

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO - FATECSP

CURSO DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

RENAN GONÇALVES

**OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS  
COM UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS  
E POLIMÉRICOS**

SÃO PAULO

2015

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO - FATECSP

CURSO DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

RENAN GONÇALVES

**OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS  
COM UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS  
E POLIMÉRICOS**

Monografia apresentada ao curso de Tecnologia em Materiais - Ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da FATEC-SP, como Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do grau de Tecnólogo de Materiais.

Orientador: Prof. José Angelo Bortoloto.

SÃO PAULO

2015

**CURSO DE TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**RENAN GONÇALVES**

**OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS  
COM UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS  
E POLIMÉRICOS**

Monografia apresentada como pré-requisito para obtenção do título de Tecnólogo em Materiais - Ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da FATEC-SP, submetida à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

---

José Angelo Bortoloto

Orientador - FATECSP

---

Eduardo dos Santos Tada

Examinador

---

Silvano Leal dos Santos

Examinador

Data de aprovação:        /        /

*“O ignorante afirma,  
o sábio duvida,  
o sensato reflete.”*

*Aristóteles*

## RESUMO

Células fotovoltaicas ou solares são dispositivos utilizados para conversão da energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, que consiste na absorção de um fóton com consequente movimentação de elétrons. Por ser uma energia alternativa e renovável, já que produz energia a partir da energia luminosa proveniente do sol, as vantagens de utilizá-la são inúmeras, e por isso foram desenvolvidas diversas técnicas e materiais para sua utilização. Atualmente, a principal barreira das células fotovoltaicas para utilização em larga escala se refere a eficiência devido a perdas no transporte de energia na célula e ao custo de produção, já que a célula que apresenta a maior eficiência possui métodos de produção especiais e demorados (Silício monocristalino). Portanto, buscando métodos que possibilitem diminuir as barreiras, as células solares alternativas surgem, dentre elas merecem destaque: as células orgânicas, as células poliméricas, as células sensibilizadas por corantes orgânicos e as células otimizadas por cerâmicos. Apesar de cada uma delas apresentar um mecanismo de produção de energia diferente, nenhuma delas consegue alcançar a eficiência obtida utilizando-se as células anteriores, porém, seu custo é muito inferior. Por fim, podemos dizer que as novas células possuem um grande potencial de uso, já que uma das barreiras das células anteriores já conseguiu ser vencida, só restam novos métodos que otimizem a eficiência desta célula, para possibilitar seu uso em larga escala e com um baixo custo.

**Palavras-chave:** Célula fotovoltaica, células orgânicas, materiais vítreos, otimização.

## **ABSTRACT**

The photovoltaic or solar cells are devices used for conversion of solar energy in electrical energy through photovoltaic effect, which consists in the absorption of a photon with consequent movement of electrons. Because it is an alternative and renewable energy, as it produces energy from luminous energy from the sun, the advantages of using it are numerous, and so were developed various techniques and materials to use it. Currently, the main barrier of photovoltaic cells for use in large scale refers to efficiency due to losses in energy transmission in the cell and the cost of production, since the cell with the highest efficiency has special production methods and lengthy (Silicon Monocrystalline). Therefore seeking methods that enable lower barriers, alternative solar cells arise, among them stand out: the organic cells, polymer cells, the sensitized cells by organic dyes and optimized cells by ceramic. Although each provide a different power output mechanism, none of them can achieve efficiency obtained using the above cells, but their cost is much lower. Finally, we can say that the new cells have great potential for use as one of the barriers of previous cells could already be won, there remain only new methods to optimize the efficiency of this cell to enable its use on a large scale and with a low cost.

**Keywords:** Photovoltaic cells, organic cells, sensitizers, glass materials, optimization.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a instituição de ensino Faculdade de Tecnologia de São Paulo, por proporcionar um ambiente de cultura, ensino, convivência e pesquisa, assim como por contratar os excelentes professores que lecionam na instituição.

Agradeço ao Professor José Angelo Bortoloto, meu orientador, por me aceitar como seu orientado e me ajudar de todas as maneiras possíveis a seu alcance, ao mesmo tempo, por me ensinar e mostrar tanto carinho e compreensão.

Agradeço a minha namorada Julia, por me dar todo o suporte, carinho, amor e atenção, em todos os momentos, e pela compreensão e paciência de namorar alguém que passa a noite estudando e fala de tantas doideiras químicas, físicas e matemáticas.

Agradeço a toda minha família maravilhosa: minha mãe, Margareth; meu pai, Alcino; minhas irmãs, Barbara e Diana; meu irmão, Lucas e meus avós; pela ajuda de diversas maneiras, através de risos e distrações, até cuidados comigo.

Agradeço a todos os Professores que fizeram parte de minha trajetória de ensino, em especial para: Prof<sup>a</sup> Lilian, Prof<sup>o</sup> Eduardo, Prof<sup>o</sup> Davinson, Prof<sup>a</sup> Vanessa, Prof<sup>o</sup> Kurata, Prof<sup>a</sup> Regina Ricotta e Prof<sup>o</sup> Norberto Pasqua, por tantos ensinamentos, conversas e conselhos.

Aos amigos Victor Hugo, Gabriel Lobo, Vinícius Ribas, Thiago Presta, Renato e Augusto Martins, agradeço por todos os momentos, de lazer, conversas e estudos, que com certeza contribuíram para uma faculdade mais divertida.

Agradeço a Prof<sup>a</sup> e diretora Luciana Reyes Pires Kassab, por me aceitar como seu aluno de iniciação e me mostrar o lado experimental das pesquisas.

A todo o pessoal do laboratório, tanto de Materiais como de Fotônica, por serem ótimos companheiros de trabalho. Aos auxiliares docente, Silvano Leal e Abrão Merij, por serem tão prestativos e educados.

Enfim, agradeço a todos que participaram de minha formação como tecnólogo de materiais, seja com apoio acadêmico ou pessoal, de forma direta ou indireta.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma célula fotovoltaica, onde $h\nu$ indica radiação eletromagnética.....	4
Figura 2 - Espectro solar acima da atmosfera e ao nível do mar.....	7
Figura 3 - Típica célula solar de Silício.....	8
Figura 4 - Painel solar composto de diversas células solares.....	9
Figura 5 - Esquema de funcionamento de uma célula fotovoltaica.....	9
Figura 6 - Analogia bidimensional esquemática para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida do cristal e (b) rede caótica do vidro de mesma composição.....	10
Figura 7 - Processo de formação de vidros e cristais.....	11
Figura 8 - Níveis de energia do $\text{Yb}^{3+}$ .....	16
Figura 9 - Esquema representando alguns processos de conversão ascendente. (ETU) Conversão Ascendente por Transferência de Energia; (AEE) Absorção do Estado Excitado; (SC) Sensibilização Cooperativa; (LC) Luminescência Cooperativa.....	17
Figura 10 - Processo de down-shifting em (a) matriz dopada e (b) co-dopada.....	18
Figura 11 - Representações do (a) processo QC e (b) TEC.....	19
Figura 12 - Esquema de oscilação dos plasmons de superfície em NPs metálicas, mostrando, em relação ao núcleo, deslocamento da nuvem dos elétrons de condução.....	20
Figura 13 - Interferência da forma das nanopartículas de prata na posição das bandas de absorção dos PS em colóides com NPs de prata.....	20
Figura 14 - Espectro de absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos.....	21
Figura 15 - Representação das distâncias entre NPs metálicas e íons de terras-raras.....	22
Figura 16 - Etapas correspondentes aos processos de confecção das amostras vítreas.....	23
Figura 17 - Processo de tratamento térmico para nucleação das nanopartículas.....	25
Figura 18 - Nucleação das nanopartículas metálicas de $\text{AgNO}_3$ .....	25
Figura 19 - Estrutura molecular do poliacetileno.....	31
Figura 20 - Tipos comuns de polímeros condutores.....	33
Figura 21 - Tipos de estrutura de moléculas orgânicas pequenas com	

características semicondutora e/ou condutora.....	34
Figura 22 - Relações de ganho através de conversão descendente e ascendente e suas respectivas regiões em uma célula de c-Si.....	35
Figura 23 - Mecanismo de transferência de energia entre $Tb^{3+}$ e $Yb^{3+}$ presente nos materiais a serem usados para produção de célula fotovoltaica.....	37
Figura 24 - Arranjo de uma célula orgânica avançada.....	39
Figura 25 - Esquema de célula solar com corantes sensibilizantes.....	40
Figura 26 - Diagrama experimental para medidas de emissão no visível e infravermelho.....	41
Figura 27 - Diagrama experimental do aparelho utilizado nas medidas de absorção óptica.....	42
Figura 28 - Modelo de um MET.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de células solares e suas respectivas eficiências.....	6
Tabela 2 - Elementos terras-raras e suas respectivas distribuições eletrônicas em suas camadas mais externas.....	12
Tabela 3 - Terras raras e algumas de suas aplicações.....	13
Tabela 4 - Elementos terras-raras e respectivas distribuições dos elétrons nas camadas mais externas.....	14

## SUMÁRIO

Resumo	
Abstract	
Agradecimentos	
Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
1 - Introdução.....	2
Desenvolvimento teórico	
2 – Células Fotovoltaicas.....	3
3 – Vidros.....	10
3.1 - Conceitos Básicos.....	10
3.2 – Íons de Terras-Raras.....	11
3.3 – Aplicações Tecnológicas das Terras-Raras.....	13
3.4 – Papel das Terras-Raras em Vidros.....	14
3.5 – Conversão Ascendente.....	16
3.6 – Conversão Descendente.....	18
3.7 – Nanopartículas Metálicas.....	19
3.8 – Método de Fabricação dos Vídros.....	22
4 – Polímeros.....	26
4.1 - Conceitos Básicos.....	26
4.2 - Produção dos Polímeros.....	29
4.3 - Polímeros Condutores e Moléculas Orgânicas.....	31
5 - Inovando células convencionais.....	35
5.1 - Métodos de inovação por vidro.....	35
5.2 - Métodos de inovação orgânicos.....	38
6 - Métodos de caracterização.....	41
6.1 – Medidas de Emissão.....	41
6.2 – Medidas de Absorção.....	42
6.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	43
7 - Conclusões Finais.....	46
8 - Referências Bibliográficas.....	47

# **1 - INTRODUÇÃO**

Na sociedade atual, a população se torna cada vez maior, enquanto os recursos naturais se tornam cada vez mais escassos, é fundamental aprender-se a utilizar métodos que utilizem recursos renováveis, e por isso, tem sido cada vez mais frequente a procura por fontes de energia alternativas menos poluentes e que sejam tão efetivas quanto as atuais.

Neste contexto, pode-se citar a energia solar que se aproveita do largo espectro solar e que vem se mostrando eficaz, porém, ainda sem a potência e o custo por KWh necessário para substituir as fontes de energia utilizadas hoje em dia. Neste trabalho pretende-se estudar o funcionamento de uma célula fotovoltaica (responsável pela produção de energia solar) desde seus primeiros conceitos até as células mais modernas, como também, os mecanismos capazes de aprimorar sua eficiência, através de métodos que utilizam materiais cerâmicos (vidros) e poliméricos, destacando assim a importância da pesquisa neste setor, devido à potencial diminuição dos custos e em vista das condições climáticas favoráveis do país para a utilização deste tipo de energia.

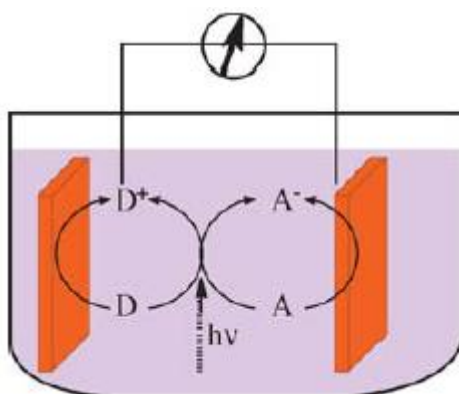
# DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

## 2 – Células Fotovoltaicas

As células solares ou fotovoltaicas são dispositivos elétricos conversores de luz em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico (foto que vem do grego e significa luz/ voltaico que vem da unidade Volt, utilizado em energia elétrica). Os pesquisadores demonstram interesse em técnicas deste tipo desde que foi descoberta a fotossíntese, onde a energia proveniente do sol é transformada em energia para as plantas através do efeito fotoquímico. A partir deste interesse foram descobertos diversos modos de interação entre a luz e a matéria, como as reações que promovem a quebra homolítica da ligação (formação de radicais), ou quando há alteração na forma estrutural ou conformacional levando a um armazenamento de energia, ou, que é o de maior interesse neste trabalho, quando uma molécula é excitada e isto provoca a liberação de um elétron.

Becquerel foi o pioneiro nas pesquisas no setor de fotoeletricidade quando notou o surgimento de uma diferença de potencial quando dois eletrodos de platina estavam imersos em um eletrólito contendo sais de haletos de metal enquanto eram irradiados por luz solar. A partir daí houve um grande incentivo à utilização desta técnica para produção de energia elétrica, porém, sem grandes resultados, já que a maioria dos materiais utilizados tinham limitação de baixa diferença de potencial.

Ao passar dos anos, novos materiais que apresentavam este efeito foram descobertos e novas técnicas foram desenvolvidas, já adquirindo o nome de células fotovoltaicas. As primeiras tentativas, foram através do aprimoramento do método utilizado por Becquerel, agora nomeadas de células fotogalvânicas. O mesmo princípio se mantinha, dois eletrodos de metal (Pt) mergulhados em um eletrólito contendo aceitador de elétrons sendo atingidos por radiação eletromagnética provinda do sol, conforme a figura 1. [1]



*Figura 1 - Esquema de uma célula fotovoltaica, onde  $h\nu$  indica radiação eletromagnética. [1]*

A oxirredução produzida pela excitação do eletrólito, ou seja, quando a luz quebra heteroliticamente a ligação dele produzindo cátions e ânions, gera um elétron, sendo que este e o cátion deveriam percorrer até o eletrodo (catodo) enquanto o ânion gerado percorreria até eletrodo oposto (anodo), fechando o sistema e gerando uma diferença de potencial. Através dos cálculos teóricos este sistema deveria ser capaz de ter uma eficiência de 5% - 9%, no entanto, só era capaz de aproveitar 0,03% da luz incidida sobre ele. Este desvio em relação aos cálculos se devia principalmente a falta de seletividade dos eletrodos, pois não havia preferência em relação à onde iria ocorrer a redução e à onde iria ocorrer a oxidação, mas também, se devia ao longo caminho que os íons deveriam percorrer, havendo interações entre os próprios ânions e cátions antes de atingirem os eletrodos. [1,2]

Apesar das tentativas de se mudar o eletrólito, fazer recobrimento da superfície do eletrodo, e tantas outras, a célula fotogalvânica nunca apresentou um alto valor de diferença de potencial, limitando seu uso para aplicações de geração de energia.

