

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Física



Tese de Doutorado

INCREMENTO DA EFICIÊNCIA FOTOVOLTAICA EM PAINÉIS SOLARES, POR MEIO DE FILMES FINOS ANTIRREFLEXIVOS

Ramon Dadalto Carvalho

Pelotas, 2023

Ramon Dadalto Carvalho

**INCREMENTO DA EFICIÊNCIA FOTOVOLTAICA EM
PAINÉIS SOLARES, POR MEIO DE FILMES FINOS
ANTIRREFLEXIVOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mario Lucio Moreira

Pelotas

2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

C331i Carvalho, Ramon Dadalto

Incremento da eficiência fotovoltaica em painéis solares,
por meio de filmes finos antirreflexivos / Ramon Dadalto
Carvalho ; Mario Lucio Moreira, orientador. — Pelotas, 2023.
107 f. : il.

Tese (Doutorado) — Física, Instituto de Física e
Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Filme antirreflexivo. 2. Sol-gel. 3. Deposição por
imersão. 4. Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$. 5. Célula fotovoltaica. I.
Moreira, Mario Lucio, orient. II. Título.

CDD : 621.475

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB: 10/901

Ramon Dadalto Carvalho

**INCREMENTO DA EFICIÊNCIA FOTOVOLTAICA EM
PAINÉIS SOLARES, POR MEIO DE FILMES FINOS
ANTIRREFLEXIVOS**

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física,
Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade
Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 23 de outubro de 2023

Banca examinadora:



Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (Orientador)
Doutor em Química pela Universidade
Federal de São Carlos



Prof. Dr. Antonio Manuel Andre Quadros da
Cunha Feteira
Doutor em Engenharia de Materiais pela
University of Sheffield



Documento assinado digitalmente

Ivan Helmuth Bechtold

Data: 16/11/2023 23:04:04-0300

CPF: ***.230.409.**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Doutor em Física pela Universidade de São
Paulo



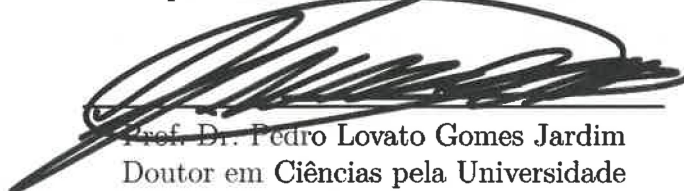
Documento assinado digitalmente

MARIO ERNESTO GIROLDO VALERIO

Data: 30/11/2023 16:25:12-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valerio
Doutor em Física da Matéria Condensada
pelo Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul

Documento assinado digitalmente



WAGNER TENFEN

Data: 08/11/2023 20:05:25-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wagner Tenfen
Doutor em Física Atômica e Molecular pela
Universidade Federal de Santa Catarina

Pelotas
2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que desempenharam um papel fundamental nesta pesquisa de doutorado, contribuindo de diversas maneiras para a conclusão desta tese.

Primeiramente, gostaria de estender meu profundo agradecimento ao Grupo de Pesquisa em Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica, não apenas pela valiosa infraestrutura de pesquisa, mas também pelo apoio inestimável oferecido pelos professores do grupo e pelos colegas de pesquisa. O companheirismo e a colaboração dentro do grupo foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Em especial, desejo expressar minha gratidão ao meu orientador, o Professor Dr. Mario Lucio Moreira, pela sua incansável paciência, pelos preciosos ensinamentos e pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação. Este trabalho não teria sido possível sem sua orientação dedicada e expertise.

Gostaria também de estender meus agradecimentos à minha querida família: minha mãe, Maria Aparecida, meu pai, Claudimar, e meu irmão, Rodrigo, pelo apoio incondicional nos momentos mais desafiadores desta jornada acadêmica. À minha namorada, Giovanna, expresso minha gratidão pela sua paciência, compreensão das dificuldades enfrentadas nesta fase e pelo apoio constante nos momentos mais difíceis.

Não posso deixar de reconhecer o apoio financeiro crucial fornecido por diversas instituições. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado. A Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), o Programa de Pós-graduação em Física (PPGFís), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) também merecem meus sinceros agradecimentos por seu apoio e recursos que foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os mencionados e a todos os que contribuíram de alguma forma para este trabalho, meu mais profundo agradecimento. Este é um marco importante na minha jornada acadêmica e não teria sido possível sem o apoio e colaboração de cada um de vocês.

RESUMO

CARVALHO, Ramon Dadalto. **INCREMENTO DA EFICIÊNCIA FOTOVOLTAICA EM PAINÉIS SOLARES, POR MEIO DE FILMES FINOS ANTIRREFLEXIVOS**. 2023. 107 f. Doutorado em Física - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Nesta tese, foram desenvolvidos filmes antirreflexivos para aplicação em vidro solar de painel fotovoltaico. O interesse neste tema é devido à energia solar fotovoltaica ampliar a cada dia sua participação na matriz energética brasileira, e as projeções para os próximos anos são promissoras, visto que o Brasil possui regiões com elevada irradiação. Contudo, existem algumas limitações, como a eficiência máxima do painel, que pode chegar a 25%, devido às limitações físicas, e as perdas de energia causadas pelo fenômeno físico da reflexão no vidro solar, usado na parte frontal do painel fotovoltaico, onde a refletância pode chegar a 8%. É possível diminuir esta refletância usando filmes finos antirreflexivos, os quais foram elaborados com os seguintes materiais: Al_2O_3 e uma nova composição composta por $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, ambos sintetizados pelo método sol-gel e depositados por imersão controlada, que é uma técnica de baixo custo, sendo um ponto relevante para a pesquisa. Assim, para analisar tanto as características dos filmes antirreflexivos como a influência destes nos parâmetros fotovoltaicos, foram realizadas as seguintes caracterizações: microscopia eletrônica de varredura, para avaliar a superfície do filme e a seção transversal para aferição da espessura; espectroscopia Uv-Vis-NIR, nos modos de transmitância e refletância, para a região do espectro de 350 até 1500 nm; caracterização elétrica para obtenção do desempenho fotovoltaico do mini módulo fotovoltaico de silício monocristalino. Logo, os principais resultados obtidos para transmitância e refletância foram, para o filme de Al_2O_3 de 96,88% e 3,04%, e para o filme de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ com 96,33% e 3,32%, respectivamente. Além disso, os parâmetros fotovoltaicos obtidos foram, J_{sc} de 9,96 e 9,72 mA/cm^2 , com um incremento de 8,61 e 6,0%, e PCE de 20,86 e 20,58%, com um incremento de 7,66 e 6,19% para o painel coberto com os filmes de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, respectivamente. Portanto, é notável a influência nos parâmetros fotovoltaicos por parte dos filmes antirreflexivos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$.

Palavras-chaves: Filme antirreflexivo; Sol-gel; Deposição por imersão; Al_2O_3 ; $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$; Célula fotovoltaica.

ABSTRACT

CARVALHO, Ramon Dadalto. **INCREASING PHOTOVOLTAIC EFFICIENCY IN SOLAR PANELS THROUGH ANTI-REFLECTIVE THIN FILMS.** 2023. 107 f. Doctor in Physics - Programa de Pós-Graduação e Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

In this thesis, anti-reflective films were developed for application to solar glass in photovoltaic panels. The interest in this topic is due to the fact that photovoltaic solar energy is increasing its share of the Brazilian electricity matrix every day, and projections for the coming years are promising, given that Brazil has regions with high irradiation. However, there are some limitations, such as the panel's maximum efficiency, which can reach 25%, due to physical limitations, and the energy losses caused by the physical phenomenon of reflection in the solar glass used on the front of the photovoltaic panel, where reflectance can reach 8%. It is possible to reduce this reflectance using anti-reflective thin films, which have been made from the following materials: Al_2O_3 and a new composition made up of $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, both synthesised by the sol-gel method and deposited by controlled immersion, which is a low-cost technique, making it a relevant aspect for the research. In order to analyse both the characteristics of the anti-reflective films and their influence on the photovoltaic parameters, the following characterisations were carried out: scanning electron microscopy to analyse the surface of the film and the cross-section to measure the thickness; Uv-Vis-NIR spectroscopy in the transmittance and reflectance modes for the 350 to 1500 nm region of the spectrum; electrical characterisation to obtain the photovoltaic performance of the monocrystalline silicon mini photovoltaic module. The main results obtained for transmittance and reflectance were 96.88% and 3.04% for the Al_2O_3 film and 96.33% and 3.32% for the $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ film, respectively. In addition, the photovoltaic parameters obtained were J_{sc} of 9.96 and 9.72 mA/cm^2 , with an increase of 8.61 and 6.0%, and PCE of 20.86 and 20.58%, with an increase of 7.66 and 6.19% for the panel covered with the Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ films, respectively. The influence of Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ anti-reflective films on photovoltaic parameters is therefore remarkable.

Keywords: Anti reflective coating; Sol-gel; Dip-coating; Al_2O_3 ; $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$; Photovoltaic cell.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa do fluxo total diário de radiação solar no Brasil, média anual. . .	17
Figura 2 – Espectro eletromagnético da radiação solar. A nível de comparação é apresentada uma curva de emissão de um corpo negro a 6000 K, representada pela linha tracejada.	18
Figura 3 – Esquema ilustrativo de um painel fotovoltaico com o vidro solar na parte frontal.	21
Figura 4 – Etapas fundamentais do processo de deposição por imersão.	26
Figura 5 – Detalhe das linhas de fluxo durante o processo de deposição por imersão. Sendo, U_0 a velocidade de retirada, "S" o ponto de estagnação e h_0 a espessura do filme de fluido arrastado pelo substrato.	27
Figura 6 – Múltiplas reflexões e transmissões de um feixe incidente na superfície de um filme fino de espessura d sobre um substrato. Sendo, o meio 0 (ar) com IR n_0 , meio 1 (filme fino) com IR n_1 e o meio 2 (substrato) com IR n_2	29
Figura 7 – O feixe que incide no ponto "A" reflete no meio 0 e refrata no meio 1. Em seguida, o feixe refratado reflete no meio 1 e emerge no ponto "C" para combinar com o feixe refletido no ponto "A". Este diagrama mostra a diferença de caminho óptico entre os meios 0 e 1.	31
Figura 8 – Esquema ilustrativo de um revestimento antirreflexivo de índice gradual de refração depositado em um substrato.	36
Figura 9 – Esquema ilustrativo de um revestimento antirreflexivo poroso depositado em um substrato.	37
Figura 10 – Esquema ilustrativo de um revestimento antirreflexivo texturizado depositado em um substrato.	38
Figura 11 – Solução final do processo de síntese do sol-gel de Al_2O_3	41
Figura 12 – Equipamento utilizado para realizar a síntese pelo método HAM (A), e o pó de BaF_2 resultante da síntese após a secagem (B).	43
Figura 13 – Pó de BaF_2 resultante da síntese após a secagem.	43
Figura 14 – Solução final do processo de síntese do sol-gel de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$	44
Figura 15 – Equipamento de deposição por imersão, <i>dip coating</i> , utilizado para as deposições dos sol-géis de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$	45
Figura 16 – Esquema ilustrativo para a transmitância total realizada nos filmes finos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$	47
Figura 17 – Esquema ilustrativo para a refletância total realizada nos filmes finos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$	47

Figura 18 – Esquema ilustrativo para a transmitância em ângulo realizada nos filmes finos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$	48
Figura 19 – Pannel fotovoltaico de silício monocristalino: (A) parte superior do PV sem vidro solar; (B) perfil do PV com o vidro solar que pode ou não conter o filme fino antirreflexivo.	50
Figura 20 – Ilustração do Arranjo experimental para determinar os parâmetros fotovoltaicos do pannel de sílico monocristalino.	51
Figura 21 – Curva de $J - V$ para o pannel fotovoltaico, esquema ilustrativo para o cálculo do fator de preenchimento (FF).	52
Figura 22 – Micrografias da superfície dos filmes: 0s (A); 256s (B); 512s (C) e 1024s (D). Micrografias da seção transversal dos filmes: 0s (E); 256s (F); 512s (G) e 1024s (H). A magnificação é de 100 mil vezes.	54
Figura 23 – Espectro de transmitância total do substrato de vidro B 270 [®] e para os filmes com diferentes tempos de tratamento de superfície.	55
Figura 24 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de <i>etching</i> , filmes 0s, 256s, 512s e 1024s.	56
Figura 25 – Transmitância média para os ângulos de incidência de 0° até 60° das seguintes amostras: substrato de vidro, e filmes 0s, 256s, 512s e 1024s.	57
Figura 26 – Incremento da transmitância média para os ângulos de incidência de 0° até 60°, dos filmes 0s, 256s, 512s e 1024s em relação a transmitância do substrato de vidro.	58
Figura 27 – Curvas $J - V$ para AI 0°, do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	60
Figura 28 – Curvas $J - V$ para AI 15°, do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	61
Figura 29 – Curvas $J - V$ para AI 30°, do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	62
Figura 30 – Curvas $J - V$ para AI 45°, do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	63
Figura 31 – Curvas $J - V$ para AI 60°, do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	64
Figura 32 – Gráfico dependência angular da J_{sc} do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	65
Figura 33 – Gráfico dependência angular do $\text{In-}J_{sc}$ do pannel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s, em relação ao pannel coberto com o substrato de vidro.	66

Figura 34 – Gráfico dependência angular da <i>PCE</i> do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.	67
Figura 35 – Gráfico dependência angular do <i>In-PCE</i> do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s, em relação ao painel coberto com o substrato de vidro.	68
Figura 36 – Padrão de difração de raios-X da amostra de BaF_2 sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 140°C por 15 minutos. Os picos são identificados pela fase cúbica de BaF_2 e comparado com o padrão ICSD 064717.	70
Figura 37 – Micrografias da superfície dos filmes: 1 mm/s (A); 2 mm/s (B); 3 mm/s (C) e 4 mm/s (D). Micrografias da seção transversal dos filmes: 1 mm/s (E); 2 mm/s (F); 3 mm/s (G) e 4 mm/s (H). A magnificação é de 100 mil vezes.	71
Figura 38 – Espectro de transmitância total do substrato de vidro e para os filmes com diferentes velocidades de emersão.	72
Figura 39 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ com diferentes velocidades de emersão.	73
Figura 40 – Gráfico da transmitância média na região do espectro de (350-1500 nm) dependente do AI, para as amostras substrato de vidro (sem filme) e para os filmes com diferentes velocidades de emersão.	74
Figura 41 – Gráfico do incremento da transmitância média na região do espectro de (350-1500 nm) dependente do AI, calculado a partir do substrato de vidro para os filmes 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s.	75
Figura 42 – Curva $J - V$, com AI 0°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	77
Figura 43 – Curva $J - V$, com AI 15°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	78
Figura 44 – Curva $J - V$, com AI 30°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	79
Figura 45 – Curva $J - V$, com AI 45°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	80
Figura 46 – Curva $J - V$, com AI 60°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	81

Figura 47 – Gráfico dependência angular da J_{sc} do painel fotovoltaico de m-Si coberto com substrato de vidro e os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	82
Figura 48 – Gráfico dependência angular do $\text{In-}J_{sc}$ do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s, em relação ao substrato de vidro.	83
Figura 49 – Gráfico dependência angular da PCE do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.	84
Figura 50 – Gráfico dependência angular do $\text{In-}PCE$ do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s, em relação ao substrato de vidro.	85
Figura 51 – Fotografia do substrato e dos filmes finos de Al_2O_3 , para os respectivos tempos de <i>etching</i> , logo após serem submetidos ao processo de <i>etching</i>	99
Figura 52 – Fotografia do substrato e dos filmes finos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, para as respectivas velocidades de imersão, logo após o processo de tratamento térmico.	99
Figura 53 – Ilustração do arranjo experimental para a espectroscopia de transmitância total.	100
Figura 54 – Ilustração do arranjo experimental para a espectroscopia de refletância total.	101
Figura 55 – Espectro de transmitância do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de <i>etching</i> superfície.	102
Figura 56 – Espectro de transmitância do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de tratamento de superfície.	103
Figura 57 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de tratamento de superfície.	104
Figura 58 – Espectro de transmitância do substrato de vidro e para os revestimentos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ para diferentes velocidades de emersão.	105
Figura 59 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os revestimentos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ para diferentes velocidades de emersão.	106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Energia Fotovoltaica	16
2.1.1	Disponibilidade de Energia Solar	17
2.2	Dispositivos Fotovoltaicos	19
2.2.1	Perdas de Energia por Reflexão	20
2.3	Filmes Antirreflexivos Aplicados em Vidro Solar de Dispositivos Fotovoltaicos	21
2.4	Processo Sol-gel e Deposição de Filme por Imersão	24
2.4.1	Processo Sol-gel	24
2.4.2	Deposição por Imersão	25
2.5	Conceitos Básicos: Amplitudes de Transmissão e Reflexão para Filmes Finos	28
2.6	Filme de Índice Gradual de Refração	35
2.6.1	Filme Fino Poroso	37
2.6.2	Filme Fino Texturizado	38
3	OBJETIVOS	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	Síntese dos compostos	40
4.1.1	Síntese do sol-gel de Al_2O_3	40
4.1.2	Síntese do $\text{SiO}_2 - \text{BaF}_2$	41
4.1.2.1	Síntese do BaF_2 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)	41
4.1.2.2	Síntese do sol-gel $\text{SiO}_2 - \text{BaF}_2$	43
4.2	Deposição e caracterização dos filmes finos	44
4.2.1	Deposição dos filmes finos de Al_2O_3	45
4.2.2	Deposição dos filmes finos de $\text{SiO}_2 - \text{BaF}_2$	46
4.2.3	Caracterização dos filmes finos	46
4.2.3.1	Espectroscopia de transmitância e reflectância total	46
4.2.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	48
4.2.4	Difração de raios-X	49
4.3	Montagem e caracterização do sistema fotovoltaico	50
4.3.1	Caracterização elétrica e performance fotovoltaica	51

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Resultados dos Filmes de Al_2O_3	53
5.1.1	Resultado da Microscopia Eletrônica de Varredura	53
5.1.2	Espectros de Transmitância e Refletância	54
5.1.3	Resultados das Caracterizações Elétricas Para os Filmes Al_2O_3 : Curvas $J - V$ e Parâmetros Fotovoltaicos	59
5.2	Resultados dos Filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$	69
5.2.1	Difração de raios-X	69
5.2.2	Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura	70
5.2.3	Espectros de Transmitância e Refletância	71
5.2.4	Resultados das Caracterizações Elétricas Para os Filmes $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: Curvas $J - V$ e Parâmetros Fotovoltaicos	76
6	CONCLUSÃO	88
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICES	96
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO ACADÊMICA	97
	APÊNDICE B – IMAGENS DOS FILMES FINOS	99
	APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS LABORATÓRIO- CCAF	100
C.1	Metodologia de Caracterização por Espectroscopia de Transmitância e Refletância Total	100
C.2	Resultados dos Filmes de Al_2O_3	101
C.3	Resultados dos Filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$	104

1 INTRODUÇÃO

A oferta de energia elétrica no Brasil tem crescido nos últimos anos. No entanto, devido às mudanças climáticas, está havendo um impacto direto na matriz energética do país, uma vez que uma parte significativa da geração de energia elétrica é proveniente de fontes hidráulicas (ENERGÉTICA, 2021b; ENERGÉTICA, 2022b; ENERGÉTICA, 2023b). Como a demanda por energia elétrica está em constante crescimento, é necessário buscar fontes alternativas (ENERGÉTICA, 2023a). Nesse aspecto, a energia solar fotovoltaica tem ganhado destaque nos últimos anos, apresentando um forte aumento de participação na matriz energética global (BOUCKAERT et al., 2021). Assim, a busca por maior eficiência e menor custo na geração de energia solar fotovoltaica torna-se um ponto importante para a pesquisa.

Dada a importância da energia solar para a transição energética e sua crescente participação na matriz energética, de países como o Brasil, e considerando a elevada quantidade de painéis comerciais produzidos com a atual tecnologia, torna-se importante maximizar a eficiência dos painéis fotovoltaicos (PV). Assim, podemos citar algumas pesquisas que se dedicam ao estudo das perdas de energia por meio da reflexão do vidro solar (SUTHA et al., 2017; WANG et al., 2016; MA et al., 2021). Aproximadamente, de 8% a 10% da luz incidente é perdida devido à reflexão na interface ar/vidro solar (vidro da parte frontal de um painel fotovoltaico) (SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020). Essa é uma porcentagem de perda muito elevada, que chama à atenção dos pesquisadores para a busca de formas de suprimi-la (SHANMUGAM et al., 2020; LAW; JONES; WALLS, 2023).

Encontramos na literatura vários relatos de aplicações de filmes antirreflexivos (AR) em vidro solar, testados para diferentes tipos de células. Por exemplo, células sensibilizadas por corante (*DSSC*) (CHEN et al., 2017; LI et al., 2019), célula de perovskita (LIU et al., 2023) e célula de silício (KUMAR; SIDDHANTA; BARSHILIA, 2016; MANNA; NASKAR; MEDDA, 2022; BISWAS et al., 2022; CHUNDI et al., 2020). Grande parte dos trabalhos de filmes AR aplicados a vidro solar, utilizam de células de silício cristalino, isso se justifica pois 90% dos dispositivos comercializados são deste material, que alcançou eficiência de 26,8% (GREEN et al., 2023).

Existem diferentes estruturas de filmes AR que podem ser utilizadas como, por exemplo, filmes de camada única (CHUNDI et al., 2020; MA et al., 2021); dupla-camada (BISWAS et al., 2022); multi-camada (FATHIMA; WILSON, 2019; LI et al., 2022); índice gradual de refração (IGR), todos com o intuito de reduzir o índice de refração (IR) do filme na interface ar/vidro (CHATTOPADHYAY et al., 2010; RAUT et al., 2011;

SHANMUGAM et al., 2020). Para o caso do IGR, diferentemente dos outros filmes AR, este têm um potencial baixo custo e não são otimizados para suprimir a reflexão em um determinado comprimento de onda ou para uma pequena faixa do espectro de onda eletromagnético, mas sim para um amplo espectro (BUSKENS et al., 2016; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020). Estes filmes consistem em uma camada simples, que através de poros ou texturização tem seu IR reduzido, devido à variação gradual de densidade do filme ao longo de sua espessura (CHATTOPADHYAY et al., 2010; SHANMUGAM et al., 2020).

A vantagem do filme IGR de camada única de revestimento, consiste na necessidade de apenas uma deposição para obtenção do filme (BUSKENS et al., 2016). O qual difere do filme multicamada, que necessita de etapas complementares elevando o custo de produção. Além disso, este tipo de filme apresenta comportamento AR em ampla faixa do espectro eletromagnético e o comportamento AR não tem ângulo de incidência da luz preferencial, ou seja, apresenta comportamento omnidirecional (BUSKENS et al., 2016; LUO et al., 2019; CHUNDI et al., 2020).

Existe uma ampla gama de métodos de deposição de filmes antirreflexivos, que podem ser por técnicas convencionais de vácuo, como: deposição de vapor químico aprimorada por plasma (ISAKOV et al., 2020); pulverização catódica (MAZUR et al., 2016; RUUD et al., 2022; LERTVANITHPHOL et al., 2021; MA et al., 2021); evaporação resistiva e evaporação por feixe de elétrons (LI et al., 2022). Cada método pode produzir filmes com espessura uniforme e propriedades ópticas favoráveis. No entanto, os processos convencionais de deposição a vácuo são dispendiosos e inadequados para produção em larga escala. Pois, o custo aumenta conforme o tamanho do substrato, especialmente para produzir revestimento AR para vidro solar de painel fotovoltaico e que seja de baixo custo.

Assim, podem ser empregadas as técnicas de deposição por imersão (*dip coating*) (CAI et al., 2014; REHMER; SCHEURELL; KEMNITZ, 2015; REDDY et al., 2018; BISWAS et al., 2022) e por rotação (*spin coating*) que são de baixo custo e de rápida execução, na comparação com as técnicas de deposição a vácuo. O método (*spin coating*) permite revestimentos em apenas uma das faces do substrato por etapa, além de limitar o tamanho do substrato para deposição, ao contrário do método (*dip coating*), que já é amplamente utilizada pela indústria, e que promove deposição em ambos os lados do substrato. Além disso, a deposição por imersão favorece a deposição de materiais sintetizados pelo método sol-gel (CHEN et al., 2017).

A utilização do óxido de alumínio (Al_2O_3) como filme AR está presente na literatura, desenvolvidos com os mais diversos métodos de deposição como, por exemplo, pulverização catódica (LERTVANITHPHOL et al., 2021), deposição em camada atômica (PFEIFFER et al., 2019; ISAKOV et al., 2020), *spin coating* (SUTHA et al., 2017). Outro ponto que reforça a utilização deste composto, é o índice de refração (IR) ser de aproximadamente

1,6 no comprimento de onda de 550 nm, podendo ser reduzido por meio de um processo simples de modificação de superfície (*etching*) (PFEIFFER et al., 2019; SUTHA et al., 2017; ISAKOV et al., 2020; LERTVANITHPHOL et al., 2021). No entanto, até o momento, os aspectos não explorados são a utilização da deposição por imersão e o controle temporal do processo de *etching* da superfície do filme, aliados à aplicação em vidro solar de painel fotovoltaico, para minimizar a reflexão na interface ar/vidro solar.

Filmes AR de dióxido de silício (SiO_2) são relatados na literatura, sendo obtidos por diferentes métodos de deposição como, pulverização catódica (RUUD et al., 2022), *spray coating* (GRUZD et al., 2021; MANNA; NASKAR; MEDDA, 2022), *dip coating* (LIN et al., 2016), *spin coating* (MOGHAL et al., 2012; LI et al., 2019). A composição de SiO_2 e fluoreto de magnésio (MgF_2), $\text{SiO}_2\text{--MgF}_2$, depositado por imersão, já foi relatado na literatura (JOSHI et al., 2019) sendo, que a utilização destes dois materiais se deve aos seus baixos IR de 1,44 e 1,38, respectivamente, em 550 nm (JOSHI et al., 2019; CHUNDI et al., 2020; SUN et al., 2020). Até o momento, não há relatos na literatura para um filme AR com os materiais SiO_2 e fluoreto de bário (BaF_2), $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, aplicado a vidro solar. O BaF_2 é amplamente utilizado em elementos ópticos de vidro cerâmico transparente (KATO et al., 2017), devido ao seu baixo IR, de 1,47 em 550 nm (LI, 1980; CHEN; WU, 2020; LIU et al., 2022), e transmitância em um amplo espectro de comprimento de onda, que abrange da região do ultravioleta (UV) até o Infravermelho. O valor de IR em 550 nm é usado como referência, uma vez que, neste ponto do espectro eletromagnético, temos a maior emissividade solar na superfície da Terra (BOCKER et al., 2009; LIU et al., 2022).

Utilizaremos a estrutura de revestimento de camada simples, associada a superfícies de filmes porosos e texturizados para obter filmes com IGR, baseados nos seguintes compostos precursores, Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$. Detalhes sobre a metodologia de síntese dos materiais e a deposição dos filmes, serão abordados no capítulo 4. Dessa forma, surge a seguinte questão: é possível desenvolver filmes antirreflexivos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, sintetizados pelo método sol-gel e depositados por imersão, aplicados em vidro solar, de modo a aumentar a eficiência fotovoltaica? Espera-se que, ao final desta tese, seja possível responder a este questionamento.

Para verificar se as características ópticas e estruturais dos filmes depositados estão conforme o esperado e, assim, compreender melhor o comportamento antirreflexivo de cada sistema, utilizamos a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia UV-Vis-NIR, transmitância e refletância. A montagem do aparato de medida elétrica do dispositivo fotovoltaico, composto por um módulo fotovoltaico coberto com um vidro solar/filme AR, constituído por quatro células de silício monocristalino (m-Si).

Portanto, esta tese de doutorado está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2, apresentamos a revisão bibliográfica com os conceitos básicos do fenômeno da reflexão, além dos métodos necessários para o desenvolvimento de um filme antirreflexivo; no capítulo 3,

expomos os objetivos deste trabalho; no capítulo 4, descrevemos os métodos utilizados e as técnicas de caracterização empregadas; no capítulo 5, apresentamos os resultados do trabalho para os filmes de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$; e, por fim, no capítulo 6, apresentamos as conclusões deste estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energia Fotovoltaica

O consumo de energia elétrica no Brasil tem crescido, em média, 4 pontos percentuais por ano, de acordo com o Anuário Estatístico de Energia Elétrica dos últimos 10 anos (ENERGÉTICA, 2021a; ENERGÉTICA, 2022a; ENERGÉTICA, 2023a). No entanto, fatores climáticos têm colocado em risco a capacidade energética do país, especialmente nos últimos anos, quando houve uma prolongada estiagem (ENERGÉTICA, 2022b). Isso se deve principalmente ao fato de aproximadamente 60% da energia elétrica gerada no país ser proveniente de fonte hidráulica. Houve uma redução de 8,5% dessa participação em 2021 em relação ao ano anterior (ENERGÉTICA, 2022b). Por outro lado, a participação da energia solar fotovoltaica na matriz elétrica brasileira tem apresentado forte crescimento nos últimos anos. Em 2020, 1,6% da energia elétrica gerada no país era proveniente de fonte solar fotovoltaica (ENERGÉTICA, 2021b), em 2021 alcançou 2,5% (ENERGÉTICA, 2022b) e em 2022 com 4,5% (ENERGÉTICA, 2023b). O crescimento entre 2020/2021 foi de 55,9% (ENERGÉTICA, 2022b) e entre os anos 2021/2022 apresentou um aumento de 79,8% (ENERGÉTICA, 2023b). Com a capacidade de geração instalada dando um salto de 82,4% em relação a 2021 (ENERGÉTICA, 2022b).

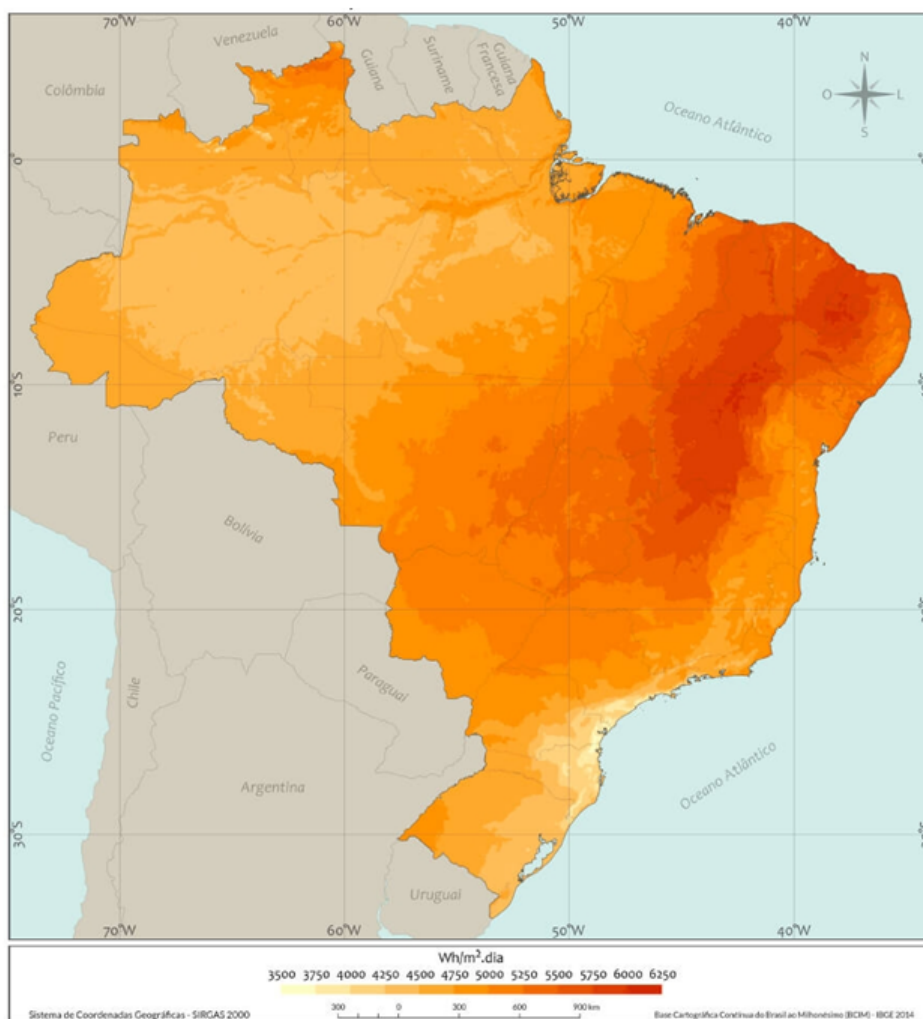
O plano nacional de energia até 2050 (ENERGÉTICA, 2020), projetou uma participação da energia solar fotovoltaica, na matriz elétrica brasileira, entre 4% e 12% (ENERGÉTICA, 2020). Nesse sentido, o cenário para os próximos anos é animador para o setor de geração de energia solar fotovoltaica, pois pelos indicadores o consumo de energia elétrica poderá alcançar em 2050 3,3 vezes o consumo do ano base de 2015 (ENERGÉTICA, 2020). Para o caso global, a energia solar fotovoltaica tem potencial para atingir entre 30% e 50% da geração de eletricidade até 2050 (BOUCKAERT et al., 2021; CREUTZIG et al., 2017).

