencial com a radiação infravermelha incidente. Para tal, adicionamos um filtro passa baixa (bloqueia comprimentos de onda maiores que 700 nm) na saída da fonte de luz branca. O efeito desse filtro pode ser observado pelo aumento do potencial de estabilidade das três células. O maior valor medido para o potencial foi 0,65 V na célula com o corante BE, enquanto que para as células de HB e Ru obtiveram-se 0,51 V e 0,64 V, respectivamente. Observou-se

também que em todas as células houve um aumento da ordem de 0,03 V ($\approx 5\%$) no valor do potencial de estabilidade, esse efeito pode estar associado a efeitos térmicos no decaimento da luminescência observado na seção 3.3. Naquele caso vimos que o aumento da temperatura ocasiona um decaimento acentuado na luminescência, indicando perdas na eficiência de injeção de elétrons pelo corante devido ao aumento na temperatura.

Figura 46 – Curvas de decaimento do potencial para as células montadas com os três corantes estudados aqui. Nessas medidas avaliamos também a contribuição térmica para o potencial gerado pelas células, com a utilização de um filtro passa baixa, que bloqueia radiação na região do infravermelho, $\lambda > 700 \text{ nm}$.



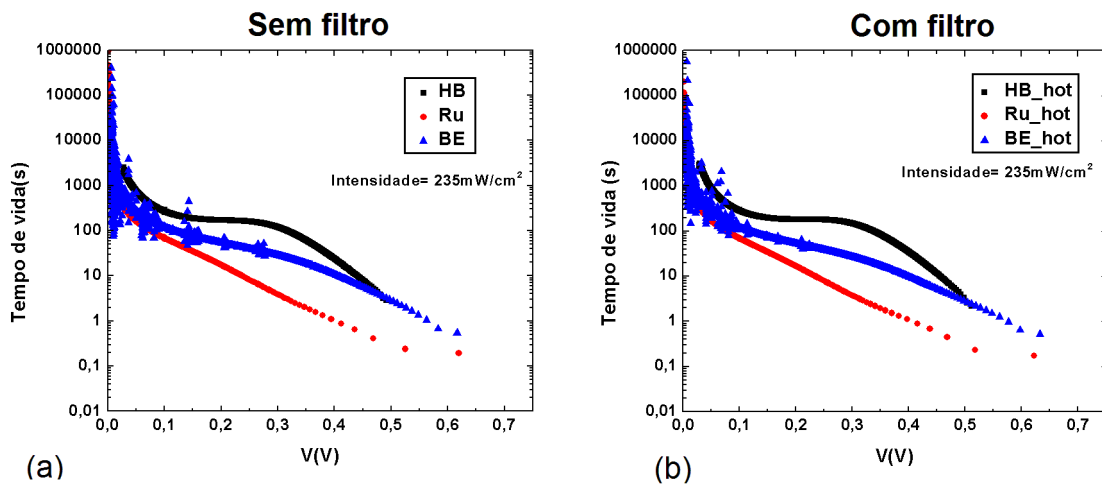
Outro fator que tem contribuição no decréscimo da fotovoltagem está relacionado ao fato de que quando a temperatura aumenta ocorre o aquecimento do eletrólito polimérico o que, conseqüentemente, pode ocasionar o seu derretimento fazendo com que o dispositivo perca parte do contato entre os eletrodos. Dessa forma, ocasionando uma diminuição significativa na densidade de corrente que o atravessa.

Para obter uma estimativa do tempo de permanência do elétron na banda de condução do TiO_2 podemos utilizar a equação proposta por Zaban e col. [89], Eq. 3.2, para analisar as curvas de decaimento do potencial:

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{CA}}{dt} \right)^{-1}, \quad (3.2)$$

de onde obtemos as curvas das Fig. 47 (a) e (b).

Figura 47 – Curvas do transiente de decaimento do potencial para três células com diferentes corantes. Em (a) sem a utilização do filtro óptico e em (b) com a utilização do filtro.



Fonte: AUTOR, 2013.