Com a introdução da física quântica e os novos modelos de condução elétrica, assim como o aparecimento de novos materiais, os semicondutores, foram produzidas as chamadas primeira geração de células fotovoltaicas, que deixavam de utilizar os conceitos de eletroquímica e passavam a usar os modelos da física do estado sólido, com novos conceitos: sólidos aceitadores e doadores de elétrons, bandas de condução e valência, o band gap, o orbital molecular de maior energia ocupado e o orbital molecular de menor energia não ocupado (HOMO e LUMO, respectivamente), e outros conceitos, que permitiram que fossem deixados de lado o eletrólito e utilizados em seu

lugar sólidos, o que aumentou as possibilidades de utilização para as células fotovoltaicas.

As células solares convencionais são tipicamente compostas de materiais semicondutores e dopantes (Si, Ge, Ga, As, P, In) que apresentam a característica de serem um meio termo em relação aos isolantes e condutores. Devido a esta característica, ou seja, possuírem a energia de gap ( $E_g$ ) (energia que separa as bandas de valência e condução) intermediária, é possível fazer com que os elétrons estejam ou na banda de condução ou na de valência, dependendo do tipo de tratamento que se faz. Quando um elétron vai para a banda de condução, este deixa um “buraco” na banda de valência, tratado como uma falta de carga negativa. Normalmente, utiliza-se dopantes que fazem com que haja um excesso de elétrons na banda de condução do semicondutor, e neste caso, o material condutor será considerado do tipo **n**, ou dopantes que fazem com que haja um excesso de buracos no semicondutor, neste caso será chamado de tipo **p**. Ao colocarmos em contato os semicondutores do tipo **p** e do tipo **n** (chamado junção p-n), haverá uma tendência dos elétrons caminharem em sentido dos buracos, gerando um campo elétrico (região de depleção) após um tempo e por fim, a diferença de potencial interna. A conversão de luz em corrente elétrica ocorre quando a energia do fóton incidente ( $E = hf$ , sendo  $h$  a constante de Planck e  $f$  a frequência) é maior ou igual à  $E_g$  do semicondutor, de modo que pares de elétrons-buraco são gerados pela absorção dos fótons no interior do material. Os elétrons e os buracos são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção p-n, produzindo assim uma corrente elétrica. [3]

Além da junção simples, é possível a utilização de uma multi-junção, que consiste na utilização de mais de um material dopado do tipo **n** ou **p**, resultando em mais de uma região de depleção. Caso a nova região de depleção seja formada pelos mesmos componentes da junção simples, será chamado de multi-junção, mas caso seja formado de pelo menos um componente diferente, será chamado de heterojunção. [2]

A primeira geração de células solares foi produzida utilizando-se materiais de altíssima pureza e praticamente isento de defeitos, por exemplo, o Silício em sua forma de monocristal ou policristalino (c-Si), o que evita as perdas típicas da célula solar. Por isso, esta célula solar é a que tem a maior eficiência, porém ao mesmo tempo, é a que possui o preço mais elevado, devido à dificuldade de produção de um material tão puro,

que acarreta em um custo por KWh produzido muito alto, inviabilizando seu uso em larga escala.

Na segunda geração de células fotovoltaicas, continua se utilizando como base materiais semicondutores, mas nesta utiliza-se materiais mais imperfeitos; tomando como exemplo o Silício, utiliza-se sua forma amorfa ou semi-cristalina, o que acarreta em maior número de defeitos e desarranjo da rede, fazendo com que a condução dos elétrons não seja tão eficiente, produzindo uma menor corrente elétrica além de outros tipos de perda. A vantagem desta geração em relação a anterior é o menor custo de produção já que não são necessários tantos cuidados para sua fabricação, apesar de haver uma grande perda de eficiência, isto possibilita seu uso em maior escala.

Por fim, a terceira e última geração até agora, é composta por células solares que não baseiam seu princípio de funcionamento primordialmente em semicondutores, ou, se o fazem, otimizam suas propriedades através de outros tipos de materiais. É nesta geração que se encontram as células solares orgânicas poliméricas, as sensibilizadas por corante, as que utilizam filmes vítreos, junção líquida, e qualquer outra que não seja exclusivamente de semicondutores. [1]

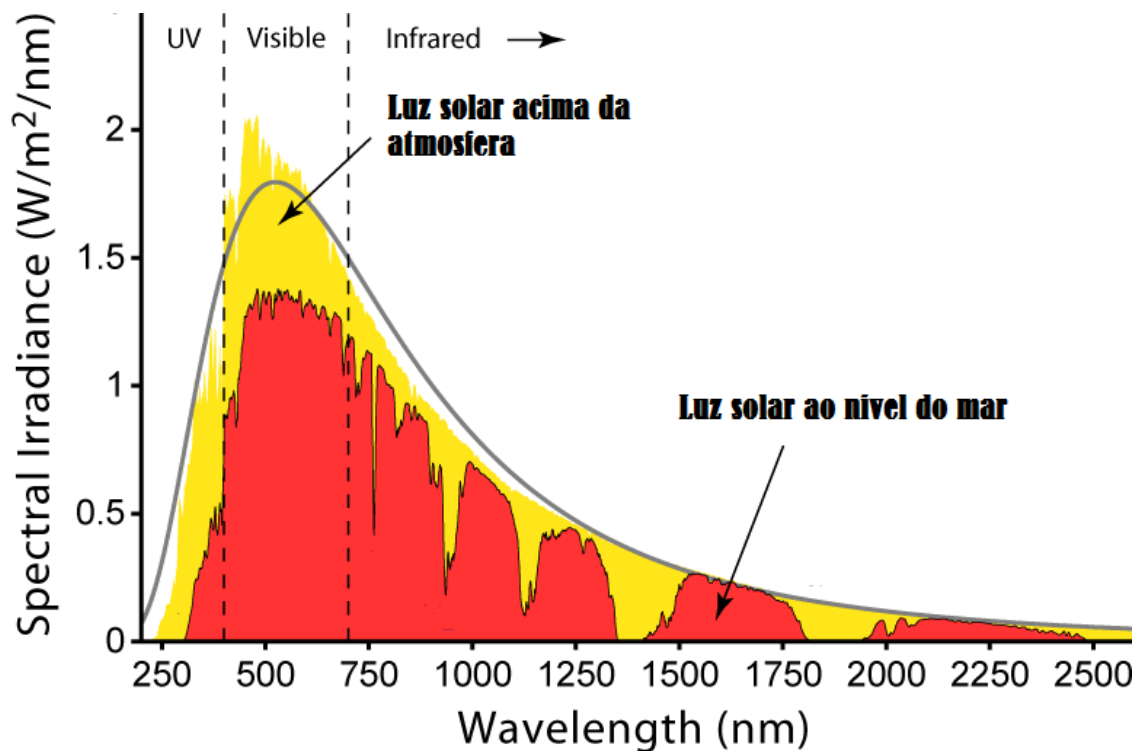
A seguir a tabela 1 apresenta a comparação entre a eficiência de algumas células solares das três gerações.

Material	Eficiência (%)	Geração
Si (monocristalino)	$25,0 \pm 0,5$	1 <sup>a</sup>
Si (policristalino)	$20,4 \pm 0,4$	1 <sup>a</sup>
GaAs (monocristalino)	$26,1 \pm 0,8$	1 <sup>a</sup>
Si (amorfo)	$9,5 \pm 0,3$	2 <sup>a</sup>
Sensibilizadas por corante	$8,2 \pm 0,3$	3 <sup>a</sup>
Orgânica (polímero)	5,15	3 <sup>a</sup>
Orgânica	1,1	3 <sup>a</sup>

*Tabela 1 - Tipos de células solares e suas respectivas eficiências. [1]*

A eficiência de uma célula solar pode ser obtida através da comparação entre o quanto de energia eletromagnética está sendo incidida sobre ela e o quanto de energia ela está produzindo a partir desta quantidade de energia incidente.

A grande vantagem da célula solar acaba se tornando também uma desvantagem, pois por depender da energia solar, ela está sujeita as intensidades e irradiações provindas do sol, que não são controláveis. Portanto, uma célula solar adequada deve aproveitar as ondas eletromagnéticas de maior intensidade do espectro solar para obter um aproveitamento máximo. O típico espectro solar acima da atmosfera e ao nível do mar, relacionando comprimento de onda x intensidade, está ilustrado na figura 2.



*Figura 2 - Espectro solar acima da atmosfera e ao nível do mar. [4]*

Além de aproveitar as regiões de maior intensidade, a célula solar deve minimizar as perdas comuns, que se encontram na: termalização para rede, perda por transparência, recombinação radiativa e perdas na junção. As células fotovoltaicas mais indicadas para minimizar as perdas são as da terceira geração, já que juntam características de vários materiais, e por isso também são as mais promissoras em relação a eficiência, já que eliminando todas as perdas seria possível chegar ao limite teórico. [5]

A perda por termalização para rede acontece quando um fóton de energia maior do que a  $E_g$  é absorvido, fazendo com que o elétron ganhe uma energia muito grande e se movimente dentro da rede, resultando em energia que se perde na forma de calor.

A perda por transparência é associada aos tipos de onda eletromagnética que o material é capaz de absorver, sendo que quanto menor abrangência em relação ao espectro solar maior será a perda, ao mesmo tempo, deve ser considerado o  $E_g$  do material, pois isto afeta diretamente a região do espectro útil que ele será capaz de aproveitar.

A perda por recombinação radiativa ocorre principalmente quando os pares elétron-buraco se encontram antes de chegarem aos terminais, recombinando-se e voltando ao estado não excitado, o que não gera corrente elétrica.

E por fim, as perdas por junção p-n, que ocorrem devido as propriedades internas do semiconductor usado, relacionado com a capacidade de movimentação dos elétrons da região **n** para a **p**, e com a barreira de potencial elétrico (região de depleção) formada. [1]

A partir das células fotovoltaicas, é possível se produzir o painel fotovoltaico, que é composto por diversas células solares, fazendo ser possível aproveitar uma maior área de incidência, e, portanto, gerar mais energia elétrica. Apesar de gerar mais energia, os painéis fotovoltaicos continuam a apresentar a mesma eficiência de sua unidade celular, já que a eficiência é uma medida de porcentagem (relação entre energia total e energia gerada), porém, devido ao aumento de variáveis (mais células solares, mais elétrons, mais buracos), aumenta-se a chance de perdas, portanto, o painel e a célula solar podem apresentar uma pequena variação em relação a este fator. Com base no que foi dito, pode-se concluir que os painéis fotovoltaicos são os utilizando para produção de energia em larga escala, pois ligam em série diversas células solares, e possuem uma maior área para captação da energia solar. A figura 3 mostra uma célula solar, enquanto a figura 4 mostra um painel solar.

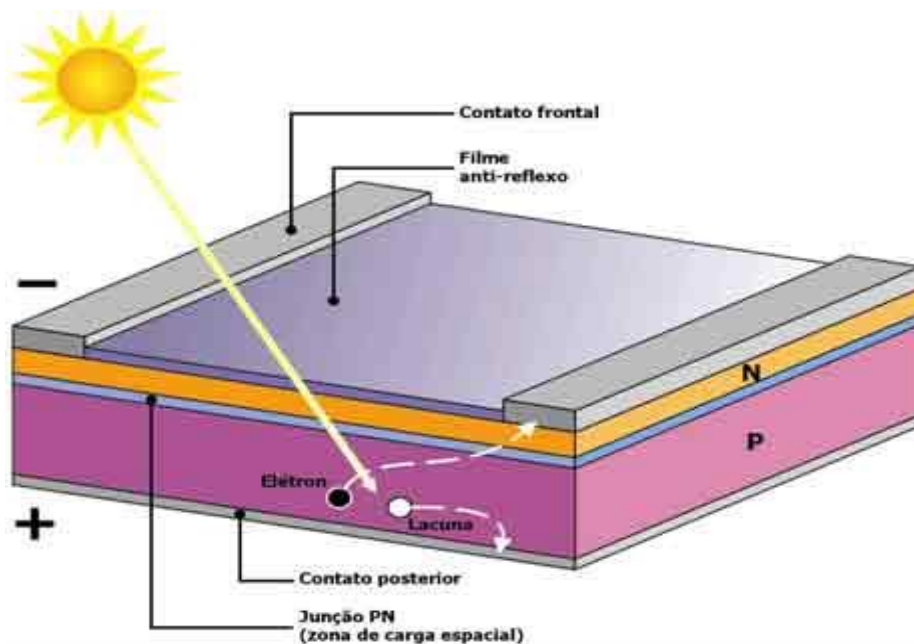


*Figura 3 - Típica célula solar de Silício. [6]*



*Figura 4 - Painel solar composto de diversas células solares. [6]*

A estrutura de um típico painel solar está ilustrada na figura 5, podendo ser vista a presença de uma camada de material anti-reflexivo (opcional, pois é possível utilizar outros materiais e obter esta função), que serve para que a luz refletida pelo semicondutor seja refletida de volta para dentro da célula, em uma espécie de reflexão total interna, aumentando o aproveitamento da luz solar. Além disso, os contatos superiores e inferiores de metal para que seja possível a passagem de corrente elétrica e o sistema seja fechado. Ainda, é possível colocar uma película protetora de vidro por cima da célula. [1,2]

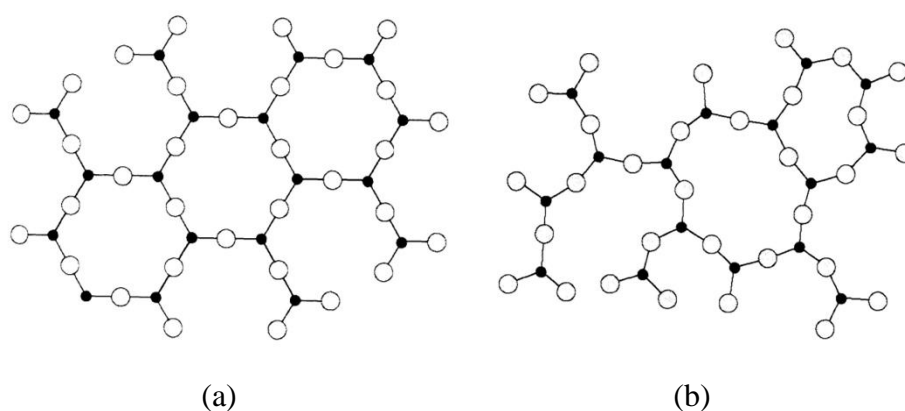


*Figura 5 - Esquema de funcionamento de uma célula fotovoltaica. [7]*

### 3 – Vidros

#### 3.1 - Conceitos Básicos

Os vidros são sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea. Não tem ponto de fusão bem definido e apresentam arranjo estrutural diferente dos cristais, que possuem ordem estrutural. Assim como os líquidos, os vidros fluem quando estão sob tensão e são isotrópicos. A figura 6 mostra uma estrutura ordenada de um cristal e uma estrutura desordenada de um vidro [8].