Fica evidente a importância da energia solar fotovoltaica, principalmente, pelas projeções para os próximos anos da participação da energia solar na matriz energética (CREUTZIG et al., 2017; ENERGÉTICA, 2020; BOUCKAERT et al., 2021). O que é compreensível, devido às mudanças climáticas que impactam diretamente na geração de eletricidade de base hidráulica. Atrelado ao tema, outros fatores são favoráveis para expansão da geração de energia solar, como o grande fluxo de radiação solar que alcança a superfície terrestre, pois além de ser uma fonte renovável também é limpa e possui um baixo custo (LING; FAN; YANG, 2010; YASA et al., 2017b; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020).

2.1.1 Disponibilidade de Energia Solar

Ao verificar o mapa de radiação solar no território nacional, figura 1, pode-se observar a grande disponibilidade de energia solar (PEREIRA et al., 2017). O fluxo de radiação solar ao longo do ano varia entre 1325 W/m^2 e 1421 W/m^2 , com valor médio de 1366 W/m^2 (PEREIRA et al., 2017), o que torna o Brasil um país com um grande potencial para a geração de energia solar fotovoltaica.

Figura 1 – Mapa do fluxo total diário de radiação solar no Brasil, média anual.



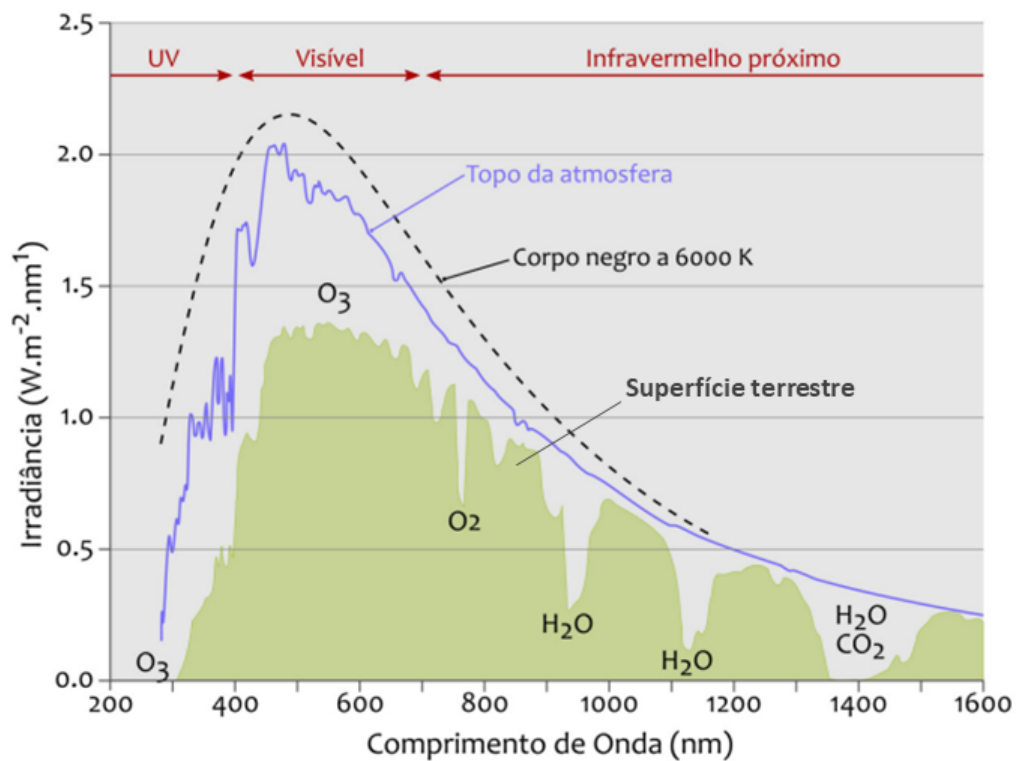
Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar (2017) (PEREIRA et al., 2017).

Ressalta-se ainda que, fatores astronômicos estabelecem a variabilidade da radiação solar incidente no topo da atmosfera (PEREIRA et al., 2017). No entanto, a energia solar incidente na superfície do planeta também sofre a influência dos processos físicos que reduzem a intensidade da radiação ao longo do percurso, a partir da interação com os constituintes atmosféricos, sofrendo processos de absorção e espalhamento (WALLACE; HOBBS, 2006; PEREIRA et al., 2017). A atmosfera terrestre é constituída por gases

atmosféricos e aerossóis (particulados) (WALLACE; HOBBS, 2006; PEREIRA et al., 2017). Por vez, a fração seca da atmosfera (sem vapor d'água) é formada por 99% de Nitrogênio (N_2) e Oxigênio (O_2) e 1% de Argônio (Ar) e outros gases. Já, os demais constituintes gasosos da atmosfera são os chamados gases-traço, CO_2 , O_3 , entre outros que apesar de sua baixa concentração possuem papel importante nos processos radiativos (WALLACE; HOBBS, 2006; PEREIRA et al., 2017). Geralmente, os processos físicos atenuam a irradiância solar fazendo com que a irradiância incidente na superfície da Terra atinja seu valor máximo de aproximadamente 1000 W/m^2 , no momento do dia em que o Sol está na posição mais elevada. Deste modo, que a radiação solar percorre a menor espessura de atmosfera e em condições de céu claro (PEREIRA et al., 2017).

A figura 2 ilustra o espectro contínuo de radiação eletromagnética emitido pelo Sol, que atinge o topo da atmosfera e a superfície terrestre (área sombreada do gráfico) (PEREIRA et al., 2017). Pode-se observar ainda que, alguns comprimentos de onda da radiação solar são totalmente atenuados pela atmosfera e, não incidem na superfície terrestre (PEREIRA et al., 2017).

Figura 2 – Espectro eletromagnético da radiação solar. A nível de comparação é apresentada uma curva de emissão de um corpo negro a 6000 K, representada pela linha tracejada.



Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar (2017) (PEREIRA et al., 2017).

2.2 Dispositivos Fotovoltaicos

A quantidade de energia do Sol que chega à Terra é da ordem de 4×10^{15} kWh por dia (GUPTA, 1999; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020), sendo que a quantidade que chega à superfície terrestre é superior a 10 mil vezes o consumo anual do mundo (CASSAR, 2004; DIAMANTI; ORMELLESE; PEDEFERRI, 2008; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020). Infelizmente, deste potencial disponível, somente cerca de 25% podem ser capturados ao utilizar os painéis fotovoltaicos comerciais, sendo a eficiência máxima destes dispositivos até o momento (GREEN et al., 2023; LAW; JONES; WALLS, 2023). Em que, parte desta eficiência pode ser perdida pela ausência de captação de fótons de forma eficiente. Isso ocorre devido à necessidade de recobrimento dos painéis com vidro solar, ao ângulo de incidência do Sol que varia ao longo do dia e ao longo do ano, em função da declividade do eixo terrestre em relação ao Sol durante a translação. Assim, tais aspectos motivaram a busca de novas tecnologias de geração de energia fotovoltaica que, subsequentemente, deu origem as três gerações de células fotovoltaicas (PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; LAW; JONES; WALLS, 2023).

A primeira geração: São as células solares baseadas em pastilhas de Si cristalino, fabricada a partir de Si cristalino, sendo a técnica mais cara de obtenção de cristal de silício puro envolvida nessa tecnologia. Essas células solares são usadas em todo o mundo e têm a maior eficiência, sendo as mais comercializadas, com cerca de 90% do mercado de painéis fotovoltaicos (SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020; GREEN et al., 2023; LAW; JONES; WALLS, 2023). Em síntese, essa geração se resume em células de silício monocristalino (m-Si), silício policristalino (p-Si) (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017; SINKE, 2019; PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022), com eficiência de, aproximadamente 24% e 19%, respectivamente. O sucesso na comercialização se deve a algumas qualidades do silício, como a abundância no planeta, a estabilidade e a não toxicidade. Além disso, o silício apresenta uma faixa de sensibilização pelo espectro eletromagnético emitido pelo Sol que chega até a superfície da Terra. O Silício ainda apresenta como vantagens um *band-gap* de 1,1 eV e também sua compatibilidade com a indústria de fabricação de microeletrônicos de silício, como transistores e circuitos integrados (LUCENÓ-SÁNCHEZ; DÍEZ-PASCUAL; CAPILLA, 2019). Essas células solares correspondem a uma junção p-n, característica dos semicondutores, que é formada através da interface de dois filmes de silício (PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021).

A segunda geração: A tecnologia de *wafers* de cristal de Si tem um custo elevado, uma vez que utiliza, principalmente, Si cristalino puro. A obtenção de Si puro é um processo complexo e caro (DAMBHARE; BUTEY; MOHARIL, 2021; PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021). O custo das células solares pode ser reduzido se filmes finos de Si ($1 \mu\text{m}$) puderem ser depositados. Uma quantidade muito pequena de silício é usada pela tecnologia de filme fino em comparação com a tecnologia baseada

em *wafer* (DAMBHARE; BUTEY; MOHARIL, 2021; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021; PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022). Com essa motivação, pela demanda contínua por sistemas mais eficientes e economicamente viáveis. Para reduzir os custos, eliminando o excesso de material e mantendo aproximadamente a eficiência da geração anterior, foram utilizados filmes finos multicamadas. Essas células foram desenvolvidas com o uso de filmes finos de silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e cobre, índio, gálio e selênio (CIGS) depositados em substratos de baixo custo, como o vidro (RAVAL; GUPTA, 2015; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020; PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022). Entre as células de filmes finos de segunda geração, a de silício amorfo (a-Si) é a mais utilizada. A eficiência desses dispositivos varia de 22% a 23,5% (RAVAL; GUPTA, 2015; PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021).

A terceira geração: Representa células solares com uma ampla gama de abordagens, desde sistemas de baixo custo e baixa eficiência (células solares sensibilizadas por corante, células solares orgânicas) até sistemas onerosos e de alta eficiência (III - V multi-junção) para aplicações que vão desde a integração predial até aplicações espaciais (PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; DAMBHARE; BUTEY; MOHARIL, 2021; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021). As células fotovoltaicas de terceira geração são algumas vezes referidas como conceitos emergentes devido à sua fraca penetração no mercado, embora algumas delas tenham sido estudadas por mais de 25 anos (PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; DAMBHARE; BUTEY; MOHARIL, 2021; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021). No entanto, as células solares de silício cristalino (c-Si) (primeira geração) e células solares de filme fino estão tendo algumas limitações para alcançar maior eficiência. A tecnologia de células solares de terceira geração consiste nos seguintes tipos de células solares: células solares sensibilizadas por corante (*DSSC*); célula solar *quantum dot*; células de perovskita; células de multi-junção e células orgânicas (PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; DAMBHARE; BUTEY; MOHARIL, 2021; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021). A eficiência destes dispositivos estão entre 13% e 45% (PASTUSZAK; WEĞIEREK, 2022; DAMBHARE; BUTEY; MOHARIL, 2021; SINGH; GOYAL; KUMAR, 2021).

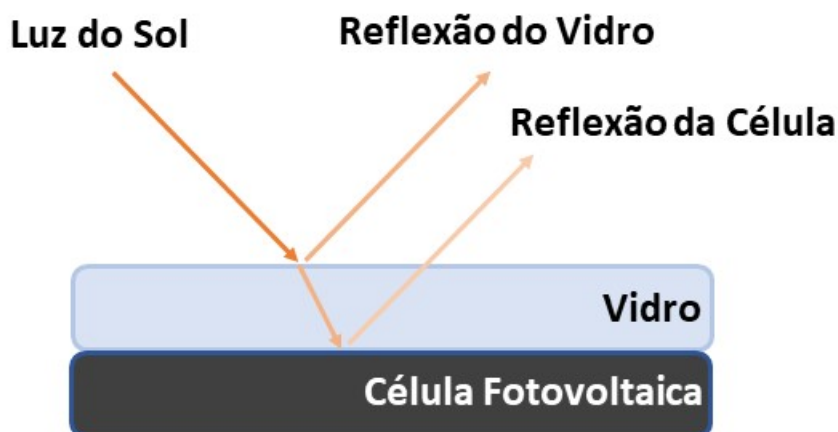
2.2.1 Perdas de Energia por Reflexão

Uma das razões para a diminuição da eficiência de um painel fotovoltaico é a reflexão do vidro solar, usado na parte frontal do painel, conforme mostrado na figura 3 (NAYSHEVSKY et al., 2017; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020; LAW; JONES; WALLS, 2023). Para minimizar essa perda, o vidro solar deve ter baixo teor de ferro (para não absorver a luz) e uma espessura de 2,0 mm a 4,0 mm, sendo que o vidro mais espesso oferece maior resistência à passagem de luz, reduzindo a transmissão (SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020; LAW; JONES; WALLS, 2023). Por outro lado, vidros mais finos reduzem as perdas por absorção de luz, mas são mais frágeis às intempéries (SARKIN; EKREN;

SAĞLAM, 2020). Além disso, a composição e a qualidade do vidro também são fatores determinantes para a transmitância (CHATTOPADHYAY et al., 2010; RAUT et al., 2011), mas não serão abordados neste trabalho.

É importante destacar que nem toda a luz que chega à superfície do vidro é transmitida para a célula, sendo de 8 a 10 % da luz refletida pela superfície do vidro (WANG et al., 2016; SUTHA et al., 2017). Portanto, a adoção de filmes antirreflexivos no vidro solar podem minimizar as perdas de energia por reflexão, gerando ganhos de eficiência em comparação ao vidro solar convencional (SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020; LAW; JONES; WALLS, 2023).

Figura 3 – Esquema ilustrativo de um painel fotovoltaico com o vidro solar na parte frontal.



Fonte: O Autor.

2.3 Filmes Antirreflexivos Aplicados em Vidro Solar de Dispositivos Fotovoltaicos

Os revestimentos antirreflexivos, têm sendo utilizados para aplicações em vidro solar na cobertura de painéis fotovoltaicos (MA et al., 2021; JIN; HE, 2017; AGUSTÍN-SÁENZ et al., 2018; YASA et al., 2017a), com o objetivo de minimizar as perdas de energia para o ambiente por meio da reflexão (MA et al., 2021; JIN; HE, 2017; AGUSTÍN-SÁENZ et al., 2018; YASA et al., 2017a). Além disso, existem vários métodos de obtenção de revestimento antirreflexivo, que estão detalhados mais adiante na seção 2.6; índice gradual de refração (IGR) 2.6; filmes finos porosos 2.6.1; e filmes finos texturizados 2.6.2 que se utilizam, principalmente, do método sol-gel para serem desenvolvidos, estando descrito na subseção 2.4.1.

Com intuito de um maior detalhamento da metodologia de obtenção do revestimento antirreflexivo e da técnica de deposição empregada, vamos lançar mão da literatura. Assim, buscou-se trabalhos que tenham como objetivo a aplicação de revestimentos antirreflexivos na cobertura de painéis/células fotovoltaicos para o incremento de eficiência de conversão energética (SALIH et al., 2017; WOMACK et al., 2019; WANG et al., 2016; JUNG et al., 2018; JIN; HE, 2017).

Sutha e colaboradores (SUTHA et al., 2017) produziu óxido de alumínio (Al_2O_3) pelo método sol-gel, empregando o método de deposição por rotação (*spin coating*). Em que apenas uma das faces do substrato de vidro foi recoberta por uma ou mais camadas de Al_2O_3 . Para a modificação de superfície, os pesquisadores utilizaram o processo de imersão em água destilada quente por 20 min. Observou-se uma transmitância média (T_m) de 95% na região do espectro eletromagnético de comprimento de onda de 400 a 700 nm, com um incremento de 2% na transmitância, em comparação ao substrato sem revestimento. A performance fotovoltaica da célula fotovoltaica (PV) de silício policristalino (p-Si) também foi alterada, apresentando uma mudança na eficiência de 1,2% para 1,4%, quando coberto com o substrato de vidro e com o filme AR, respectivamente (SUTHA et al., 2017).

Reddy e colaboradores (REDDY et al., 2018) apresentaram um método de produção de revestimento antirreflexivo de banda larga. O trabalho consiste na deposição de um filme partículas de fluoreto de magnésio (MgF_2), através do processo de deposição por *dip coating*. Para alcançar um revestimento com menor reflectância, foi gerada porosidade no filme, o que conferiu transmitância média na região do espectro do visível (400 - 800 nm) de 98,3% (REDDY et al., 2018). No caso dos parâmetros fotovoltaicos, ao cobrir a célula solar com o substrato revestido com o filme antirreflexivo, resultou em um incremento na eficiência de conversão energética (PCE) de aproximadamente 6%, quando comparado com o resultado obtido da célula coberta com o substrato de vidro nu (sem revestimento) (REDDY et al., 2018).

Ainda, na busca por filmes antirreflexivos visando incremento de eficiência de conversão energética em célula solar, Wang e colaboradores (WANG et al., 2016), desenvolveram um revestimento antirreflexivo de dupla camada com dióxido de silício (SiO_2) mesoporoso. O processo de deposição no substrato de quartzo utilizado foi por *dip coating* em duas etapas, sendo a camada inferior com poros de menor tamanho, ao redor de 1,6 nm, e uma camada superior com poros de aproximadamente 7,4 nm. A partir de tal processo, alcançaram uma transmitância média de 99,10% no espectro de 300 até 2400 nm (WANG et al., 2016). Os parâmetros fotovoltaicos obtidos para a célula solar de p-Si coberta com o substrato, sob revestimento antirreflexivo, foram bastante promissores, tendo em vista que o incremento na eficiência foi em torno de 6,5%, comparado ao dispositivo coberto com o quartzo nu (WANG et al., 2016).

Seguindo o mesmo enfoque, Chundi e colaboradores (CHUNDI et al., 2020) rea-

lizaram um trabalho com filmes antirreflexivos omnidirecionais de fluoreto de magnésio (MgF_2). O processo de síntese empregado na produção das partículas ocas de MgF_2 foi a solvo-térmica. Sendo o objetivo, produzir partículas ocas para uma redução do índice de refração do material. Para a deposição por imersão (*dip coating*), as partículas foram suspensas em uma solução de etanol e água (CHUNDI et al., 2020). Sendo, a transmitância obtida com o revestimento, de 99,2% na região do espectro do visível. Este resultado mostra a potencial capacidade das partículas ocas para reduzir o índice de refração e alcançar um revestimento antirreflexivo. Quanto a performance do mini módulo fotovoltaico de p-Si, coberta pelo vidro com o revestimento antirreflexivo de MgF_2 , o aumento na eficiência foi de 10,26%, ao ser comparado com o dispositivo coberto com o substrato de vidro sem revestimento (CHUNDI et al., 2020).

Ma e colaboradores (MA et al., 2021), desenvolveram filmes AR de fluoreto de cálcio (CaF_2) por meio do método de pulverização catódica. A partir do qual, foi possível alcançar filmes com transmitância média de 95,2%, na região de comprimento de onda do espectro eletromagnético de 300 a 1100 nm, obtendo um incremento na transmitância média de 2,15%. Na utilização do filme AR em vidro solar, para célula solar de arseneto de gálio (GaAs), a performance fotovoltaica apresentou bons resultados, com um incremento na densidade de corrente de curto-circuito de 7,6%, para incidência normal à superfície. Foi obtido ainda um incremento 4,3% na eficiência do dispositivo fotovoltaico, na comparação com o substrato de vidro (MA et al., 2021).

Wu e colaboradores (WU et al., 2022) desenvolveram filmes AR de dióxido de silício (SiO_2) poroso, por meio da técnica de deposição por *dip coating*. Foi possível alcançar um filme AR com transmitância média de 97,58% na região do espectro eletromagnético de 380 a 1200 nm, obtendo um incremento na transmitância média de 10,38%. Na utilização do filme AR em vidro solar em uma célula solar comercial de silício cristalino (c-Si), a performance fotovoltaica apresentou um incremento na densidade de corrente de curto-circuito de 4,99%, para incidência normal à superfície (WU et al., 2022). A eficiência do dispositivo fotovoltaico aumento 5,81%, comparado com o substrato de vidro (WU et al., 2022).

Tabela 1 – Resumo das principais informações de trabalhos de filmes AR aplicados em vidro solar para diferentes dispositivos fotovoltaicos, onde: T_m é a transmitância média; PV é o dispositivo fotovoltaico; e $\text{In-}PCE$ é o incremento de PCE .

Amostra	Método	T_m (%)	Região (nm)	PV	$\text{In-}PCE$ (%)	Ref.
Al_2O_3	Spin	95,0	400-700	p-Si	16,6	(SUTHA et al., 2017)
MgF_2	Dip	98,3	400-800	-	6,0	(REDDY et al., 2018)
SiO_2	Dip	99,1	300-2400	p-Si	6,5	(WANG et al., 2016)
MgF_2	Dip	99,2	400-800	p-Si	10,26	(CHUNDI et al., 2020)
CaF_2	PC	95,2	300-1100	GaAs	4,3	(MA et al., 2021)
SiO_2	Dip	97,6	380-1200	c-Si	5,81	(WU et al., 2022)

2.4 Processo Sol-gel e Deposição de Filme por Imersão

2.4.1 Processo Sol-gel

O processo sol-gel é amplamente utilizado como um dos métodos de síntese mais comuns para o desenvolvimento de óxidos cerâmicos, especialmente para aplicações como revestimento antirreflexivo (WOMACK et al., 2019; JUNG et al., 2018; KALIYANNAN et al., 2021; KESMEZ et al., 2018; LÖBMANN, 2018). Existem várias definições para o processo sol-gel. Por exemplo, Dislich (DISLICH, 1983) considerou que esse procedimento se aplica apenas a óxidos multicomponentes que requerem homogeneização. Portanto, essa definição exclui materiais de óxido único, bem como precipitados coloidais de hidróxidos e oxi-hidróxidos, uma vez que eles só se tornam homogêneos por meio de reações em alta temperatura. Além disso, nessa definição, o termo "processamento sol-gel" foi restrito aos géis sintetizados a partir de alcóxidos. Por outro lado, Segal (SEGAL, 1984) definiu o "processamento sol-gel" como a produção de óxidos inorgânicos, seja a partir de dispersão coloidal ou de alcóxidos metálicos. Desde então, o processo sol-gel não se limita mais a óxidos, mas também inclui materiais não óxidos (PIERRE, 2020).

Existem muitas variações possíveis na síntese de materiais sol-gel. De fato, o processo sol-gel abrange não apenas uma técnica única, mas uma ampla gama de procedimentos (PIERRE, 2020; SHANMUGAM et al., 2020). A primeira etapa de qualquer processo sol-gel consiste na seleção dos compostos químicos iniciais, chamados de precursores, a partir dos quais o material desejado será sintetizado. Na maioria dos casos, esses precursores são moléculas químicas e sua transformação por reações químicas resulta na formação de várias estruturas possíveis, desde partículas coloidais densas até géis poliméricos com uma rede macromolecular muito aberta (SCHNELLER et al., 2013; PIERRE, 2020).

Quando o material desejado requer uma combinação de diferentes componentes químicos, como vários óxidos de diferentes cátions (por exemplo, SiO_2 e Al_2O_3) ou uma molécula inorgânica e uma orgânica, uma variedade de combinações de diferentes precursores podem ser utilizados (PIERRE, 2020). Dependendo do protocolo químico selecionado, podem ser obtidos produtos significativamente diferentes em termos de fases formadas, homogeneidade e textura (SCHNELLER et al., 2013; PIERRE, 2020).

Os sólidos sintetizados pelo método sol-gel são principalmente óxidos. Nesse processo, a água desempenha o papel de reagente, fornecendo o oxigênio necessário para a formação do óxido (PIERRE, 2020). Além disso, a água muitas vezes atua como solvente principal (sol-gel aquoso), mas outros solventes também podem ser utilizados (sol-gel não aquoso), como, por exemplo, etanol, metanol e outros (SCHNELLER et al., 2013; PIERRE, 2020). Normalmente, os precursores empregados nesse método são alcóxidos, acetatos, cloretos, sulfatos e nitratos. Na maioria dos casos, o processo de hidrólise, condensação e secagem ocorre simultaneamente, o que torna o controle da forma e reprodutibilidade do

material difícil (SCHNELLER et al., 2013; PIERRE, 2020).

O método sol-gel não aquoso é considerado superior ao sol-gel aquoso devido à sua versatilidade para ajustar os componentes, permitindo um maior controle da forma, das propriedades de superfície e do tamanho das partículas por meio da influência do solvente (SCHNELLER et al., 2013; PIERRE, 2020). Frequentemente, o material sintetizado pelo processo sol-gel, com o objetivo de ser utilizado como revestimento antirreflexivo, é depositado por imersão (*dip coating*) (SHANMUGAM et al., 2020).

2.4.2 Deposição por Imersão

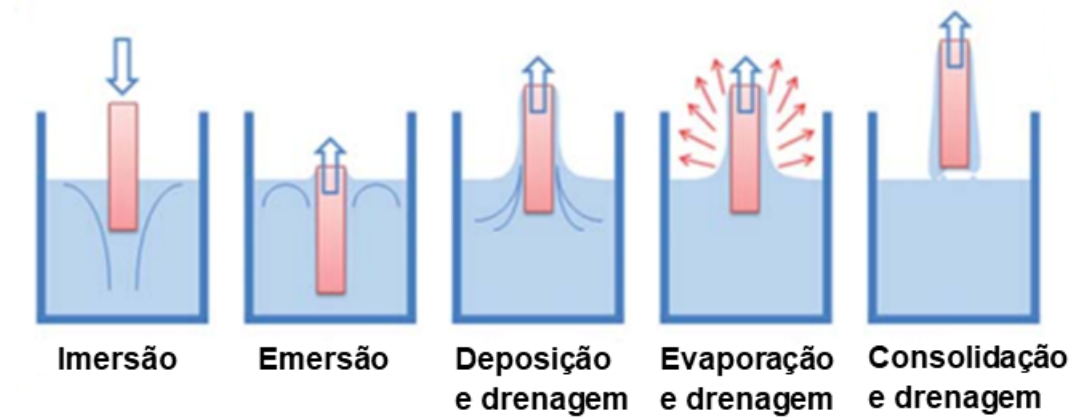
O processamento sol-gel abre caminho para a versatilidade e facilidade das técnicas de deposição de filme líquido para uma variedade de materiais de revestimento inorgânico (AEGERTER; MENNIG, 2013). Dentre as técnicas de deposição disponíveis, a deposição por imersão é a mais utilizada para aplicações industriais e principalmente laboratoriais que se baseia essencialmente na simplicidade de processamento, baixo custo e alta qualidade do revestimento (SCHNELLER et al., 2013). No entanto, outras técnicas como revestimento por rotação ou pulverização também são utilizadas. Esta técnica, também pode ser usada para revestimentos ópticos de grande área, como vidros com filmes AR e de controle solar (AEGERTER; MENNIG, 2013; SCHNELLER et al., 2013).

O revestimento por imersão designa a deposição de um filme líquido úmido pela retirada de um substrato de um meio de revestimento líquido. O processo de formação do filme, implica vários estágios, conforme demonstrado na figura 4. Mas, os processos químicos e físicos subjacentes são em sua maioria sobrepostos (AEGERTER; MENNIG, 2013). Começando com a imersão do substrato, um filme líquido é arrastado na retirada do substrato do fluido de revestimento, que então se consolida por secagem e reações químicas concomitantes. Para obter o material de revestimento final ou mesmo para maior adesão ao substrato, normalmente é necessária uma etapa adicional de tratamento térmico (AEGERTER; MENNIG, 2013; BRINKER et al., 1991).

A etapa de consolidação representa a transição sol-gel real com processos concomitantes de drenagem, evaporação e hidrólise (AEGERTER; MENNIG, 2013; SCHNELLER et al., 2013). No experimento, isso se torna aparente em uma linha de secagem recuada que se move para baixo com linhas de interferência paralelas coloridas, deixando para trás o filme de gel consolidado (AEGERTER; MENNIG, 2013; SCHNELLER et al., 2013). A transição completa ocorre em apenas alguns segundos ou menos se forem usados solventes voláteis. Devido à evaporação e ao resfriamento resultante, além disso, um fluxo laminar descendente de vapores se forma sobre a superfície do filme úmido, aumentando a secagem e mantendo o teor de água quase constante (AEGERTER; MENNIG, 2013; SCHNELLER et al., 2013). Nesta etapa da deposição qualquer turbulência ou variação na atmosfera levará inevitavelmente a inomogeneidades nas propriedades do filme (AEGERTER; MENNIG,

2013; SCHNELLER et al., 2013).

Figura 4 – Etapas fundamentais do processo de deposição por imersão.



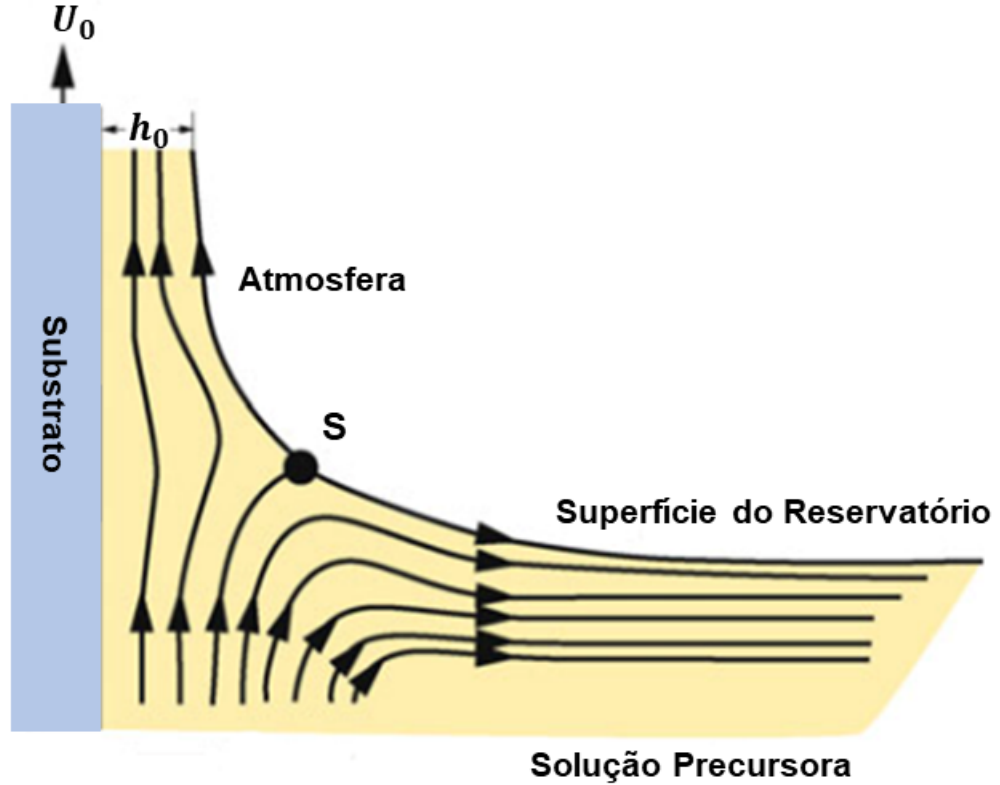
Fonte: Adaptado de Raut et al, (2011) (RAUT et al., 2011).

Do ponto de vista físico, o processo de formação do filme é baseado em um equilíbrio fluido-mecânico entre o filme arrastado e o líquido de revestimento que recua. Os dois regimes são divididos por uma linha de estagnação, acima da qual o líquido é arrastado pelo substrato enquanto o líquido abaixo é retido no recipiente (SCRIVEN, 1988). O equilíbrio é governado por uma competição de forças na região de deposição do filme. A primeira é o arrasto viscoso para cima no líquido pelo substrato ascendente, sendo proporcional à viscosidade do líquido (η) e à velocidade de emersão (U_0), ($\eta U_0/h$). A segunda é a força da gravidade (aceleração da gravidade - g) para baixo no líquido acima do nível do banho; que é proporcional à densidade do líquido (ρ), (ρgh). A terceira é a força resultante da tensão superficial líquido-vapor γ_{LV} no menisco de curva côncava (SCRIVEN, 1988). Essa força resultante diminui a pressão no líquido abaixo do menisco curvo ($P = P_{ambiente} - \gamma_{LV}/r$, para o qual r é o raio local do menisco). Consequentemente, ocorre uma pequena desaceleração do fluxo que se afasta da região; a outra é uma força líquida descendente sobre o líquido na região de deposição. A quarta é a força inercial, ou fluxo de momento, do líquido da camada limite chegando à região de deposição; esse líquido foi acelerado pelo parte do substrato que está mais profundo no recipiente, e seu fluxo de momento cresce aproximadamente com a raiz quadrada do comprimento l do trecho vertical submerso, e o fluxo é cerca de $0,66\sqrt{\rho\eta U_0^3 l}$ (SCRIVEN, 1988).