Nesses gráficos é possível observar que a célula com o corante HB apresentou os maiores tempos de vida para os elétrons na banda de condução do TiO_2 , logo em seguida vieram aquelas com BE e Ru, respectivamente. No entanto, não é possível observar grandes variações no tempo de vida dos elétrons devido ao bloqueio da luz com $\lambda > 700 \text{ nm}$. Isto sugere que a célula com o corante HB apresenta processos de recombinação mais lentos, enquanto o dispositivo com o corante Ru apresenta os processos de recombinação mais pronunciados, o que de certa forma acarreta em uma maior perda de potência útil da célula.

Nos gráficos podemos observar que o comportamento da curva da célula com HB apresenta uma variação de forma acentuada para valores mais baixos do potencial. Comportamentos desse tipo podem estar associados a processos de recombinação dos elétrons via o substrato condutor de ITO, os quais podem ser dominantes sobre a recombinação com a nanoestrutura do TiO_2 para potenciais mais baixos. Esse comportamento pode ser comparado ao discutido por Quintana e col. para células solares de TiO_2 com eletrólito líquido, onde foi observado um comportamento não uniforme para o decaimento do potencial associado a dois processos de recombinação diferentes [103]. Com esse procedimento vemos que a partir de uma simples medida é possível observar importantes características intrínsecas desses dispositivos.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho de dissertação foi investigada a viabilidade de implementação de técnicas de espectroscopia óptica e de eletrônica para caracterização de dispositivos fotovoltaicos. Na investigação buscou-se parâmetros característicos das células solares com 3 corantes distintos. Os três corantes utilizados foram: um sintético a base Rutênio (*Ru(II)* - N719) que é largamente utilizado para o desenvolvimento de células, com amplo conhecimento na literatura e dois obtidos de fontes naturais, das flores *Hibiscus Sabdariffa* (HB) e *Plumbago-Auriculata*, também conhecida como *Bela-Emília* (BE). O corante HB já apresenta alguns resultados publicados na literatura, contudo, o BE não apresenta resultados até o momento. Com esses corantes foram produzidos protótipos de células solares. A configuração desses dispositivos foi baseada nas células de Grätzel, consistindo em um semicondutor nanocristalino de TiO_2 sensibilizado por um corante, a ativação do dispositivo foi feita com um eletrólito polimérico contendo íons de I^-/I_3^- (Iodo/tri-iodeto). Esses dispositivos foram caracterizados através de medidas de absorção óptica, tempo de vida, curvas JV , espectros IPCE e decaimento da voltagem de circuito aberto.

As medidas de absorção óptica possibilitaram determinar as características espectroscópicas dos corantes, onde obtivemos que os corantes N719 e HB apresentam picos de absorção em 505 nm e 525 nm respectivamente, enquanto o corante BE apresenta intensa absorção na região de comprimentos de onda próximos do ultravioleta (375 a 450 nm). A partir dessas medidas de absorção foi possível estimar a energia da banda proibida desses corantes, valores de 3,2 eV, 3,1 eV e 3,7 eV foram medidos para o HB, o BE e o N719, respectivamente. Para o filme TiO_2 as medidas de absorção indicaram um valor de 3,3 eV para a banda proibida. Vemos com isso que, a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO dos corantes são bem relacionados com o band gap do TiO_2 , fazendo com que as perdas energéticas se minimizem, conforme discutido no Capítulo 2. Dentro da precisão experimental, eles apresentam boa concordância com o que seria apropriado para a construção dos dispositivos. Todavia, não foi possível determinar a posição da energia relativa para os HOMOs dos corantes com a banda de valência do TiO_2 .

As emissões com laser de excitação em 488 nm para as soluções dos corantes resultaram nos picos em 644 nm e 669 nm para o HB e o N719, respectivamente. Enquanto o corante BE apresentou três picos em 595 nm, 675 nm e 728 nm. Isto sugere que o HB e o N719 apresentam somente dois níveis energéticos, o HOMO e o LUMO. Por outro lado, a presença de 3 picos no BE sugere a existência de outros orbitais moleculares. Nesse caso, a existência de três picos de emissão no corante BE pode ser uma característica boa para o mesmo, pois, como foi apresentado na seção 3.6.2, as células montadas com tais corantes resultaram em consideráveis valores de fotovoltagem, se comparados àqueles das demais

células. Uma possibilidade para esse fato é que os elétrons excitados podem decair para níveis com menor energia, e deles serem injetados na banda de condução do semiconductor, ao invés de se recombinarem com suas moléculas oxidadas.