*Figura 6 - Analogia bidimensional esquemática para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida do cristal e (b) rede caótica do vidro de mesma composição.*

Todo material possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) característica, utilizada para o tratamento térmico necessário para minimizar tensões internas [8].

Além da transição vítrea, os materiais também possuem uma temperatura de transição cristalina ( $T_f$ ) que determina a temperatura em que o material deve ser submetido e mantido para que a cristalização ocorra. Quanto maior for o tempo de permanência neste ponto, maior será a probabilidade de serem aumentados os pontos de cristalização no material [9,10].

Para a formação de vidros é necessário que um líquido seja super-resfriado sem cristalizar-se. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem pela  $T_g$ , na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas [11].

A figura 7 mostra o volume de um material em função das temperaturas  $T_g$  e  $T_f$ . O material é considerado vidro se à temperatura abaixo da  $T_g$  não estiver cristalizado, se tiver alta taxa de resfriamento e não descontinuidade na variação do volume quando passa da fase líquida para a sólida.

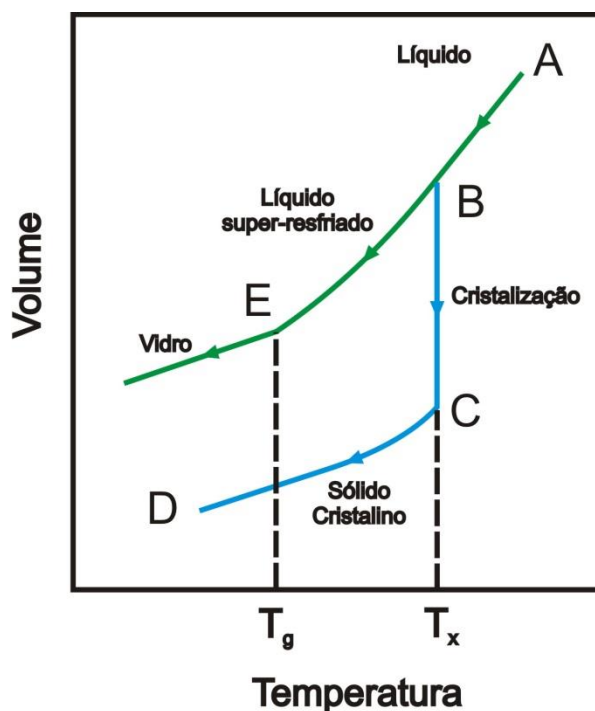


Figura 7 - Processo de formação de vidros e cristais [11].

### 3.2 - Íons de Terras Raras

As terras-raras apresentam-se na natureza na forma de 14 elementos compreendidos entre o Cério (número atômico = 58) e o Lutécio (número atômico = 71) da tabela periódica. Esses elementos são raros devido à pureza e não em relação à abundância, porque ocorrem na natureza na forma de mistura de seus óxidos; havia uma enorme dificuldade na separação de cada óxido devido à semelhança das suas propriedades químicas. Na matéria condensada, o estado trivalente (3+) é o mais estável dos íons de terras-raras e muitos dispositivos ópticos utilizam os íons trivalentes [12]. A tabela 2 mostra as terras-raras existentes e suas distribuições eletrônicas [13].

Nº Atômico	Elemento	Camadas						
58	Cério, Ce	4d <sup>10</sup>	4f <sup>1</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	5p	6s <sup>2</sup>
59	Praseodímio, Pr	4d <sup>10</sup>	4f <sup>3</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
60	Neodímio, Nd	4d <sup>10</sup>	4f <sup>4</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
61	Promécio, Pm	4d <sup>10</sup>	4f <sup>5</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
62	Samário, Sm	4d <sup>10</sup>	4f <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
63	Európio, Eu	4d <sup>10</sup>	4f <sup>7</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
64	Gadolínio, Gd	4d <sup>10</sup>	4f <sup>8</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	5p	6s <sup>2</sup>
65	Térbio, Tb	4d <sup>10</sup>	4f <sup>9</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
66	Disprósio, Dy	4d <sup>10</sup>	4f <sup>10</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
67	Hólmio, Ho	4d <sup>10</sup>	4f <sup>11</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
68	Érbio, Er	4d <sup>10</sup>	4f <sup>12</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
69	Túlio, Tm	4d <sup>10</sup>	4f <sup>13</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
70	Itérbio, Yb	4d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	—	6s <sup>2</sup>
71	Lutécio, Lu	4d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup>	5s <sup>2</sup>	—	5p <sup>6</sup>	5p	6s <sup>2</sup>

*Tabela 2 - Elementos terras-raras e suas respectivas distribuições eletrônicas em suas camadas mais externas [3].*

Os elementos de terras-raras têm as camadas 4f incompletas. As transições eletrônicas para estas camadas conferem propriedades luminescentes que têm muitas aplicações, desde que a terra-rara seja incorporada na forma trivalente [14]. Uma camada chamada “xenon”, na qual é opticamente inativa, é formada pelos elétrons mais externos dos íons de terras-raras, constituída por 2 elétrons na camada 5s e seis na 5p [15].

Enquanto a camada 4f, vizinha e interna à camada xenon, não é completamente preenchida com 14 elétrons, um dado número de níveis 4f fica desocupado. Os elétrons desta camada podem ser levados por absorção da radiação eletromagnética para estes níveis vazios. Estas transições originam os espectros de absorção e de emissão das terras-raras [15].

Os íons de terras-raras, em vidros e cristais, geralmente se encontram nas valências +2 e +3, onde para os dois tipos de íons a camada opticamente ativa é a 4f. Existe um íon trivalente para cada bivalente com o mesmo número de elétrons na camada ativa. Estes íons trivalentes têm a camada 4f fortemente blindada pelos elétrons das camadas 5s e 5p, o que faz com que esses apresentem uma interação fraca com o campo ligante, e consequentemente suas bandas de emissão e absorção são estreitas [15].

### 3.3 – Aplicações tecnológicas das terras raras

As aplicações dos elementos terras-raras apareceram já no final do século XIX. Em 1885, logo depois que Auer Von Welbach separou Praseodymia e Neodymia, ele inventou um dispositivo de iluminação que levou o seu nome (a lâmpada de gás Welbach). Esta lâmpada funciona como o lampião, onde a camisa é impregnada com nitrato de Tório e trinitrato de Cério. Quando aquecidos, estes compostos se transformam em óxidos que emitem intensa luz branca.

A segunda aplicação foi também desenvolvida por Welbach, quando descobriu que uma liga de Cério e Ferro emite faíscas quando atritada. Esta descoberta deu origem a indústria dos isqueiros. No ano de 1913, 3.300 toneladas de monazita foram refinadas para produzir Tório e Cério para as lâmpadas e a liga de Cério e Ferro para os isqueiros.

As aplicações mais recentes dos íons terras-raras trivalentes incluem áreas diversas como química, metalurgia, óptica etc. Na tabela 3 estão elencadas algumas aplicações das terras raras. Como pode ser notado, os materiais contendo terras-raras têm ampla gama de utilizações cobrindo desde a imitação do diamante com o composto  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  mais conhecido como Zircônia, até a quebra de petróleo.

Material	Aplicação
Óxidos mistos de terras-raras em Y-Zeolita	Quebra de petróleo
Compostos de terras-raras com Silício	Desulfurização do aço
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zircônia)	Imitação de diamante
$\text{CeO}_2$	Abrasivo para polimento de vidros
$\text{Eu}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ ou $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	Fósforo vermelho para tubos de TV
$\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	Lâmpadas azul e ultravioleta.

*Tabela 3 - Terras raras e algumas de suas aplicações.*

Terras raras como  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são usados como dopantes em compostos líquidos, vítreos, cristais, etc; seus lasers apresentam emissões entre 500 e 3000nm.

Dentre os íons lantanídeos trivalentes, o  $\text{Yb}^{3+}$  têm atraído grande interesse pois pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas (confeção de lasers industriais, medicina, telecomunicações, etc). O íon  $\text{Yb}^{3+}$  apresenta apenas um estado excitado na região de 980 nm. Esta particularidade o torna interessante para ser usado em conjunto com outros elementos terras-raras fazendo muitas vezes o papel de doador de energia.

### 3.4 – Papel das Terras-raras em vidros

Os elementos terras-raras têm as camadas 4f incompletas [16], sendo assim, as transições eletrônicas para estas camadas conferem propriedades luminescentes que têm muitas aplicações, conforme explicado anteriormente. Os elétrons mais externos dos íons terras-raras formam uma camada chamada "xenon" com dois elétrons na camada 5s e seis na 5p. Esta camada é opticamente inativa. A camada 4f é vizinha e interna à "camada xenon". Enquanto a camada 4f não é completamente preenchida com 14 elétrons, um dado número de níveis 4f fica desocupado; os elétrons presentes na camada 4f podem ser levados por absorção da radiação eletromagnética para estes níveis vazios. Estas transições originam os espectros de absorção e de emissão das terras-raras. Tais espectros são muito mais estreitos do que os relativos às transições de metais de transição. Isto se deve ao fato de que durante a transição o elétron fica na região interna à "camada xenon" e interage fracamente com os íons externos.

A tabela que segue mostra a população dos elétrons das terras raras, nas camadas mais externa.

$N\Box$	<i>Elemento</i>	<i>Camadas</i>
54	Xenon, Xe	$4d^{10}$ $\Box$ $5s^2$ $\Box$ $5p^6$ $\Box$ $\Box$
59	Praseodymium, Pr	$4d^{10}$ $4f^3$ $5s^2$ $\Box$ $5p^6$ $\Box$ $6s^2$
60	Neodymium, Nd	$4d^{10}$ $4f^4$ $5s^2$ $\Box$ $5p^6$ $\Box$ $6s^2$
61	Promethium, Pm	$4d^{10}$ $4f^5$ $5s^2$ $\Box$ $5p^6$ $\Box$ $6s^2$

<i>N<sup>o</sup></i>	<i>Elemento</i>	<i>Camadas</i>					
62	Samarium, Sm	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
63	Europium, Eu	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
64	Gadolinium, Gd	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	5d
65	Terbium, Tb	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
66	Dysprosium, Dy	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
67	Holmium, Ho	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
68	Erbium, Er	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
69	Thulium, Tm	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
70	Ytterbium, Yb	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	<input type="checkbox"/>
71	Lutetium, Lu	4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	5s <sup>2</sup>	<input type="checkbox"/>	5p <sup>6</sup>	5d

*Tabela 4 - Elementos terras-raras e respectivas distribuições dos elétrons nas camadas mais externas.*

As terras-raras, com as camadas 4f incompletas, são então as candidatas naturais para desempenharem o papel de íons ativos em materiais vítreos. As transições eletrônicas para as referidas camadas incompletas conferem propriedades fluorescentes para os vidros, desde que a terra-rara seja incorporada na matriz na forma de íon trivalente ou bivalente, o que é sempre avaliado pelas medidas de absorção óptica. Isto não ocorre em qualquer condição e depende da composição química da matriz, da quantidade de dopante usada e da metodologia empregada para seu preparo.

As matrizes ou hospedeiras devem ter boas propriedades ópticas (ausência de bolhas, estrias e alta transparência), mecânicas (ausência de tensões internas), térmicas

(resistência ao calor do laser sem trincar) e durabilidade química. Assim sendo a composição da matriz influi na facilidade com que o íon de terra-rara absorve a luz da fonte de excitação, armazena esta energia e a transmite de forma amplificada.

A figura abaixo mostra as transições do  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{5/2}$ ;  $^2F_{7/2}$ . O primeiro nível, que tem a menor energia, é o estado fundamental e os outros são os primeiros níveis excitados do  $\text{Yb}^{3+}$ . [5]

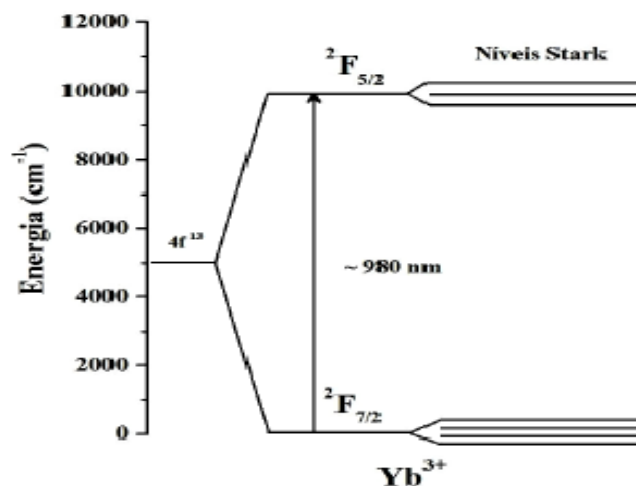


Figura 8 - Níveis de energia do  $\text{Yb}^{3+}$ . [5]

### 3.5 – Processo de Conversão Ascendente

O processo de conversão ascendente (upconversion) ocorre quando fótons de baixa energia são absorvidos por uma fonte de bombeio e emitem fótons com maior energia e menor comprimento de onda, o que caracteriza uma grande vantagem para alguns íons de terras-raras. Lasers de diodo que operam na região acima do comprimento de onda da luz vermelha podem ser usados como fonte de bombeio [17].

Os mais importantes processos de conversão ascendente para emissão no visível são:

- **Absorção do Estado Excitado (AEE)**

Ocorre com apenas um íon. No estado fundamental este é excitado ao absorver um fóton e passa a ocupar um nível de energia intermediário. A partir desse nível, o mesmo

absorve mais um fóton levando-o a um nível energético maior do que o intermediário. Ao decair para o estado fundamental o íon emite um fóton com energia maior e comprimento de onda menor que os absorvidos [17].

- **Conversão Ascendente por Transferência de Energia (ETU)**

É um processo de transição cooperativa. Um íon é excitado por um fóton que o eleva a um nível de energia intermediário; este pode interagir com um segundo íon, também em nível energético intermediário. Se um deles decair, pode transferir sua energia ao outro íon, levando-o a um estado de maior energia o que pode acarretar a emissão de um fóton com mais energia do que os utilizados para sua excitação [17].

- **Sensibilização Cooperativa (SC)**

Neste mecanismo, um íon é excitado pela queda de outros dois íons que se encontravam em nível intermediário, levando-o para um estado de maior energia que o intermediário [11].

- **Luminescência Cooperativa (LC)**

Dois íons que se encontram em estado excitado interagem entre si, decaindo simultaneamente, resultando na emissão de um fóton com o dobro de energia de transição realizada [11].

Na figura 9 são representados os processos de conversão ascendente explicados acima.