Na figura 5, podemos ver uma representação, na qual o substrato é retirado verticalmente do recipiente de solução a uma velocidade constante (U_0) (SCRIVEN, 1988; SCHNELLER et al., 2013). E acima do ponto de estagnação "S", quando o fluxo ascendente é equilibrado devido à evaporação, a posição e a forma do perfil do filme permanecem estáveis em relação à superfície do banho de revestimento. Para modelar a evolução da

espessura (h_0) durante o revestimento por imersão, vários regimes foram levados em consideração (SCRIVEN, 1988; SCHNELLER et al., 2013).

Figura 5 – Detalhe das linhas de fluxo durante o processo de deposição por imersão. Sendo, U_0 a velocidade de retirada, "S" o ponto de estagnação e h_0 a espessura do filme de fluido arrastado pelo substrato.



Fonte: Adaptado de Schneller *et al.*, (2013) (SCHNELLER et al., 2013).

Quando a viscosidade do líquido η e a velocidade de retirada U_0 são altas o suficiente para diminuir a curvatura do menisco gravitacional, a espessura do filme depositado h_0 é o equilíbrio entre o arrasto viscoso (ηU_0) e a força da gravidade (ρg) (LANDAU; LEVICH, 1942; SCRIVEN, 1988), de acordo com:

$$h_0 = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade, e c_1 é uma constante, sendo para fluidos Newtonianos, aproximadamente 0,8.

Quando a velocidade do substrato está na faixa típica de 1–10 mm/s, como costuma ser o caso da deposição de filme sol-gel (SCHNELLER et al., 2013) esse equilíbrio, equação 2.1, é modulado pela razão entre arrasto viscoso e a tensão superficial líquido-vapor, de

acordo com a relação derivada por Landau e Levich para um fluido Newtoniano (LANDAU; LEVICH, 1942):

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.2)$$

Para a aplicação de velocidades nesta faixa, essa abordagem de drenagem, equação 2.2, geralmente descreve a evolução da espessura de filmes derivados de revestimento por imersão relativamente bem (LANDAU; LEVICH, 1942; SCRIVEN, 1988). Fatores como o pH, viscosidade, fluidos de comportamento não-Newtoniano e tensão de cisalhamento na interface, podem causar desvios na equação teórica de Landau e Levich (SCHNELLER et al., 2013; SCRIVEN, 1988). Embora algumas características da formação do filme sol-gel, como a evaporação ou a gelificação, sejam negligenciadas nesta abordagem, ela dá uma boa ideia das dependências básicas que regem o processo de formação do filme úmido. Uma das conclusões, por exemplo, é que devido à função radical em U_0 a espessura do filme aumenta com a velocidade de retirada (SCHNELLER et al., 2013; SCRIVEN, 1988).

2.5 Conceitos Básicos: Amplitudes de Transmissão e Reflexão para Filmes Finos

Um filme é considerado fino quando a sua espessura é da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda eletromagnética incidente. Isso significa que, para um determinado comprimento de onda, a espessura do filme é comparável a essa medida (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988). Quando a espessura do filme é menor que o comprimento de onda incidente, é possível observar efeitos de interferência. Detalhes adicionais sobre interferência em filmes finos podem ser encontrados nas referências mencionadas (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988).

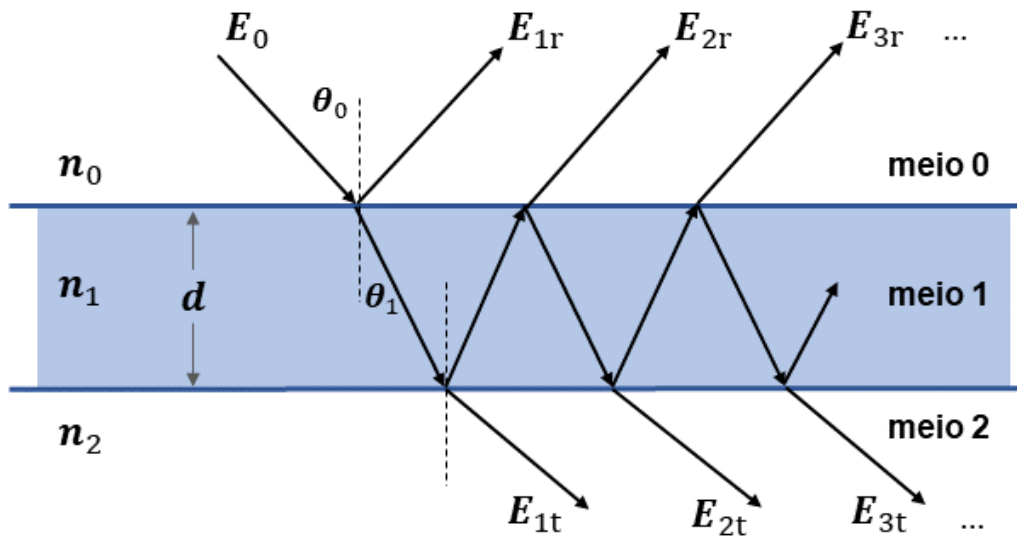
Nesta seção, faremos uma discussão resumida, com o objetivo de estudar os conceitos básicos envolvidos nos processos de transmissão e reflexão em filmes finos homogêneos. Tendo em vista, que os modelos matemáticos para a descrição de filmes não homogêneos são aproximações do modelo para filmes homogêneos (OHLÍDAL; VOHÁNKA; ČERMÁK, 2020). Nos ateremos à análise da mensuração da refletância e transmitância de filmes estudados neste trabalho que se comportam de acordo com sistemas homogêneos.

Para a determinação dos coeficientes de reflexão e transmissão para uma única camada não absorvente, ocorre uma limitação em ambos os lados por camadas não absorventes semi-infinitas (HEAVENS, 1991), levando em conta um feixe incidente no filme que é dividido em partes refletidas e transmitidas (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD;

CHRISTY, 1988). Essa divisão ocorre a cada vez que o feixe atinge uma interface, de modo que os feixes transmitidos e refletidos são obtidos pela soma dos elementos multi-refletidos e multi-transmitidos. Os resultados são convenientemente expressos em termos de coeficientes de Fresnel (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988).

Supõe-se que um feixe de luz paralelo de amplitude unitária e comprimento de onda (λ) incida sobre um filme isotrópico plano, de lados paralelos, homogêneo, de espessura d e índice de refração (IR) n_1 apoiado em um substrato de IR n_2 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988), conforme a figura 6. O IR do primeiro meio é dado por n_0 e o ângulo de incidência neste meio é θ_0 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988).

Figura 6 – Múltiplas reflexões e transmissões de um feixe incidente na superfície de um filme fino de espessura d sobre um substrato. Sendo, o meio 0 (ar) com IR n_0 , meio 1 (filme fino) com IR n_1 e o meio 2 (substrato) com IR n_2 .



Fonte: O Autor.

Podemos escrever as amplitudes dos feixes sucessivamente refletidos (r) e transmitidos (t) em termos dos coeficientes de Fresnel para o limite entre meios de índice de refração n_0 e n_1 , representados nas equações 2.3 até 2.6 (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988). Para a polarização do vetor campo elétrico paralelo (p) à superfície de incidência e para a polarização perpendicular (s) à superfície de incidência (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY,

1988).

$$r_{1p} = \frac{n_0 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_0} \quad (2.3)$$

$$t_{1p} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_0} \quad (2.4)$$

$$r_{1s} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (2.5)$$

$$t_{1s} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1}. \quad (2.6)$$

A partir das definições desses coeficientes, fica claro que os valores de r e t para uma determinada fronteira dependem da direção de propagação da luz através da fronteira (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988). Assim, para incidência normal em um limite entre meios de índices de refração n_0 e n_1 , o coeficiente de Fresnel para reflexão para luz incidente de n_0 para n_1 é dado por $(n_0 - n_1)/(n_0 + n_1)$, enquanto que para a direção reversa é $(n_1 - n_0)/(n_1 + n_0)$ (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988). Os coeficientes de Fresnel correspondentes para transmissão são $2n_1/(n_0 + n_1)$ para propagação de n_0 a n_1 e $2n_1/(n_0 + n_1)$ para propagação de n_1 a n_0 (BORN; WOLF, 2013; HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988).

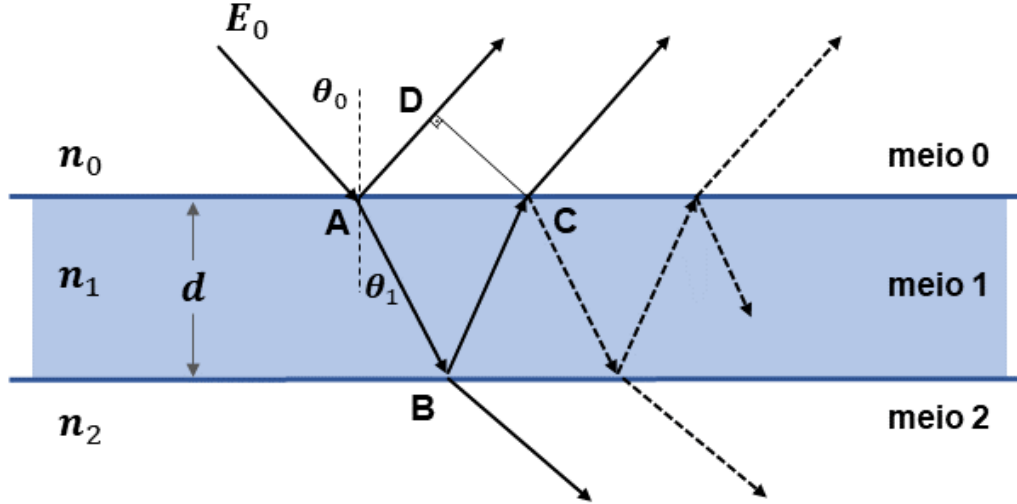
Ao tratar o problema da camada única, denotaremos os coeficientes de Fresnel para propagação de n_0 a n_1 por r_1 e t_1 conforme dados por 2.3 - 2.6 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988). Os coeficientes correspondentes para propagação de n_1 a n_0 serão escritos r'_1 e t'_1 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988). As expressões fornecidas abaixo serão válidas para qualquer direção de polarização, desde que r e t recebam os valores apropriados das equações 2.3 - 2.6. O segundo sufixo (p ou s) será, portanto, omitido. Da forma da expressão para o coeficiente de reflexão de Fresnel, vemos que r'_1 é igual a $-r_1$ (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988).

As amplitudes dos feixes sucessivos refletidos no meio n_0 são (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988), portanto, dadas por r_1 , $t_1 t'_1 r_2$, $-t_1 t'_1 r_1 r_2^2$, $t_1 t'_1 r_1^2 r_2^3$, $\dots$ e as amplitudes transmitidas por $t_1 t_2$, $-t_1 t_2 r_1 r_2$, $t_1 t_2 r_1^2 r_2^2$, $\dots$.

Considerando a figura 7, a diferença de caminho óptico entre um feixes refletido na interface ar/filme para o feixe refletido na interface filme/substrato é dado pela equação 2.7

$$\Delta = n_1(AB + BC) - n_0 AD \Rightarrow \Delta = 2n_1 d \cos \theta_1. \quad (2.7)$$

Figura 7 – O feixe que incide no ponto "A" reflete no meio 0 e refrata no meio 1. Em seguida, o feixe refratado reflete no meio 1 e emerge no ponto "C" para combinar com o feixe refletido no ponto "A". Este diagrama mostra a diferença de caminho óptico entre os meios 0 e 1.



Fonte: O Autor.

A diferença de fase de uma onda ao emergir na face superior, interface filme/ar, no meio de índice n_0 é dada por $\beta = k\Delta$ onde $k = 2\pi/\lambda$. Assim, a diferença de fase de uma onda que viaja duas vezes pelo filme é (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988)

$$\beta = \frac{\pi}{\lambda} 4n_1 d \cos \theta_1, \quad (2.8)$$

para o caso de uma onda que viaja uma vez pelo filme a diferença de fase é

$$\delta = \frac{\beta}{2} = \frac{\pi}{\lambda} 2n_1 d \cos \theta_1. \quad (2.9)$$

Aproveitando a dedução da diferença de caminho óptico (2.7) e da diferença de fase (2.9), introduzimos, de forma sucinta, o conceito de interferência, o qual será útil posteriormente. Tomando como base a figura 7, entende-se que o fenômeno de interferência em um filme fino ocorre no "meio 0", à luz incidente, denominado por $\vec{E}_0$, sendo parcialmente refletida na interface superior, $\vec{E}_{r1}$, e parte na interface inferior, $\vec{E}_{r2}$ (HEAVENS, 1991; BORN; WOLF, 2013; HECHT, 2002). Quando as ondas refletidas ($\vec{E}_{r1} + \vec{E}_{r2}$) estão em fase, a interferência é dita construtiva e quando as duas reflexões estão fora de fase, a interferência é destrutiva (HEAVENS, 1991; BORN; WOLF, 2013; HECHT, 2002). O campo elétrico total $\vec{E} = \vec{E}_{1r} + \vec{E}_{2r}$ é expresso pela superposição dos campos refletidos (HEAVENS, 1991; BORN; WOLF, 2013; HECHT, 2002).

A intensidade do campo elétrico total, $I = \langle \vec{E}^2 \rangle$, é dado por (HECHT, 2002)

$$I = I_{r1} + I_{r2} + I_{12} \quad (2.10)$$

onde, I_{1r} e I_{2r} representam, respectivamente, os módulos dos campos elétricos $\vec{E}_{1r}$ e $\vec{E}_{2r}$ e I_{12} corresponde ao termo de interferência (HECHT, 2002). Assim, a equação 2.10 pode ser rescrita como (HECHT, 2002):

$$I = E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + E_{r1}E_{r2} \cos 2\delta. \quad (2.11)$$

De acordo com a equação 2.11, temos um máximo de intensidade quando $\cos 2\delta = 1$ e um mínimo quando $\cos 2\delta = -1$ (HECHT, 2002). Considerando a mudança de fase, $\delta = \pi$ sofrido pelo campo elétrico, quando ocorre a reflexão em cada uma das interfaces do filme, para o caso $n_0 < n_1 < n_2$ (HECHT, 2002).

Logo, o máximo de intensidade é dado por (HECHT, 2002):

$$2n_1d \cos \theta_1 = m\lambda, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

e o mínimo de intensidade é (HECHT, 2002)

$$2n_1d \cos \theta_1 = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.13)$$

Os resultados 2.10 e 2.11 tornam-se úteis a seguir, quando encontraremos a condição antirreflexiva, ou seja, um mínimo de reflexão. Neste momento, retomamos a dedução das amplitudes de reflexão e transmissão.

Assim, temos que, a amplitude refletida (R_a), sendo que o subscrito a denota a amplitude, é dada por:

$$\begin{aligned} R_a &= r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta} + \dots \\ &= r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Ainda, para meios não absorventes, tal relação pode ser ainda mais simplificada escrevendo-se os coeficientes de transmissão de Fresnel em termos de r_1 , r_2 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002). Pelo princípio da conservação da energia temos: $t_1 t_1' = 1 - r_1^2$ (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002), de modo que a equação 2.14 torna-se:

$$R_a = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}} \quad (2.15)$$

Por outro lado, a amplitude transmitida (T_a) é dada por:

$$\begin{aligned} T_a &= t_1 t_2 e^{-i\delta} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta} + t_1 t_2 r_1^2 r_2 e^{-5i\delta} - \dots \\ &= \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para incidência não normal à superfície, cada coeficiente de Fresnel assume uma das duas formas possíveis, dependendo do estado de polarização da luz incidente (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002). Já, para a luz polarizada com seu vetor elétrico paralelo ao plano de incidência, as amplitudes refletida e transmitida são obtidas substituindo r_1 , r_2 , t_1 e t_2 das expressões correspondentes aos coeficientes de Fresnel das equações 2.3 e 2.4 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002). Para a luz polarizada com o vetor elétrico perpendicular ao plano de incidência, são utilizados os coeficientes de Fresnel dados pelas equações 2.5 e 2.6 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002).

Ao considerarmos uma onda de amplitude unitária (e não de energia unitária) no primeiro meio, a refletância (R) e a transmitância (T) (definidas como razões de energia refletida e transmitida para a energia incidente) são dadas por (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002):

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1r_2 \cos 2\delta + r_2^2}{1 + 2r_1r_2 \cos 2\delta + r_1^2r_2^2} \quad (2.17)$$

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_0 \cos \theta_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1r_2 \cos 2\delta + r_1^2r_2^2}. \quad (2.18)$$

As formas das expressões para as amplitudes dos feixes refletidos e transmitidos para o caso de incidência normal são razoavelmente compactas, mesmo quando expressas em termos de índices de refração (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002). Das equações 2.3 - 2.6 verificamos que os coeficientes de Fresnel se reduzem a

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (2.19)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_0 + n_2}. \quad (2.20)$$

Substituindo-se os coeficientes de Fresnel das equações 2.19 e 2.20 nas equações das amplitudes 2.15 e 2.16 (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002), estas tornam-se:

$$R_a = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}} \quad (2.21)$$

$$T_a = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}}.$$

Portanto, a refletância e a transmitância são dadas por (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002):

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta} \quad (2.22)$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta} \quad (2.23)$$

pelo princípio da conservação de energia, temos (HEAVENS, 1991; REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1988; HECHT, 2002)

$$R + T = 1. \quad (2.24)$$

O interesse está voltado à refletância, pois visa-se obter a condição para a refletância mínima, ou seja, para que $R = 0$. Pois, é o fenômeno da reflexão que deseja-se suprimir no vidro solar, a fim de otimizar a eficiência do painel fotovoltaico.

A dependência de $\cos 2\delta$ na equação 2.22, implica que teremos o mesmo valor de R se substituirmos δ por $\delta + m\pi$, onde $m = 0, 1, 2, \dots$ (BORN; WOLF, 2013). Pela diferença de fase, equação 2.9 representa substituir d por $d = \Delta d$, lembrando que estamos considerando incidência da luz normal à superfície, onde (BORN; WOLF, 2013):

$$\Delta d = \frac{m\lambda}{4n_1}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.25)$$

Se derivamos a equação 2.22 em relação a δ , temos que os extremos de R ocorrem em:

$$\frac{dR}{d\delta} = 0 \quad (2.26)$$

quando $\cos 2\delta = 0$, ou seja, para $\delta = m\pi$, $m = 0, 1, 2, \dots$, a espessura do filme será múltiplos de quarto de comprimento de onda, dado por (BORN; WOLF, 2013):

$$\Delta d = \frac{m\lambda}{4n_1}. \quad (2.27)$$

Ao determinarmos a natureza dos extremos da equação 2.28, usando a condição $\delta = m\pi$, $m = 0, 1, 2, \dots$, obtém-se:

$$\frac{d^2R}{d\delta^2} \gtrless 0 \quad (2.28)$$

Assim sendo, temos um máximo para

$$(-1)^m(n_0 - n_1)(n_1 - n_2) > 0, \quad (2.29)$$

e um mínimo para

$$(-1)^m(n_0 - n_1)(n_1 - n_2) < 0. \quad (2.30)$$

Logo, observamos que a condição de máximo e mínimo depende de m e também dos valores dos IR dos meios (BORN; WOLF, 2013). Para o caso $n_0 < n_1 < n_2$, e retomando a interferência em filmes finos equações (2.12) e (2.13), o máximo ocorre em $\cos 2\delta = 1$ e o mínimo em $\cos 2\delta = -1$ (BORN; WOLF, 2013). Como estamos interessados na refletância mínima, aplicando a condição na equação (2.22), dada por

$$R = \left(\frac{n_0 n_2 - n_1^2}{n_0 n_2 + n_1^2} \right)^2 \quad (2.31)$$

e, buscamos a refletância mínima, $R = 0$, temos que a equação (2.31), torna-se (BORN; WOLF, 2013)

$$0 = \left(\frac{n_0 n_2 - n_1^2}{n_0 n_2 + n_1^2} \right)^2. \quad (2.32)$$

Portanto, da equação (2.32), a condição para $R = 0$, é dada por:

$$n_1^2 = n_0 n_2 \Rightarrow n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (2.33)$$

onde, n_0 é o IR do meio adjacente, no caso ar, n_1 é o IR do filme fino e o n_2 é o IR do substrato (BORN; WOLF, 2013).

Por conseguinte, ao considerar o IR do ar $n_0 = 1$, e o do substrato $n_2 = 1,5$ que é tipicamente o índice do vidro no comprimento de onda de 550 nm e substituímos esses valores na equação (2.33), obtemos que $n_1 = 1,22$ (BORN; WOLF, 2013). Porém, não há material na natureza com um IR tão baixo em condições normais de temperatura e pressão (RAUT et al., 2011; CHATTOPADHYAY et al., 2010; SHANMUGAM et al., 2020). Nesse sentido, para alcançar valores próximos, é possível lançar mão de algumas técnicas para reduzir o IR do filme como, por exemplo, filmes com índice gradual de refração (IGR), que seja poroso ou texturizado. Maiores detalhes sobre estas técnicas serão discutidas na próxima seção.

2.6 Filme de Índice Gradual de Refração

O revestimento de índice gradual de refração (IGR) é considerado a evolução dos métodos citados anteriormente, pois não apresenta as limitações destes, como por exemplo, a eficácia antirreflexiva em apenas uma faixa de comprimento de onda e em incidência da luz normal (CHATTOPADHYAY et al., 2010; RAUT et al., 2011; SHANMUGAM et al., 2020). O revestimento antirreflexivo IGR, pode ser obtido por meio de uma sequência de filmes com índice de refração variando gradualmente de camada em camada. Além

disso, outra forma de construção é a partir de um filme não homogêneo de índice de refração variando monotonicamente e, também serve como um revestimento antirreflexo de banda larga, sendo a preferência de método de construção. A figura 8 ilustra como seria a variação gradual do índice de refração do revestimento n_1 , onde no topo na interface ar/filme o índice de refração do filme é aproximadamente igual ao do ar (n_0), $n_1 \approx n_0$ (CHATTOPADHYAY et al., 2010; SHANMUGAM et al., 2020). O primeiro relato de IGR foi descrito por Jacobsson, sendo feita a análise deste tipo de revestimento (JACOBSSON, 1966). Estas composições são chamadas de estruturas de índice gradual de refração, sendo que estes seguem vários perfis (parabólico, cúbico, quádruplo) (SOUTHWELL, 1983):

Perfil linear:

$$n_1 = n_0 + (n_s - n_0)t, \quad 0 \leq t \leq 1$$

Perfil cúbico:

$$n_1 = n_0 + (n_s - n_0) (3t^2 - 2t^3)$$

Perfil quádruplo:

$$n_1 = n_0 + (n_s - n_0)t (10t^3 - 15t^4 + 6t^5)$$

onde, n_0 e n_s são os IRs do meio incidente e do substrato, respectivamente, t é a espessura da região de interface do gradiente.

Figura 8 – Esquema ilustrativo de um revestimento antirreflexivo de índice gradual de refração depositado em um substrato.



Fonte: O Autor.

Este tipo de estrutura com índice de refração gradual pode ser obtido por meio de filmes porosos e/ou filmes texturizados. Assim, a variação de densidade do material depositado, em função da profundidade, leva a uma contribuição do IR do material de forma crescente quanto maior for a profundidade a partir da superfície (CHATTOPADHYAY et al., 2010; SHANMUGAM et al., 2020). Tal fato gera um comportamento similar ao de índice de refração gradual de filmes multicamadas com índices crescentes (CHATTOPADHYAY et al., 2010; SHANMUGAM et al., 2020).

2.6.1 Filme Fino Poroso

Para o filme fino poroso o índice de refração pode ser reduzido por meio da inserção da porosidade, uma vez que o IR do filme pode estar relacionado com a sua densidade D (YOLDAS, 1980; YOLDAS; PARTLOW, 1985; SCHIRONE; SOTGIU; CALIFANO, 1997; BUSKENS et al., 2016; RAUT et al., 2011), como pode ser visualizado na ilustração da figura 9. Um exemplo clássico a ser ressaltando é o silício, que é o material mais usado neste contexto (RAUT et al., 2011). Sendo, o índice de refração dependente da fração de volume, pois o silício poroso é um material que apresenta vários nanoburacos, ou nanoporos (CHATTOPADHYAY et al., 2010; YOLDAS, 1980).

Figura 9 – Esquema ilustrativo de um revestimento antirreflexivo poroso depositado em um substrato.



Fonte: O Autor.

Portanto, a condição principal para este tipo de revestimento é que os poros sejam muito menores que o comprimento de onda de luz incidente (YOLDAS, 1980; RAUT et al., 2011; SHANMUGAM et al., 2020). Sendo, que o IR deve aumentar sua contribuição ao passo que acentua a densidade do filme de Si (YOLDAS, 1980; CHATTOPADHYAY et al., 2010).

A densidade ρ e o IR, neste tipo de material, são relacionados por:

$$\frac{(n_p^2 - 1)}{(n^2 - 1)} = \frac{\rho_p}{\rho}, \quad (2.34)$$

sendo n_p e ρ_p o IR e a densidade do filme poroso, e n e ρ o IR e a densidade do filme denso (não poroso), respectivamente (YOLDAS, 1980).

Podemos escrever a equação 2.34 em termos da porosidade (YOLDAS, 1980)

$$\frac{(n_p^2 - 1)}{(n^2 - 1)} = 1 - \frac{P}{100} \quad (2.35)$$

ou

$$n_p = \left[(n^2 - 1) \left(1 - \frac{P}{100} \right) + 1 \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

onde P é a porcentagem de porosidade do filme (YOLDAS, 1980). Outra característica importante dos filmes porosos é a reflexão mínima para luz incidente em ângulo, que sugere um comportamento onidirecional (RAUT et al., 2011; CHATTOPADHYAY et al., 2010).

2.6.2 Filme Fino Texturizado

Outro método que pode ser utilizado para a implementação de filmes antirreflexivos é a texturização (CRAIGHEAD et al., 1982; RAUT et al., 2011; SHANMUGAM et al., 2020), como pode ser visualizado na ilustração da figura 10. Estes filmes antirreflexivos consistem em superfície com estruturas que podem ser de dimensões de sub-comprimento de onda da luz incidente. Ao analisar as dimensões destas estruturas, se o comprimento de onda da luz for muito maior que as dimensões das estruturas, então a superfície texturizada pode ser considerada um filme com IGR, com o IR variando espacialmente com a profundidade, devido ao aumento da densidade do material (RAUT et al., 2011; BUSKENS et al., 2016; SHANMUGAM et al., 2020).

Figura 10 – Esquema ilustrativo de um revestimento antirreflexivo texturizado depositado em um substrato.



Fonte: O Autor.

Consequentemente, o índice gradual de refração é dependente das condições de texturização, fazendo com que a variação do índice gradual sofra modificações de forma mais suave ou abrupta (RAUT et al., 2011), como indicado na figura 10.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Desenvolver e aplicar uma metodologia para incrementar a eficiência de conversão energética de painéis solares por meio da utilização de filmes antirreflexivos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$.

Objetivos Específicos:

- Desenvolver filmes finos para a implementação de revestimento antirreflexivo;
- Obter a melhor forma de implementar o revestimento antirreflexivo sobre o vidro, pela técnica de deposição por imersão *dip coating*;
- Determinar as propriedades ópticas (transmitância e reflectância) das superfícies revestidas;
- Inferir a relação entre as características da superfície dos revestimentos com os resultados da caracterização óptica e à eficiência fotovoltaica obtida;
- Desenvolver uma metodologia para realização das medidas de eficiência para luz incidente em ângulo.
- Mensurar/avaliar a eficiência dos painéis fotovoltaicos com incidência angular da luz correlacionando os resultados com as propriedades/medidas ópticas obtidas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos compostos

Nesta seção vamos apresentar o passo a passo do processo de síntese de todos os compostos utilizados para a produção de filmes finos objeto de estudo desta tese de doutorado. A síntese do sol-gel de Al_2O_3 , síntese do pó de BaF_2 utilizado na síntese do sol-gel de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ e o preparo dos substratos para deposição. Todo o processo de síntese foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais do grupo de pesquisa em Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), campus Capão do Leão.

4.1.1 Síntese do sol-gel de Al_2O_3

Para a síntese do Al_2O_3 , foram utilizados os seguintes materiais: álcool isopropílico (Êxodo Científica, 99,5%); etil-aceto-acetato ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) (Sigma Aldrich, 97%); água destilada; trisec-butil-alumina ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Al}_2\text{O}_3$) (Sigma Aldrich, 97%).

Para este composto foi implementado o método sol-gel baseado em (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997), seguindo, basicamente, duas partes que foram denominadas de solução 1 e solução 2. A solução 1 foi adicionado 1,34 M de tri-sec-butil-alumina em álcool isopropílico, submetidos a agitação magnética por 1 hora. Após, foi acrescentado 1,34 M de etil-aceto-acetato e, novamente, foi submetido a agitação magnética por 3 horas. A solução 2 é obtida com 5,36 M de água destilada em álcool isopropílico e, submetido a agitação magnética por 15 minutos. A finalização da síntese ocorre, quando gotejamos a solução 2 na solução 1, que é mantida em constante agitação, então a solução final é agitada por mais 1 hora, todo o processo até este ponto é realizado em temperatura ambiente de 25°C (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997). A solução final, figura 11, deve ser mantida em ambiente refrigerado e em frasco bem fechado, caso contrário, a solução de Al_2O_3 cristaliza (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997).

Figura 11 – Solução final do processo de síntese do sol-gel de Al_2O_3 .



Fonte: O Autor.

4.1.2 Síntese do $\text{SiO}_2 - \text{BaF}_2$

Nesta subseção vamos tratar do passo a passo da metodologia de síntese do $\text{SiO}_2 - \text{BaF}_2$. O ponto de partida é a síntese do pó de BaF_2 até a síntese final do composto $\text{SiO}_2 - \text{BaF}_2$ pelo método sol-gel.

4.1.2.1 Síntese do BaF_2 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)

Utilizamos o método HAM para a síntese do BaF_2 , o equipamento utilizado pode ser visualizado na figura ?? (A). Esta metodologia, que tem demonstrando ser promissora para a síntese de compostos como os fluoretos (ANDRADE; FERREIRA; VALERIO, 2017). Uma justificativa para o seu uso, é o fato do baixo consumo de energia, baixa temperatura de síntese, e tempo de processo reduzido quando comparado a outros métodos e também propicia obtenção de formas e tamanhos de partículas únicos (MOREIRA et al., 2008).

O efeito das micro-ondas no processo de síntese de materiais ainda é pouco compreendido, devido à dificuldade do entendimento do fenômeno físico envolvido (ZHU; CHEN, 2014). Um dos aspectos principais é a capacidade do solvente de absorver a energia da radiação de micro-ondas e convertê-la em calor (ZHU; CHEN, 2014). Isso decorre do acoplamento direto das moléculas do composto com o campo eletromagnético, que para este caso está na região do espectro das micro-ondas de 2,45 GHz. Esta irradiação por micro-ondas induz uma rotação molecular decorrente do alinhamento dipolar com o campo elétrico oscilante externo. Quanto maior a polaridade do solvente, maior será a sua capacidade de acoplamento com a energia da radiação micro-ondas (ZHU; CHEN, 2014). Por exemplo, solventes com boa capacidade de absorção da radiação de micro-ondas resultam em altas taxas de aquecimento, por exemplo, etilenoglicol, etanol, água, entre outros (ZHU; CHEN, 2014). O parâmetro utilizado para determinar esta eficiência de absorção é o fator de dissipação ($\tan \delta$) que consiste na capacidade do solvente de converter

a radiação eletromagnética em energia térmica, denotado por (ZHU; CHEN, 2014):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (4.1)$$

onde, ϵ' é a constante dielétrica do meio e ϵ'' a perda dielétrica do meio, sendo que estes valores dependem de cada meio reacional (ZHU; CHEN, 2014). Assim, o solvente pode ser classificado por sua taxa de dissipação, sendo: alta ($\tan \delta > 0,5$); média ($0,1 < \tan \delta < 0,5$); baixa ($\tan \delta < 0,1$). A taxa de dissipação da água é de 0,123 e do etanol de 0,941 (ZHU; CHEN, 2014). Sendo assim, esta taxa é determinante para a formação dos compostos via HAM. Ainda se destaca que, esta taxa pode ser traduzida como a dificuldade do meio em responder às oscilações do campo elétrico da radiação eletromagnética. Sendo, que parte expressiva (a depender do valor de taxa) é convertida em calor, o qual é fornecido ao meio para promover a cristalização dos compostos.