Atualmente ainda não temos resultados suficientes para avaliar qual a relação existente entre as posições e intensidades dos picos e a eficiência de injeção eletrônica nos dispositivos. Para isso, necessitamos de uma completa caracterização estrutural e energética de cada um desses corantes, em especial daqueles a base de compostos naturais, pois, concomitantemente ao processo de perda mencionado, existem aquelas perdas relacionadas a degradação por envelhecimento dos mesmos. Todavia, medidas de emissão foram realizadas nesse mesmo regime de excitação, adicionalmente variando a temperatura aplicada às soluções, o que nos mostrou uma forte diminuição de suas intensidades com aumento da temperatura, por exemplo o decréscimo na intensidade do pico de emissão para o BE foi de aproximadamente 5 vezes para a temperatura de $60^{\circ} C$, com relação ao seu valor à temperatura ambiente. Esse fator sugere a existência de uma diminuição nas reações de regeneração/injeção do corante devido a excitação térmica do material, como foi observado posteriormente nos resultados das medidas elétricas dos protótipos de células.

Foram realizadas medidas do tempo de vida (τ) do estado excitado dos corantes. Inicialmente utilizamos o N719, pois o mesmo apresenta valores conhecidos na literatura ($\approx 59 ns$). Conquanto, encontramos valores da ordem de $\tau = 220 \mu s$ medidos em nosso experimento, muito acima daqueles encontrados na literatura. Essa diferença pode ser atribuída a constante de tempo RC (resistência-capacitância), devido a alta impedância de entrada dos equipamentos. Por conseguinte, impossibilitando a realização das medidas de τ para os corantes.

As caracterizações elétricas dos dispositivos foram realizadas em regimes de baixas e médias intensidades, $170 \mu W/cm^2$ e $450 mW/cm^2$, respectivamente. Aqui buscou-se estudar a reprodutibilidade e estabilidade dos protótipos. No regime de baixas intensidades medimos os valores do espectro IPCE (ou espectro de ação), com o qual foi possível observar que o corante N719 apresentou IPCE de aproximadamente 98% quando $\lambda \approx 480 nm$. O corante HB apresentou IPCE de 52% e 43% em 400 nm e 560 nm, respectivamente. Já o corante BE apresentou valor máximo de 59% em $\lambda = 400 nm$. Com isso, foi possível observar que esses valores de IPCE estão em boa concordância com os apresentados na literatura. Nesse caso, também foi possível observar os problemas associados com a reprodutibilidade. Pois, conforme observado, as duas células de N719 apresentaram valores de fotocorrente muito díspares uns dos outros, com uma alcançando valores cinco vezes maiores que os da sua semelhante.

Medidas da curva $J \times V$ foram utilizadas para determinar a eficiência e o fator de preenchimento dos dispositivos. Os valores de eficiência medidos foram 0,14%, 0,05% e 0,05% para as células com os corantes N719, HB e BE, respectivamente. Esses são

valores baixos se considerarmos os encontrados na literatura para os corantes sintéticos. Entretanto, considerando as condições de produção dos protótipos de célula (montadas manualmente), esses valores de eficiência estão dentro um intervalo aceitável para esse tipo específico de dispositivo. Contudo, ao considerarmos os valores do FF, ao invés dos valores de eficiência, percebemos que essas células apresentaram valores que estão dentro daqueles valores encontrados na literatura atual. Os valores médios do FF medidos nas células solares foram de 0,61 para aquela com N719, 0,59 para a célula com BE e 0,48 para a célula com HB. Sendo assim, os altos valores de FF indicam que as células têm potencial para incentivar a continuidade no seu estudo, pois o FF nos dá uma ideia do quanto o dispositivo se aproxima daquele que seria ideal.