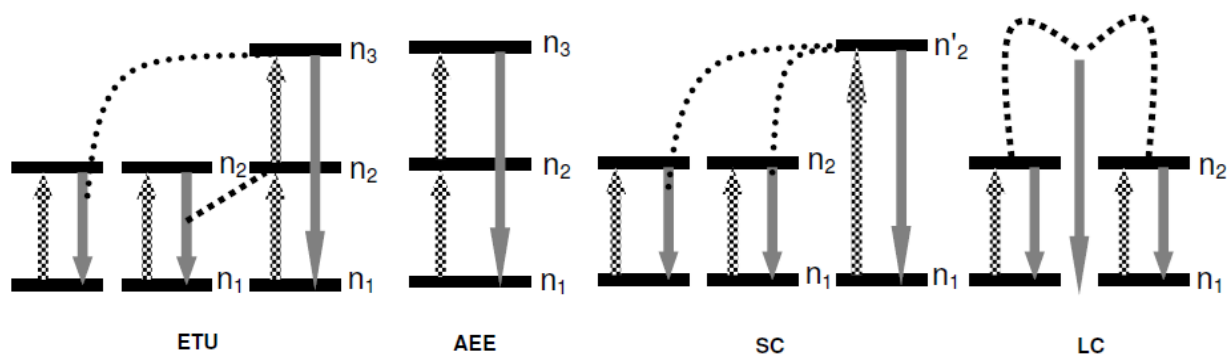


Figura 9 - Esquema representando alguns processos de conversão ascendente. (ETU)

Conversão Ascendente por Transferência de Energia; (AEE) Absorção do Estado Excitado; (SC) Sensibilização Cooperativa; (LC) Luminescência Cooperativa [17].

### 3.6 – Processos de Conversão Descendente

O processo de conversão descendente (downconversion) ocorre quando fótons de alta energia são absorvidos por uma fonte de bombeio e emitem fótons com menor energia e maior comprimento de onda do que o da fonte. Os dois principais mecanismos de downconversion são:

- **Down-shifting:** converte um fóton de alta energia em um de baixa energia. É possível observar após a excitação em alta energia, seguida de um decaimento multifônon (DM), a emissão de um fóton de energia menor do que a energia de excitação; pode ocorrer em sistemas dopados (um íon) ou co-dopados (dois íons), sendo que a transferência de energia pode ocorrer entre íons ou matriz e íon, como esquematizado na Figura 10.

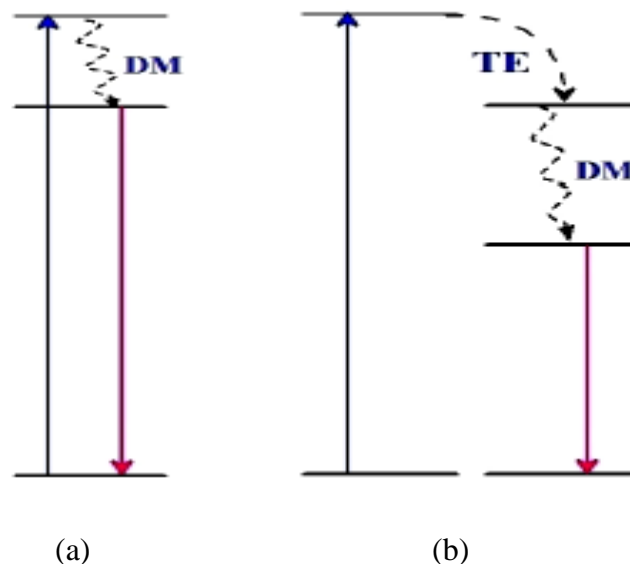


Figura 10 – Processo de down-shifting em (a) matriz dopada e (b) co-dopada [5].

- **Quantum Cutting (QC):** chamado de transferência de energia em duas etapas, em sua primeira etapa parte da energia do íon doador é transferida para um íon vizinho, por relaxação cruzada (RC). Entretanto, o íon doador ainda está excitado, e pode transferir a energia remanescente para um segundo íon aceitador. Assim, dois íons aceitadores emitem fótons com energia menor do que a energia de excitação. (Figura 11a)

- **Transferência de Energia Cooperativa (TEC):** Neste mecanismo um íon doador transfere simultaneamente para dois íons aceitadores, gerando a emissão de dois fótons. (Figura 11b)

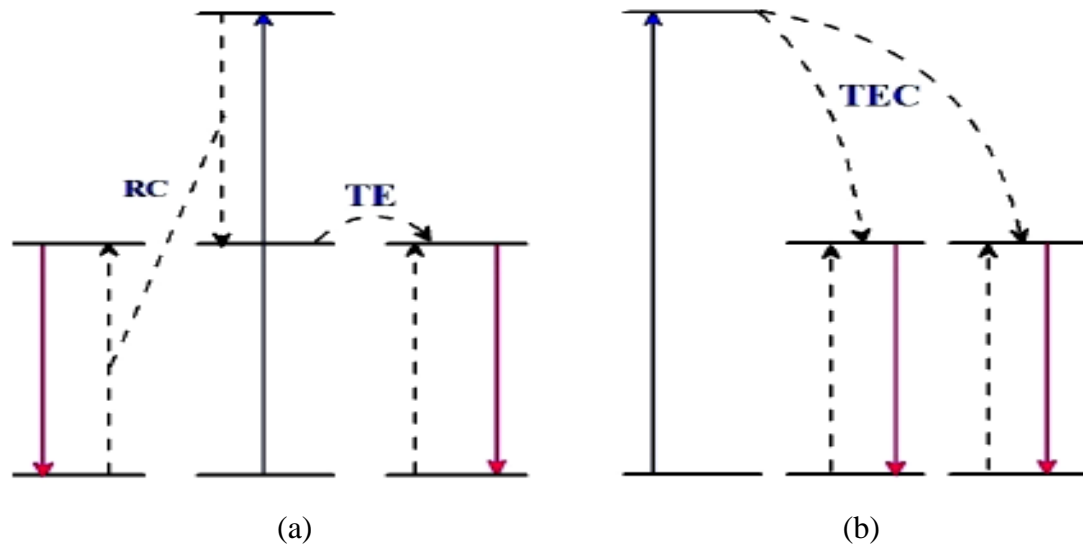
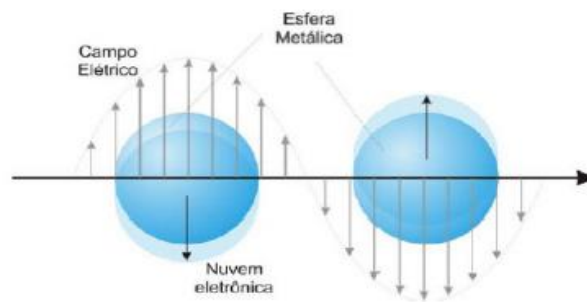


Figura 11 – Representações do (a) processo QC e (b) TEC [5].

Os processos comumente encontrados na matriz em foco neste trabalho, co-dopada com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , são o QC e o TEC, sendo a predominância de cada processo dependente do sistema e condições [5].

### 3.7 – Nanopartículas Metálicas

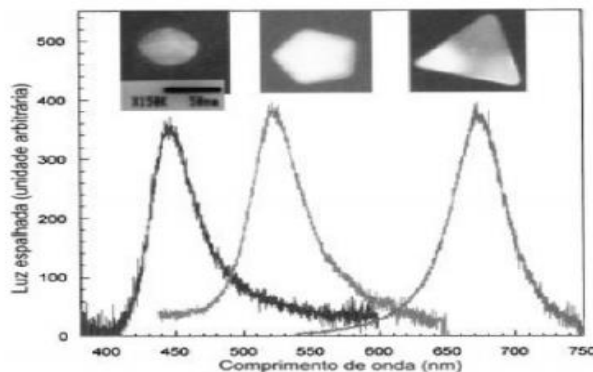
As pesquisas sobre nanopartículas (NPs) vêm sendo cada vez mais intensificadas devido a seu vasto campo de utilização e benefícios, dentro desta imensidão de usos, encontra-se a aplicação em matrizes dopadas com terras-raras para intensificação de suas emissões. Esta propriedade interessante se deve aos efeitos plasmons, que são caracterizados pela oscilação coletiva dos elétrons de condução. A Plasmônica iniciou-se com o estudo das propriedades ópticas de NPs atribuídas a geração de bandas de plasmons de superfícies (PS), que é a interação da luz com a oscilação coletiva dos elétrons das NPs em ressonância com o campo eletromagnético da luz. Este fenômeno induz a formação de momento dipolo entre NPs, como mostrado na Figura 12. [18]



*Figura 12 - Esquema de oscilação dos plasmons de superfície em NPs metálicas, mostrando, em relação ao núcleo, deslocamento da nuvem dos elétrons de condução.*

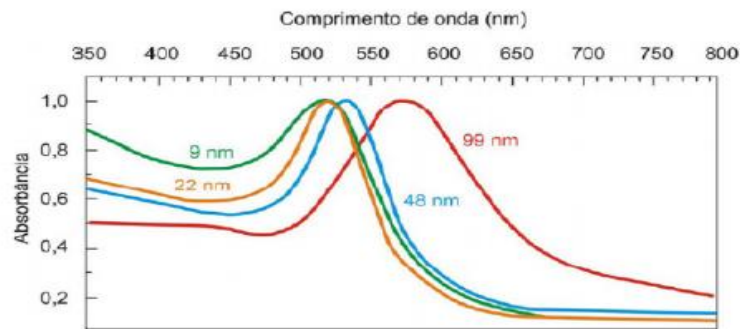
[18]

A posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais depende do tamanho e formato das NPs, como mostra a figura 13, que apresenta a interferência das NPs de prata das bandas de plasmon em colóides [19, 20]. A figura 14 demonstra a dependência da banda de absorção dos plasmons superficiais com o tamanho das NPs de ouro. Com o aumento do tamanho da NP, a banda de plasmon se desloca para comprimentos de ondas maiores [21].



*Figura 13 - Interferência da forma das nanopartículas de prata na posição das bandas de absorção dos PS em colóides com NPs de prata [18].*

As NPs podem ser incorporadas em uma matriz através dos métodos de fusão-solidificação rápida, sol-gel, sputtering, troca iônica e implantação iônica [22, 23]. A formação da NP (seu formato e tamanho) depende do processo de nucleação usado e do ambiente hospedeiro na qual a NP está inserida (matriz). No caso da nucleação por tratamento térmico, a forma e o tamanho dependem do tempo e temperatura de tratamento térmico [21].



*Figura 14 - Espectro de absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos [18].*

Materiais que contém NPs podem apresentar melhorias nas características ópticas, magnéticas e elétricas [24]. O campo elétrico de uma luz incidente induz a polarização dos elétrons presentes na superfície de uma NP, isto cria uma oscilação dipolar em todos os elétrons de mesma fase. Quando a frequência do campo eletromagnético se torna ressonante e coerente com a oscilação dos elétrons, uma grande banda de absorção no espectro é observada [25]. A intensidade e a frequência da banda de absorção ou ressonância dos plasmons de superfícies (RPS) são devidas a diversas características [24, 26]:

- Tipo de material metálico das NPs (prata, ouro, platina, cobre);
- Tamanho e formas das NPs;
- Distribuição de tamanhos das NPs;
- Meio hospedeiro onde as NPs se encontram.

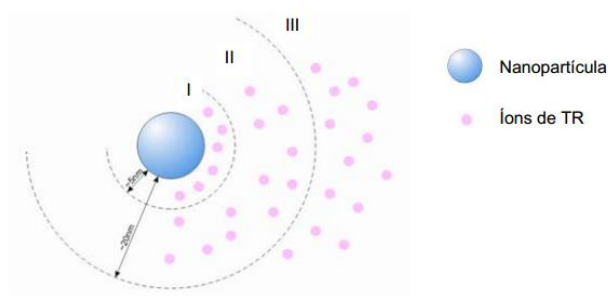
A RPS relativa à NPs metálicas pode alterar a luminescência produzida pelos íons de terra-rara em função do:

- **Aumento do campo local:** o aumento do campo local em torno dos íons de terras-raras devido à presença das NPs metálicas concentra a densidade de excitação local ao redor dos íons, aumentando a emissão luminescente;
- **Transferência de energia entre os íons de terras-raras e as NPs:** esta interação é caracterizada pelo decaimento não-radiativo, que depende da distância entre o íon aceitador e as NP;

- **Aumento da Taxa Radiativa** – Interação entre o íon de terra-rara e uma nanoestrutura metálica que aumenta a taxa radiativa intrínseca do íon de terra-rara.

Portanto, se os íons de terras-raras se encontram a uma distância inferior a 5 nm da superfície da NP, geralmente a luminescência tende a diminuir. Para distâncias compreendidas entre 5 a 20 nm, o aumento da luminescência pode ser favorecido, tanto pelo aumento do campo local, como pelo aumento da transferência de energia; para distâncias superiores (acima de 20 nm) não há efeito significativo.

A Figura 15 ilustra a discussão feita acima referente à distância adequada entre NPs metálicas e íons de TR. As regiões I e III representam o local onde geralmente existe a diminuição da luminescência. Na região II, em distâncias entre 5 nm e 20 nm, o aumento de luminescência pode ser favorecido tanto pelo campo local como pelo aumento das taxas radiativas [27].



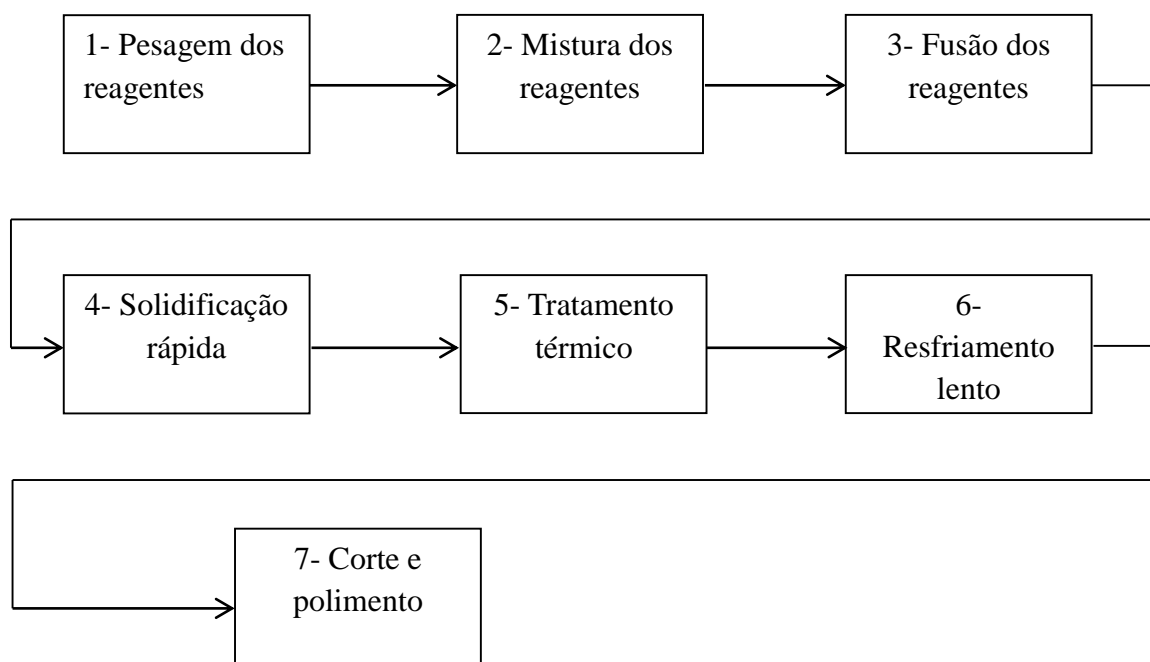
*Figura 15 - Representação das distâncias entre NPs metálicas e íons de terras-raras.*

[27]

O procedimento a ser usado para nucleação de nanopartículas está baseado em tratamento térmico. [28]

### 3.8 - Método de Fabricação dos Vidros

Na figura 16 é apresentado um fluxograma que explica as etapas do processo de produção comumente utilizado para vidros de produção por cadinho em processo não contínuo.