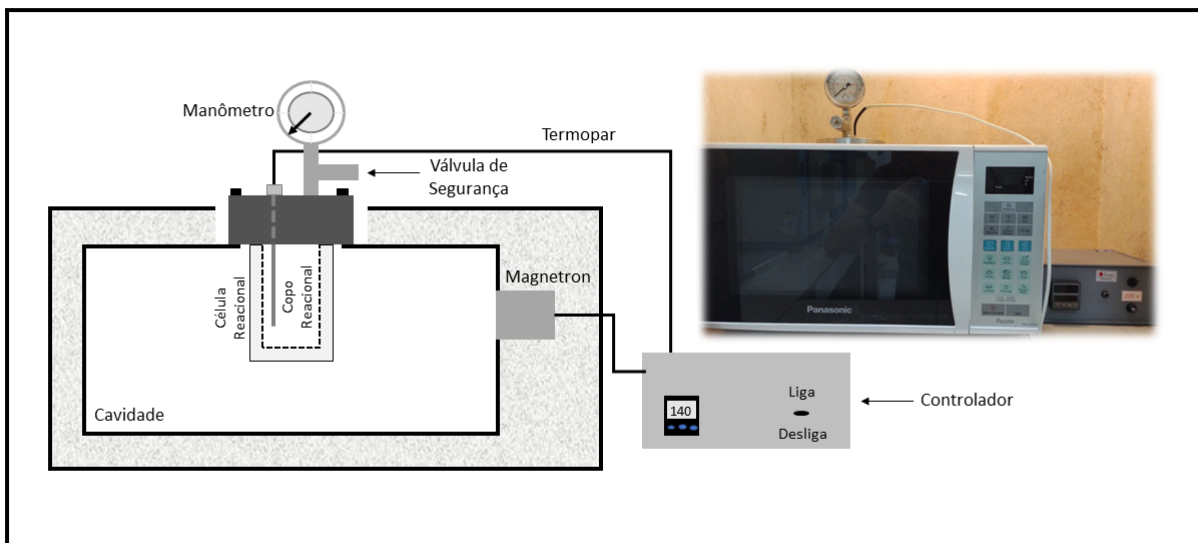
Ainda vale lembrar que há um processo termodinâmico associado, pois temos elevadas pressões (da ordem de 8 Bar) e temperatura relativamente baixas (da ordem de 140°C). Assim, atuando sobre a mobilidade iônica no meio, a qual é favorecida pela presença do campo elétrico, mas limitada pela pressão autogerada no sistema. Com base nestes aspectos, ainda não está estabelecida as correções, específicas para cada sistema, pois estes parâmetros mudam de acordo com cada crescimento de cristal estudado.

Processo de síntese do pó de BaF_2 pelo método HAM que, posteriormente, será utilizado para a síntese do sol-gel de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$. Partimos da estequiometria do material para determinar as concentrações dos precursores utilizados. Além disso, começamos a síntese com baixa concentração, devido ao desconhecimento do comportamento que teria o precursor de flúor no processo de síntese por HAM e no final, optou-se por adotar as concentrações testadas inicialmente.

Para a síntese das amostras, foram utilizados os seguintes materiais: álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (Dinâmica, 70%); cloreto de bário di-hidratado ($\text{BaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) (Sigma Aldrich, 99%); fluoreto de amônia (NH_4F) (Sigma Aldrich, 98%).

A síntese foi realizada em três passos, sendo o primeiro passo, a dissolução de 0,02 M de $\text{BaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em álcool etílico e agitada por 20 minutos à 50°C, a temperatura foi necessária para aumentar o grau de saturação da solução, esta foi denominada de solução 1. A solução 2 é formada pela dissolução de 0,04 M de NH_4F em álcool etílico e foi agitada por 20 minutos também a 50°C. O segundo passo, foi a junção das duas soluções, para tal, a solução 2 foi gotejada na solução 1 e, após o gotejamento, foi agitada por mais 30 minutos a 50°C para homogenização. O terceiro passo, a solução que permaneceu em agitação por 30 minutos foi colocada em um recipiente de Teflon e, por sua vez, colocado em uma célula reacional também de Teflon e então submetida à radiação de micro-ondas com potência de 800 W e radiação de 2,45 Ghz, figura 12.

Figura 12 – Equipamento utilizado para realizar a síntese pelo método HAM (A), e o pó de BaF_2 resultante da síntese após a secagem (B).



Fonte: O Autor.

A síntese foi realizada com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 140°C e com o tempo de patamar de 15 minutos. Ainda no terceiro passo, foi realizada a lavagem do precipitado até atingir pH neutro e submetido a secagem por 12 horas a 90°C , que resulta no pó na figura 13.

Figura 13 – Pó de BaF_2 resultante da síntese após a secagem.



Fonte: O Autor.

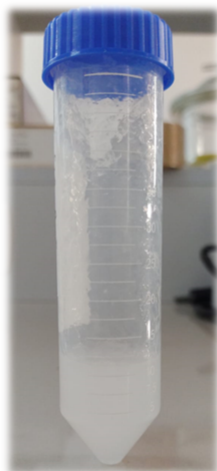
4.1.2.2 Síntese do sol-gel $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$

Uma vez que o BaF_2 fora sintetizado, passou-se à etapa de síntese do sol-gel de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$. Foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (Êxodo

Científica, 99%); tetraetil-orto-silicato - TEOS ($C_9H_{20}O_4Si$) (Sigma Aldrich, 98%); fluoreto de bário (BaF_2) (síntese anterior); ácido nítrico (HNO_3) (Sigma Aldrich, 99%); água destilada (H_2O).

O processo de síntese ocorreu em duas partes, na primeira o resultado é duas soluções, denominadas de "A" e "B" e a segunda parte é a junção das duas soluções. Iniciando pelo processo de síntese das soluções. A solução "A" é produzida pela adição de 0,25 M de TEOS em etanol com agitação constante por 15 minutos. A solução "B" é alcançada pela dissolução de 0,015 M de BaF_2 em 1 M de HNO_3 , em constante agitação, então foi adicionado 1 M H_2O em seguida foi adicionado etanol e permaneceu em agitação por 15 minutos, assim, temos as duas soluções. O próximo passo, foi o gotejamento da solução "B" na solução "A", em constante agitação e permanecendo assim por mais 72 horas. Após as 72 horas, o sol-gel resultante, figura 14 descansou por 1 semana, só então foi realizada a deposição.

Figura 14 – Solução final do processo de síntese do sol-gel de SiO_2-BaF_2 .



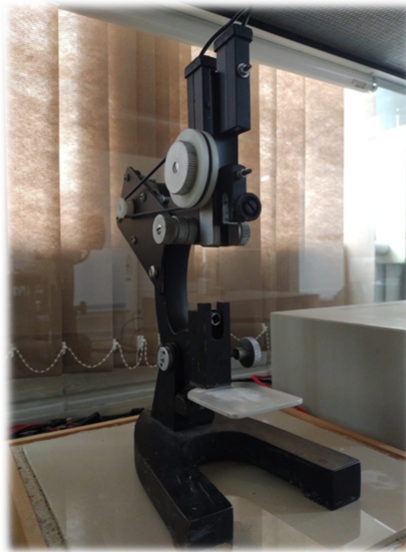
Fonte: O Autor.

4.2 Deposição e caracterização dos filmes finos

A etapa de deposição, se inicia pela limpeza dos substratos B 270[®] fornecidos pela SCHOTT AG. Estes, foram higienizados utilizando água destilada com detergente neutro (Dinamitec 1%) em uma cuba ultrassônica por 10 minutos, seguido de um ciclo em álcool isopropílico (Êxodo Científica, 99,5%) e em seguida mais um ciclo no ultrassom apenas com água destilada. A última parte, para uma secagem completa, os substratos foram levados para a estufa à 120°C por 20 minutos. Imediatamente antes do processo de deposição, os substratos foram submetidos a um fluxo de gás nitrogênio, para eliminar impurezas de sua superfície.

As deposições dos sol-géis de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ foram realizadas pelo método de imersão (*dip coating*). O equipamento utilizado está no Laboratório de Deposição de Filmes Finos do grupo de pesquisa CCAF da UFPEL no campus Capão do Leão. O equipamento de *dip coating* utilizado foi desenvolvido por membros do grupo de pesquisa e pode ser visualizado na figura 15.

Figura 15 – Equipamento de deposição por imersão, *dip coating*, utilizado para as deposições dos sol-géis de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$.

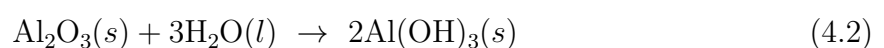


Fonte: O Autor.

4.2.1 Deposição dos filmes finos de Al_2O_3

Os parâmetros de deposição do sol-gel de Al_2O_3 foram: 1 mm/s velocidade de imersão; 10 segundos submerso e; 2 mm/s velocidade de emersão. Tais parâmetros foram escolhido com base em um estudo sistemáticos de diferentes velocidades de emersão. Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamento térmico em 400°C por 10 minutos.

Para que o filme de Al_2O_3 apresente comportamento antirreflexivo, é necessário submetê-lo ao processo de modificação de superfície (*etching*) com a finalidade de reduzir o índice de refração do filme, como discutido em 2.6. Este processo foi realizado por meio da imersão em água fervente por diferentes tempos, determinados pela equação: $t = 2^n$, sendo t o tempo de imersão e n um número inteiro de 2 até 9. O tempo de *etching* também determina a nomenclatura das amostras, sendo o filme "0s", sem *etching*, o filme "4s" com 4 segundos de *etching*, com $n = 2$ e assim por diante, até o filme "1024s" com 1024 segundos de imersão em água fervente, com $n = 9$. A reação do Al_2O_3 em H_2O é dada pela equação abaixo (KIM et al., 2014; LERTVANITHPHOL et al., 2021)



assim, é formado hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ onde a temperatura da água atua como catalisador do processo, pois esta reação também ocorre quando a água está em temperatura ambiente (KIM et al., 2014).

Dando continuidade ao processo de *etching*, após a retirada do filme da água fervente, este foi submetido a secagem na estufa por 20 minutos em 130°C . E então, dando início ao processo de caracterização dos filmes de Al_2O_3 com os diferentes tempos de *etching* e a utilização destes como vidro solar do painel fotovoltaico.

4.2.2 Deposição dos filmes finos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$

Para a deposição do $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ os parâmetros foram: 1 mm/s velocidade de imersão; 60 segundos de imersão e; velocidades de emersão de 1 mm/s, 2mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s. Isso resulta em diferentes espessuras depositadas, uma vez que a espessura do filme depositado é proporcional à velocidade de emersão, como discutido em 2.4.2. Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 200°C por 1 hora no forno mufla.

Diferentemente dos filmes de Al_2O_3 , os filmes $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ não necessitam de uma etapa adicional para o processo de *etching*, pois essa etapa ocorre durante o processo de tratamento térmico. O ácido fluorídrico (HF), sendo formado na síntese do composto de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, é o responsável pelo *etching*. No entanto, as características deste desbaste são diferentes, como veremos nos resultados. Vale ressaltar que a nomenclatura das amostras é dada pela velocidade de emersão.

4.2.3 Caracterização dos filmes finos

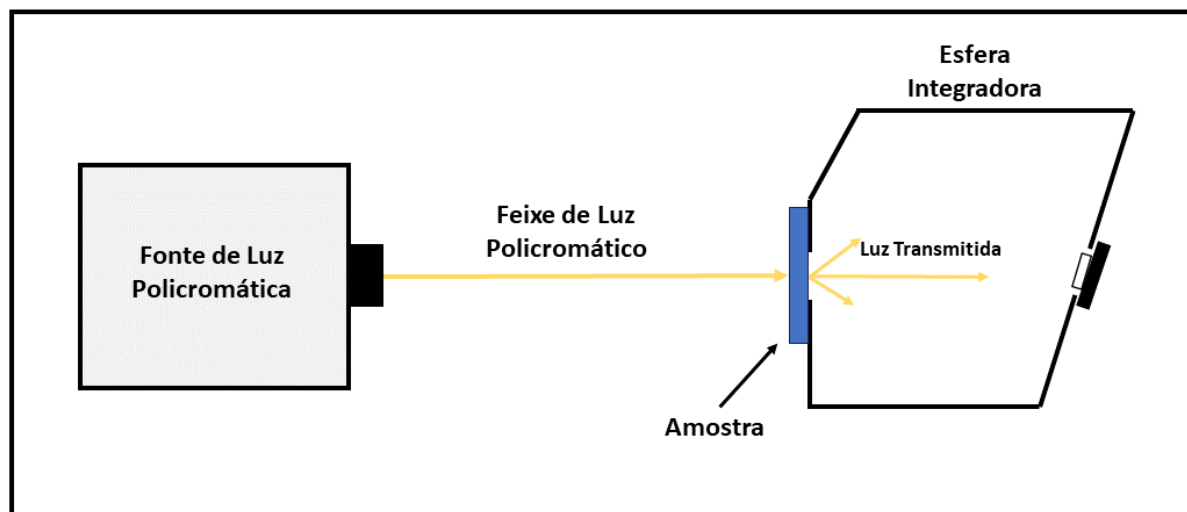
4.2.3.1 Espectroscopia de transmitância e reflectância total

Foram realizadas caracterizações ópticas, preliminares, de transmitância e reflectância total no Laboratório de Óptica do CCAF campus Capão do Leão, conforme descrito no Apêndice C.1, para avaliar e selecionar quais filmes eram adequados para dar prosseguimento com às demais caracterizações. Porém, o equipamento de espectroscopia UV-Vis do laboratório do CCAF tem algumas limitações operacionais e por isso, se fez necessário à realização de novas caracterizações ópticas em laboratório parceiro, como descrito a seguir.

A espectroscopia transmitância e reflectância, foram realizadas no espectrofotômetro *Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR* na região do espectro eletromagnético do comprimento de onda de 350 até 1500 nm: a espectroscopia de transmitância e reflectância total foi realizada em uma esfera integradora acoplada ao Cary, de acordo com as ilustrações 16 e 17; as medidas de transmitância em ângulo, foram realizadas em um acessório *Agilent Cary Universal Measurement Accessory* (UMA) acoplado ao Cary 5000, com ângulos de incidência de 0° até 60° com passo de 15° , conforme a ilustração 18. O espectrômetro está

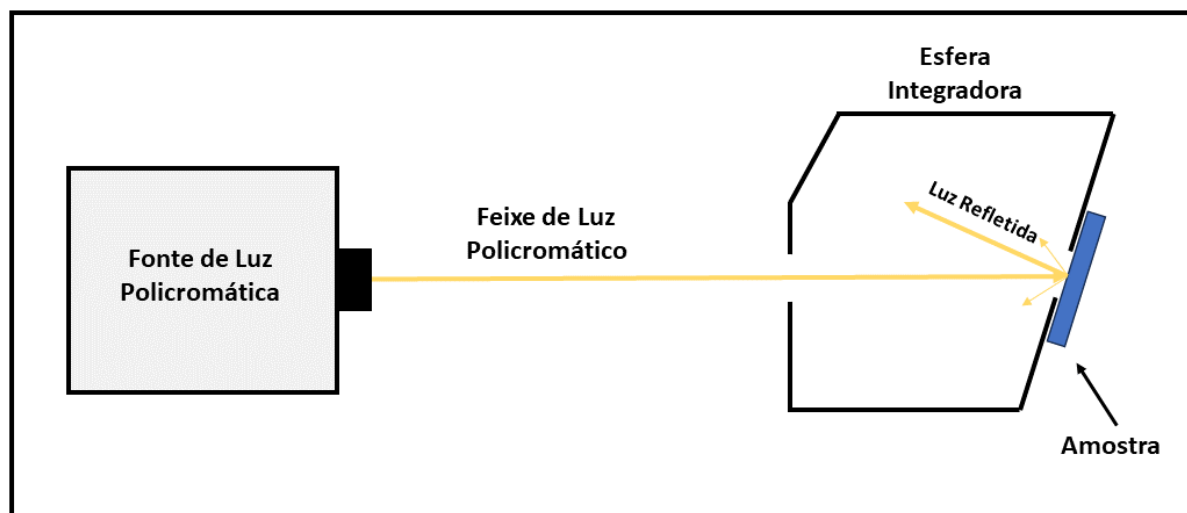
localizado no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMat) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Figura 16 – Esquema ilustrativo para a transmitância total realizada nos filmes finos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$.



Fonte: O Autor.

Figura 17 – Esquema ilustrativo para a refletância total realizada nos filmes finos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$.



Fonte: O Autor.

A transmitância média (T_m) e a refletância média (R_m), foram obtidas por meio do teorema do valor médio para integrais:

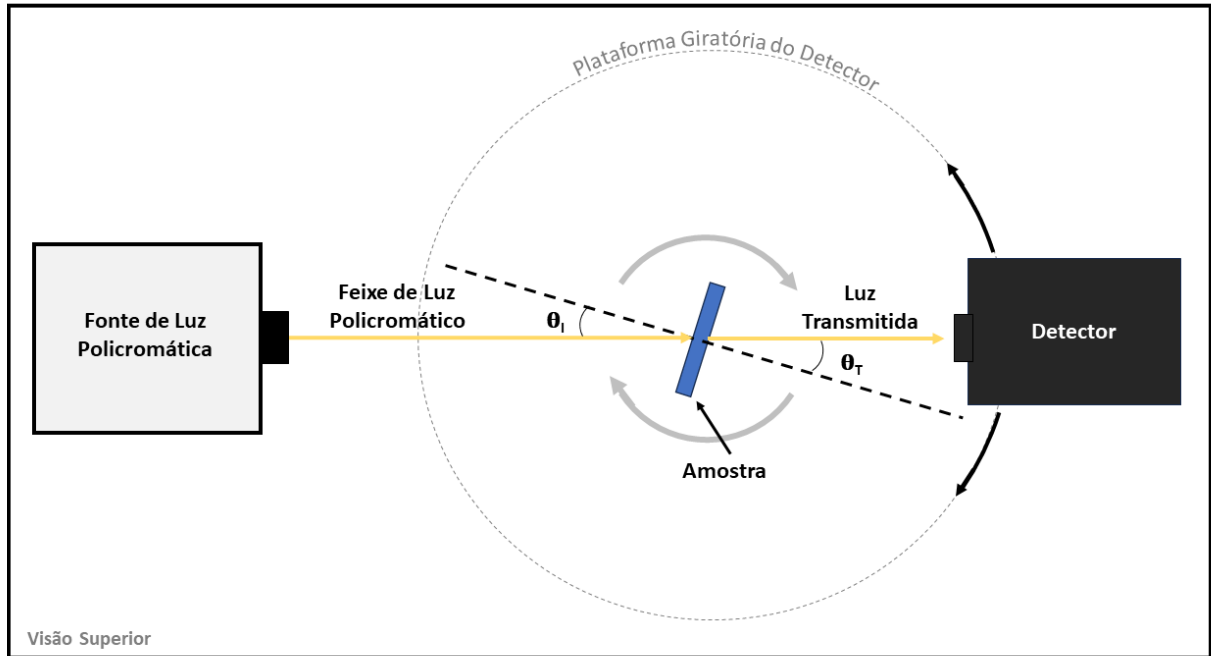
$$T_m = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} T(\lambda) d\lambda \quad (4.3)$$

e

$$R_m = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} R(\lambda) d\lambda \quad (4.4)$$

sendo, λ_i e λ_f , respectivamente, os comprimentos de onda inicial e final da região do espectro eletromagnético analisado. Para o cálculo de incremento de transmitância dos filmes finos AR, foi utilizado como referência o espectro de transmitância do substrato de vidro (sem filme).

Figura 18 – Esquema ilustrativo para a transmitância em ângulo realizada nos filmes finos de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$.



Fonte: O Autor.

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação, até 800.000 vezes a depender da amostra analisada, das condições do filamento e com ótima resolução (GOLDSTEIN et al., 2017; KULKARNI, 2015). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são referentes aos elétrons secundários e os retro-espalhados, de modo que à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra e estes sinais vão sofrendo modificações conforme as variações da superfície (GOLDSTEIN et al., 2017; KULKARNI, 2015). Os elétrons secundários fornecem imagem bidimensional com perspectiva, o que leva a uma imagem com resolução de profundidade estimada. Não sendo, exatamente, uma

imagem topográfica, mas oferecendo uma perspectiva. A imagem é formada pelos elétrons que interagem com os átomos do composto. Devido ao poder de freamento dos átomos de maior número atômico, são observadas regiões mais claras e outras mais escuras, o que torna possível determinar a concentração por região em compostos com números atômicos diferentes (GOLDSTEIN et al., 2017; KULKARNI, 2015).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB_6) que é aquecido, pela passagem da corrente elétrica, e assim começa a emitir elétrons, por meio do efeito termiônico (GOLDSTEIN et al., 2017; KULKARNI, 2015). Portanto, a emissão termiônica dos elétrons ocorre quando é fornecida energia suficiente ao mesmo e os elétrons podem ultrapassar a barreira de energia para escapar do material. Assim, o canhão de elétrons produz um feixe que está sujeito a correções de percurso realizadas pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à objetiva (GOLDSTEIN et al., 2017; KULKARNI, 2015). Neste caso, a objetiva é composta por um conjunto de bobinas, para ajustar o foco do feixe de elétrons antes de atingir a amostra em análise, sendo o ajuste da distância focal ocorrendo por meio da corrente nas bobinas. Além disso, a distância focal também depende da voltagem de aceleração do feixe eletrônico, pois a velocidade dos elétrons é proporcional à diferença de potencial do feixe (GOLDSTEIN et al., 2017; KULKARNI, 2015).

Esta técnica, foi utilizada para estudarmos as micro e nanoestruturas formadas pelo processo de modificação de superfície e pela inserção de porosidade nos filmes, uma vez que tais estruturas têm ligação direta com transmitância óptica dos revestimentos. Além disso, também foi utilizada para analisar a seção transversal dos filmes, com o intuito de aferir a espessura dos mesmos. O microscópio utilizado para estas análises foi o *Zeiss Supra 35* com tensão de operação de 3,0 KV e magnificações de 50 mil vezes e 100 mil vezes. O equipamento se encontra no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Para a determinação das espessuras através das micrografias, utilizamos o *software ImageJ*, de acesso livre. A operacionalização do *software* é, basicamente, baseada na comparação entre duas medidas, uma conhecida (barra de referência da micrografia) e outra desconhecida (espessura do filme). Para este trabalho, utilizamos micrografias com magnificação de 100 mil vezes. Foram realizadas 50 medidas de espessura para cada filme, de forma que a espessura é considerada a média desse conjunto de medidas, e o desvio padrão é considerado uma incerteza.

4.2.4 Difração de raios-X

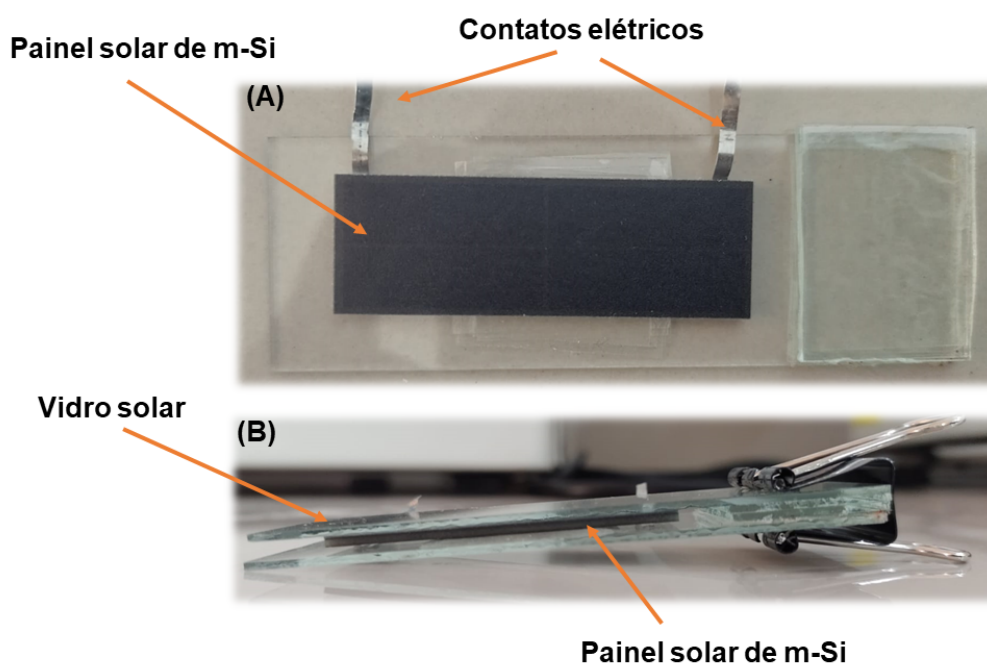
As estruturas cristalinas dos materiais sintetizados, precisamente, o fluoreto de bário (BaF_2) e sua cristalinidade foram determinadas por Difração de Raios-X (DRX). Estas análises foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Advance* com tubo de

$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As configurações experimentais foram definidos com 2θ variando de 10 até 90° em um passo de $0,02^\circ$, com 2 s por passo. Os padrões de difração obtidos foram identificados de acordo com as fichas cristalográficas do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), acessado via Portal de Periódicos da CAPES. Com isso, é possível indexar os índices de Miller (hkl) dos planos cristalinos em seu respectivo ângulo de difração e assim determinar se esta estrutura pertence ou não ao BaF_2 . O difratômetro utilizado está disponível para uso mediante pagamento por análise junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), localizado na Universidade Federal de Rio Grande (FURG).

4.3 Montagem e caracterização do sistema fotovoltaico

Nesta seção, apresenta-se a metodologia utilizada para a montagem do sistema fotovoltaico, que consiste na integração dos filmes de Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ depositados em substrato de vidro com o painel fotovoltaico comercial, de forma individual para cada composto. O painel de silício monocristalino (m-Si), foi fabricado pela *ANYSOLAR LTD* modelo *IXOLARTM SolarMD SM141K04LV*, que pode ser visualizado na figura 19. A área ativa do painel tem as dimensões de $4,3 \text{ cm} \times 1,36 \text{ cm} = 5,848 \text{ cm}^2$. Logo, a área depositada sobre o vidro solar deve ser igual ou maior que esta.

Figura 19 – Painel fotovoltaico de silício monocristalino: (A) parte superior do PV sem vidro solar; (B) perfil do PV com o vidro solar que pode ou não conter o filme fino antirreflexivo.

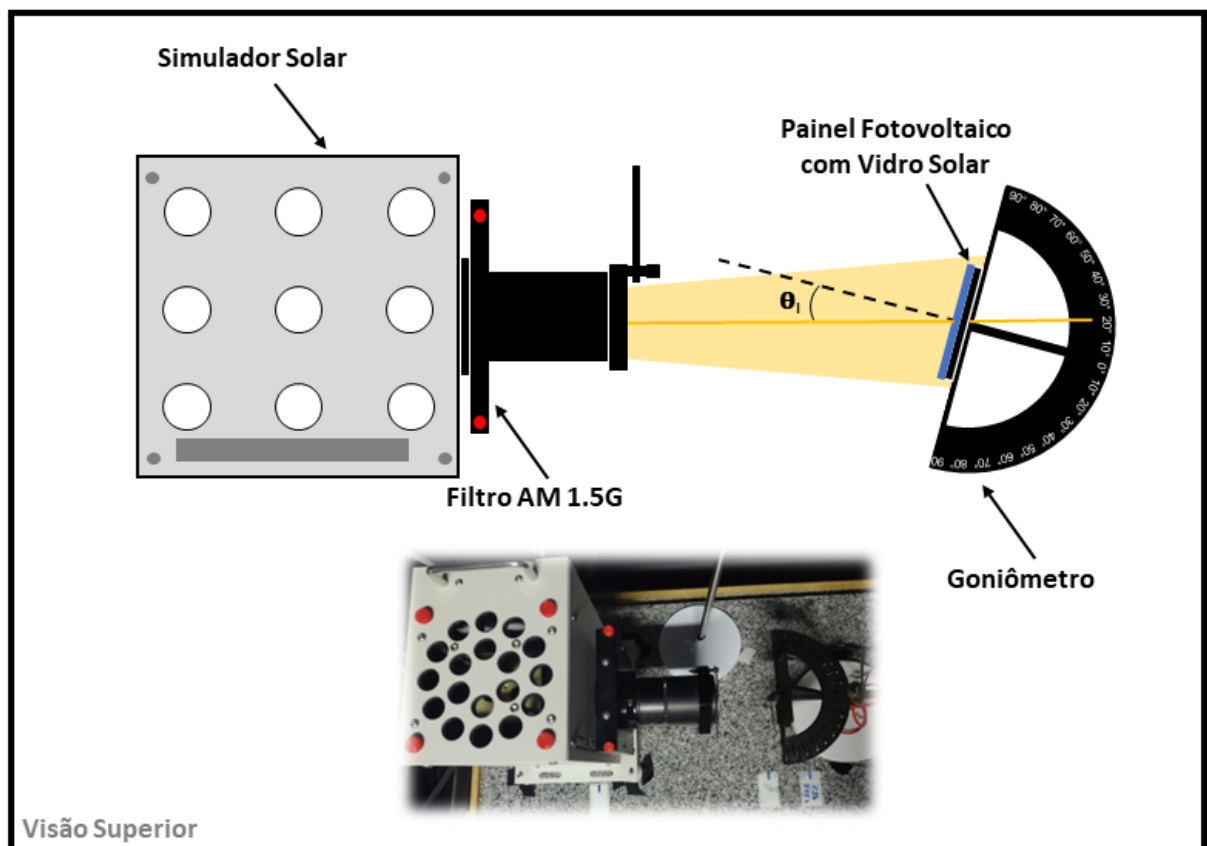


Fonte: O Autor.

4.3.1 Caracterização elétrica e performance fotovoltaica

Para a mensuração da resposta fotovoltaica dos painéis solares coberto com o vidro solar (sem filme depositado) e com filme AR, usamos um simulador solar modelo *SLB-300A - ScienceTech* com potência de 100 mW/cm^2 e filtro AM 1.5G, em conjunto com o potenciostato modelo *VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments*, em temperatura ambiente de 25°C . Além disso, foi utilizado um goniômetro, desenvolvido durante este doutorado e produzido por uma impressora 3D, para a variação de ângulo de incidência da luz do simulador solar na superfície do painel fotovoltaico. Com este dispositivo, foi possível realizar medidas em diferentes ângulos de incidência (AI) de 0° até 60° , a partir da normal à superfície e com incremento de 15° , assim como os estudos realizado para espectroscopia de transmitância. O arranjo experimental pode ser visualizado na figura 20. O aparato experimental encontra-se no Laboratório de Caracterização Óptica do grupo de pesquisa CCAF na Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) campus Capão do Leão.

Figura 20 – Ilustração do Arranjo experimental para determinar os parâmetros fotovoltaicos do painel de sílico monocristalino.



Fonte: O Autor.

Com este aparato experimental, foi possível determinar a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e potencial de circuito aberto (V_{oc}), para todos os AI. Então, a partir

da obtenção das curvas $J - V$, como da figura 21, é possível determinar os parâmetros fotovoltaicos, tais como: J_{sc} ; V_{oc} ; fator de preenchimento (FF); eficiência de conversão energética (PCE).

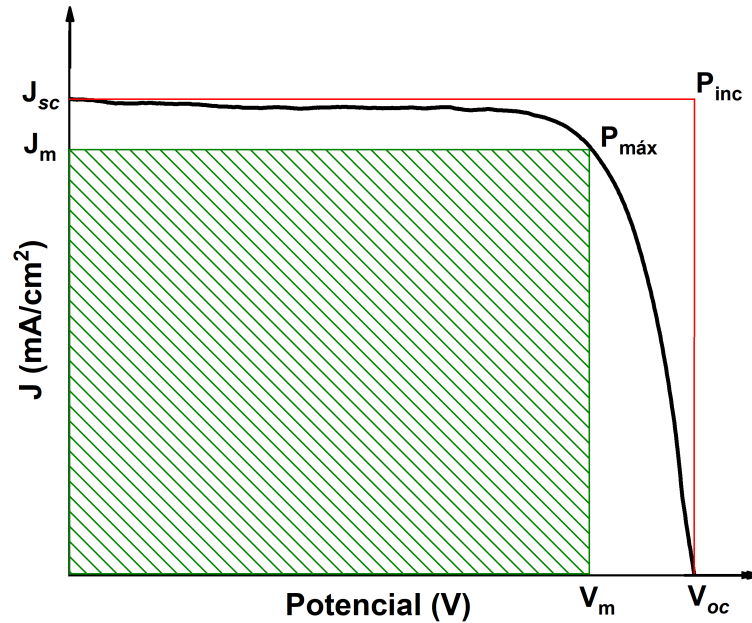
Contudo, para o painel fotovoltaico obter melhor conversão energética, a potência máxima P_{max} medida, que é representada pelo retângulo hachurado na figura 21 que, por sua vez, é definido por $J_m.V_m$, corrente e potencial medidas, respectivamente, deve ser o mais próximo possível da potência incidente P_{inc} , que é representado pelo retângulo definido por $J_{sc}.V_{oc}$, presente na figura 21. Assim, uma medida que indica a proximidade dos valores das áreas dos retângulos é o fator de preenchimento FF (4.5), ou seja, representa a conversão energética do painel

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}, \quad (4.5)$$

e a partir de FF , J_{sc} , V_{oc} , radiância incidente R_i é possível obtermos a eficiência do painel fotovoltaico PCE .

$$PCE = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{(R_i)} \quad (4.6)$$

Figura 21 – Curva de $J - V$ para o painel fotovoltaico, esquema ilustrativo para o cálculo do fator de preenchimento (FF).



Fonte: O Autor.