O estudo do comportamento térmico dos dispositivos foi avaliado por meio de medidas de decaimento do potencial de circuito aberto. Aqui, dois regimes de incidência luminosa foram avaliados, um deles realizando incidência direta de luz e o outro aplicando um filtro para o infravermelho à fonte de luz. Com isso, foi possível detectar uma diminuição significativa de 0,03 V ($\approx 5\%$) nos valores máximos do potencial quando avaliados sem o filtro, comparativamente àqueles com o filtro, que alcançaram 0,65 V para a células com o corante BE, enquanto que para as células com HB e Ru obtiveram-se 0,51 V e 0,64 V, respectivamente. Ainda utilizando as medidas de decaimento do potencial foi possível avaliar o tempo de vida dos elétrons nas células solares por meio de um modelo teórico proposto por Zaban e colaboradores (2003). Já que, o tempo de permanência dos elétrons é um reflexo da velocidade dos processos de recombinação no dispositivo. Dessa forma, pudemos observar que, dentre as células testadas, a célula com HB foi a que apresentou o maior tempo de permanência, seguida daquela com BE e por último aquela com N719. Esses resultados, de fotovoltagem e tempo de vida do elétron, nos dão indícios de que tanto o corante HB quanto o BE são candidatos aceitáveis para a sensibilização de semicondutores em células solares, mesmo considerando os baixos valores de eficiência obtidos anteriormente.

De forma geral, pudemos concluir que, com o aparato experimental proposto, foi possível realizar as caracterizações necessárias para avaliar de forma satisfatória o desempenho dos protótipos de células solares, a fim de implementar melhorias em sua configuração estrutural, bem como nos materiais empregados em sua produção.

Os resultados apresentados vêm reforçar a proposta de que é possível desenvolver células solares a um custo reduzido, utilizando para isso materiais orgânicos facilmente acessíveis em qualquer região do Planeta, como é o caso dos corantes orgânicos derivados das flores e frutos.

Como perspectivas queremos implementar um método de deposição dos filmes de TiO_2 com maior reprodutibilidade utilizando um *spin coater*, e com isso reduzir as fissuras superficiais dos filmes, as quais induzem perdas por recombinação; desenvolver um método

de montagem dos dispositivos que vise minimizar as influências externas, tais como umidade do ar, deposição de poeira etc, esses fatores adversos seriam reduzidos com construção de uma sala limpa ou com a instalação de um glovebox; substituir o substrato condutor de ITO, pois foi observado que existe um acréscimo significativo em sua resistividade após o processo de sinterização, passando de $26,4 \Omega/cm^2$ para $149,1 \Omega/cm^2$; realizar a caracterização estrutural das nanopartículas de TiO_2 para observar suas distribuições de tamanhos; com relação aos corantes pretendemos aperfeiçoar o nosso aparato e medir seus tempos de vida do estado excitado; realizar uma análise estrutural dos corantes aqui utilizados e outros potenciais candidatos a serem estudados.

REFERÊNCIAS

- [1] ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2005.
- [2] ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2008.
- [3] National Aeronautics and Space Administration - NASA. **Astronomy Picture of the Day**. 2011. Disponível em: <<http://antwrp.gsfc.nasa.gov/apod/ap001127.html>>. Acesso em: 20/02/2011.
- [4] WÜRFEL, P. **Physics of Solar Cells**. Germany: Wiley-VCH, 2005.
- [5] PACHAURI, R. K.; REISINGER, A. **Climate Change 2007: Synthesis report**. Geneva: IPCC, 2007.
- [6] SOARES, T. S. et al. Uso da biomassa florestal na geração de energia. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, v. 8, 2006.
- [7] MACEDO, I. C. **Geração de energia elétrica a partir de biomassa no Brasil: situação atual, oportunidades e desenvolvimento**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciência, Tecnologia e Inovação, 2001.
- [8] SANTOS, A. J. D. **Separação e Recombinação de Cargas em Células Solares Fotoeletroquímicas**. 2010. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- [9] RAMAGE, J.; SCURLOCK, J. **Renewable energy: power for a sustainable future**, 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [10] ROSILLO-CALLE, F.; BAJAV, S. V.; ROTHMAN, H. **Industrial uses of biomass energy: the example of Brazil**. London: CRC Press, 2000.
- [11] NONHEBEL, S. Renewable energy and food supply: will there be enough land? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 191–201, 2005.
- [12] CHEN, C. J. **Physics of Solar Energy**. New Jersey - USA: Wiley, 2011.
- [13] ROSA, C. A.; FILHO, G. L. T. **Série Energias Renováveis: Eólica**. Itajubá: FAPEPE, 2007.
- [14] Confederação Nacional da Indústria - CNI. **Energia Eólica: Panorama mundial e perspectivas no Brasil**. 2013. Disponível em: <<http://www.eeba2013.com.br/2009/20120822123350189034o.pdf>>. Acesso em: 08/06/2013.
- [15] GAVINO, N. A. **Energia Eólica: uma análise dos incentivos à produção (2002-2009)**. 2011. Monografia (Graduação em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [16] ODILON, A. et al. **Atlas do Potencial Eólico Brasileiro**. Brasília: CRESESB, 2001.