*Figura 16 - Etapas correspondentes aos processos de confecção das amostras vítreas.*

- 1- **Pesagem dos reagentes:** Todos os reagentes utilizados na composição do vidro, que estão na forma de pó, serão pesados e adicionados na proporção desejada.
- 2- **Mistura dos reagentes:** Antes de serem despejados no cadinho, os reagentes sofrem uma mistura, a fim de se obter homogeneidade e evitar aglomerados na hora da fusão.
- 3- **Fusão dos reagentes:** Os reagentes são despejados no cadinho, que se encontra à temperatura de fusão do vidro, fazendo com que o material sofra mudança de fase.
- 4- **Solidificação rápida:** A amostra fundida é vertida/soprada/conformada em um molde pré-aquecido. O pré-aquecimento do molde é necessário para que a amostra não sofra choque térmico excessivo e ocorram trincas.
- 5- **Tratamento térmico:** Depois de vertida, a amostra é levada ao forno a uma temperatura que deve ser inferior à de transição vítrea ( $T_g$ ), durante determinado tempo. O tratamento térmico é importante a fim de reduzir as tensões internas do vidro, pois os

átomos encontram-se desordenados após a rápida solidificação, podendo resultar no surgimento de trincas.

- 6- **Resfriamento lento:** Após o período de tratamento térmico, a amostra deve ser resfriada gradativamente até a temperatura ambiente, evitando trincas.
- 7- **Corte e polimento:** Caso seja necessário, ou seja, se o vidro não tenha sido conformado em seu tamanho final, ele pode ser cortado no tamanho desejado. Por fim, dependendo da aplicação do material, o vidro recebe um acabamento denominado polimento, que minimiza a energia superficial e elimina defeitos da superfície, deixando o material “liso” e com maior transparência; esta técnica também pode ser utilizada a fim de atingir determinada espessura no vidro. Geralmente são utilizadas lixas d’água, pano de polimento e soluções em suspensão de micro alumina ou pastas de diamante para fazer o polimento.
- 8- **Tratamento para Nucleação:** Após os procedimentos descritos até agora, para vidros que contenham nanopartículas, ainda é necessário que se realize um último tratamento térmico para que as nanopartículas sejam nucleadas e cresçam. Este tratamento é realizado com a temperatura de tratamento térmico (figura 17). Esta etapa de tratamento térmico é realizada para reduzir os íons metálicos em átomos metálicos e, assim, nuclear as nanopartículas. O tratamento térmico e a matriz utilizada são responsáveis pelo controle do crescimento das nanopartículas e podem facilitar ou dificultar a difusão dos íons metálicos. Um exemplo de processo de nucleação para o reagente  $\text{AgNO}_3$  é mostrado na figura 18.

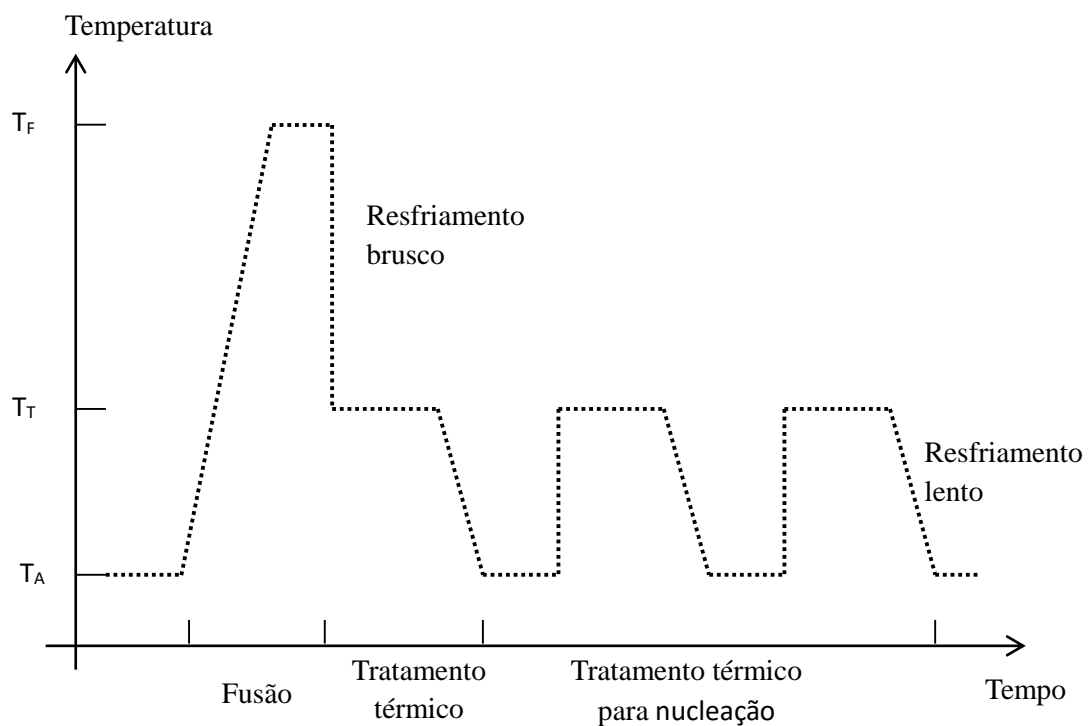


Figura 17 – Processo de tratamento térmico para nucleação das nanopartículas.

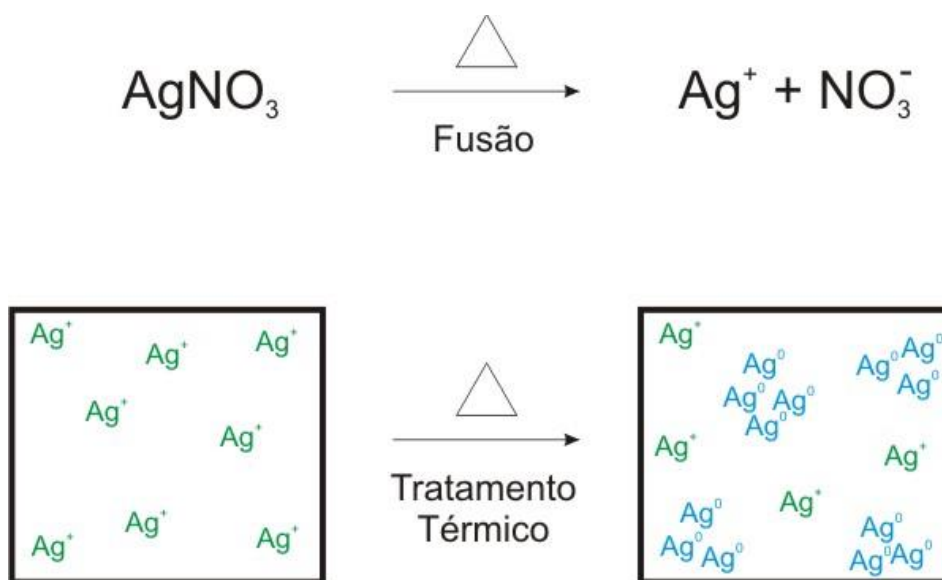


Figura 18 – Nucleação das nanopartículas metálicas de  $\text{AgNO}_3$ .

## 4 - Polímeros

### 4.1 - Conceitos Básicos

Os polímeros se definem pelo próprio significado da palavra, onde “poli”, derivado do grego, significa vários/muitos, e meros, de mesma origem, significa partes, portanto, podemos dizer que o polímero é algo constituído de muitas partes. Analisando quimicamente, vemos que polímeros são macromoléculas orgânicas (ligadas por ligação covalente) constituídas de uma estrutura que se repete  $n$  vezes ao longo da molécula, sendo esta estrutura repetitiva denominada mero. A matéria-prima para a produção do polímero é o monômero, ou seja, a molécula com uma unidade repetitiva.

A matéria-prima para a produção dos polímeros pode ser de origem natural ou do petróleo, sendo classificados em polímeros naturais e polímeros sintéticos, respectivamente. Exemplos de polímeros naturais são a celulose, os pelos de mamíferos, o látex e outros; enquanto os polímeros sintéticos são: polietileno, poli(cloreto de vinila), poliestireno, entre outros.

Dependendo do tipo de monômero, do número  $n$  de repetições (tamanho da cadeia) e da ligação covalente, os polímeros podem ser divididos em três grandes classes: termoplásticos, elastômeros e termofixos.

Termoplásticos são polímeros capazes de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura, e, após a retirada deste calor, solidificam-se em uma forma definida. Novos aumentos de temperatura possibilitam as mesmas ocorrências de amolecimento e fluxo. Portanto, termoplásticos podem ser considerados fusíveis, solúveis e recicláveis. São exemplos: polietileno, poliestireno, poliamida, etc. [29]

Termofixos são polímeros que após o primeiro processo de aquecimento e amolecimento, sofrem uma reação química irreversível, com a formação de alta densidade de ligações cruzadas (ligações covalentes entre duas cadeias poliméricas), tornando-se rígido. Após esta etapa, o termofixo não é mais capaz de mudar seu estado físico por aquecimento, ou seja, não amolece, o que o torna infusível e insolúvel. Como exemplo podemos citar a baquelite (resina fenol-formaldeído) e a resina epóxi. [29]

Elastômeros são polímeros que se encontram em um meio termo em relação aos termoplásticos e os termofixos. Por apresentarem uma média densidade de ligações

cruzadas, eles não se tornam infusíveis como os termofixos, apresentando a característica de à temperatura ambiente serem capazes de se deformar a pelo menos duas vezes o seu comprimento original, e após cessar a força aplicada voltar ao estado original. Um exemplo é a borracha natural. [29]

Classificar um polímero em termoplástico, termofixo ou elastômero é muito vago, pois suas características podem mudar drasticamente dependendo do tipo de processamento e aditivos empregados, portanto, deve-se analisar o tipo de processamento, aditivo e monômero para se chegar a uma definição adequada.

Cada tipo de monômero tem uma força de ligação e um determinado tipo e número de átomos, o que resulta em diferentes tipos de interações intermoleculares (forças de Van der Waals, forças dipolo e de London, etc.) e intramoleculares (ligações covalentes, metálicas, etc.), gerando diferentes e infinitas possibilidades de características na classe dos polímeros.

Analisando a estrutura molecular dos polímeros, nota-se que sua cadeia pode se apresentar de várias formas:

- a) Cadeias lineares: a cadeia polimérica é constituída de apenas uma cadeia principal e sem ramificações, ou se o tiver, em uma proporção muito baixa.
- b) Cadeias ramificadas: a partir da cadeia principal partem prolongamentos denominados ramificações, podendo ser longos ou curtos e podem apresentar diferentes arquiteturas (aleatória, estrelada, pente, etc).
- c) Cadeias com ligações cruzadas: as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de ligações primárias (covalentes) fortes, impedindo a movimentação livre das cadeias, e, dependendo da densidade de ligações cruzadas, pode tornar o material termofixo ou elastomérico.

Além disso, os polímeros podem se diferenciar em relação a quantidade de meros diferentes em sua estrutura, e em como eles estão dispostos:

- a) Homopolímeros: apresentam somente um tipo de mero em sua estrutura molecular.

- b) Copolímeros: apresentam mais de um tipo de mero em sua estrutura molecular, podendo ser do tipo:

I - Aleatório: não há uma sequência definida da disposição dos diferentes meros dentro da estrutura. Assumindo A e B como meros diferentes, podemos representar: .....- A - A - B - B - B - B - B - A - B -.....

II - Alternado: os diferentes meros se dispõem de maneira alternada. Representando: ....- A - B - A - B - A - B - A - B -.....

III - Em bloco: os diferentes meros se apresentam em uma grande sequência (bloco) de um mero se alternando com outra grande sequência de outro mero. Representando: ....- B - B - B - B - A - A - A - A - B - B - B - B -.....

IV - Enxertado: um dos meros forma a cadeia principal, enquanto o outro mero forma as ramificações.

Outra análise que pode ser feita nos polímeros é a posição espacial dos grupos substituintes em relação à cadeia principal. Esta análise mostra a taticidade do polímero, podendo ele ser:

- a) Isotático: quando todos os substituintes se encontram do mesmo lado espacial em relação à cadeia principal.
- b) Sindiotático: quando os substituintes alternam sua posição espacial uniformemente, ora para frente, ora para trás, em relação à cadeia principal.
- c) Atático: quando os substituintes não apresentam nenhum padrão em relação a sua posição espacial.

Cada uma das características comentadas até o momento afetam diretamente todas as propriedades físicas e químicas dos polímeros, até mesmo dentro de um mesmo tipo de polímero. Portanto, é de extrema importância sabermos estas características quando desejamos que o polímero apresente determinada propriedade.

Por fim, a massa molar do polímero é um dos muitos fatores que afetam o polímero, já que sua massa molar não é exatamente definida, e sim, uma estatística que nos mostra uma tendência do tamanho das cadeias de cada tipo (média, média numérica, média ponderal, média viscosimétrica). [29]

Uma das propriedades de grande importância para o polímero e que é definida por estas características, é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que define em que temperatura o material começará a apresentar fluxo, ou seja, amolecer. Esta propriedade é fundamental para sabermos o tipo de processamento mais adequado, assim como o tipo de aplicação para o material.

A massa molar do polímero, assim como as outras características, depende tanto do tipo de processamento, como do tipo de polimerização utilizado (em massa, em solução, etc.). A polimerização é a reação química que gera os polímeros, ligando os monômeros através de ligações covalentes. A polimerização por adição e a por condensação são as mais comuns. Na reação por adição, os monômeros são adicionados com a quebra de uma ligação insaturada (dupla ou tripla) e não ocorre a perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Na reação de condensação, um grupo funcional de cada composto que formará o polímero reagem, havendo a liberação de um composto de baixa massa molecular.

Para que a polimerização ocorra, geralmente é necessário a adição de um iniciador, que nada mais é do que o responsável por iniciar a polimerização, gerando radicais ou íons (cátions ou ânions), dependendo do mecanismo escolhido, no monômero.