Para o cálculo de incremento da J_{sc} (In- J_{sc}) e do PCE (In- PCE) do painel coberto com os filmes, tomamos como referência os parâmetros fotovoltaicos obtidos pelo painel coberto com o substrato de vidro. E então, pudemos avaliar a influência dos filmes AR sobre os parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados dos Filmes de Al_2O_3

5.1.1 Resultado da Microscopia Eletrônica de Varredura

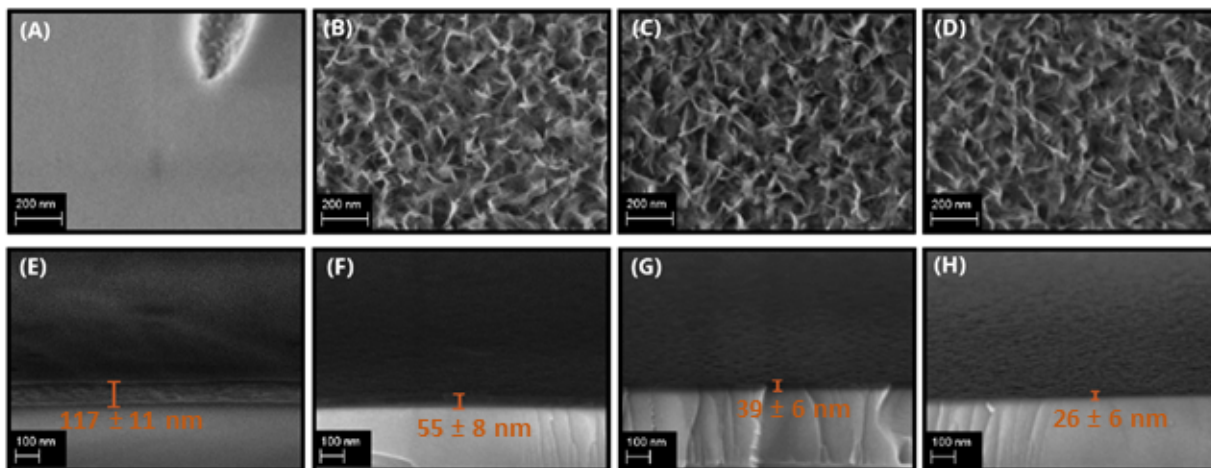
A partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se as micrografias da superfície, figuras 22 (A)-(D), dos filmes de 0s, 256s, 512s e 1024s, respectivamente. Ao analisar as imagens, identificamos que o processo de ataque químico, (*etching*), para os diferentes tempos de imersão na água fervente, favoreceu a formação de nanoestruturas, formando um filme "poroso". O detalhe no canto superior direito da imagens na figura 22 (A), corresponde a um defeito no filme, o qual fizemos questão de manter na imagem pois o mesmo contrasta com a superfície lisa e permite identificar que há filme depositado sobre o vidro solar.

Entre as micrografias apresentadas, a do filme 0s, figura 22 (A), é a que apresenta uma superfície completamente distinta das demais, pela ausência de qualquer topografia identificável neste escala de magnificação. Sendo assim, as imagens de 256s, 512s e 1024s, figuras 22 (B), (C) e (D), respectivamente, possuem diferenças muito sutis entre si. Apresentando as estruturas topográficas esperadas, sendo que todos possuem a mesma escala de magnificação entre si e com a 0s. O filme 1024s tem suas estruturas um pouco mais esparsas (espalhadas) como esperado, pois é a que tem o maior tempo de *etching*. Porém, a forma das estruturas permanece inalterada em todos os casos, e possível notar que as estruturas são mais estreitas na parte superior e e mais largas (amplas) na parte inferior. Mesmo sendo uma imagem 2D, a qualidade da coleta de imagens permite identificar em perspectiva a profundidade devido ao caminho percorrido pelo feixe de elétrons no processo de formação de imagem. Assim, notamos que as estruturas são tipo pirâmides desformes, com profundidade inferior as espessuras dos filmes após o *etching*.

A partir das micrografias da seção transversal, figuras 22 (E)-(H) para as amostras 0s, 256s, 512s e 1024s, respectivamente, foi possível obter a espessura de cada um dos filmes. Com base nestes resultados e na discussão dos fatores que influenciam na espessura do filme depositado por *dip coating*, subseção 2.4.2, pode-se fazer algumas considerações importantes. A espessura dos filmes antes de serem submetidos ao processo de *etching*, são de aproximadamente 117 nm, correspondente à espessura do filme 0s. O que nos permite concluir que este processo, além de modificar a superfície dos filmes, figura 22 (A)-(D), também foi o responsável por reduzir drasticamente a espessura destes. Tendo em vista, que a espessura do filme 1024s é de aproximadamente 26 nm, que corresponde a menos de 1/4 da espessura original, veja as espessuras inseridas na figuras 22 (E)-(H). Abordamos

na metodologia o mecanismo de reação da água fervente com o filme de Al_2O_3 durante o processo de *etching*.

Figura 22 – Micrografias da superfície dos filmes: 0s (A); 256s (B); 512s (C) e 1024s (D). Micrografias da seção transversal dos filmes: 0s (E); 256s (F); 512s (G) e 1024s (H). A magnificação é de 100 mil vezes.



Fonte: O Autor.

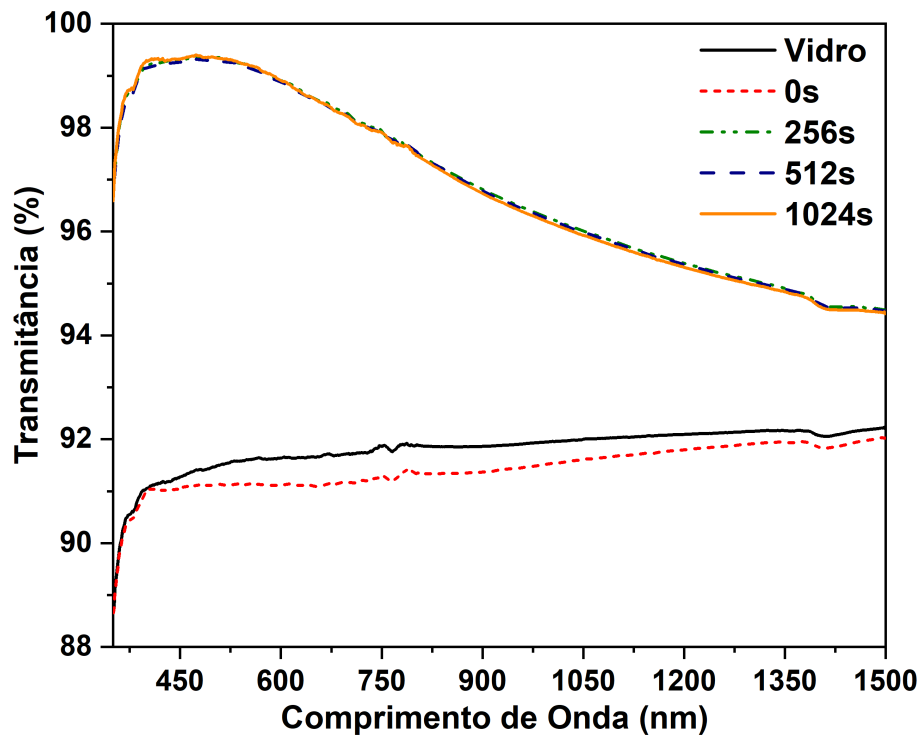
5.1.2 Espectros de Transmitância e Refletância

Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização óptica dos filmes que apresentaram os melhores resultados de transmitância, dentre todos os filmes produzidos para os diferentes tempos de *etching*. Os espectros de transmitância de todos os filmes de Al_2O_3 estão representados no Apêndice C.2.

Os resultados da espectroscopia *Uv-Vis-NIR* evidenciam o efeito do *etching* no comportamento ópticos dos filmes. A espectroscopia de transmitância mostra o aumento da transmitância do substrato de vidro revestido com os filmes antirreflexivos (AR) 256s, 512s e 1024s. Principalmente na região do espectro eletromagnético de máxima irradiação solar na superfície terrestre. A figura 23 mostra os espectros de transmitância total e é possível observar que houve um aumento significativo na transmitância dos filmes AR em relação ao substrato de vidro e o filme 0s o qual demonstrou um comportamento oposto, com uma leve redução de transmitância. Os filmes AR 256s, 512s e 1024s, apresentaram um aumento na transmitância total média na região do visível (400-800 nm) de 7,81%, 7,77% e 7,81%, respectivamente. Para a região de maior intensidade da radiação solar (350-1500 nm) também observou-se um incremento na transmitância total, com 5,86%, 5,52% e 5,5% para os filmes 256s, 512s e 1024s, respectivamente. O filme 0s, apresentou uma leve diminuição da transmitância média total de aproximadamente 0,4%, em relação ao substrato de vidro, para ambas as regiões do espectro analisadas.

Quando medimos o espectro ampliado, o incremento de transmitância médio fica menor, pois há contribuições de faixas mais próximas do UVB e do infravermelho. Nesta regiões o filmes não é tão eficiente em promover o incremento de transmitância, mostrando certa seletividade a faixa central do espectro solar como desejado. Esta seletividade está diretamente relacionada a espessura do filmes após o *etching* e o comprimento de onda nestas regiões mais extremas do espectro analisado.

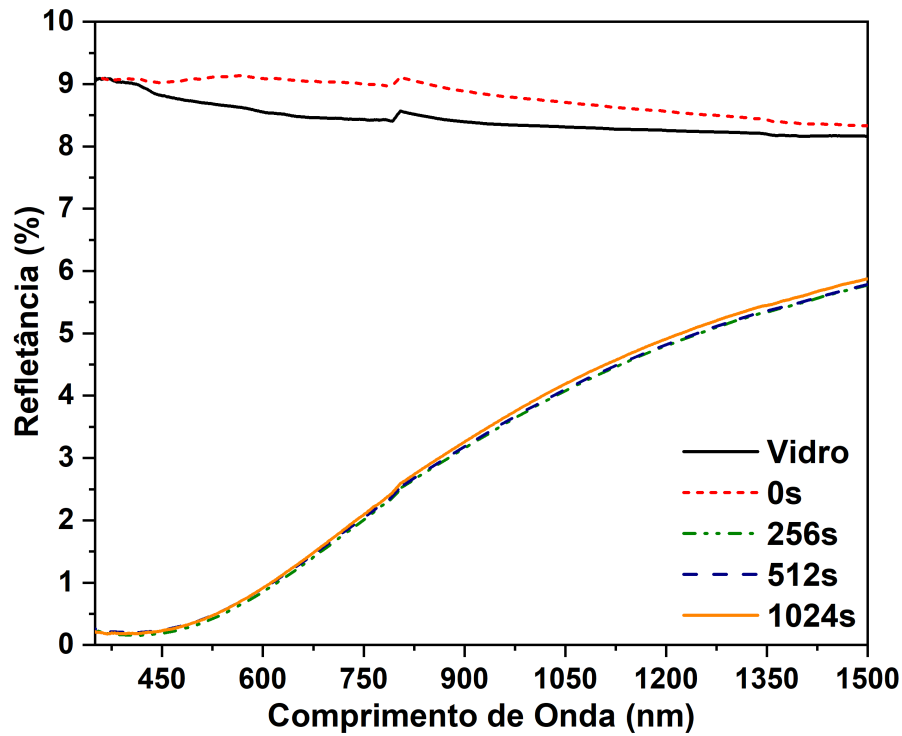
Figura 23 – Espectro de transmitância total do substrato de vidro B 270® e para os filmes com diferentes tempos de tratamento de superfície.



Fonte: O Autor.

A figura 24 mostra o espectro de refletância total para os mesmos filmes 0s, e AR 256s, 512s e 1024s. Neste caso, é notória a diminuição da refletância obtida por meio dos filmes AR, de até 88% na região do espectro visível, em relação a refletância do substrato de vidro. O filme 0s aumentou a refletância total na região de 400 nm até 800 nm em 5,28%, e os filmes AR 256s, 512s e 1024s diminuíram a refletância total média no visível em 88,49%, 87,86% e 87,69%, respectivamente. Para a região do espectro de 350 até 1500 nm o filme 0s aumentou a refletância em 4,39% e os filmes AR reduziram em 63,4%, 64,55% e 63,74%, respectivamente. Tais comportamentos da reflectância é condizente ao já observado para a transmitância dos filmes AR, para uma avaliação visual destes resultados pode-se utilizar a figura 51 no Apêndice B. Os dados de ambas as medidas estão apresentados na tabela 2, para ambas as faixas do espectro analisado.

Figura 24 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de *etching*, filmes 0s, 256s, 512s e 1024s.



Fonte: O Autor.

Tabela 2 – Transmitância e refletância total média para diferentes regiões do espectro para as seguintes amostras: Vidro (substrato); 0s; 256s; 512s; e 1024s.

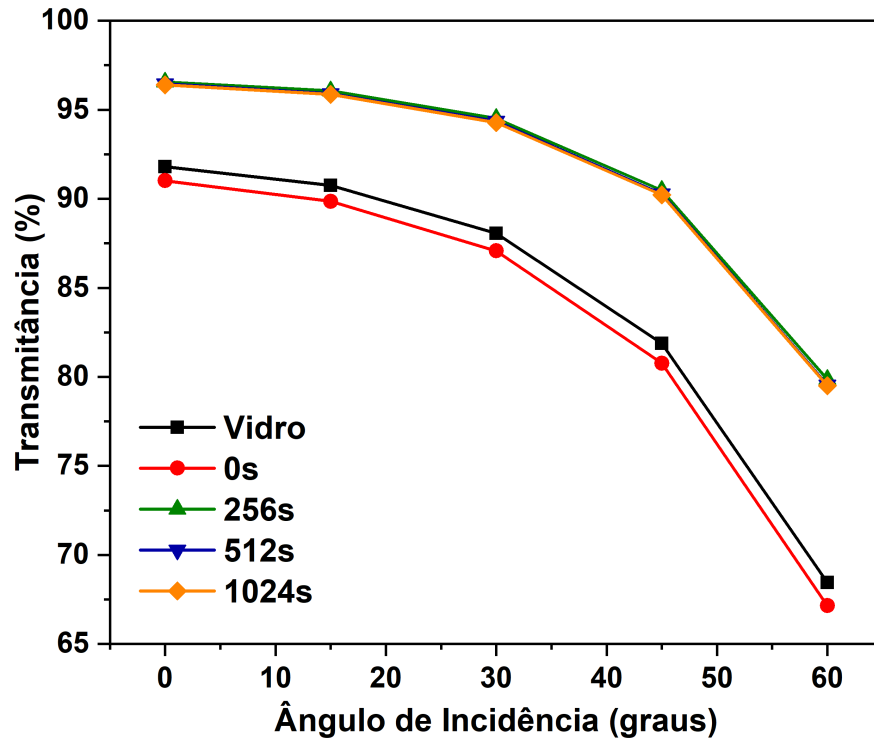
Amostra	Transmitância (%)		Refletância (%)	
	400-800 nm	350-1500 nm	400-800 nm	350-1500 nm
Vidro	91,62	91,80	8,61	8,43
0s	91,12	91,44	9,06	8,80
256s	98,78	96,88	1,0	3,04
512s	98,74	96,86	1,04	3,07
1024s	98,77	96,84	1,06	3,13

Fonte: O Autor.

Podemos ver na figura 25, a transmitância média para a região do espectro de 350 até 1500 nm para o substrato de vidro, filme 0s e filmes AR 256s, 512s e 1024s para a luz incidente em diferentes ângulos, 0° até 60°. Apesar da transmitância diminuir com o aumento do ângulo de incidência, podemos notar que a transmitância média diminui de forma diferente para o substrato de vidro e para os filmes AR. Por exemplo, o substrato de vidro apresenta transmitância média em 0° de 91,81% e os filmes AR 256s, 512s e 1024s de 96,57%, 96,46% e 96,39%, respectivamente. Para o caso de incidência em 60°, o vidro apresentou 68,45% e os filmes AR 256s, 512s e 1024s, respectivamente, 79,87%, 79,55%

e 79,50%. Este é um resultado excelente para painéis solares que recebem luz solar sob diferentes ângulos ao longo de um dia.

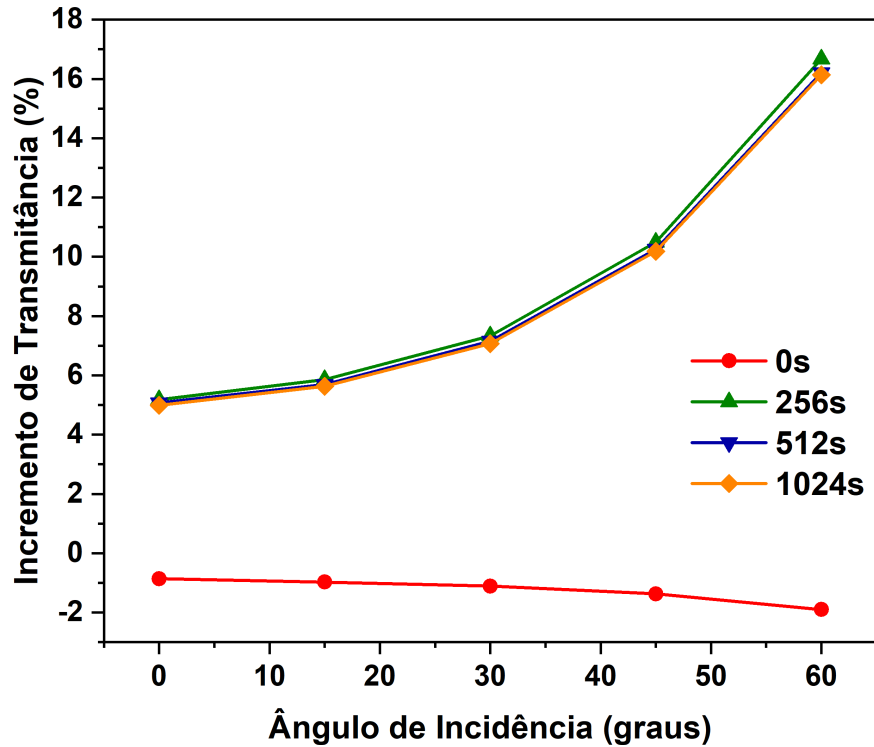
Figura 25 – Transmitância média para os ângulos de incidência de 0° até 60° das seguintes amostras: substrato de vidro, e filmes 0s, 256s, 512s e 1024s.



Fonte: O Autor.

Na figura 26, apresentamos o incremento de transmitância média dos filmes 0s, 256s, 512s e 1024s em relação ao substrato de vidro, para alcançar estes resultados foi utilizado o sistema que está ilustrado na subseção 4.2.3.1, figura 18. É evidente que para ângulos de incidência maiores o incremento de transmitância média dos filmes AR também aumenta. Esse comportamento se deve ao fato da refletância do vidro aumentar para ângulo de incidência mais acentuado, como vimos na seção 2.5, a dependência da refletância com o ângulo de incidência da luz. Estes resultados serão úteis mais adiante, na discussão dos resultados da aplicação destes filmes no vidro solar fotovoltaico e a influência no comportamento dos dispositivos fotovoltaicos.

Figura 26 – Incremento da transmitância média para os ângulos de incidência de 0° até 60°, dos filmes 0s, 256s, 512s e 1024s em relação a transmitância do substrato de vidro.



Fonte: O Autor.

Estes resultados de transmitância e refletância para os filmes AR, podem ser atribuídos ao processo de *etching* que os filmes foram submetidos, pois este processo foi o responsável por formar estruturas de sub-comprimento de onda na superfície do filme, como discutimos anteriormente. Portanto, estas estruturas foram responsáveis por reduzir o índice de refração (IR) do filme por meio de porosidade (YOLDAS, 1980; CHATTOPADHYAY et al., 2010; RAUT et al., 2011), ponto discutido no capítulo de revisão bibliográfica na seção 2.6.1. Como apresentamos na seção 2.5, é necessário reduzir o IR do filme para que este alcance a condição antirreflexiva (YOLDAS, 1980). Além disso, estes resultados indicam que, possivelmente, alcançamos resultados de IR próximos ao obtido na relação da condição antirreflexiva, equação 2.33, no capítulo de revisão bibliográfica na seção 2.5.

A porosidade altera a densidade do filme e, conseqüentemente, diminui o IR (YOLDAS, 1980; CHATTOPADHYAY et al., 2010), como discutido na subseção 2.6.1. Isso faz com que o IR do meio varie suavemente de 1 (ar), na interface ar/revestimento, para o índice de refração do revestimento de Al_2O_3 que é, aproximadamente, 1,6 em 550 nm (KAUPPINEN; ISAKOV; SOPANEN, 2017), na interface revestimento/substrato. Este fenômeno, de incremento da contribuição do índice de refração com a profundidade/densidade do filme, é chamado de índice gradual de refração (IGR), ponto abordado em 2.6

(KAUPPINEN; ISAKOV; SOPANEN, 2017; ISAKOV et al., 2020; LERTVANITHPHOL et al., 2021). Além disso, essa abordagem ajuda a compreender o comportamento onidirecional que é percebido a partir da análise da figura 26, pois pode-se observar que mesmo para incidência da luz oblíqua, os filmes AR apresentam um incremento de transmitância em relação ao substrato de vidro. Sendo, um incremento ainda maior à medida em que o ângulo de incidência aumenta em relação a normal à superfície. Este comportamento ocorre devido ao IGR dos filmes AR, sendo vastamente abordado na literatura (LI et al., 2010; LIU et al., 2012; LIN et al., 2016; JIN; HE, 2017; MA et al., 2021).

5.1.3 Resultados das Caracterizações Elétricas Para os Filmes Al_2O_3 : Curvas $J - V$ e Parâmetros Fotovoltaicos

Um dos objetivos deste trabalho, é avaliar a viabilidade dos filmes AR de Al_2O_3 depositados em substrato de vidro e utilizados como vidro solar para a cobertura de painéis fotovoltaicos e qual a influência destes nos parâmetros fotovoltaicos comerciais, como os utilizados neste trabalho.. Para esta aplicação, utilizamos o substrato de vidro e os filmes AR que abordamos até aqui, estes foram colocados na parte frontal do painel solar e, em seguida, suas propriedades fotovoltaicas foram mensuradas em ângulo de incidência (AI) da luz de 0° a 60° . Com isso, obtivemos as informações de densidade de corrente (J) gerada pelo painel e a diferença de potencial (V) apresentada, esta correlação está presente nas curvas J-V. A partir deste ponto, foi possível calcular os parâmetros fotovoltaicos para as diferentes configurações do dispositivo fotovoltaico. Tais como, densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), incremento da J_{sc} ($\text{In-}J_{sc}$), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão energética (PCE) e o incremento da PCE ($\text{In-}PCE$). O procedimento para a medida das curvas J-V e dos cálculos dos parâmetros também foram descritos na seção de caracterização elétrica e performance fotovoltaica 4.3.

A PCE do painel fotovoltaico coberto com vidro solar para AI 0° foi de 19,38%. Este resultado se deve a reflexão da superfície do vidro, que têm valor médio de refletância de 8 %, como pode ser visualizado no espectro de refletância na figura 24.

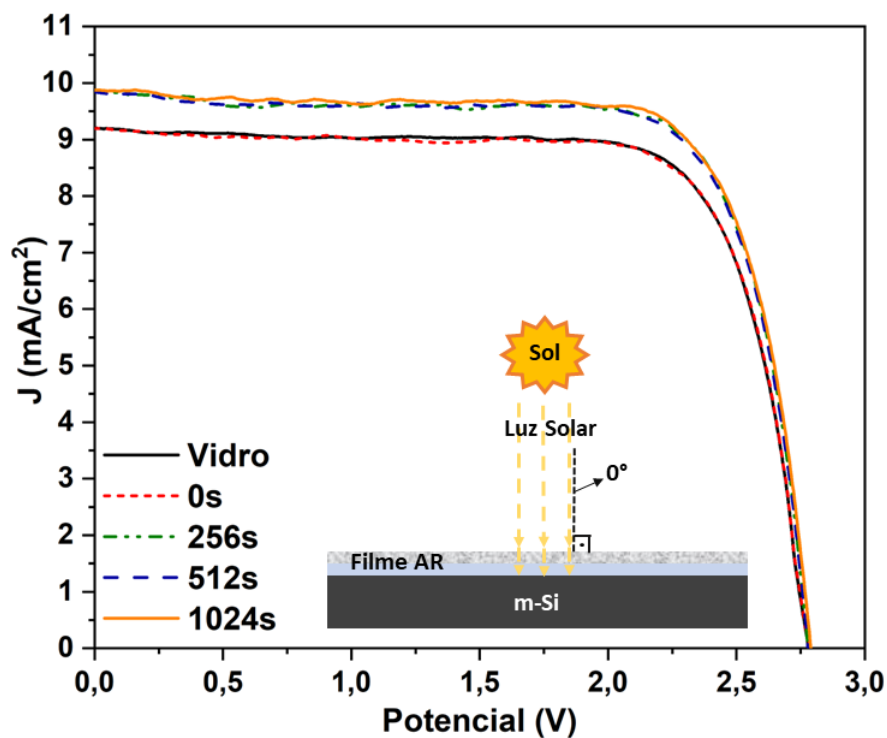
Examinamos os efeitos dos filmes 0s e filmes AR 256s, 512s e 1024s sobre o desempenho dos painéis fotovoltaicos. As curvas J - V de um painel solar de m-Si que foi coberto com os diferentes filmes AR e o substrato de vidro, foram realizados como descrito na seção de procedimentos experimentais 4. A figura 27 apresenta as curvas J-V para iluminação em incidência normal, AI 0° .

Para o painel fotovoltaico coberto com os filmes AR 256s, 512s e 1024s, a eficiência aumentou em 7,66%, 7,53 %, 7,82 %, respectivamente, em relação ao painel coberto com o substrato vidro, conforme observado na tabela 3. Para o caso do filme 0s, houve uma leve redução do PCE em -0,05%. Portanto, esse ganho pode ser atribuído à alta transmitância

apresentada pelos filmes AR, que é mostrada na tabela 2 e no espectro de transmitância na figura 23.

Como painéis fotovoltaicos são normalmente instalados de forma fixa em sistemas de captação de energia solar, a incidência em ângulo da luz solar se torna um fator determinante para maximizar a geração de energia fotovoltaica, principalmente em altos ângulos (LAW; JONES; WALLS, 2023). Podemos observar os efeitos que a incidência da luz em ângulo tem sobre as curvas J-V, onde avaliamos os ângulos de 0° até 60° com passo de 15° , sendo que os resultados para AI 0° já foram apresentados. Para incidência em ângulo diferente de 0° , obteve-se como resultados as curvas J-V que estão nas figuras 28, 29, 30 e 31, e os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir destas curvas estão presentes nas tabelas 4, 5, 6 e 7, respectivamente. A principal observação, é a variação dos parâmetros fotovoltaicos em relação ao ângulo de incidência, principalmente J_{sc} e PCE , que serão abordados com maiores detalhes mais adiante nesta mesma seção.

Figura 27 – Curvas $J - V$ para AI 0° , do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.

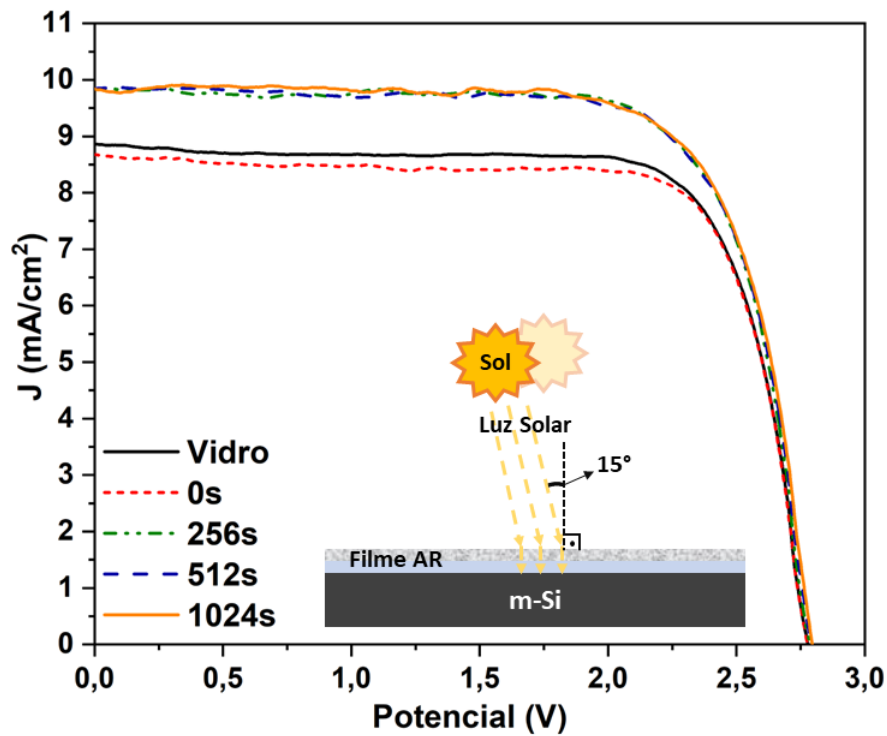


Fonte: O Autor.

Tabela 3 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si para AI 0°, coberta com substrato de vidro, e filmes de Al₂O₃: 0s; 256s; 512s e 1024s.

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	In- PCE (%)
Vidro	9,17	2,77	76,28	19,38	-
0s	9,14	2,77	76,47	19,38	- 0,05
256s	9,96	2,78	75,49	20,86	7,66
512s	9,99	2,78	75,16	20,84	7,53
1024s	9,96	2,78	75,30	20,89	7,82

Figura 28 – Curvas $J - V$ para AI 15°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al₂O₃: 0s, 256s, 512s e 1024s.

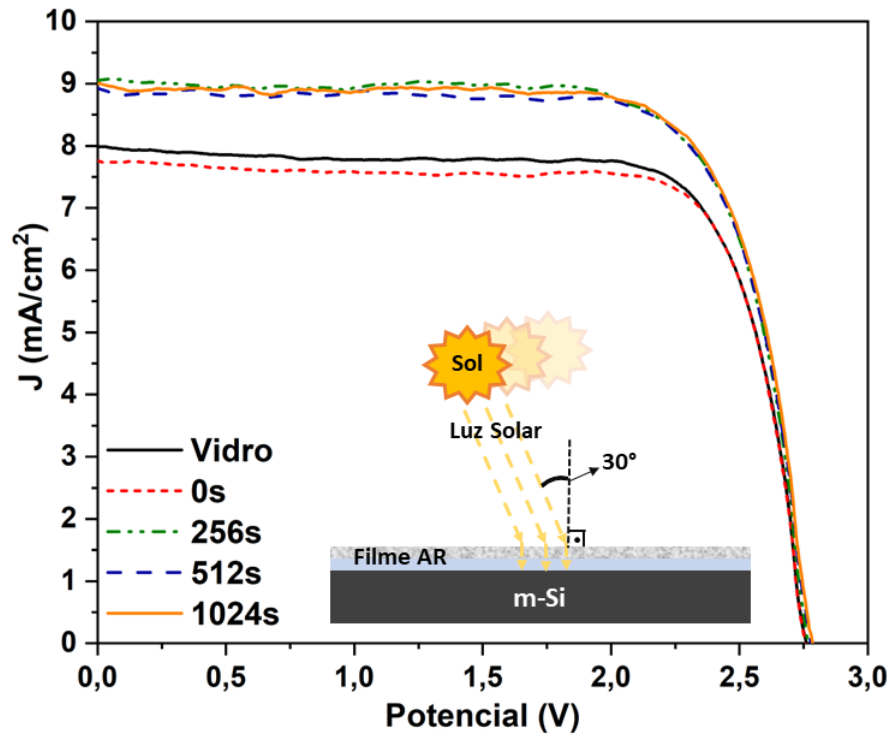


Fonte: O Autor.

Tabela 4 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si para AI 15°, coberta com substrato de vidro, e filmes de Al₂O₃: 0s; 256s; 512s e 1024s.

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	In- PCE (%)
Vidro	8,93	2,77	75,44	18,65	-
0s	8,80	2,76	76,46	18,59	- 0,22
256s	9,86	2,77	74,86	20,44	9,67
512s	9,89	2,77	74,48	20,41	9,54
1024s	9,90	2,78	74,12	20,43	9,63

Figura 29 – Curvas $J - V$ para AI 30°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.



Fonte: O Autor.

Tabela 5 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si para AI 30°, coberta com substrato de vidro, e filmes de Al_2O_3 : 0s; 256s; 512s e 1024s.

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	In- PCE (%)
Vidro	7,96	2,76	77,13	16,93	-
0s	7,81	2,75	77,35	16,64	- 1,69
256s	9,02	2,76	75,52	18,80	11,07
512s	8,98	2,76	77,68	18,79	11,01
1024s	8,98	2,77	75,73	18,82	11,20

Figura 30 – Curvas $J - V$ para AI 45° , do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.