- [17] DUTRA, R. **ENERGIA EÓLICA: PRINCÍPIOS E TECNOLOGIAS**. 2008. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/download/tutorial/tutorial_eolica_2008_e-book.pdf>. Acesso em: 08/06/2013.
- [18] IBALDO, A. P. **Estudo de Materiais, Estruturas de Dispositivos e Fenômenos de Transporte em Sistemas Fotovoltaicos Híbridos Orgânicos-Inorgânicos**. 2010. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- [19] Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito. **Energia Solar: Princípios e Aplicações**. 2011. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br>>. Acesso em: 02/02/2011.
- [20] THEKAEKARA, M. P. Solar energy outside the earth's atmosphere. **Solar Energy**, v. 14, n. 2, p. 109–127, 1971.
- [21] MAGNOLI, D.; SCALZRETTO, R. **Geografia, espaço, cultura e cidadania**. São Paulo, SP: Moderna, 1998. v. 1.
- [22] HORVATH, J. E. **O ABCD da Astronomia e Astrofísica**. São Paulo: Livraria da Física, 2008.
- [23] ALDABÓ, R. **Energia Solar**. São Paulo: Artliber, 2002.
- [24] NOGUEIRA, A. F. **Células Solares de "Grätzel" com Eletrólito Polimérico**. 2001. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [25] de WILD, J. et al. Upconverter solar cells: materials and applications. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, n. 12, p. 4835–4848, 2011.
- [26] HECHT, E. **Schaum's outline of theory and problems of optics**. United States of America: McGraw-Hill, 1975.
- [27] PATROCÍNIO, A. O. de T.; IHA, N. Y. M. Em busca da sustentabilidade: Células solares sensibilizadas por extratos naturais. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 574–578, 2010.
- [28] NOGUEIRA, A. F.; LONGO, C.; PAOLI, M.-A. D. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1455–1468, 2004.
- [29] BECQUEREL, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **C. R. Acad. Sci.**, v. 9, p. 145–148, 1939.
- [30] BECQUEREL, A. E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **C. R. Acad. Sci.**, v. 9, p. 561–567, 1939.
- [31] CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **J. Appl. Phys.**, v. 25, p. 676–677, 1954.
- [32] GOETZBERGER, A.; HOFFMANN, V. **Photovoltaic Solar Energy Generation**. Berlin: Springer, 2005.

- [33] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. New York: Wiley, 2004.
- [34] EHRENBERG, W. **Electric Conduction in Semiconductors and Metals**. Oxford: The Clarendon Press, 1958.
- [35] YU, P.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. 4. ed. Berlin: Springer, 2010. (Graduate Texts in Physics).
- [36] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1. ed. Orlando: Brooks Cole, 1976.
- [37] PHILLIPS, J. C. **Bonds and Bands in Semiconductors**. New York: Academic Pr, 1973. (Materials Science & Technology Ser.).
- [38] CHU, J.; SHER, A. **Device physics of narrow gap semiconductors**. New York: Springer, 2010. (Microdevices).
- [39] BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, Springer-Verlag, v. 52, n. 7-8, p. 555–600, 1929.
- [40] SCHUBERT, E. F. **Doping in III-V semiconductors**. Cambridge: Cambridge University Press - CUP, 1993. (Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering).
- [41] FREITAS, J. N. de. **Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas**. 2009. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- [42] MARKVART, T.; CASTAÑER, L. **Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation**. Oxford: Elsevier Ltd., 2005.
- [43] FRAAS, L.; PARTAIN, L. **Solar Cells and Their Applications**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2010.
- [44] GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338–343, 2001.
- [45] SERVAITES, J. D.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Organic solar cells: A new look at traditional models. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, n. 11, p. 4410–4422, 2011.
- [46] XUE, J. et al. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. **Appl. Phys. Lett.**, v. 84, p. 3013–3015, 2004.
- [47] Inovação Tecnológica. **Novas células solares mais baratas**. 2011. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115030919>>. Acesso em: 20/02/2011.
- [48] KIM, J. Y.; LEE, K. et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. **Science**, v. 317, n. 5835, p. 222–225, 2007.
- [49] SANTOS, A. J. D. **Resistência Interna de Células Solares Fotovoltaicas de Si e TiO₂**. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2005.