## **4.2 - Produção dos Polímeros**

O método de produção dos polímeros pode ser feito de diversas maneiras, baseado no tipo de polimerização utilizado (por adição, por condensação, coordenada, etc.), pelas características desejadas (morfologia, massa molar, taticidade, etc.) e pela necessidade do processo (temperatura, pressão, etc.). São basicamente quatro tipos de polimerização:

### **1) Polimerização em massa:**

Esta é a polimerização mais simples de se realizar, na qual o monômero e o iniciador são colocados em um mesmo recipiente e a reação ocorre normalmente até o final, havendo um aumento notável na viscosidade. Por ser o processo mais simples, é o menos capaz de conseguir fazer o polímero adquirir propriedades específicas; como é um processo exotérmico, a polimerização em massa resulta em um aumento drástico na temperatura, sendo necessário, portanto, um controle durante a reação para evitar um

excesso de polimerização e possíveis danos ao equipamento onde ocorre a reação.

## 2) Polimerização em suspensão:

Este processo é utilizado quando se necessita de um maior controle de temperatura, permitindo um maior controle da reação, sendo possível conduzir características desejadas no polímero. Neste método, o monômero é adicionado em água contendo dispersante (molécula que não permite a coalescência do polímero), e sob agitação mecânica e calor, o iniciador, que é solúvel no monômero, é adicionado à solução. O iniciador começa a entrar nas gotas do monômero, que são estabilizadas pela agitação mecânica, e polimerizam-no, e graças ao dispersante, o polímero se mantém nas gotas. A polimerização termina quando todo monômero foi consumido. O melhor controle de temperatura se deve ao calor conseguir se propagar na água e aos poucos, já que a polimerização ocorre nas gotas do monômero.

## 3) Polimerização em solução:

Este mecanismo é parecido com a polimerização em suspensão em relação ao método, porém, tanto o monômero como o iniciador são solúveis no solvente, formando assim uma solução homogênea no final do processo, necessitando de uma posterior evaporação do solvente para obter o polímero puro. Também apresenta um melhor controle de temperatura, e, portanto, também das características.

## 4) Polimerização em emulsão:

Esta polimerização também se assemelha com a de suspensão em relação ao método, no entanto, o iniciador é solúvel em água e utiliza-se um emulsificante (surfactante que diminui a tensão superficial e aumenta viscosidade). O emulsificante vai diminuir a tensão superficial das gotas do monômero e também impedir que o iniciador atue nas gotas, fazendo com que se formem gotículas do monômero estabilizadas pelo emulsificante, estas gotículas vão reagir com o iniciador (este conjunto é chamado micela), e polimerizar. Ao final, a solução adquire um aspecto de látex viscoso devido ao tamanho pequeno das partículas poliméricas formadas e ao emulsificante presente. Também possui um bom controle de reação por ser a polimerização que ocorre de maneira mais lenta.

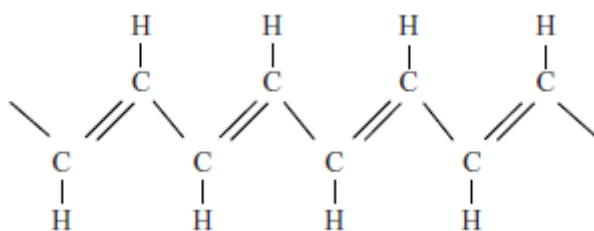
Após a polimerização, o polímero pode ser incorporado com aditivos (carga,

corante, lubrificantes, etc.) e por fim ser conformado através de diversos métodos: injeção, extrusão, moldagem por compressão, moldagem por transferência, entre outros. Todas consistem de um mesmo princípio, que é aumentar a temperatura do polímero e fazê-lo adquirir a forma desejada através da utilização de um molde.

### 4.3 - Polímeros Condutores e Moléculas Orgânicas

Os polímeros condutores foram descobertos acidentalmente em um laboratório chinês, quando o assistente de laboratório de Shirakawa, adicionou 100 vezes mais iodo ao poliacetileno do que era necessário, fazendo com que ele adquirisse uma cor amarelada e brilhante, com aspecto de metal. A partir daí, foi descoberto que os polímeros podem atuar tanto como isolantes, como condutores, dependendo do tipo de processo que se realiza neles.

Analizando a estrutura molecular do poliacetileno (figura 19), é possível notar a presença de ligações duplas conjugadas, razão que o torna um polímero condutor intrínseco. A presença de ligações duplas resulta no estado de hibridização do Carbono com ligações  $\pi$ , que utilizam os orbitais p. Com estas ligações duplas conjugadas, ou seja, ressonantes, os orbitais p das ligações duplas adjacentes são sobrepostos, formando uma nuvem eletrônica acima da estrutura, que possibilita a deslocalização do elétron pela molécula. [30]



*Figura 19 - Estrutura molecular do poliacetileno. [30]*

No caso do poliacetileno, uma oxidação remove elétrons do topo da banda de valência e uma redução adiciona elétrons na banda de condução. Isso forma bandas semipreenchidas, como no caso dos metais. No entanto, esse modelo não explica o fato de que a condutividade está associada a portadores de carga de spin zero e não a elétrons deslocalizados. Da mesma forma que em qualquer sólido, em um polímero o processo de ionização resulta na criação de uma lacuna no topo da banda de valência [31]. Neste caso, três observações podem ser feitas:

1. Pela definição exata do processo nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica.
2. A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda a cadeia polimérica.
3. A presença da lacuna (nível desocupado) no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo.

Contudo, em sólidos unidimensionais dos quais os polímeros condutores fazem parte, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter ao redor desta carga uma distorção local do retículo (relaxação). Esse processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do band-gap. Considerando-se o caso da oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, há a formação de um cátion radical (também chamado de polaron). Esta pode ser interpretada como a redistribuição de elétrons  $\pi$ , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. Em termos químicos, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e  $\text{spin} = 1/2$ , associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no band-gap. No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, e não há aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no band-gap. [31]

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, pode-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polaron ou é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (dicátion com  $\text{spin} = 0$ , associado a uma forte distorção do retículo). A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia

do polímero. [31]

A figura a seguir mostra alguns dos polímeros condutores mais utilizados.

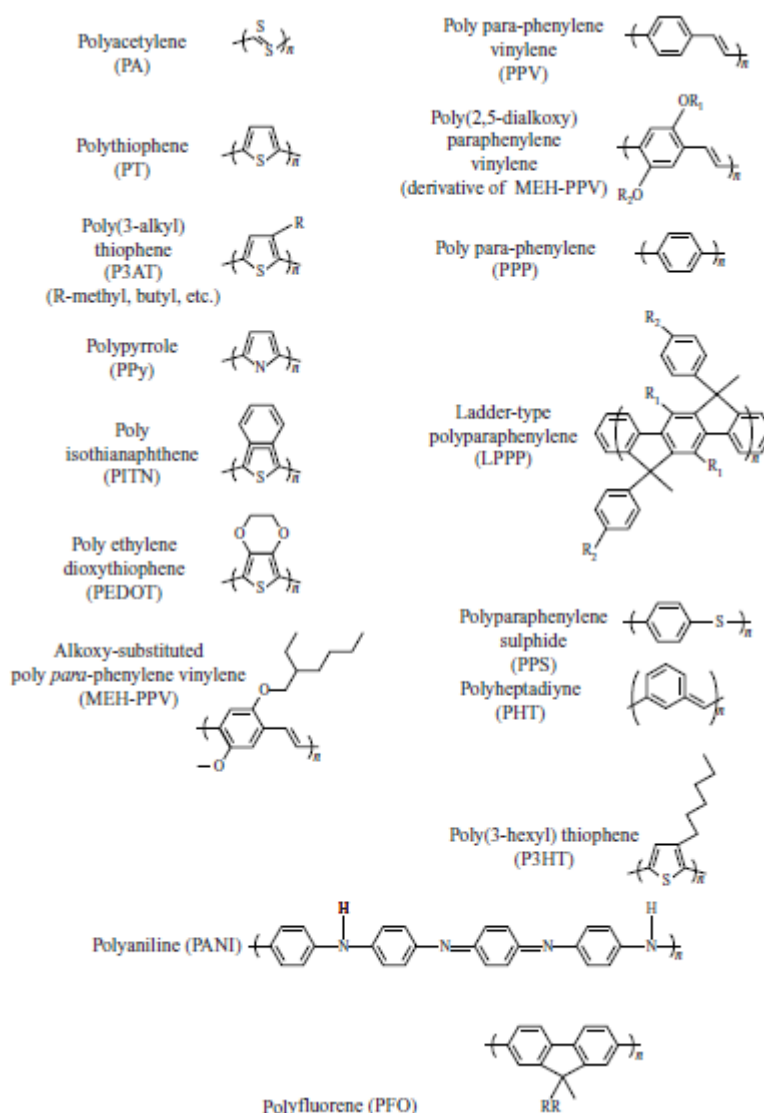


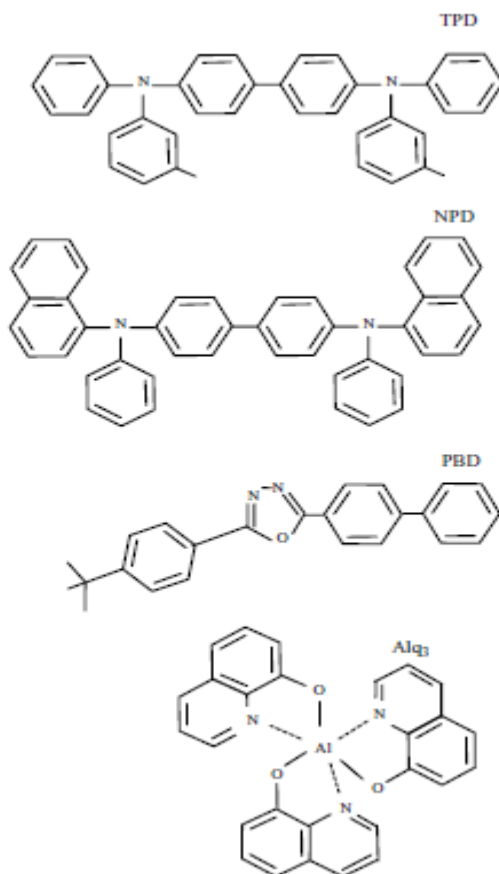
Figura 20 - Tipos comuns de polímeros condutores. [2]

É possível notar que todos os polímeros condutores apresentados na figura 21 apresentam algum tipo de ligação conjugada, que na maior parte das vezes, está presente no anel benzênico.

Além dos polímeros condutores, existem moléculas orgânicas menores que atuam como semicondutores/condutores. O princípio utilizado nestas moléculas é parecido tanto com os polímeros condutores como com os semicondutores inorgânicos, pois elas apresentam grupos de anéis benzênicos em sua estrutura para possibilitar a deslocalização dos elétrons, porém, a condução de corrente nestas moléculas é através

de pares elétron-buraco, assim como nos semicondutores inorgânicos, e não por polarons como nos polímeros condutores. No entanto, estes pares de elétron-buraco são conduzidos na forma de éxcitons, uma quasipartícula, que é a estabilização coulômbica entre o buraco produzido e o elétron, de cargas opostas.[2,30]

A figura a seguir mostra alguns tipos de moléculas orgânicas citadas.



*Figura 21 - Tipos de estrutura de moléculas orgânicas pequenas com características semicondutora e/ou condutora. [30]*

Esta característica associada a possibilidade de atuar como doadores ou aceitadores de elétrons, torna as moléculas orgânicas candidatas a utilização em células solares como sensibilizantes (corantes) ou como atuantes, assim como os polímeros condutores.

## 5 - Inovando os Métodos Convencionais

### 5.1 - Métodos de inovação por vidro

Atualmente, a maioria das pesquisas tem se concentrado em mecanismos capazes de realizar a conversão ascendente com dopantes como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  combinados com  $\text{Yb}^{3+}$  em matrizes como YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ),  $\text{NaYF}_4$  e outras [32], devido ao fato deste mecanismo ter uma eficiência de até 35% enquanto o de conversão descendente tem em média 32% [33, 34, 35], que pode ser relacionado ao vasto espectro solar e a energia de gap da célula de c-Si, como demonstrado na figura 22.

A vantagem deste processo para a célula solar é que o comprimento de onda absorvido está fora da região de aproveitamento da célula, ou seja, acima da energia de gap, e então uma região totalmente não aproveitada transfere energia para uma região eficiente através da transferência de energia entre o  $\text{Yb}^{3+}$  e outra  $\text{TR}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Ho}^{3+}$ , por exemplo), que consiste na absorção de 2 ou mais fótons.

No entanto, pensando nas perdas por termalização da rede, para uma célula com baixa energia de gap, o processo de conversão descendente se torna mais eficiente, pois transforma fótons de alta energia em fótons de baixa energia, minimizando esta perda [36].

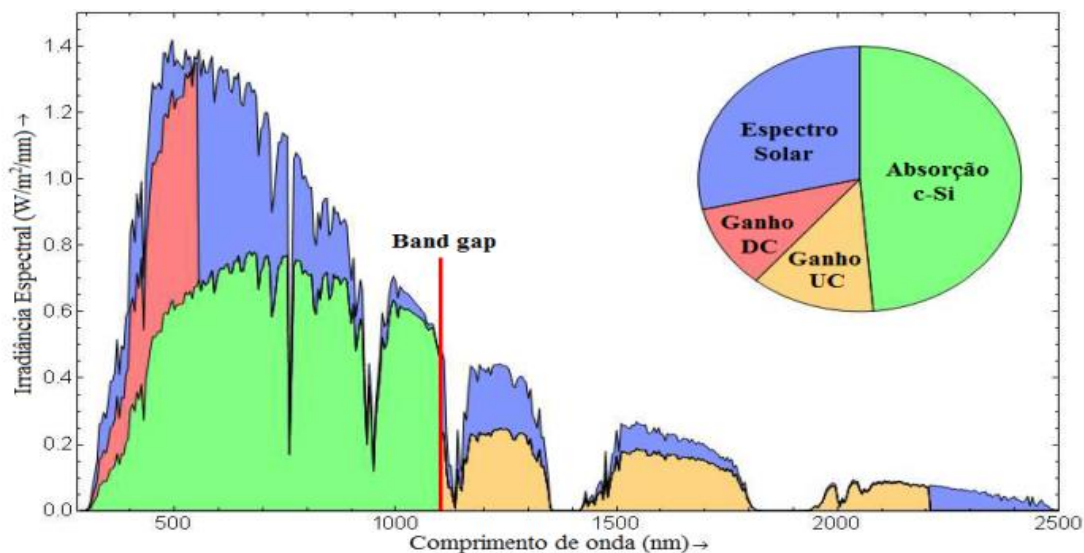


Figura 22 – Relações de ganho através de conversão descendente e ascendente e suas respectivas regiões em uma célula de c-Si [35].