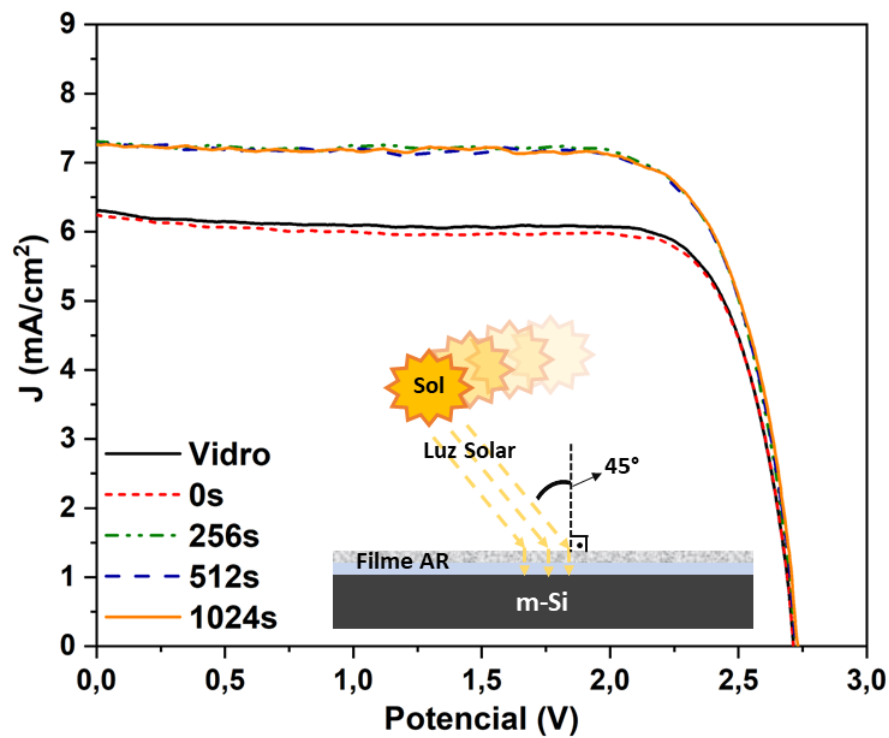
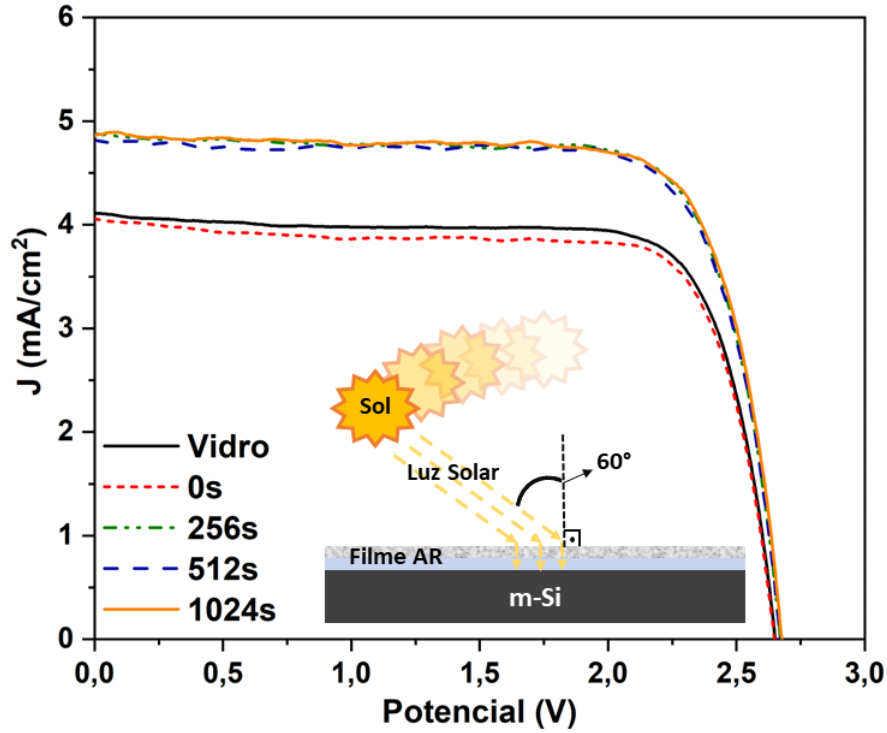


Tabela 6 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si para AI 45° , coberta com substrato de vidro, e filmes de Al_2O_3 : 0s; 256s; 512s e 1024s.

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	In- PCE (%)
Vidro	6,33	2,72	77,52	13,37	-
0s	6,21	2,72	77,55	13,11	- 1,98
256s	7,29	2,74	76,32	15,24	14,0
512s	7,28	2,74	76,35	15,21	13,78
1024s	7,29	2,74	76,63	15,27	14,18

Figura 31 – Curvas $J - V$ para AI 60°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.



Fonte: O Autor.

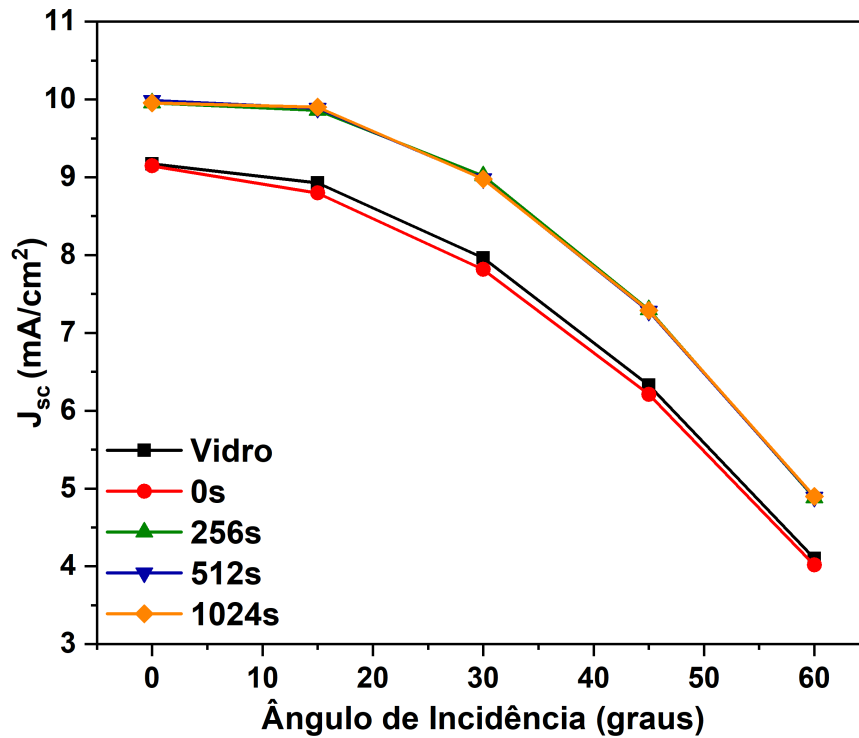
Tabela 7 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si para AI 60°, coberta com substrato de vidro, e filmes de Al_2O_3 : 0s; 256s; 512s e 1024s.

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	In- PCE (%)
Vidro	4,10	2,65	77,15	8,39	-
0s	4,02	2,65	76,86	8,18	- 2,51
256s	4,88	2,67	77,08	10,05	19,86
512s	4,89	2,67	76,46	9,98	19,03
1024s	4,90	2,68	76,53	10,04	19,74

Nota-se, que há um evidente incremento de PCE em referência ao substrato de vidro (sem filme) com o aumento do ângulo de incidência solar. A figura 32 mostra a dependência angular da J_{sc} , para o painel solar coberto com cada um dos filmes e o substrato de vidro. Ao analisar os dados apresentados, observa-se que o painel coberto com substrato de vidro (sem filme) em AI 0° obteve J_{sc} 9,17 mA/cm² e para AI 60° foi 4,1 mA/cm². Para o filme 0s, o valor de J_{sc} foi de 9,15 mA/cm² em AI 0° e apresentou 4,02 mA/cm² para AI 60°. Em contraponto, os filmes AR apresentaram resultados maiores de J_{sc} , onde o filme AR 256s em AI 0° apresentou uma densidade de corrente de curto-circuito foi 9,96 mA/cm² e para o ângulo de 60° foi de 4,88 mA/cm². Para o caso do painel

fotovoltaico coberto com filme AR 512s em AI 0° a J_{sc} foi de 9,99 mA/cm² e para AI 60° foi de 4,89 mA/cm². Finalmente, com o filme 1024s em AI 0° foi de 9,96 mA/cm² e em AI 60° foi de 4,9 mA/cm².

Figura 32 – Gráfico dependência angular da J_{sc} do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al₂O₃: 0s, 256s, 512s e 1024s.



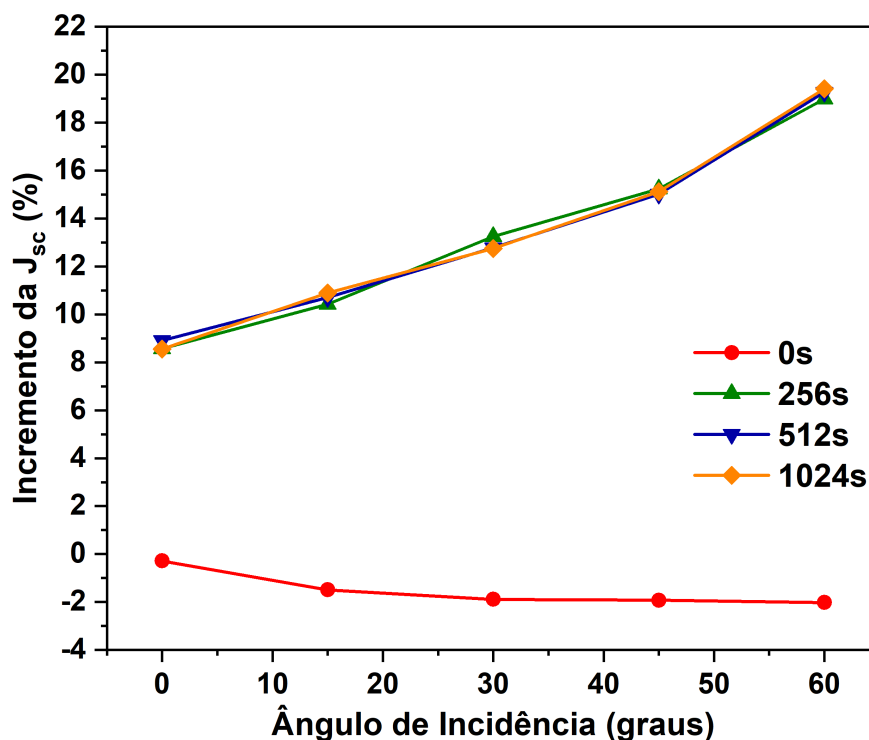
Fonte: O Autor.

Com o objetivo de melhor analisar a influência dos filmes antirreflexo sobre a relação entre a J_{sc} e o ângulo de incidência da luz, a figura 33 mostra o incremento de J_{sc} dependente do ângulo de incidência da luz, frente ao painel coberto com o substrato de vidro. Para iniciar a comparação, vamos aos resultados obtidos para o AI 0° e 60°, com isso fica evidente a dependência angular. O filme 0s apresentou uma diminuição de 0,3% para AI 0° e 2,02% para AI 60°. Os filmes AR: 256s; 512s e 1024s mostraram um ganho significativo no valor da J_{sc} . No caso do filme 256s para AI 0°, um aumento de 8,56% foi identificado. Para este mesmo ângulo de incidência, o filme 512s apresentou um aumento de 8,9%, e finalmente, para o filme 1024s o ganho foi de 8,55%.

Para os casos de AI 60°, maior ângulo de incidência, o filme 256s apresentou um ganho de 18,99%, o filme 512s com 19,27% e o filme 1024s foi de 19,41%. O aumento ou diminuição da J_{sc} para o painel fotovoltaico está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia de transmitância e refletância. Os filmes de maior transmitância apresentaram um maior incremento da J_{sc} , como era esperado. Pois, maior foi a intensidade

de luz que chegou até as células fotovoltaicas, que constituem o painel, com isso aumentou a corrente gerada no dispositivo.

Figura 33 – Gráfico dependência angular do $\text{In-}J_{sc}$ do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s, em relação ao painel coberto com o substrato de vidro.



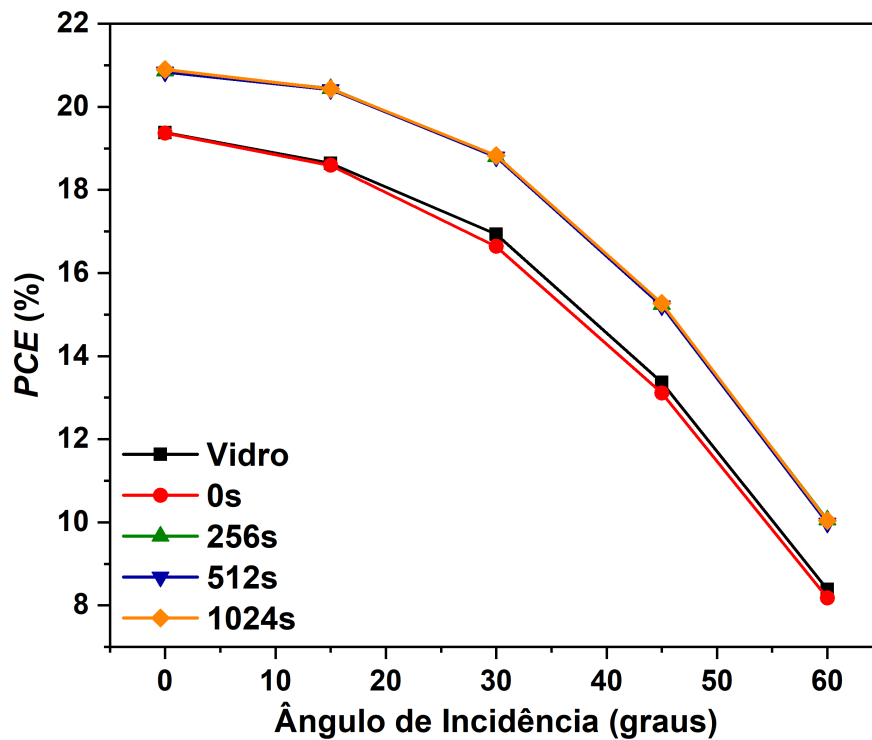
Fonte: O Autor.

Ao observar a figura 32 da dependência da J_{sc} com o AI e a figura 33 de incremento da J_{sc} dependente do AI, para os filmes AR de Al_2O_3 . Nota-se que os comportamentos são muito parecidos entre os filmes 256s, 512s e 1024s. Este comportamento pode ser atribuído aos espectros de transmitância, figura 23, não apresentarem uma diferença significativa entre eles. Este resultado está diretamente relacionado às nano-estruturas da superfície dos filmes AR, como é demonstrado na figura 22 (B)-(D) e, conseqüentemente, à densidade de fótons que alcança o painel.

Para determinar a dependência do PCE em relação aos ângulos de incidência para aos filmes AR 256s, 512s e 1024s sobre o painel de m-Si, utilizou-se os dados das tabelas 3, 4, 5, 6 e 7 para construir os gráficos da figura 34. A figura 34 mostra o PCE do painel solar coberto com substrato de vidro, filme 0s e com os filmes AR: 256s; 512s; 1024s para AI de 0° a 60°. Pode-se notar a influência dos filmes AR é muito relevante e é possível observar na figura 35 o incremento do PCE para o AI, em relação ao PCE obtido pelo painel coberto com o substrato de vidro (sem filme). Por exemplo, o filme 512s em AI 0° apresentou um aumento de 7,53% em PCE e em 60° este foi de 19,03%, mas não apenas

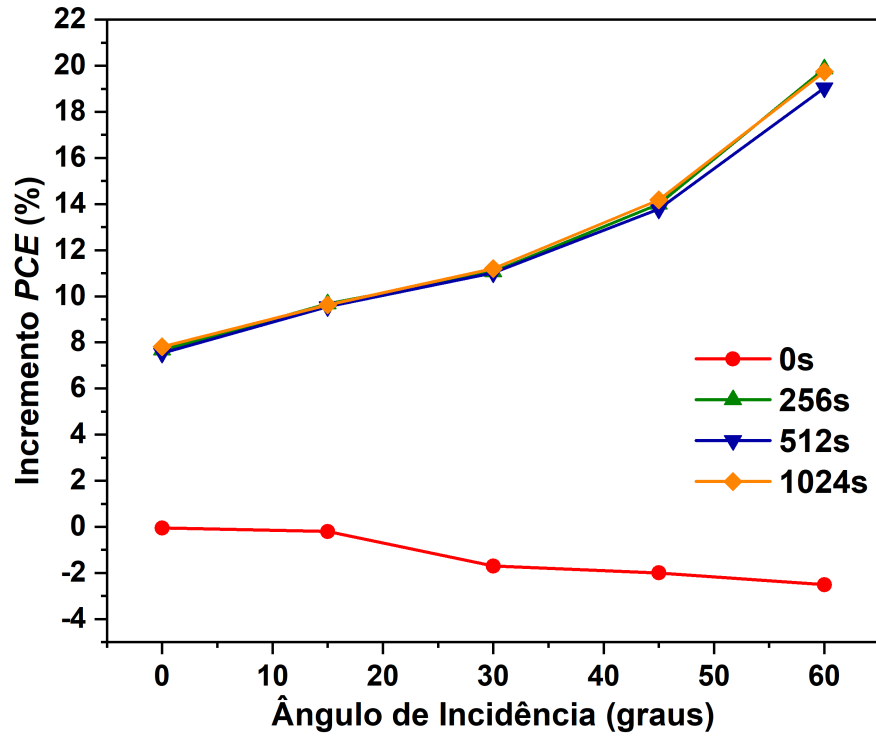
este, os outros filmes AR também mostraram um incremento significativo para todos os AIs. Para o painel solar coberto com filme 256s, o incremento no *PCE* para AI 0° foi de 7,66% e para AI 60° foi de 19,86%. No caso do filme 1024s, também foi observado um incremento de 4,9% para AI 0° e para AI 60° foi de 19,74%. Demonstrando a forte influência dos filmes AR na eficiência fotovoltaica para a luz incidente em ângulo, como demonstrado nos dados das tabelas 3, 4, 5, 6 e 7.

Figura 34 – Gráfico dependência angular da *PCE* do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s.



Fonte: O Autor.

Figura 35 – Gráfico dependência angular do In-*PCE* do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de Al_2O_3 : 0s, 256s, 512s e 1024s, em relação ao painel coberto com o substrato de vidro.



Fonte: O Autor.

Ao lançar mão dos resultados da espectroscopia de transmitância e refletância, possibilita explicar o que está impactando nos resultados da J_{sc} e, conseqüentemente, *PCE*. Pois, ao analisar a dependência angular da transmitância, figura 25, e o incremento de transmitância na figura 26, é possível observar que os perfis dos gráficos das figuras 32, 33, 34 e 35 são parecidos, ou seja, o *fitting* realizado nos pontos experimentais para estes gráficos sugerem um comportamento de uma função polinomial de quarto grau. Com isso, a relação entre a transmitância em ângulo média, figura 25, e o *PCE*, figura 34, é linear. Outro ponto muito relevante para o comportamento fotovoltaico e o Fator de Preenchimento (FF). Neste caso, não realizou-se uma discussão detalhada do mesmo para cada uma das condições de medida, pois todos apresentaram FF muito elevados e semelhantes entre si, ficando entre 75 e 77%.

5.2 Resultados dos Filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$

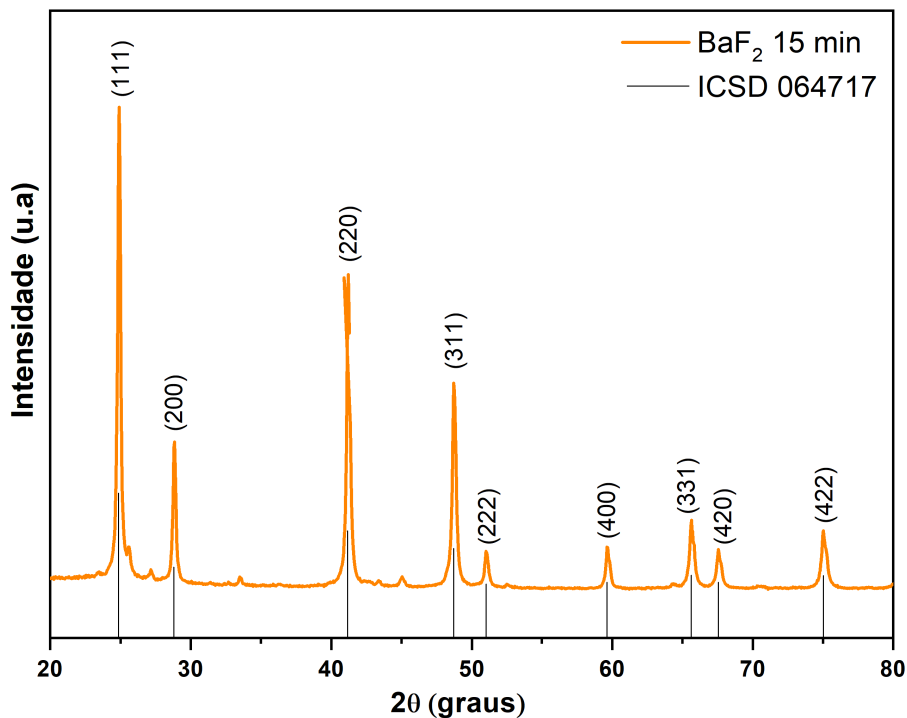
5.2.1 Difração de raios-X

A figura 36 mostra o padrão de difração de raios-X para o BaF_2 , sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com tempo de processamento de 15 minutos. Os picos de difração foram identificados para a estrutura cúbica de acordo com o padrão ICSD 064717. Demonstrando que foi possível obter o BaF_2 pelo método empregado e que este pode ser utilizado para o desenvolvimento de um novo filme antirreflexivo de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$, como iremos mostrar a seguir.

O grau de cristalinidade desta amostra é adequado, visto que não apresenta sinal de *background* significativo, indicando a ausência de composto amorfo. Além disso, apresenta picos intensos e com largura estrita, permitindo identificar corretamente a estrutura esperada e o pequeno alargamento na base dos picos indica que o tamanho dos domínios cristalográficos são pequenos, provavelmente nanométricos.

Conforme as microscopias, tanto para os filmes de Al_2O_3 quanto para os $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$, é possível notar que a espessura dos filmes alcançam cerca de 200 nm para os mais espessos, enquanto para os de menor espessura, alcança cerca de 20 nm. Para filmes com essas dimensões, a difração de raios-X pode ser afetada, pois o feixe poderia interagir com o substrato amorfo e apresentar um *background* elevado, que poderia mascarar o sinal do material do filme fino. Dessa forma, esta caracterização não foi conduzida, uma vez que não era o objetivo central do trabalho determinar a estrutura cristalina dos filmes e devido à falta de disponibilidade de equipamentos adequados para realizar esta medida durante o desenvolvimento desta pesquisa. Sendo este tema algo a ser explorado em momento futuro, para um estudo específico sobre a abordagem de crescimento controlado de filmes finos.

Figura 36 – Padrão de difração de raios-X da amostra de BaF_2 sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 140°C por 15 minutos. Os picos são identificados pela fase cúbica de BaF_2 e comparado com o padrão ICSD 064717.



Fonte: O Autor.

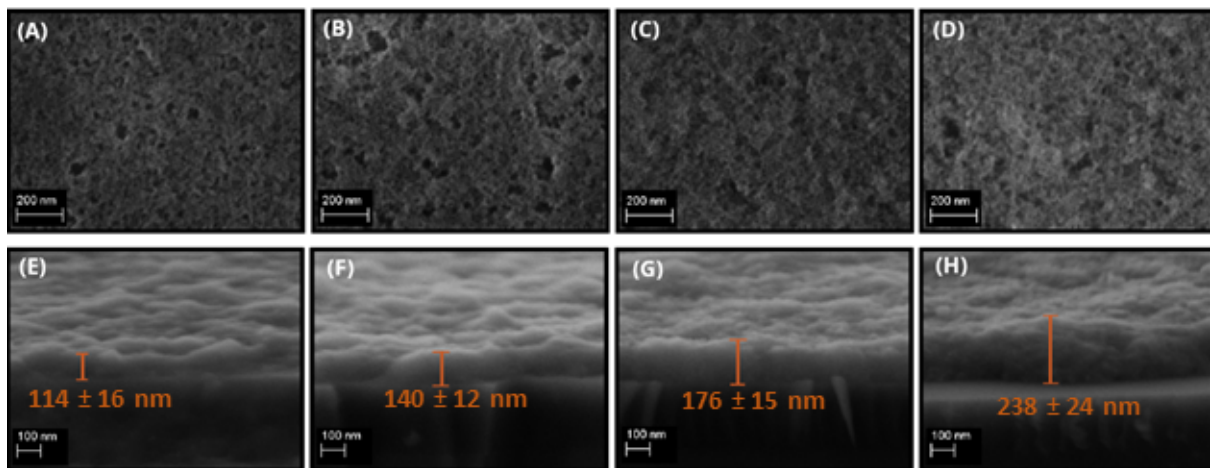
5.2.2 Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura

Pode-se observar nas figuras 37 (A)-(D), a superfície dos filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$ obtidos com velocidades de emersão de 1 mm/s, 2 mm/s 3 mm/s e 4 mm/s, respectivamente, e para todas as amostras observa-se a presença de poros na superfície, podendo indicar que a metodologia empregada para a inserção de poros no filme foi exitosa. Pois, a utilização do BaF_2 no processo de síntese do sol-gel de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$ possibilitou a formação de ácido fluorídrico (HF) a partir da reação com o ácido nítrico (HNO_3), sendo este o responsável por promover um processo de *etching in situ*. Os poros são de sub-comprimento de onda, com tamanho variando de 20 nm até 100 nm e que contribuem para a redução da densidade do filme.

Nas figuras 37 (E)-(H), observa-se a deposição do filme de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$ sobre o substrato, por meio das imagens de seção transversal. Nota-se, que existe uma variação da espessura do filme com a a velocidade de emersão do substrato, como discutido na subseção 2.4.2 a relação da velocidade de emersão com a espessura. Além disso, viu-se que a espessura do filme depositado por imersão depende das propriedades químicas da solução precursora e da velocidade de emersão do substrato, quanto maior a velocidade mais espesso será o filme. Observamos isso na prática, ou seja, há um aumento considerável da

espessura do filme de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ com o aumento da velocidade de emersão do substrato de vidro, os dados das espessuras estão inseridos na figura 37 (E)-(H). Sendo, a incerteza decorrente do desvio padrão das diversas medidas de espessura realizadas nas imagens de seção transversal de cada filme.

Figura 37 – Micrografias da superfície dos filmes: 1 mm/s (A); 2 mm/s (B); 3 mm/s (C) e 4 mm/s (D). Micrografias da seção transversal dos filmes: 1 mm/s (E); 2 mm/s (F); 3 mm/s (G) e 4 mm/s (H). A magnificação é de 100 mil vezes.



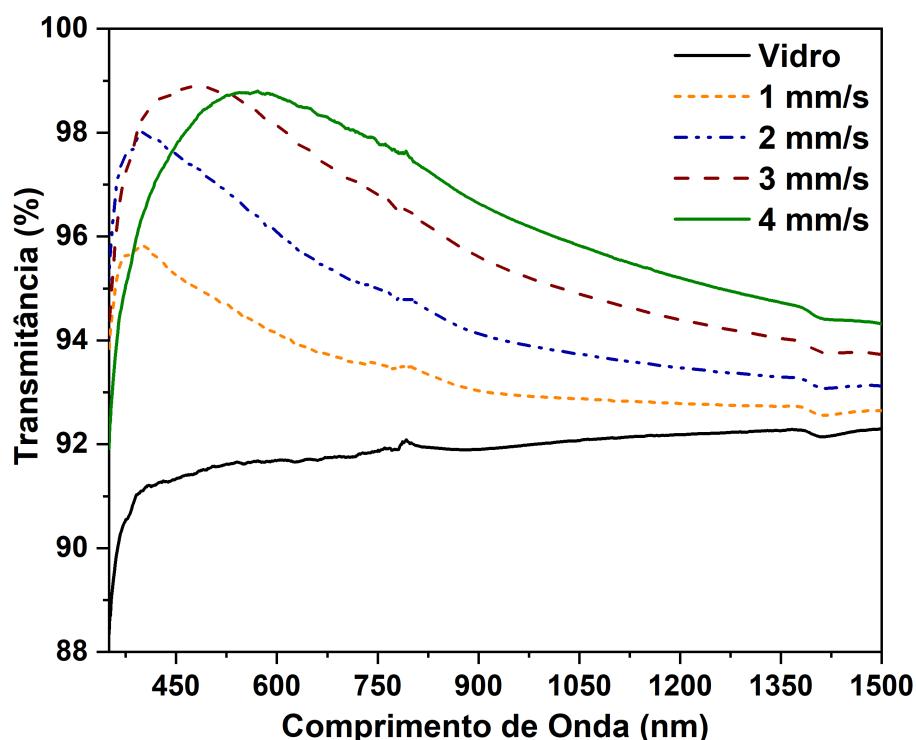
Fonte: O Autor.

5.2.3 Espectros de Transmitância e Refletância

Nesta seção, apresentam-se os resultados da caracterização óptica dos filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, produzidos para as diferentes velocidades de emersão, obtidos por meio da espectroscopia UV-Vis-NIR, mencionada na subseção 4.2.3.1. No Apêndice C.3, estão presentes os resultados das caracterizações ópticas preliminares realizadas no Laboratório de Óptica do CCAF.

A partir das caracterizações de espectroscopia UV-Vis-NIR e com base nas micrografias da superfície dos filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, é perceptível a influência que a inserção de poros no filme tem sobre seu comportamento óptico. Os espectros da figura 38, mostram o aumento da transmitância do vidro solar revestido com os filmes antirreflexivos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, com diferentes velocidade de emersão, para uma avaliação visual destes resultados pode-se utilizar a figura 52 no Apêndice B. Principalmente na região do espectro eletromagnético de máxima irradiação solar na superfície terrestre, que é a região de nosso interesse. Na figura 38, estão expostos os espectros de transmitância total e é possível observar que houve um aumento significativo na transmitância dos filmes AR em relação ao substrato de vidro (sem filme).

Figura 38 – Espectro de transmitância total do substrato de vidro e para os filmes com diferentes velocidades de emersão.

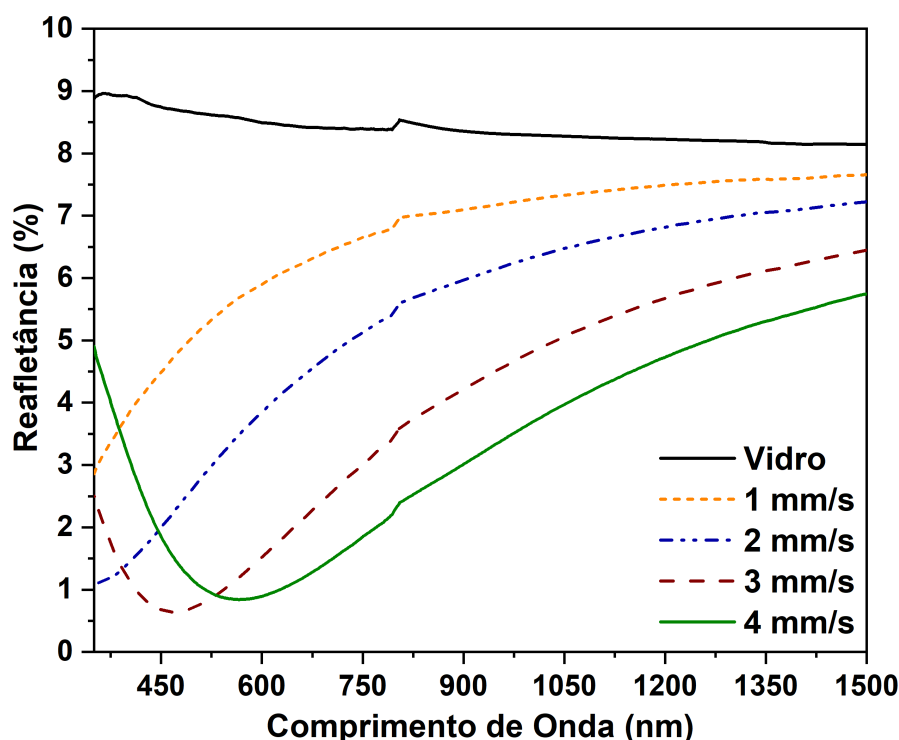


Fonte: O Autor.

Houve um gradual deslocamento da transmitância máxima em direção ao infravermelho, de acordo com o aumento da velocidade de emersão, ou seja, com o aumento da espessura do filme. Para evidenciar o incremento de transmitância total média dos filmes AR 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s em relação ao substrato de vidro, vamos avaliar para duas regiões do espectro, região do visível (400-800) nm e região de máxima irradiação solar (350-1500) nm. Considerou-se o visível até 800 nm, pois a contribuição da radiação solar é ainda significativa. Para a região do visível, o aumento foi de 2,96%, 5,03%, 6,93% e 7,18% para os filmes 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s, respectivamente. Para a região de irradiação solar (350-1500) nm, espectro ampliado, também observou-se um incremento na transmitância total, com 1,73%, 3,07%, 4,40% e 4,95% para os filmes 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s, respectivamente.