- [50] NOGUEIRA, A. F. **Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO_2 /corante/Eletrólito Sólido Polimérico**. 1998. Dissertação (Mestrado em Química) — Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- [51] HARA, K.; ARAKAWA, H. **Dye-Sensitized Solar Cells**, in **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Chichester: John Wiley e Sons, 2005.
- [52] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2011.
- [53] MARTÍ, A.; LUQUE, A. **Next generation photovoltaics: High efficiency through full spectrum utilization**. 1. ed. London: Taylor & Francis, 2003. (Series in Optics and Optoelectronics, v. 1).
- [54] PARROTT, J. E. Thermodynamics of solar cell efficiency. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 25, n. 1-2, p. 73–85, 1992.
- [55] GREEN, M. A. **Third Generation Photovoltaics: Advanced solar energy conversion**. 1. ed. Berlin: Springer, 2005. (Springer Series in Photonics).
- [56] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells. **J. Appl. Phys.**, v. 32, p. 510–519, 1961.
- [57] LUQUE, A. Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics? **J. Appl. Phys.**, v. 110, p. 031301–031301–19, 2011.
- [58] GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 20, p. 6841–6851, 2005.
- [59] GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Jour. of Photoch. and Photob. A: Chemistry**, v. 164, n. 1-3, p. 3–14, 2004.
- [60] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.
- [61] SMESTAD, G. P.; GRÄTZEL, M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 6, p. 752–756, 1998.
- [62] PATROCÍNIO, A. O. de T. **Complexos de Ru(I) e Filmes de TiO_2 em Dispositivos Moleculares Fotoinduzidos**. 2009. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [63] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, p. 145–153, 2003.
- [64] HUANG, S. Y. et al. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. **Journal of Physics Chemistry B**, v. 101, n. 14, p. 2576–2582, 1997.
- [65] WEI, D. Dye sensitized solar cells. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 11, n. 3, p. 1103–1113, 2010.

- [66] NOGUEIRA, A. F. et al. Electron transfer dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells using a polymer electrolyte. **J. Phys. Chem.**, v. 105, n. 31, p. 7517–7524, 2001.
- [67] NOGUEIRA, A. F. et al. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. **Adv. Mater.**, v. 13, n. 11, p. 826–830, 2001.
- [68] NOGUEIRA, A. F. et al. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1455–1468, 2004.
- [69] BENEDETTI, J. E. et al. A polymer gel electrolyte composed of a poly(ethylene oxide) copolymer and the influence of its composition on the dynamics and performance of dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 4, p. 1455–1468, 2010.
- [70] CHIBA, Y. et al. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 45, p. 638–640, 2006.
- [71] CHUNG, I. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. **Nature**, v. 485, p. 486–490, 2012.
- [72] VANECEK, M. et al. Nanostructured three-dimensional thin film silicon solar cells with very high efficiency potential. **Appl. Phys. Lett.**, v. 98, n. 16, p. 163503 – 163503–3, 2011.
- [73] WOLF, S. D. et al. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review. **Green**, v. 2, n. 1, p. 7–24, 2012.
- [74] HOLMAN, Z. C. et al. Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells. **J. Appl. Phys.**, v. 113, n. 1, p. 013107–1, 2013.
- [75] NAZEERUNDDIN, M. K. et al. Conversion of light to electricity by cis-x2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(ii) charge-transfer sensitizers (x = cl-, br-, i-, cn-, and scn-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, n. 14, p. 6382–6390, 1993.
- [76] FEITOSA, A. V. et al. Análise Ótica de corantes naturais de plantas ornamentais para uso em células solares. **Universidade Federal do Ceará**, 2010.
- [77] MERZLYAK, M. N. et al. Light absorption by anthocyanins in juvenile, stressed, and senescing leaves. **J. Exp. Bot.**, v. 59, n. 14, p. 3903–3911, 2008.
- [78] ROOBHA, J. J. et al. The effect of light, temperature, ph on stability of anthocyanin pigments in musa acuminata bract. **J. Exp. Bot.**, v. 1, n. 5, p. 5–12, 2011.
- [79] MARKAKIS, P. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. **Academic**, v. 81, n. 4, p. 512–516, 2007.
- [80] SOARES, W. M. G. **Preparação de Células de TiO_2 Sensibilizadas Com Corante Baseadas em Corantes Naturais**. 2010. Monografia (Graduação em Química) — Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