Existem diversos íons e matrizes utilizados para o processo de conversão descendente e já reportados na literatura, tais como:  $B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3$  com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ;  $GeO_2-B_2O_3-ZnO-LaF_3$  com  $TR^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  ( $TR = Pr^{3+}$  ou  $Tm^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$ );  $B_2O_3-CaO-Li_2O$  com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ;  $LaBGeO_5$  com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ;  $TeO_2-ZnO-Na_2O$  com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , ou seja, vidros boratos, borogermanatos, teluretos e fluorindatos [37, 38, 39, 40, 41, 42].

O mecanismo que acontece nestes vidros, entre os íons de  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , é o processo de downconversion, com fortes indícios para a TEC, anteriormente explicado, onde pela excitação em aproximadamente 480nm, o  $Tb^{3+}$  libera energia o suficiente na sua transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  e a transfere para dois íons de  $Yb^{3+}$ , que realizam a transição  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  e assim, liberam um fóton no infravermelho, como demonstrado na figura 12. Esse processo denomina-se transferência de energia cooperativa, explicado no item 3.6.

Este processo é considerado o mais provável, pois o  $Yb^{3+}$  possui apenas níveis de energia múltiplos  $^2F_{7/2}$  que estão localizados aproximadamente em 1000 nm e não há energia de gap que seja equivalente aos níveis de energia do  $Tb^{3+}$ . Então é impossível ocorrer transferência de energia através de ressonância no sistema entre  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .

Sendo assim, a única possibilidade de explicação para a transferência de energia entre eles é que ocorra  $^5D_4(Tb^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2} + ^2F_{7/2}(Yb^{3+})$ , que traduz o que foi explicado anteriormente sobre a TEC.

Este mecanismo foi confirmado em artigos [41, 42], fazendo-se uma amostra contendo somente  $Tb^{3+}$ , outra somente com  $Yb^{3+}$  e uma contendo tanto  $Tb^{3+}$  quanto  $Yb^{3+}$ . Observando a emissão pela excitação em 480 nm na amostra com somente  $Tb^{3+}$ , ocorreram emissões típicas em aproximadamente 540, 580 e 625 nm. Em seguida analisando, a emissão da amostra contendo somente  $Yb^{3+}$ , com excitação no mesmo comprimento de onda, foi observado um pequeno pico em aproximadamente 1030 nm. Ao excitar uma amostra co-dopada com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , as emissões mostram uma queda abrupta na emissão do  $Tb^{3+}$  relativo à transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 3, 4, 5$ ), e um aumento significativo para o  $Yb^{3+}$  em relação a sua transição  $^5F_{5/2} \rightarrow ^5F_{7/2}$ , o que evidencia a transferência de energia entre eles, como apresentado na figura 23.

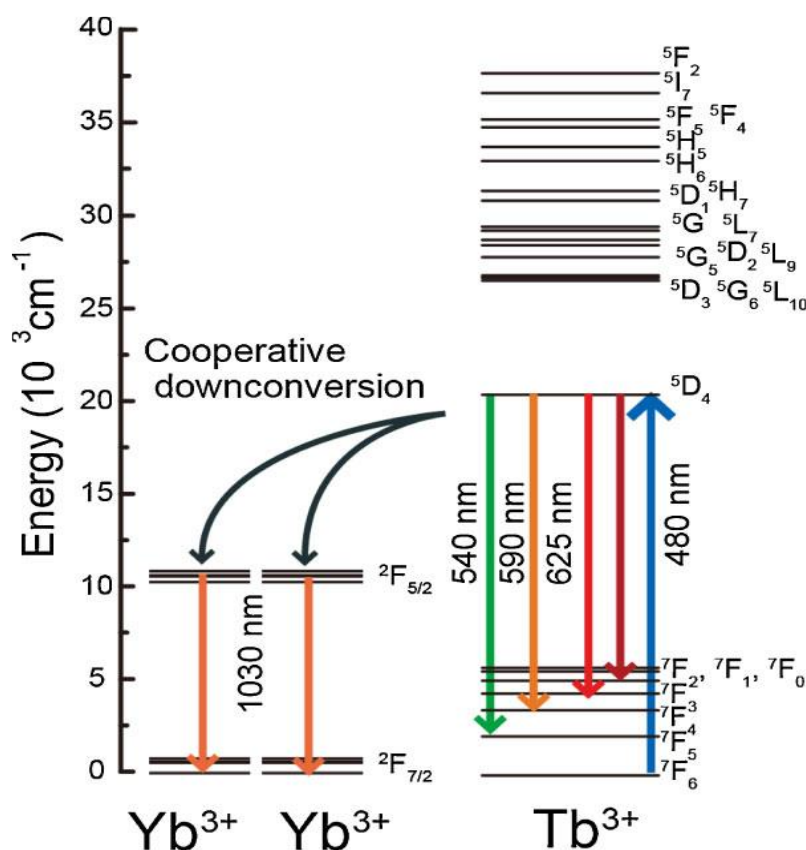


Figura 23 – Mecanismo de transferência de energia entre  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  presente nos materiais a serem usados para produção de célula fotovoltaica. [5]

É este processo que garante o uso destas terras-raras para células fotovoltaicas, pois se aproveita a energia ineficiente de uma região para a transferência em uma região de alta eficiência, que é a região do infravermelho.

O material dopado com a terra-rara e as nanopartículas pode participar da célula fotovoltaica como um filme fino na região entre o vidro superior e a camada anti-reflexo, para que seja capaz de transformar as ondas eletromagnéticas antes de atingirem a junção p-n, minimizando as perdas na célula. No entanto, o grande desafio desta técnica, é fazer uma película contendo todos os materiais utilizados (terras raras, nanopartículas, matriz) de forma que ele seja transparente para a região que não vá atuar, seja por downconversion ou por upconversion, caso contrário, o ganho na eficiência promovido pela técnica se perderia devido a menor absorção de fótons pelo semicondutor.

O grande enfoque deste método é minimizar a ineficiência da célula, montando um sistema capaz de atenuar os processos indevidos e aumentar as regiões eficientes, através de métodos que façam uso do largo espectro solar.

## 5.2 - Métodos de Inovação Orgânicos

Existem diversos tipos de células orgânicas poliméricas ou composta por moléculas orgânicas, e que possuem várias vantagens em relação às células convencionais [30]:

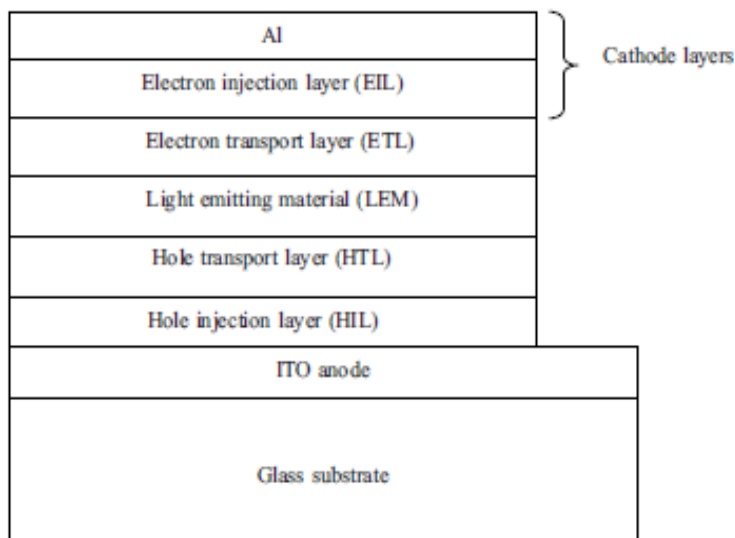
- Menor custo de produção (não é necessária uma temperatura de fusão alta como no Silício, nem condições tão específicas para sua produção);
- Maior flexibilidade (nos dois sentidos possíveis: serem mais flexíveis fisicamente e em relação a possibilidade de materiais);
- Menor densidade (possibilitando células solares mais leves);
- Possibilidade de fazer filmes mais finos (as bandas de absorção das moléculas são muito maiores).

Em vista de tantas vantagens, é de se compreender o interesse em utilizar estes materiais em células solares.

Como já mencionado anteriormente, o mecanismo de condução dos polímeros e moléculas orgânicas são diferentes se comparados com os semicondutores inorgânicos. Este mecanismo que se utiliza de éxcitons e polarons, pode ser considerado uma forma de condução com menos perdas, já que conduz energia mas não calor [30].

No caso de células exclusivamente poliméricas, os polímeros utilizados são normalmente aqueles mostrados na figura 20, no entanto, dependendo do tipo de grupo R substituído, pode-se fazer com que o polímero adquira características de doador ou receptor de elétrons; também é possível formar copolímeros com o intuito de atuar nestas características. Para células poliméricas, o catodo e o anodo, assim como a interface superficial entre as junções são de grande importância, pois como o mecanismo de condução é de cadeia a cadeia, as interfaces - eletrodo-polímero aceitador, polímero aceitador-polímero doador, polímero doador-eletrodo - devem ser boas, para minimizar as perdas por recombinação. Normalmente, o arranjo desta célula é similar ao de uma célula semicondutora inorgânica comum, já mostrada anteriormente [2,30].

Outro tipo de célula, mais avançada, utilizando moléculas orgânicas, é o arranjo mostrado na figura 24, onde existe um polímero condutor formador de éxcitons entre dois filmes de moléculas aceitadoras e doadoras de elétrons.



*Figura 24 - Arranjo de uma célula orgânica avançada. [2]*

Neste arranjo, após o polímero ser excitado, há a formação de um éxciton; este éxciton irá caminhar até as interfaces dos doadores e aceptores de elétrons, sofrendo uma dissociação em elétron e buraco. A partir daí, os elétrons e os buracos são acelerados em sentidos opostos e vão para os eletrodos, produzindo a corrente elétrica. Aqui também é necessário que os componentes tenham uma boa interface, pois existe uma energia mínima necessária para a dissociação do éxciton. [2]

Além destes tipos de células utilizando exclusivamente moléculas orgânicas (polímeros e moléculas menores), há também as chamadas células solares sensibilizadas por corantes orgânicos.

Este tipo de célula utiliza tanto materiais cerâmicos como moléculas orgânicas para promover a condução dos elétrons e buracos. Um esquema está ilustrado na figura 25.

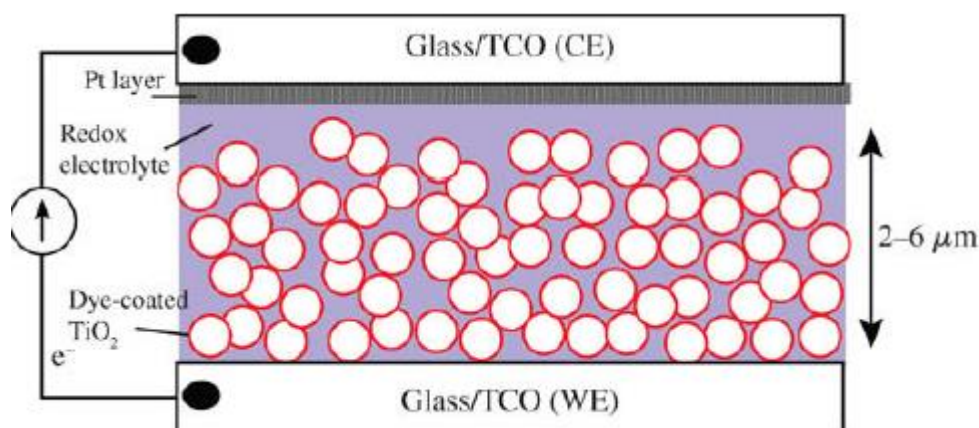


Figura 25 - Esquema de célula solar com corantes sensibilizantes. [1]

Neste tipo de célula, há um material semiconductor em formato esférico recoberto com o material orgânico, imersos em um eletrólito oxirredutor. O funcionamento do mecanismo pode ser dividido em partes a partir da incidência dos fótons. Primeiramente, há a absorção do fóton e a molécula orgânica atinge seu estado excitado; após isso, ocorre a oxidação da molécula, resultando na injeção de um elétron na banda de condução do semiconductor; o elétron pode percorrer através das esferas de semiconductor para atingir o eletrodo enquanto que a molécula oxidada (tornou-se um cátion), sofre redução pelo eletrólito, voltando ao seu estado original; a presença do eletrólito é essencial para a condução de corrente pois caso ele não reduzisse a molécula orgânica, o elétron perdido voltaria para ela; por fim, o eletrólito que reduziu a molécula orgânica recebe seu elétron após ele percorrer o circuito externo, fechando o ciclo.[1]

Todos estes tipos de células solares orgânicas devem ser protegidas por uma camada de material vítreo, pois este apresenta boa impermeabilidade e resistência química, caso contrário, por apresentar sempre reações de oxidação e redução em seus mecanismos, os eletrodos e os materiais, na presença de oxigênio e água (chuva ou umidade), degradariam facilmente. Além disso, há também a necessidade de utilização de um eletrodo transparente à luz solar na parte superior da célula solar, já que o mecanismo de transporte faz com que seja necessária uma área de contato total, limitando a escolha para este componente em materiais cerâmicos altamente condutores ou revestidos com determinados polímeros condutores. [30]

Atualmente, as células solares orgânicas estão mais eficientes, como mostrado na tabela de comparação entre as células solares (item 2, tabela 1), porém, ainda há

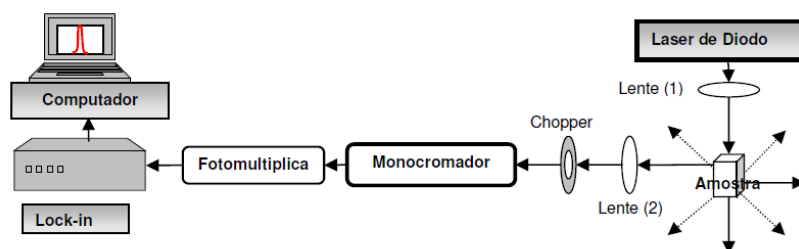
muitos desafios que devem ser vencidos para ser possível utilizá-las em larga escala. Entre eles estão a busca por diminuir as perdas por recombinação e melhorar a interface, evitar a degradação dos polímeros quando expostos a luz ultravioleta, encontrar materiais mais eficientes, entre outros. Portanto, apesar de ser uma área promissora com muitas vantagens, ainda existem muitas barreiras que devem ser vencidas para se compararem em eficiência com as células solares inorgânicas.

## 6 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 6.1 - Medidas de Emissão

Uma das possibilidades para realizar as medidas de emissão no visível e no infravermelho de materiais para utilização em células fotovoltaicas é mostrado no arranjo da Figura 26. A fonte de excitação pode variar dependendo do tipo de propriedade a ser testada, podendo ser desde uma luz de lâmpada incandescente até um laser de diodo. O feixe incidente é colimado por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção de detecção. A luz emitida pela amostra é colimada por outra lente e passa pelo disco de “chopper”, que tem como função controlar a frequência que o laser atinge a amostra o que evita que a luz ambiente interfira na medida.