A figura 39 apresenta o espectro de refletância total para os mesmos filmes AR de 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s, o que é complementar ao resultado da transmitância total, uma vez que a refletância diminui ao passo que a transmitância aumenta. É possível notar o desvio da refletância mínima para o infravermelho, devido à variação da espessura do filme com a variação da velocidade de emersão no processo de deposição. Dessa forma, esse aumento de espessura causa um bloqueio para comprimentos de onda da luz incidente da ordem da espessura do filme.

Figura 39 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ com diferentes velocidades de emersão.



Fonte: O Autor.

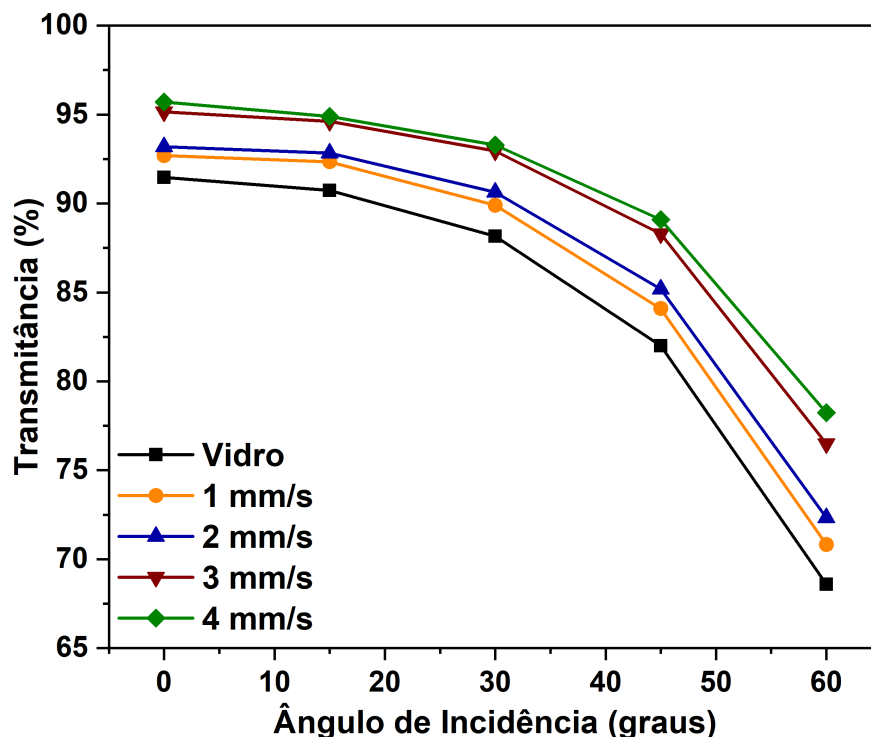
Tabela 8 – Transmitância e refletância médias para diferentes regiões do espectro para as seguintes amostras: Vidro (substrato); 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s; e 4 mm/s.

Amostra	Transmitância (%)		Refletância (%)	
	400-800 nm	350-1500 nm	400-800 nm	350-1500 nm
Vidro	91,62	91,80	8,61	8,43
1 mm/s	94,33	93,38	5,71	6,62
2 mm/s	96,23	94,61	3,68	5,35
3 mm/s	97,97	95,83	1,72	3,91
4 mm/s	98,20	96,33	1,46	3,32

Fonte: O Autor.

A diminuição da refletância total obtida por meio dos filmes AR, pode alcançar valores próximos a 83% na região do espectro visível, em relação a refletância do substrato de vidro (sem filme). Os filmes AR 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s diminuíram a refletância total média no visível em 33,22%, 56,89%, 79,90% e 82,90%, respectivamente, em relação ao substrato de vidro. Para a região do espectro de 350 até 1500 nm, os filmes AR de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ reduziram em 20,99%, 36,18%, 53,35% e 60,42%, respectivamente, na ordem crescente da velocidade de emersão.

Figura 40 – Gráfico da transmitância média na região do espectro de (350-1500 nm) dependente do AI, para as amostras substrato de vidro (sem filme) e para os filmes com diferentes velocidades de emersão.



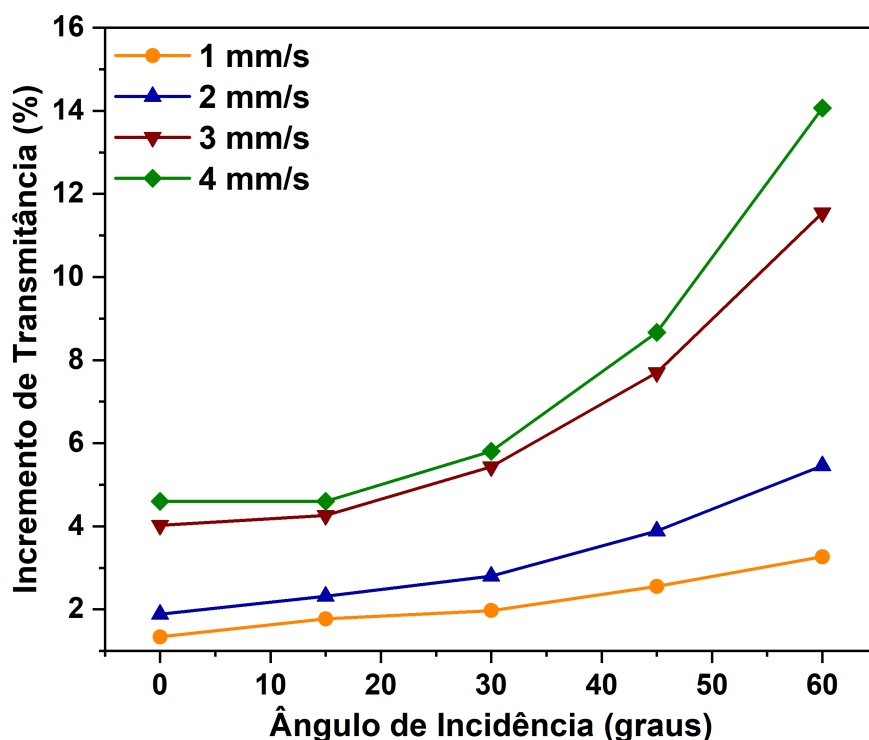
Fonte: O Autor.

Observa-se na figura 40, a transmitância média para a região do espectro de 350 até 1500 nm para o substrato de vidro e filmes AR 1 mm/s, 2 mm/s, 3mm/s e 4 mm/s para a luz incidente em diferentes ângulos, 0° até 60°, para alcançar estes resultados foi utilizado o sistema que está ilustrado na subseção 4.2.3.1, figura 18. Apesar da transmitância diminuir com o aumento do ângulo de incidência, devido à intensificação do fenômeno da reflexão da superfície de vidro e dos filmes, podemos notar que a transmitância média diminui de forma diferente para o substrato de vidro e para os filmes AR. Pois, ocorre uma diminuição drástica da transmitância do substrato de vidro (sem filme), por exemplo, o substrato de vidro apresenta transmitância média em 0° é de 91,81% e os filmes AR 92,67%, 93,19%, 95,15% e 95,71%, respectivamente, 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s. Para o caso de incidência em 60°, o vidro apresentou 68,45% e os filmes AR, respectivamente, 70,82%, 72,32%, 76,50% e 78,23%. Assim como os filmes AR de Al_2O_3 , os filmes AR de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ também apresentaram comportamento omnidirecional, destacando os filmes 3 mm/s e 4 mm/s.

Na figura 41, apresenta-se o incremento de transmitância média dos filmes AR de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ em relação ao substrato de vidro. Nota-se, que para ângulos de incidência maiores o incremento de transmitância média também aumenta. Esse comportamento se

deve ao fato da refletância do vidro aumentar para ângulo de incidência mais acentuado, como vimos na seção 2.5, a dependência da refletância com o ângulo de incidência da luz. Estes filmes foram aplicados em vidro solar de painel fotovoltaico, estes resultados serão úteis para explicar a influência destes filmes no comportamento dos parâmetros do dispositivo fotovoltaico.

Figura 41 – Gráfico do incremento da transmitância média na região do espectro de (350-1500 nm) dependente do AI, calculado a partir do substrato de vidro para os filmes 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s.



Fonte: O Autor.

A compreensão do comportamento antirreflexivo dos filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ está baseada nos mesmos argumentos utilizados para os filmes AR de Al_2O_3 . Pois, durante o processo de síntese do $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ ao preparar a solução que continha o BaF_2 e HNO_3 , ocorre uma reação entre estes dois compostos, produzindo HF e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Neste caso, a formação de HF *in situ* que promoveu a inserção da porosidade no filme, por meio de um processo de *etching*, decorrente da evaporação do HF durante o tratamento térmico a 200°C por 1 hora em forno mufla. Além disso, o BaF_2 restante na solução, tem um IR baixo, de aproximadamente 1,47 em 550 nm (LI, 1980; CHEN; WU, 2020; LIU et al., 2022), o que também contribui para a redução do IR e assim reduzir a refletância do filme, maximizando a transmitância. Infelizmente, a caracterização necessária para obter o IR dos filmes, tanto de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ quanto de Al_2O_3 , e a obtenção da sua respectiva porcentagem de porosidade, não foi possível ser realizada, devido à indisponibilidade de

equipamento de elipsometria, que é a técnica de caracterização espectroscópica necessária para obter esses parâmetros.

5.2.4 Resultados das Caracterizações Elétricas Para os Filmes $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: Curvas $J - V$ e Parâmetros Fotovoltaicos

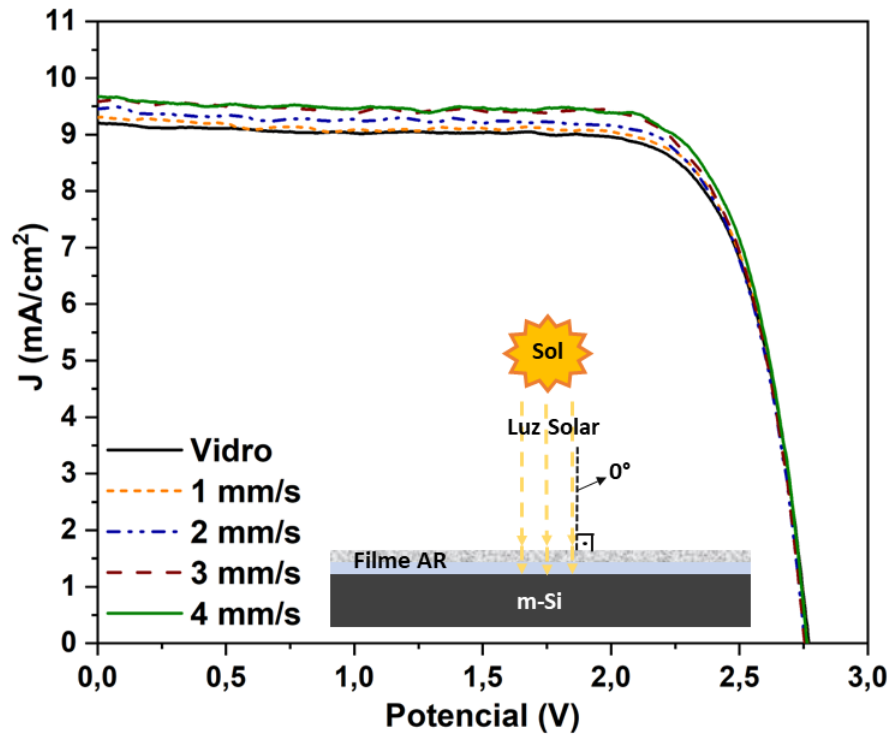
Um dos objetivos deste trabalho, é avaliar a viabilidade dos filmes AR de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ depositados em substrato de vidro e utilizados como vidro solar para a cobertura de painéis fotovoltaicos e qual a influência destes nos parâmetros fotovoltaicos. Para esta aplicação, utilizamos o substrato de vidro e os filmes AR que abordamos até aqui, estes foram colocados na parte frontal do painel solar e, em seguida, suas propriedades fotovoltaicas foram mensuradas em ângulo de incidência (AI) da luz de 0° a 60° . Com isso, obtivemos as informações de densidade de corrente (J) gerada pelo painel e a diferença de potencial (V) apresentada, que denominamos de curvas J-V. A partir deste ponto, pode-se calcular os parâmetros fotovoltaicos para as diferentes configurações do dispositivo fotovoltaico. Tais como, densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), incremento da J_{sc} ($\text{In-}J_{sc}$), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão energética (PCE) e o incremento da PCE ($\text{In-}PCE$). O procedimento para a medida das curvas J-V e dos cálculos dos parâmetros, foram descritos na seção de caracterização elétrica e performance fotovoltaica 4.3.

A performance fotovoltaica dos filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ da figura 42 estão evidenciados por meio das curvas J-V para AI 0° e na tabela 9 os parâmetros fotovoltaicos obtidos para esta configuração de medida para o substrato de vidro e os filmes 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s. A J_{sc} obtida pelo painel com o substrato de vidro foi de $9,17 \text{ mA/cm}^2$. A partir dessa informação, calculamos o $\text{In-}J_{sc}$ para o painel coberto com os filmes AR que apresentaram os seguintes valores, 1,39%, 2,0%, 4,76% e 5,50%, respectivamente, 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s.

O PCE do painel fotovoltaico coberto com o substrato de vidro foi de 19,38%. Para o dispositivo fotovoltaico coberto com os filmes AR, o $\text{In-}PCE$ foi 2,21%, 2,4%, 5,58% e 6,19%, respectivamente, 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s, conforme apresentado na tabela 9, em relação ao substrato de vidro sem filme.

Portanto, o $\text{In-}J_{sc}$ e $\text{In-}PCE$ podem ser atribuídos à alta transmitância e baixa refletância total apresentada pelos filmes AR de, aproximadamente, 99% e 1%, respectivamente. As informações ópticas dos filmes estão expostas na tabela 8 e nos espectros de transmitância total, figura 38 e refletância total, figura 39. Lembrando, que o substrato de vidro apresentou refletância total média de aproximadamente 8%, na região do espectro de 350 – 1500 nm, que também pode ser visualizado na tabela 8 e no espectro de refletância total 39.

Figura 42 – Curva $J-V$, com AI 0° , do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.



Fonte: O Autor.

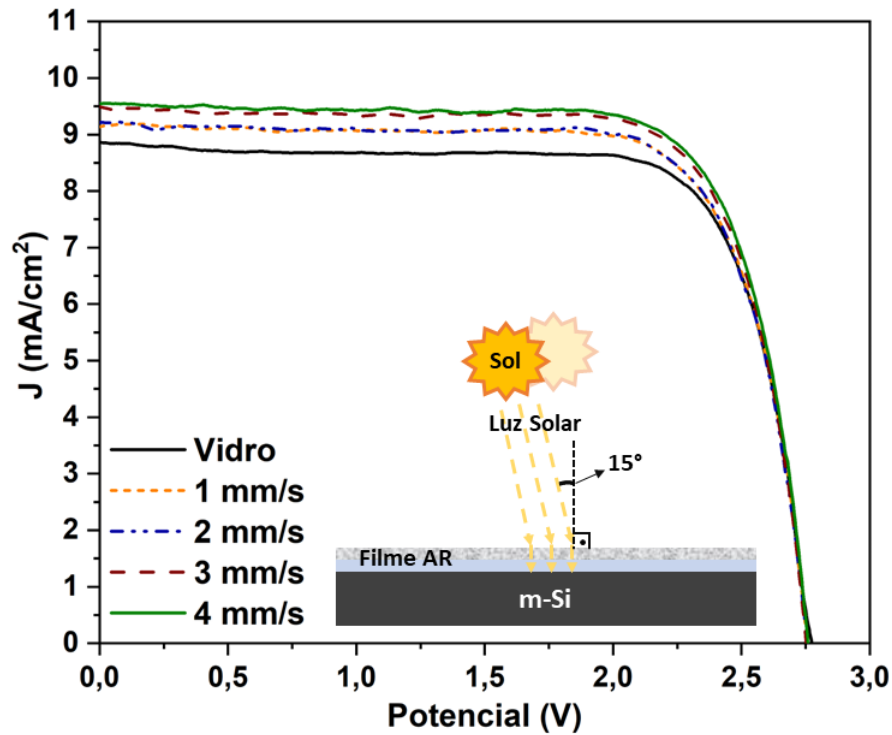
Tabela 9 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si, para AI 0° , coberto com substrato de vidro, e os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

Dispositivo	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Incremento PCE (%)
Vidro	9,17	2,77	76,28	19,38	-
1 mm/s	9,34	2,77	76,62	19,81	2,21
2 mm/s	9,39	2,76	76,54	19,85	2,40
3 mm/s	9,65	2,76	76,91	20,46	5,58
4 mm/s	9,72	2,76	76,63	20,58	6,19

Como os painéis fotovoltaicos são, normalmente, instalados de forma fixa em sistemas de captação de energia solar, a incidência em ângulo da luz solar se torna um fator determinante para maximizar a geração de energia fotovoltaica. Pode-se observar os efeitos que a incidência da luz em ângulo tem sobre as curvas J-V, onde avaliou-se os ângulos de 0° até 60° com passo de 15° . Para incidência em ângulo, obteve-se como resultados as curvas J-V que estão nas figuras 43, 44, 45 e 46, e os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir destas curvas estão presentes nas tabelas 10, 11, 12 e 13, respectivamente. A principal observação é a variação dos parâmetros fotovoltaicos em relação ao ângulo de

incidência, principalmente a J_{sc} , que tem influência direta no PCE . Estes pontos, serão abordados com maiores detalhes mais adiante nesta mesma seção.

Figura 43 – Curva $J - V$, com AI 15° , do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

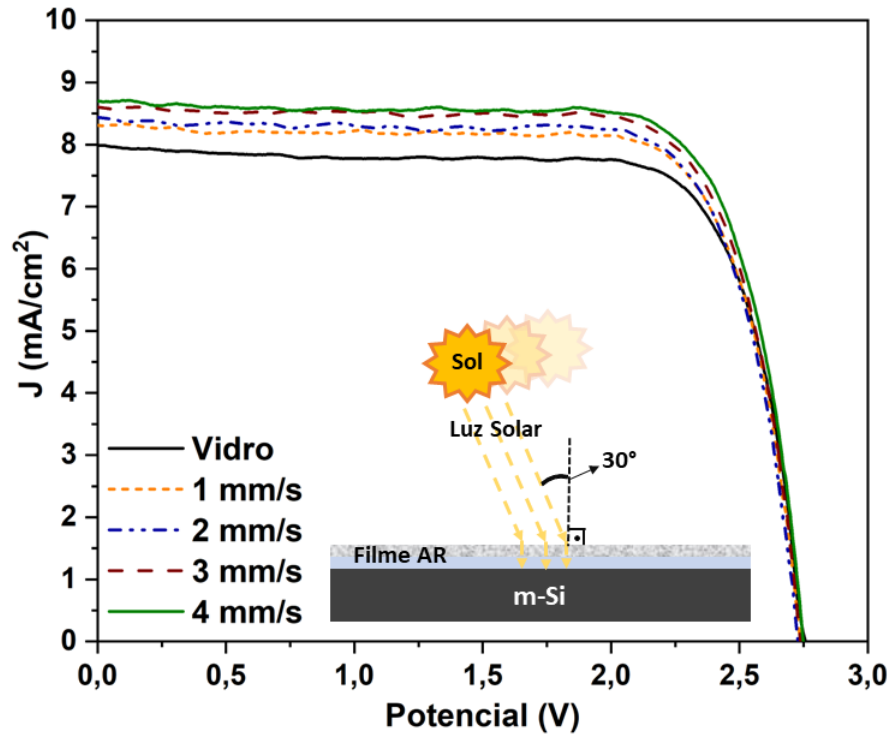


Fonte: O Autor.

Tabela 10 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si, para AI 15° , coberto com substrato de vidro, e os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

Dispositivo	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Incremento PCE (%)
Vidro	8,93	2,77	75,44	18,65	-
1 mm/s	9,14	2,76	75,77	19,12	2,74
2 mm/s	9,21	2,76	75,60	19,18	3,11
3 mm/s	9,44	2,75	76,17	19,78	6,30
4 mm/s	9,53	2,76	75,79	19,93	7,13

Figura 44 – Curva $J - V$, com AI 30°, do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

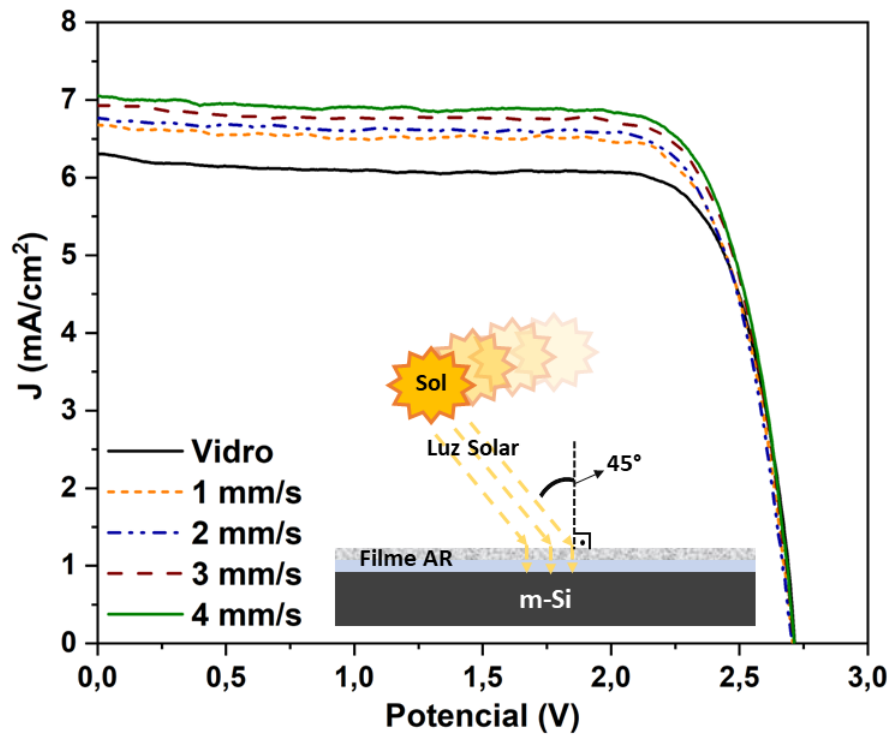


Fonte: O Autor.

Tabela 11 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si, para AI 30°, coberto com substrato de vidro, e os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

Dispositivo	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Incremento PCE (%)
Vidro	7,96	2,76	77,13	16,93	-
1 mm/s	8,25	2,74	77,16	17,46	3,28
2 mm/s	8,34	2,74	77,29	17,62	4,24
3 mm/s	8,56	2,74	77,22	18,13	7,24
4 mm/s	8,66	2,74	76,94	18,30	8,26

Figura 45 – Curva $J - V$, com AI 45° , do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

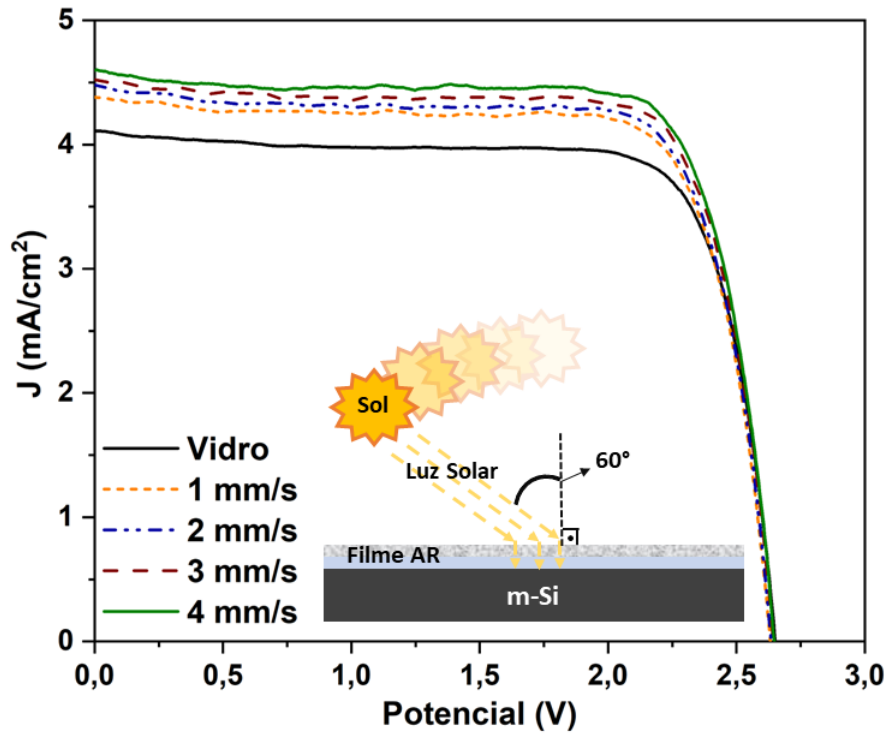


Fonte: O Autor.

Tabela 12 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si, para AI 45° , coberto com substrato de vidro, e os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

Dispositivo	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Incremento PCE (%)
Vidro	6,33	2,72	77,52	13,37	-
1 mm/s	6,63	2,72	77,84	14,01	4,75
2 mm/s	6,72	2,71	77,68	14,16	5,87
3 mm/s	6,90	2,71	78,37	14,66	9,7
4 mm/s	7,0	2,71	78,26	14,84	11,0

Figura 46 – Curva $J - V$, com AI 60° , do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.



Fonte: O Autor.

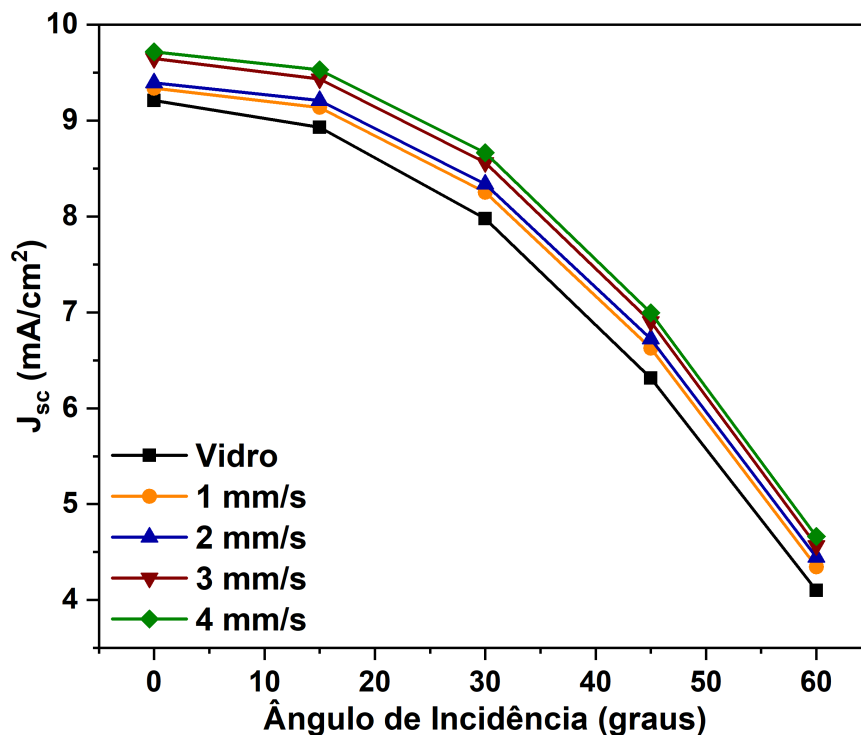
Tabela 13 – Parâmetros fotovoltaicos do painel de m-Si, para AI 60° , coberto com substrato de vidro, e os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.

Dispositivo	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Incremento PCE (%)
Vidro	4,10	2,65	77,15	8,39	-
1 mm/s	4,35	2,64	77,39	8,89	5,84
2 mm/s	4,44	2,64	77,42	9,08	8,27
3 mm/s	4,57	2,65	77,99	9,43	12,40
4 mm/s	4,66	2,65	78,55	9,69	15,55

A figura 47 mostra a dependência angular da J_{sc} para o painel solar coberto com cada um dos filmes e o substrato de vidro. Ao analisar os dados apresentados, observa-se que o painel coberto com substrato de vidro em AI 0° obteve J_{sc} 9,17 mA/cm² e para AI 60° foi 4,1 mA/cm², estes dados estão nas tabelas 9 e 13, respectivamente, isso representa uma perda de fotocorrente que alcança 55,3%, entre estes dois AI. Para o dispositivo fotovoltaico com o filme 4 mm/s, para AI 0° a J_{sc} foi 9,72 mA/cm² e em AI 60° 4,66 mA/cm², a diminuição da J_{sc} foi menor chegando a 52,06%. Este fenômeno se deve ao fato da refletância do substrato de vidro e também filme 4 mm/s aumentar para AI maiores,

sendo perceptível pelo gráfico da figura 40. Com isso, este efeito faz com que haja uma menor quantidade de energia disponível para excitar o painel fotovoltaico, implicando em uma menor densidade de corrente.

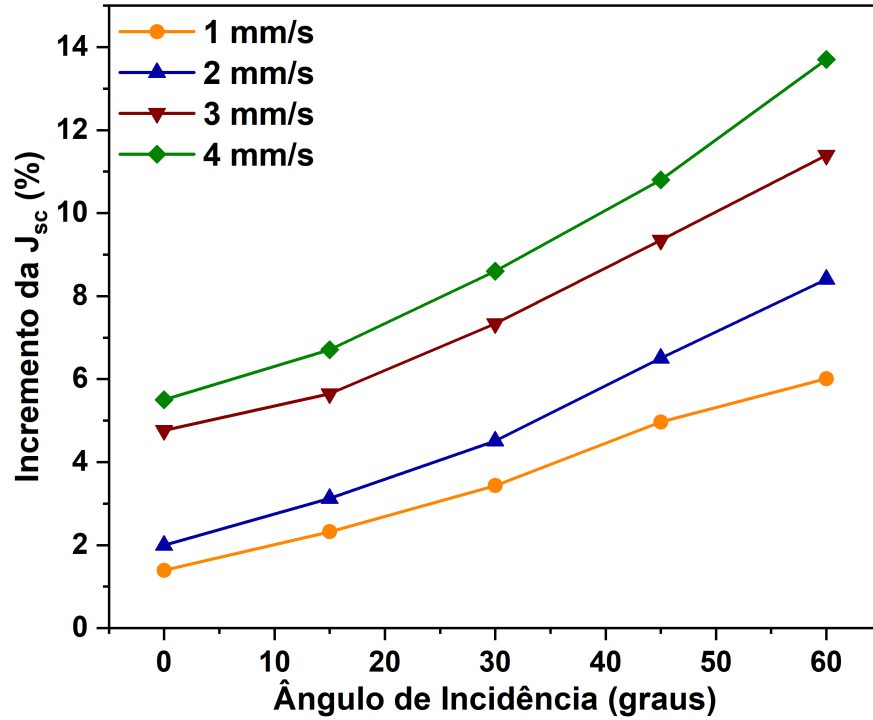
Figura 47 – Gráfico dependência angular da J_{sc} do painel fotovoltaico de m-Si coberto com substrato de vidro e os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.



Fonte: O Autor.

Com o objetivo de analisar a influência dos filmes AR sobre a relação entre a J_{sc} e o ângulo de incidência da luz, a figura 33 mostra o $\ln J_{sc}$ dependente do AI, frente ao painel coberto com o substrato de vidro. Para iniciar a comparação, vamos aos resultados obtidos para o AI 15° e 60°, pois os resultados para AI 0° já foram analisados. Com isso, ficará evidente a dependência angular, principalmente para ângulos maiores. Os filmes AR 1 mm/s, 2 mm/s, 3mm/s e 4 mm/s, mostraram um ganho significativo no valor da J_{sc} . Notadamente o painel com o filme 4 mm/s, que apresentou um $\ln J_{sc}$ de 6,71% para AI 15° e para o AI de 60° com 13,70%. Ao comparar estes resultados com o incremento da transmitância média para estes mesmos AIs, com AI 0° 4,6% e 14,07% para AI 60°, observa-se a mesma tendência.