- [81] LISTORTI, A.; O'REGAN, B.; DURRANT, J. R. Electron transfer dynamics in dye-sensitized solar cells. **Chem. Mater.**, v. 23, n. 15, p. 3381–3399, 2011.
- [82] LOBATO, K. P. K. **Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells**. 2007. Tese (Doutorado em Química) — Department of Chemistry, University of Bath, 2007.
- [83] HALME, J. **Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) — Helsinki University of Technology, Otaniemi, 2002.
- [84] LAKOWICZ, J. R. **Topics in Fluorescence Spectroscopy: Techniques**. 1. ed. Berlin: Springer, 1992.
- [85] LAKOWICZ, J. R. **Topics in Fluorescence Spectroscopy: Principles**. 1. ed. Berlin: Springer, 1992.
- [86] IMHOF, R. E.; READ, F. H. The measurement of lifetimes in atoms, molecules and ions. **Rep. Prog. Phys.**, v. 4, n. 1, p. 1–104, 1977.
- [87] YUM, J.-H. et al. Efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by organic sensitizers. **Chem. Comm.**, n. 44, p. 4680–4682, 2007.
- [88] HAMANN, T. W.; ONDERSMA, J. W. Dye-sensitized solar cell redox shuttles. **Energy Environ. Sci**, v. 4, n. 2, p. 370–381, 2011.
- [89] ZABAN, A.; GREENSHTEINS, M.; BISQUERT, J. Determination of electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. **CHEM. PHYS. CHEM.**, v. 4, n. 8, p. 859–864, 2003.
- [90] HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemistry Review**, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.
- [91] WALKER, A. B. et al. Analysis of photovoltage decay transients in dye-sensitized solar cells. **J. Phys Chem. B**, v. 110, n. 50, p. 25504–25507, 2006.
- [92] MARTINSON, A. B. F. et al. New architectures for dye-sensitized solar cells. **Chemistry European Journal**, v. 14, n. 15, p. 4458–4467, 2008.
- [93] CHIU, W.-H.; LEE, K.-M.; HSIEH, W.-F. High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions. **J. of Power Sources**, v. 196, n. 7, p. 3683–3687, 2011.
- [94] SUCIU, R.-C. et al. TiO_2 thin films prepared by spin coating technique. **Rev. Roum. Chim.**, v. 56, n. 6, p. 607–612, 2011.
- [95] HUANG, S. Y. et al. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. **J. Phys. Chem.**, v. 101, n. 14, 1997.
- [96] RATURI, A.; FEPULEAI, Y. Photosynthesis in a test tube-dye sensitized solar cells as a teaching tool. **Renewable Energy**, v. 35, n. 5, p. 1010–1013, 2010.
- [97] WONGCHAREE, K.; MEEYOOA, V.; CHAVADEJ, S. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. **Elsevier**, v. 91, n. 7, p. 566–571, 2007.

- [98] YAMAZAKI, E.; MURAYAMA, M. et al. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 81, n. 4, p. 512–516, 2007.
- [99] ZHOU, H. et al. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 219, n. 2-3, p. 188–194, 2011.
- [100] CALOGERO, G.; MARCO, G. D. et al. Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 1, p. 254–267, 2010.
- [101] TEKEREK, S.; KUDRET, A.; ALVER, U. Dye-sensitized solar cells fabricated with black raspberry, black carrot and rosella juice. **Indian J. Phys.**, v. 85, n. 10, p. 1469–1476, 2011.
- [102] FERNANDO, J. M. R. C.; SEANDEERA, G. K. R. Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. **CURRENT SCIENCE**, v. 95, n. 5, p. 663–666, 2008.
- [103] QUINTANA, M. et al. Comparison of dye-sensitized zno and TiO_2 solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 2, p. 1035–1041, 2007.