A luz emitida é filtrada por um monocromador e depois é levada a um detector resfriado por nitrogênio. O sinal então é amplificado pela fotomultiplicadora que envia o sinal para o lock-in, fazendo a conversão do sinal. Assim os dados são enviados para o computador.



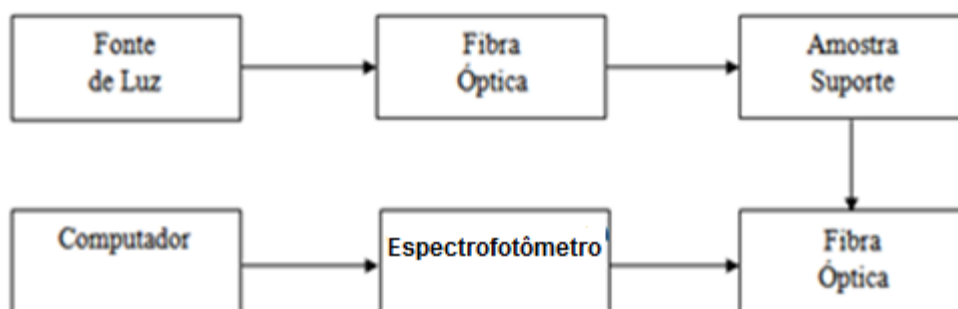
*Figura 26 – Diagrama experimental para medidas de emissão no visível e infravermelho.*

Como os materiais utilizados em células solares precisam emitir ou não emitir (dependendo da proposta de mecanismo) em determinada região do espectro, é fundamental a análise de seu espectro de emissão para podermos avaliar esta característica.

## 6.2 – Medidas de Absorção

O método da medida de absorção óptica (absorção de fótons que excitam elétrons entre as bandas do material) é utilizado para comprovar a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente e medir as bandas de absorção associadas às nanopartículas metálicas e aos materiais utilizados na célula. Um feixe de luz passa por uma fibra óptica e é direcionado para o suporte da amostra, incidindo na amostra, que absorve determinados comprimentos de onda (dependendo da dopagem da amostra). A luz que atravessa a amostra segue por outra fibra óptica e é direcionada para uma câmera CCD que converte o espectro e passa para o computador, assim, realizando a análise dos dados [43, 44].

A absorção óptica é uma das técnicas que pode ser utilizada para comprovar a nucleação das nanopartículas metálicas, podendo ou não, ser observada a chamada banda de plasmon. Assim como é necessária para saber as regiões em que o material terá a maior interação com relação ao espectro solar. A Figura 27 mostra o diagrama experimental do arranjo [43].



*Figura 27 - Diagrama experimental do aparelho utilizado nas medidas de absorção óptica.*

### 6.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Através desta técnica, também é possível determinar a forma, tamanho e distribuição das NPs.

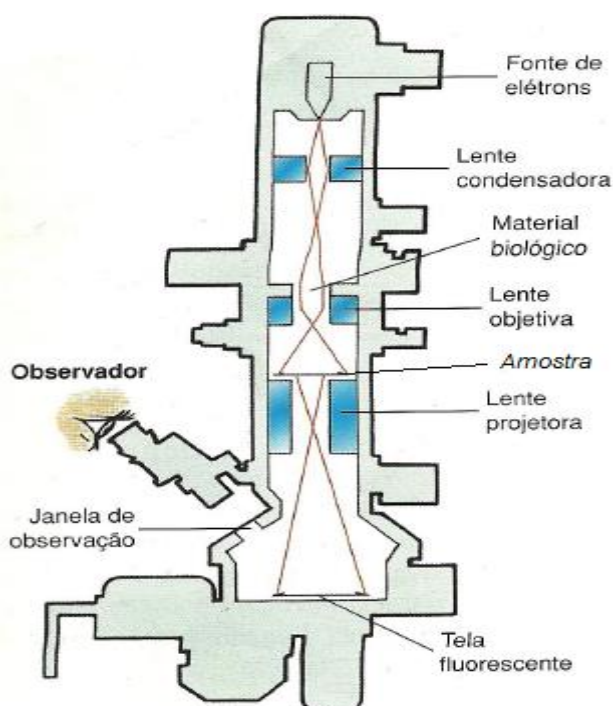
Para visualizar as nanoestruturas, as amostras devem ser moídas e diluídas em água. Apenas as partículas que ficam na superfície da solução são colocadas em uma microtela com carbono depositado.

Na figura 28 é observada a ilustração de um modelo de MET, o qual possui um catodo de grampo de tungstênio, que ao ser aquecido emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimadores pelo cilindro de Wehnelt. O feixe eletrônico divergente é focalizado sobre a amostra pelas duas lentes condensadoras. Assim, com o condensador duplo, os elétrons deixando a ponta do catodo são focalizados na posição da amostra em uma mancha pequena que pode variar de 2 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Com os feixes passando através da abertura da objetiva, é formada a primeira imagem ampliada da amostra. No plano desta imagem, a abertura designada seletora é focalizada. A lente intermediária e projetora amplia sucessivamente a primeira imagem duplicando-a. A ampliação total é obtida pela multiplicação dos aumentos individuais da série de lentes. A imagem ampliada em três estágios é visível sobre o anteparo fluorescente final; quando o anteparo é levantado a imagem é registrada na placa fotográfica. É importante ressaltar que a colimação do feixe de elétrons só é eficaz quando o sistema está em alto vácuo. O que garante a identificação da composição da amostra é a difração por feixes de elétrons que o microscópio gera durante o ensaio. Através da equação (1) são identificados os elementos da difração eletrônica.

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{2R} \quad (1)$$

onde  $d_{hkl}$  são as distâncias interplanares características de cada elemento,  $2R$  são obtidos através das distâncias de pontos e/ou anéis da difração e  $2\lambda L$  é a constante característica do feixe de elétrons do microscópio. O feixe de elétrons é mais espalhado pelas nanopartículas do que o vidro. Por este motivo as partículas são identificadas por contraste (claro-escuro) nas micrografias. A região clara identifica o sólido amorfo e a

região escura as nanopartículas [45, 46].



*Figura 28 - Modelo de um MET. [47]*

A espectrometria por dispersão de energia (EDS), acoplada ao MET, é baseada na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As duas técnicas, a da formação da imagem óptico-eletrônica e a microanálise de raios X, foram combinadas pela primeira vez no fim dos anos 40. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra cuja sua energia pode identificar o elemento que está emitindo a radiação. A energia de uma linha particular aumenta lentamente com o número atômico do átomo emissor devido ao aumento de energia de ligação das camadas mais internas.

A grande vantagem da utilização da espectrometria por dispersão de energia (microanálises eletrônicas, em geral) em comparação à análise convencional é a possibilidade de análise de regiões da ordem de micrômetros, sem a necessidade de separação física das fases de interesse.

O principal objetivo do feixe de elétrons em um microscópio eletrônico é o de produzir uma imagem; entretanto, espectrômetros por dispersão de energia estão, normalmente, acoplados aos microscópios, e os elétrons que colidem com a amostra acabam por gerar raios X. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de

raios X atingem o detector de EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda, também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagem são transferidos a um analisador multicanal, onde cada canal corresponde a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos [12].

Todas essas medidas são necessárias para o estudo das características que a microestrutura do material a ser utilizado afetará.

## **7 – CONCLUSÕES FINAIS**

Com o presente trabalho foi possível analisar os métodos de funcionamento de vários tipos de células solares, desde sua origem até os mais atuais, ao mesmo tempo em que possibilitou notar os avanços nos tipos de materiais e conceitos envolvidos em seu funcionamento, inicialmente com utilização de conceitos eletroquímicos e materiais simples, até a utilização da física quântica e de materiais orgânicos condutores com teorias de condução extremamente complexas.

Com tantas opções de células solares e materiais possíveis, infelizmente, as células de primeira geração ainda são as mais eficientes. Pensando nisso, é necessário um maior investimento nos novos tipos de células solares para que seja possível aproveitar do baixo custo e facilidade de produção da nova geração, ao mesmo tempo que a eficiência seja superior, ou pelo menos igual, às anteriores.

Alguns dos obstáculos que se encontram no caminho desta evolução são: diversos mecanismos de perda que diminuem a eficiência, geração de diferença de potencial inferior dos novos materiais, necessidade de métodos especiais, e alguns outros. No entanto, qualquer uma das barreiras que seja ultrapassada, já possibilitará um grande avanço, fazendo ser possível explorar as muitas vantagens desses novos materiais e métodos, que só perdem no quesito da eficiência.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - KALYANASUNDARAM, K., **Dye-Sensitized Solar Cells**, Ed. Taylor & Francis, 2010;
- [2] - KITAI, A., **Principles of solar cells, LEDs and diodes: The role of the PN junction**, Ed. Wiley, 2011;
- [3] - RESNICK, R., EISBERG, R.: **Física Quântica**, Editora Campus Ltda, 1979;
- [4] - Disponível em: <http://www.deg.ufla.br/>; Acesso em 12/07/2015;
- [5] - TERRA, I. A. A., **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons de Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**. 218p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2013);
- [6] - Disponível em: <http://en.wikipedia.com/>; Acesso em 27/09/2014;
- [7] - Disponível em: <http://www.pucrs.br/>; Acesso em 27/09/2014;
- [8] - Paul, A.: **Chemistry of glass** – Chapman and Hall, New York – NY, 1 ed., 1982;
- [9] - Assumpção, T.A.A.: **Caracterização de amostras de germanato dopadas com túlio**. Trabalho de Iniciação Científica, Fatec-SP, São Paulo, 2007;
- [10] - Silva, D.S.: **Vidros de germanato com nanopartículas metálicas dopados com európio**. Trabalho de Iniciação Científica, Fatec-SP, São Paulo, 2007;
- [11] - Silva, D.M.: **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007;
- [12] - Cacho, V.D.D.: **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**, Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005;
- [13] - Silva, A.P.B.: **Fabricação e caracterização dos sistemas vítreos TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O e TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para dispositivos ópticos nas janelas de 1,3µm e 1.5µm**,

Dissertação de mestrado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”; Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1998;

[14] - W. Koechner: **Solid State Engineering**, (Springer-Verlag, Berlim, 1996) Chap.2;

[15] - Pinto, R.A.: **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com nanopartículas metálicas**, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009;

[16] - D. R. Gamelin, R. Luthi, H. U. Gudel; J. Phys. Chem. B 104, 11045 (2000);

[17] - M.P. Hehlen, H.U. Güdel, Q. Shu, J. Rai, S. Rai, S.C. Rand, Phys. Rev. Lett. 73, 1103. (1994);

[18] - P. N. Prasad, Nanophotonics (Wiley, New Jersey, 2004);

[19] - MONTESSO, M., **Vidros óxidos de metais pesados contendo nanopartículas de metais de transição, para aplicações em fotônica**, Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. (2012);

[20] - MARGARYAN, A., MICHAEL, A. P., **Germanate glasses: structure, spectroscopy, and properties**, London: Artech House, 1993;

[21] - MOCK, J.J., et al., **Journal of Chemical Physics**, 2002;

[22] - SZAKMÁNY, G., **Optical Properties of Metal Nanoparticles**, .department of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame, 2005;

[23] - Jimenez, J.A., et al., **Optical Characterization of Ag Nanoparticles Embedded in Aluminophosphate Glass**, Journal of Eletronic Materials, 2007;

[24] - A. Rapaport et al., Optics Express, 12, 5215 (2004);

[25] - F. Gan, L. Xu, Photonic Glasses, World Scientific Publishing, Singapore (2006);

[26] - S. Link, M. A. El-Sayed, Annu. Rev. Phys. Chem, 54, 331 (2003);

[27] - ASSUMPÇÃO, T. A. A., **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**, Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. (2010);

- [28] - L. R. P. Kassab, C. B. de Araujo, Photonics Research and Developments, Germanate and tellurite glasse for photonic applications, Capítulo 13, p 385-409 (Nova Science Publishers, New York, (2008);
- [29]- CANEVALORO, V. S., Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2ª edição, Ed. Artliber, 2006;
- [30] - RAND, P. B., RICHTER H., **Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling**, Ed. CRC Press, 2014;
- [31] - FAEZ, R., MARTINS, R. C., **Polímeros Condutores**, Química Nova na Escola, nº 11, p. 13-18, 2000;
- [32] - F. Lahoz, C. Perez-Rodriguez, S.E. Hernandez, I.R. Martin, et. al., **Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells, Spain** (2011);
- [33] - Richards, B. S. **Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. Solar Energy Materials and Solar Cells ,90, 2329-2337** (2006);
- [34] - Strümpel, Claudia, et al. **Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials. Solar Energy Materials and Solar Cells 91.4 , 238-249** (2007);
- [35] - W. G. J. H. M. van Sark, A. Meijerinkand R. E. I. Schropp - **Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles** – Chapter 1, Third Generation Photovoltaics. (2008);
- [36] - Jiajia Zhou, Yu Teng, Song Ye b, Geng Lin c, Jianrong Qiu a,d, et. al. **A discussion on spectral modification from visible to near-infrared based on energy transfer for silicon solar cells** (2011);
- [37] - Jumpei Ueda, Setsuhisa Tanabe, et. al., Phys. Status Solidi A 208, 8 1827 (2011);
- [38] - G. Lakshminarayana, Jianrong Qiu, et. al., Journal of Alloys and Compounds 481, 582 (2009);
- [39] - Jun-Lin Yuan, Xiao-Yan Zeng, Jing-Tai Zhao, Zhi-Jun Zhang, Hao-Hong Chen, Xin-Xin Yang, et. al., J. Phys. D : Appl. Physics, 41, 105406 (2008);

- [40] - I.A.A. Terra, L.J.Borrero-Gonzalez a, T.R.Figueredo , J.M.P.Almeida, A.C.Hernandes, L.A.O. Nunes, O.L.Malta, et. al., Journal of Luminescence 132, 1678 (2012);
- [41] - X. Liu S., Ye Y. Qiao, G. Dong B. Zhu D., Chen G. Lakshminarayana, J. Qiu, et. al., Appl Phys B, 96: 51–55 (2009);
- [42] - Xianju Zhou, Yongjie Wang, Guangchuan Wang, Li Li, Kaining Zhou, Qingxu Li, et. al., Journal of Alloys and Compounds 579, 27 (2013);
- [43] - CAMPOS.V.P., **Síntese e caracterização de compósitos dielétrico-metal a partir de vidros de telureto com nanopartículas metálicas**. Trabalho de Conclusão de Curso - FATECSP. (2011);
- [44] - Morais, E. A., **Princípios básicos dos métodos de caracterização**, 2001;
- [45] - SILVA, D. S., **Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicação em fotônica**, Dissertação (Mestrado). Escola politécnica da Universidade de São Paulo. (2010);
- [46] - KAHN, H.,**Difração de raios X.**" Apostila técnica, PMI2201-Técnicas de Caracterização de Materiais. Escola Politécnica-USP;
- [47] - Disponível em: <http://micro-esalq.blogspot.com.br/>; Acesso em 10/11/2015;