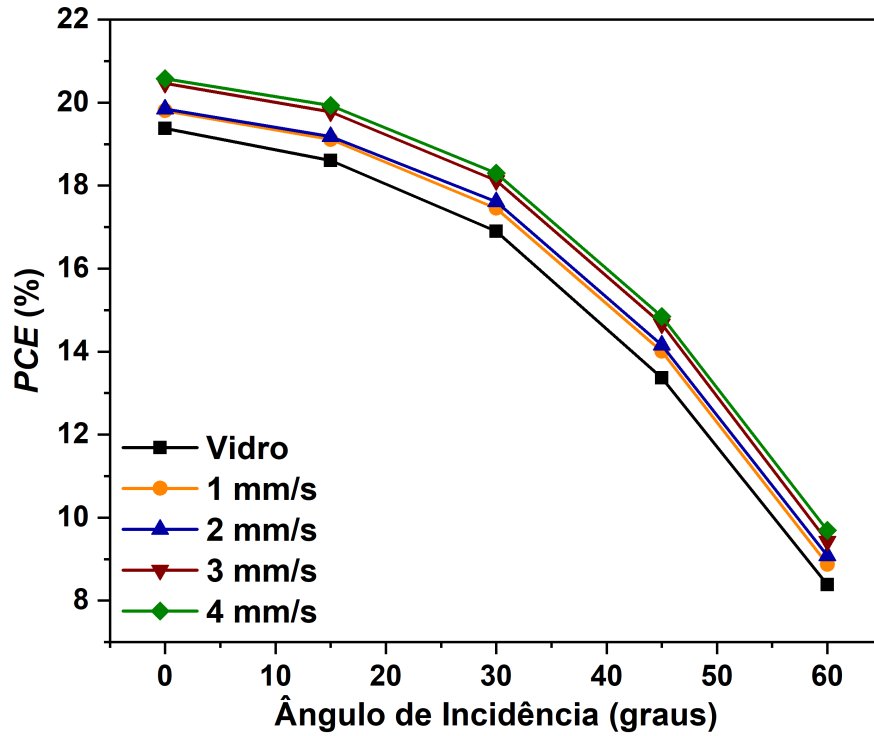
Figura 48 – Gráfico dependência angular do $\text{In-}J_{sc}$ do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s, em relação ao substrato de vidro.



Fonte: O Autor.

Observando a figura 47 da dependência da J_{sc} com o AI e a figura 48 de incremento da J_{sc} dependente do AI, para os filmes AR de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$. Como esperado, o comportamento da J_{sc} do painel com os filmes AR são distintos entre si, pois estes filmes apresentaram transmitância total e em ângulo diferentes e isso impactou na geração de corrente do painel fotovoltaico. A diferença entre os filmes é perceptível de forma mais contundente, para o AI 60° , como observa-se na figura 47 e essa tendência também foi percebida na transmitância média que está na figura 40.

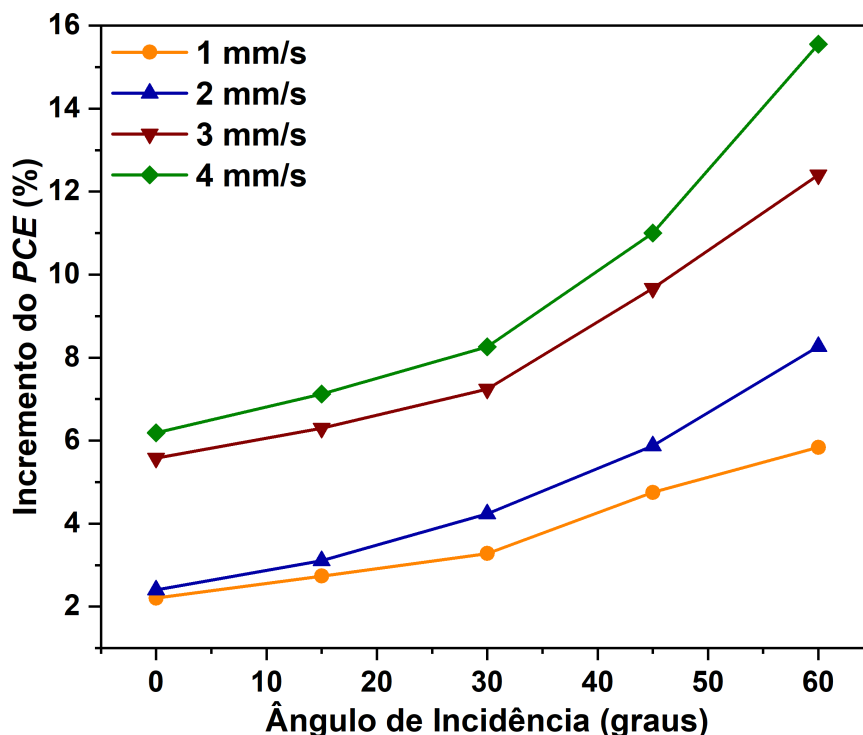
Figura 49 – Gráfico dependência angular da *PCE* do painel fotovoltaico de m-Si coberto com o substrato de vidro e com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s.



Fonte: O Autor.

Para determinar a dependência do *PCE* em relação aos ângulos de incidência, figura 49, para ao painel coberto com o substrato de vidro e os filmes AR de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, utilizou-se os dados das tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 para construir os gráficos da figura 49. A figura 49 mostra o *PCE* do painel solar coberto com substrato de vidro e filmes AR: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s, para AI de 0° a 60° . Pode-se notar, que a influência dos filmes AR é muito relevante no *PCE*, principalmente se observarmos a figura 50 o In- *PCE* para o AI, essa influência torna-se perceptível. Por exemplo, o filme 4 mm/s em AI 0° apresentou um In- *PCE* de 6,19% e em 60° este foi de 15,55%. Para este caso, destaca-se que o *FF* também foi o maior obtido dentre todos os filmes preparados, alcançando 78,55%. Para os demais filmes também são observados o In-*PCE*, seguindo a tendência de incremento da transmitância para AI. Demonstrando a forte influência dos filmes AR na eficiência fotovoltaica para a luz incidente em diferentes ângulos.

Figura 50 – Gráfico dependência angular do In-*PCE* do painel fotovoltaico de m-Si coberto com os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$: 1 mm/s; 2 mm/s; 3 mm/s e 4 mm/s, em relação ao substrato de vidro.



Fonte: O Autor.

Com base nos resultados das espectroscopias de transmitância e refletância, temos à possibilidade de compreender o que está impactando positivamente nos resultados de *PCE*, figura 49, e In-*PCE*, figura 50. Pois, ao analisar a dependência angular da transmitância, figura 40, e o incremento de transmitância, figura 41, é possível observar a mesma tendência nos resultados presentes nas figuras 47, 48, 49 e 50, ou seja, o *fitting* realizado nos pontos experimentais para estes gráficos sugerem um comportamento de uma função polinomial de quarto grau. Com isso, a relação entre a transmitância em ângulo médio, figura 40, e o *PCE*, figura 49, é linear. Os dados de *FF* para todos os filmes também foram bastante elevados e se mantiveram entre 75 e 78%, com destaque para o filme de 4 mm/s em 60° que apresentou o maior *FF* dentre todos os filmes preparados neste trabalho.

Retomando à tabela 1 da seção 2, com a finalidade de inserir esta pesquisa no contexto das demais pesquisas da literatura. Assim, incluiu-se os resultados obtidos nesta tese para o filme 256s de Al_2O_3 e também do filme 4 mm/s de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, resultado de transmitância total e In-*PCE* em AI 0°, como poder ser visualizado na tabela 14.

Tabela 14 – Resumo das principais informações de trabalhos de filmes AR aplicados em vidro solar para diferentes dispositivos fotovoltaicos, onde: T_m é a transmitância média; PV é o dispositivo fotovoltaico; e $In-PCE$ é o incremento de PCE . Incluindo os resultados desta tese, filme 256s de Al_2O_3 e o filme 4mm/s de SiO_2-BaF_2 .

Amostra	Método	T_m (%)	Região (nm)	PV	$In-PCE$ (%)	Ref.
Al_2O_3	Spin	95,0	400-700	p-Si	16,60	(SUTHA et al., 2017)
MgF_2	Dip	98,30	400-800	-	6,0	(REDDY et al., 2018)
SiO_2	Dip	99,10	300-2400	p-Si	6,50	(WANG et al., 2016)
MgF_2	Dip	99,20	400-800	p-Si	10,26	(CHUNDI et al., 2020)
CaF_2	PC	95,20	300-1100	GaAs	4,30	(MA et al., 2021)
SiO_2	Dip	97,60	380-1200	c-Si	5,81	(WU et al., 2022)
Al_2O_3	Dip	96,88	350-1500	m-Si	7,66	Este trabalho
SiO_2-BaF_2	Dip	96,33	350-1500	m-Si	6,19	Este trabalho

Na comparação dos resultados das transmitâncias totais médias dos revestimentos de Al_2O_3 e SiO_2-BaF_2 , deste trabalho, com as referências da tabela 14 constatou-se que para a região do espectro de 400 até 700 nm (região analisada dentro do range de 350 até 1500 nm, apresentado na tabela 14) o filme 256s de Al_2O_3 apresentou transmitância média de 99,0%, o que representa um incremento de 4 p.p. em relação ao revestimento desenvolvido na pesquisa de Sutha e colaboradores (SUTHA et al., 2017). Quanto ao comparativo de $In-PCE$, a comparação é inconclusiva, pois o referido trabalho utiliza painéis policristalinos e não temos informações precisas sobre as condições de medida para que possamos reproduzi-las com exatidão. Porém, pela grande diferença de transmitância média, possivelmente, o filme 256s de Al_2O_3 desenvolvido neste trabalho, poderia influenciar para se obter um $In-PCE$ mais elevado que o obtido por Sutha e colaboradores (SUTHA et al., 2017), sob as mesmas condições de caracterização.

Analizando a região do espectro entre 400 e 800 nm, mesma região analisada por Reddy e colaboradores (REDDY et al., 2018), nos resultados da tabela 14, o filme 256s de Al_2O_3 apresentou um desempenho de transmitância superior em 0,5 p.p.. Para a região de 300 a 1100 nm, o mesmo filme apresentou transmitância superior em 2,5 p.p. em comparação com o resultado obtido por Ma e colaboradores (MA et al., 2021), resultado presente na tabela 14. Na região do espectro de 380 até 1200 nm, o filme 256s de Al_2O_3 apresentou resultado de transmitância, aproximadamente, igual ao obtido por Wu e colaboradores (WU et al., 2022).

Agora, realizando este mesmo comparativo com o filme 4 mm/s de SiO_2-BaF_2 desenvolvido neste trabalho, observou-se que este filme apresentou comportamento semelhante ao obtido pelo filme 256s de Al_2O_3 , ou seja, com aumento de transmitância em relação aos resultados apresentados pelas referências da tabela 14. Infelizmente, não foi possível analisar a transmitância para maiores regiões do espectro, pois as medidas de espectroscopia UV-Vis-NIR, para este trabalho, só foram realizadas para essa região

do espectro de 350 até 1500 nm. Além disso, não foi possível realizar um comparativo do In-*PCE*, pois não encontramos referências para os filmes antirreflexivos desenvolvidos neste trabalho ao tratar-se de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$. Assim, impossibilitando comparativos com a literatura de painéis fotovoltaicos que utilizem este composto antirreflexivo em seu vidro solar. Portanto, a avaliação foi restrita à transmitância média para as respectivas regiões do espectro eletromagnético.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou-se capaz de obter filmes finos antirreflexivos, com índice gradual de refração ajustados para maximizar a transmitância de luz em vidro solar aplicado a painéis fotovoltaicos, para ambos os sistemas estudados. No caso do filme de Al_2O_3 , os resultados alcançados em termos de transmitância são devidos às estruturas de subcomprimento de onda proporcionadas pelo processo de texturização controlada no tempo. Os filmes de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ também apresentaram alta transmitância, ou seja, comportamento antirreflexivo, que pode ser atribuído aos poros no filme de tamanho de subcomprimento de onda. Portanto, para ambos os grupos de filmes AR, tanto Al_2O_3 quanto $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$, podemos concluir, indicando com base na literatura, nos resultados de MEV e na espectroscopia UV-Vis-NIR, que houve uma diminuição do índice de refração, com um comportamento de IGR (índice gradual de refração).

Como resultado, esses filmes apresentaram um aumento significativo na transmitância total média e, conseqüentemente, uma grande redução na refletância total média na região do espectro de 350 a 1500 nm. O comportamento de alta transmitância média também foi observado na transmitância média para a incidência de luz em ângulos de 0° a 60° e apresentou um comportamento onidirecional, para ambos os grupos de filmes AR. Portanto, podemos atribuir esse comportamento óptico ao índice gradual de refração, dada o tamanho das nanoestruturas e dos poros na superfície dos filmes.

Esse comportamento antirreflexivo em amplo espectro, proporcionou um aumento na eficiência do painel fotovoltaico quando coberto com o filme AR e incrementos significativos nos parâmetros fotovoltaicos em comparação com o substrato de vidro. Isso se deve à maior quantidade de luz que alcança a superfície das células de m-Si, que compõem o mini módulo fotovoltaico, através dos filmes AR de Al_2O_3 e também $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$. Além disso, o aumento no *PCE* (eficiência de conversão de energia) em ângulos de incidência diferentes de 0° foi muito maior do que para ângulos de incidência de 0° , devido aos filmes AR apresentarem um aumento significativamente maior na transmitância nessas condições. Vale destacar, que os resultados obtidos estão bem posicionados diante dos resultados da literatura, como por ser visto na tabela 14. Apresentando resultados de transmitância média (T_m) e incremento de *PCE* (In-*PCE*) bastante significativos frente aos resultados da literatura. Portanto, para finalizar, podemos concluir que os objetivos propostos para este trabalho foram alcançados.

REFERÊNCIAS

- AEGERTER, M. A.; MENNIG, M. *Sol-gel technologies for glass producers and users*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- AGUSTÍN-SÁENZ, C. et al. Broadband antireflective coating stack based on mesoporous silica by acid-catalyzed sol-gel method for concentrated photovoltaic application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 186, p. 154–164, 2018.
- ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; VALERIO, M. E. Particle size effects on structural and optical properties of baf 2 nanoparticles. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 43, p. 26839–26848, 2017.
- BISWAS, D. et al. Fabrication of omnidirectional broadband dual-functional coating with high optical and self-cleaning properties for photovoltaic application. *Solar Energy*, Elsevier, v. 246, p. 36–44, 2022.
- BOCKER, C. et al. Size distribution of baf2 nanocrystallites in transparent glass ceramics. *Acta materialia*, Elsevier, v. 57, n. 20, p. 5956–5963, 2009.
- BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- BOUCKAERT, S. et al. Net zero by 2050: A roadmap for the global energy sector. 2021.
- BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin solid films*, Elsevier, v. 201, n. 1, p. 97–108, 1991.
- BUSKENS, P. et al. Antireflective coatings for glass and transparent polymers. *Langmuir*, ACS Publications, v. 32, n. 27, p. 6781–6793, 2016.
- CAI, S. et al. Sol–gel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two-step catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 6, n. 14, p. 11470–11475, 2014.
- CASSAR, L. Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clean air. *Mrs Bulletin*, Cambridge University Press, v. 29, n. 5, p. 328–331, 2004.
- CHATTOPADHYAY, S. et al. Anti-reflecting and photonic nanostructures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 69, n. 1-3, p. 1–35, 2010.
- CHEN, C.-N. et al. Antireflection coating of sio2 thin film in dye-sensitized solar cell prepared by liquid phase deposition. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 320, p. 28–33, 2017.
- CHEN, X.; WU, Y. High concentration ce3+ doped baf2 transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 817, p. 153075, 2020.
- CHUNDI, N. et al. Single layer hollow MgF₂ nanoparticles as high-performance omnidirectional broadband antireflective coating for solar application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 215, p. 110680, 2020.

- CRAIGHEAD, H. G. et al. Textured surfaces: Optical storage and other applications. *Journal of Vacuum Science and Technology*, American Vacuum Society, v. 20, n. 3, p. 316–319, 1982.
- CREUTZIG, F. et al. The underestimated potential of solar energy to mitigate climate change. *Nature Energy*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 9, p. 1–9, 2017.
- DAMBHARE, M. V.; BUTEY, B.; MOHARIL, S. Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2021. v. 1913, n. 1, p. 012053.
- DIAMANTI, M. V.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 38, n. 11, p. 1349–1353, 2008.
- DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical application. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 57, n. 3, p. 371–388, 1983.
- ENERGÉTICA, E. de P. Pne 2050. plano nacional de energia. *Brasília: Plano Nacional de Energia*, 2020.
- ENERGÉTICA, E.-E. de P. *Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2021, ano Base 2020*. 2021.
- ENERGÉTICA, E.-E. de P. *Balanço Energético Nacional-Relatório Síntese 2021, ano Base 2020*. 2021.
- ENERGÉTICA, E.-E. de P. *Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2022, ano Base 2021*. 2022.
- ENERGÉTICA, E.-E. de P. *Balanço Energético Nacional-Relatório Síntese 2021, ano Base 2021*. 2022.
- ENERGÉTICA, E.-E. de P. *Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2023, ano Base 2022*. 2023.
- ENERGÉTICA, E.-E. de P. *Balanço Energético Nacional-Relatório Síntese 2021, ano Base 2022*. 2023.
- FATHIMA, M. I.; WILSON, K. J. Role of multilayer antireflective coating in zno based dye sensitized solar cell. *Vacuum*, Elsevier, v. 165, p. 58–61, 2019.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: springer, 2017.
- GREEN, M. et al. Solar cell efficiency tables (version 61). *Progress in photovoltaics: research and applications*, Wiley Online Library, v. 31, n. 1, p. 3–16, 2023.
- GRUZD, A. et al. All-nanoparticle monolayer broadband antireflective and self-cleaning transparent glass coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 13, n. 5, p. 6767–6777, 2021.
- GUPTA, P. Renewable energy sources—a longway to go in india. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 16, n. 1-4, p. 1216–1219, 1999.

- HEAVENS, O. S. *Optical properties of thin solid films*. [S.l.]: Courier Corporation, 1991.
- HECHT, E. *Optics, 4th editio ed.* [S.l.]: Addison-Wesley, San Francisco, 2002.
- ISAKOV, K. et al. Superhydrophobic antireflection coating on glass using grass-like alumina and fluoropolymer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 12, n. 44, p. 49957–49962, 2020.
- JACOBSSON, R. V light reflection from films of continuously varying refractive index. In: *Progress in Optics*. [S.l.]: Elsevier, 1966. v. 5, p. 247–286.
- JIN, B.; HE, J. Self-templated fabrication of robust moth-eye-like nanostructures with broadband and quasi-omnidirectional antireflection properties. *ACS Photonics*, ACS Publications, v. 4, n. 1, p. 188–196, 2017.
- JOSHI, D. N. et al. Super-hydrophilic broadband anti-reflective coating with high weather stability for solar and optical applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 200, p. 110023, 2019.
- JUNG, J. et al. Sol–gel deposited double layer TiO_2 and Al_2O_3 anti-reflection coating for silicon solar cell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 18, n. 2, p. 1274–1278, 2018.
- KALIYANNAN, G. V. et al. Investigation on sol-gel based coatings application in energy sector—a review. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 45, p. 1138–1143, 2021.
- KATO, T. et al. Development of baf2 transparent ceramics and evaluation of the scintillation properties. *Radiation Measurements*, Elsevier, v. 106, p. 140–145, 2017.
- KAUPPINEN, C.; ISAKOV, K.; SOPANEN, M. Grass-like alumina with low refractive index for scalable, broadband, omnidirectional antireflection coatings on glass using atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 17, p. 15038–15043, 2017.
- KESMEZ, Ö. et al. Preparation and characterization of multilayer anti-reflective coatings via sol-gel process. *Ceramics International*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 3183–3188, 2018.
- KIM, L. H. et al. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminate thin film encapsulation for organic thin film transistors via plasma-enhanced atomic layer deposition. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 6, n. 9, p. 6731–6738, 2014.
- KULKARNI, K. S. *Nanotechnology: principles and practices*. [S.l.]: Springer, 2015.
- KUMAR, A.; SIDDHANTA, S.; BARSHILIA, H. C. Extraordinary high broadband specular transmittance of sodalime glass substrate by vapor phase etching. *Solar Energy*, Elsevier, v. 129, p. 147–155, 2016.
- LANDAU, L. D.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS*, v. 17, 1942.
- LAW, A. M.; JONES, L. O.; WALLS, J. M. The performance and durability of anti-reflection coatings for solar module cover glass—a review. *Solar Energy*, Elsevier, v. 261, p. 85–95, 2023.

- LERTVANITHPHOL, T. et al. Facile fabrication and optical characterization of nanoflake aluminum oxide film with high broadband and omnidirectional transmittance enhancement. *Optical Materials*, Elsevier, v. 111, p. 110567, 2021.
- LI, B. et al. Experimental optical and structural properties of zns, mgf₂, ta₂o₅, al₂o₃ and tio₂ deposited by electron beam evaporation for optimum anti-reflective coating designs. *Solar Energy*, Elsevier, v. 243, p. 454–468, 2022.
- LI, H. Refractive index of alkaline earth halides and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of physical and chemical reference data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and . . . , v. 9, n. 1, p. 161–290, 1980.
- LI, W. et al. Broadband antireflective and superhydrophobic coatings for solar cells. *Materials Today Energy*, Elsevier, v. 12, p. 348–355, 2019.
- LI, X. et al. Porous polymer films with gradient-refractive-index structure for broadband and omnidirectional antireflection coatings. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 2, p. 259–265, 2010.
- LIN, C.-A. et al. Packaging glass with a hierarchically nanostructured surface: A universal method to achieve self-cleaning omnidirectional solar cells. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 10, n. 1, p. 549–555, 2016.
- LING, X.; FAN, D.; YANG, F. A study of the organization and performance of thermally evaporated aluminum reflector for solar energy system. In: IEEE. *2010 The 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology*. [S.l.], 2010. v. 3, p. 558–561.
- LIU, L.-Q. et al. Broadband and omnidirectional, nearly zero reflective photovoltaic glass. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 47, p. 6318–6322, 2012.
- LIU, Q. et al. Facile synthesis of zro₂–sio₂ antireflective films with good mechanical performances for perovskite solar cells. *Langmuir*, ACS Publications, 2023.
- LIU, X. et al. Effect of pr³⁺ doping concentration on microstructure and optical properties of transparent baf₂ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 895, p. 162623, 2022.
- LÖBMANN, P. Sol-gel processing of MgF₂ antireflective coatings. *Nanomaterials*, MDPI, v. 8, n. 5, p. 295, 2018.
- LUCEÑO-SÁNCHEZ, J. A.; DÍEZ-PASCUAL, A. M.; CAPILLA, R. P. Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI, v. 20, n. 4, p. 976, 2019.
- LUO, X. et al. Antireflective and self-cleaning glass with robust moth-eye surface nanostructures for photovoltaic utilization. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 109, p. 183–189, 2019.
- MA, C. et al. Broadband antireflection and hydrophobic CaF₂ film prepared with magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 560, p. 149924, 2021.

- MANNA, S.; NASKAR, M. K.; MEDDA, S. K. Mesoporous silica-based abrasion resistant antireflective (ar)-cum-hydrophobic coatings on textured solar cover glasses by a spray coating technique. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 7, p. 3208–3217, 2022.
- MAZUR, M. et al. Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on tio2 and sio2. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 380, p. 165–171, 2016.
- MOGHAL, J. et al. High-performance, single-layer antireflective optical coatings comprising mesoporous silica nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 854–859, 2012.
- MOREIRA, M. et al. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline batio3 nanoparticles. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008.
- NAYSHEVSKY, I. et al. Anti-reflective and anti-soiling properties of a kleanboost™, a superhydrophobic nano-textured coating for solar glass. In: IEEE. *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. [S.l.], 2017. p. 2285–2290.
- OHLÍDAL, I.; VOHÁNKA, J.; ČERMÁK, M. Optics of inhomogeneous thin films with defects: Application to optical characterization. *Coatings*, MDPI, v. 11, n. 1, p. 22, 2020.
- PASTUSZAK, J.; WEĞIEREK, P. Photovoltaic cell generations and current research directions for their development. *Materials*, MDPI, v. 15, n. 16, p. 5542, 2022.
- PEREIRA, E. B. et al. Atlas brasileiro de energia solar. *São josé dos campos: Inpe*, v. 1, 2017.
- PFEIFFER, K. et al. Wide-angle broadband antireflection coatings prepared by atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 24, p. 21887–21894, 2019.
- PIERRE, A. C. *Introduction to sol-gel processing*. [S.l.]: Springer Nature, 2020.
- RAUT, H. K. et al. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 10, p. 3779–3804, 2011.
- RAVAL, N.; GUPTA, A. K. Historic developments, current technologies and potential of nanotechnology to develop next generation solar cells with improved efficiency. *International Journal of Renewable Energy Development*, v. 4, n. 2, 2015.
- REDDY, K. C. S. et al. Broad band antireflective coatings using novel in-situ synthesis of hollow MgF₂ nanoparticles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 176, p. 259–265, 2018.
- REHMER, A.; SCHEURELL, K.; KEMNITZ, E. Formation of nanoscopic CaF₂ via a fluorolytic sol–gel process for antireflective coatings. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 8, p. 1716–1723, 2015.
- REITZ, J.; MILFORD, F.; CHRISTY, R. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. 3ª edição. [S.l.]: Editora Campus Ltda, 1988.

- RUUD, C. J. et al. Ultralow index sio2 antireflection coatings produced via magnetron sputtering. *Nano letters*, ACS Publications, v. 22, n. 18, p. 7358–7362, 2022.
- SALIH, A. T. et al. Single-material multilayer ZnS as anti-reflective coating for solar cell applications. *Optics Communications*, Elsevier, v. 388, p. 84–89, 2017.
- SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 74, p. 590–601, 2017.
- SARKIN, A. S.; EKREN, N.; SAĞLAM, Ş. A review of anti-reflection and self-cleaning coatings on photovoltaic panels. *Solar Energy*, Elsevier, v. 199, p. 63–73, 2020.
- SCHIRONE, L.; SOTGIU, G.; CALIFANO, F. Chemically etched porous silicon as an anti-reflection coating for high efficiency solar cells. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 297, n. 1-2, p. 296–298, 1997.
- SCHNELLER, T. et al. *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. [S.l.]: Springer, 2013.
- SCRIVEN, L. Physics and applications of dip coating and spin coating. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, Cambridge University Press, v. 121, p. 717, 1988.
- SEGAL, D. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 63, n. 1-2, p. 183–191, 1984.
- SHANMUGAM, N. et al. Anti-reflective coating materials: a holistic review from pv perspective. *Energies*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 10, p. 2631, 2020.
- SINGH, B. P.; GOYAL, S. K.; KUMAR, P. Solar pv cell materials and technologies: Analyzing the recent developments. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 43, p. 2843–2849, 2021.
- SINKE, W. C. Development of photovoltaic technologies for global impact. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 138, p. 911–914, 2019.
- SOUTHWELL, W. H. Gradient-index antireflection coatings. *Optics Letters*, Optica Publishing Group, v. 8, n. 11, p. 584–586, 1983.
- SUN, X. et al. Preparation of mgf2/sio2 coating with broadband antireflective coating by using sol–gel combined with electron beam evaporation. *Optical Materials*, Elsevier, v. 101, p. 109739, 2020.
- SUTHA, S. et al. Transparent alumina based superhydrophobic self-cleaning coatings for solar cell cover glass applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 165, p. 128–137, 2017.
- TADANAGA, K.; KATATA, N.; MINAMI, T. Formation process of super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency by the sol–gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 80, n. 12, p. 3213–3216, 1997.
- WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. *Atmospheric science: an introductory survey*. [S.l.]: Elsevier, 2006. v. 92.

- WANG, J. et al. Broadband antireflective double-layer mesoporous silica coating with strong abrasion-resistance for solar cell glass. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 30, p. 25191–25197, 2016.
- WOMACK, G. et al. The performance and durability of single-layer sol-gel anti-reflection coatings applied to solar module cover glass. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 358, p. 76–83, 2019.
- WU, J. et al. Gradient refractive index-based broadband antireflective coatings and application in silicon solar modules. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier, v. 30, p. 101918, 2022.
- YASA, U. G. et al. Design of anti-reflective graded height nanogratings for photovoltaic applications. In: IEEE. *2017 International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD)*. [S.l.], 2017. p. 25–26.
- YASA, U. G. et al. Design of anti-reflective graded height nanogratings for photovoltaic applications. In: *2017 International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD)*. [S.l.: s.n.], 2017. p. 25–26.
- YOLDAS, B. E. Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces. *Applied Optics*, Optica Publishing Group, v. 19, n. 9, p. 1425–1429, 1980.
- YOLDAS, B. E.; PARTLOW, D. P. Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 129, n. 1-2, p. 1–14, 1985.
- ZHU, Y.-J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.

Apêndices

APÊNDICE A – PRODUÇÃO ACADÊMICA

Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 42, e20200060 (2020)
 www.scielo.br/rbef
 DOI: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0060>

Artigos gerais

 Licença Creative Commons

Desenvolvimento de uma abordagem teórica do conceito de ondas térmicas para compreensão da variação de temperatura em filmes finos e sólidos

Development of a theoretical approach of the thermal waves concept for understanding of the temperature variation in thin films and solid

Flávio M. do Couto^{*1}, Ramon. D. Carvalho², Roberto T. Faria Júnior³, Francisco J. M. de Macedo⁴

NJC



PAPER



Cite this: *New J. Chem.*, 2020, 44, 20600

An investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(1011)

Cristian Dias Fernandes,¹ Mateus Meneghetti Ferrer,² Cristiane Wienke Raubach,³ Eduardo Ceretta Moreira,⁴ Luciano Timm Gualarte,⁵ Sergio Cava,⁶ Mauricio Jeomar Piotrowski,⁷ Pedro Lovato Gomes Jardim,⁸ Ramon Dadalto Carvalho⁹ and Mario Lucio Moreira^{*10}



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 015287 7

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 92242080000100

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 01 - Ed. Delfim Mendes Silveira - Campus Porto/Reitoria - 4º Andar - PRPPG

Cidade: Pelotas

Estado: RS

CEP: 96010-610

País: Brasil

Telefone: (53) 3284 4086

Fax:

Email: cit.ufpel@gmail.com

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): VIDRO REVESTIDO COM CAMADA ANTIRREFLEXIVA PARA APLICAÇÃO EM PAINEL SOLAR DE ENERGIA FOTOVOLTAICA
Resumo: A invenção diz respeito a um substrato de vidro revestido com uma camada antirreflexiva tendo desempenho óptico melhorado. De acordo com a invenção o substrato de vidro, do tipo lâmina de microscópio óptico, compreendido por uma lâmina de vidro revestida nas duas faces, por uma camada antirreflexiva de óxido de alumínio. O revestimento é formado por uma única camada constituída em sua totalidade por óxido alumínio, que posterior à deposição é submetida ao processo de texturização por etching físico, para a formação do revestimento antirreflexivo por índice gradual de refração ou guia de onda. O referido invento, tem como objetivo a aplicação em quaisquer painéis de vidro que requeiram alta transmitância e baixa reflectância, tendo como principais demandas painéis fotovoltaicos e coletores térmicos, bem como aplicação em dispositivos híbridos.

PAPER

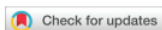


Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2022, 24, 15556

Low recombination rates and improving charge transfer as decisive conditions for high current densities and fill factors in ZnS complex systems†

Cristian Dias Fernandes,^a Mateus Meneghetti Ferrer,^a
Cristiane Wienke Raubach,^a Eduardo Ceretta Moreira,^b Luciano Timm Gularte,^{a,c}
Sérgio da Silva Cava,^{a,d} Pedro Lovato Gomes Jardim,^d Ramon Dadalto Carvalho,^d
Elson Longo,^e and Mario Lucio Moreira^{a,d}

PAPER



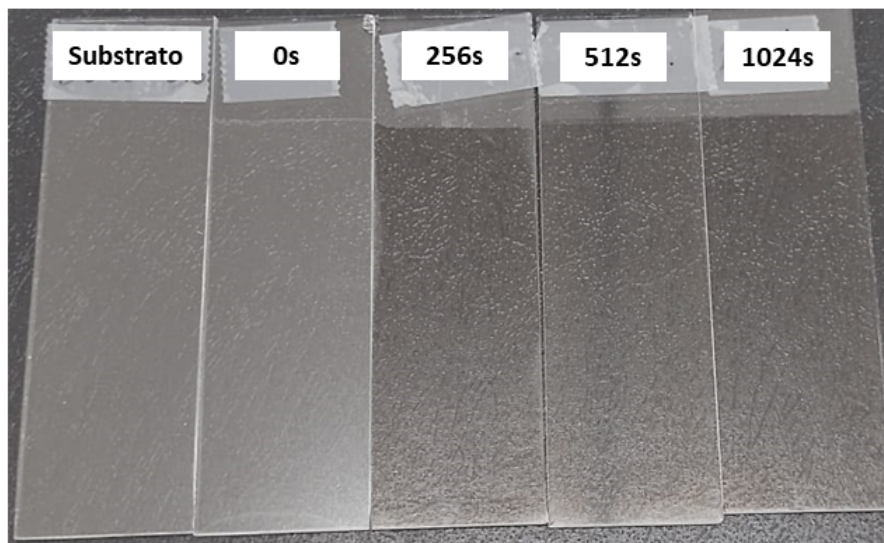
Cite this: *Dalton Trans.*, 2023, 52,
5976

KNbO₃ photoelectrode for DSSC: a structural, optical and electrical approach

Silvia Cucatti,^a Luciano Timm Gularte,^{a,b} Cristian Dias Fernandes,^{a,c}
Ramon Dadalto Carvalho,^c Mateus Meneghetti Ferrer,^a
Pedro Lovato Gomes Jardim,^c Cristiane Wienke Raubach,^a Sérgio da Silva Cava^{a,c}
and Mario Lucio Moreira^{a,c}

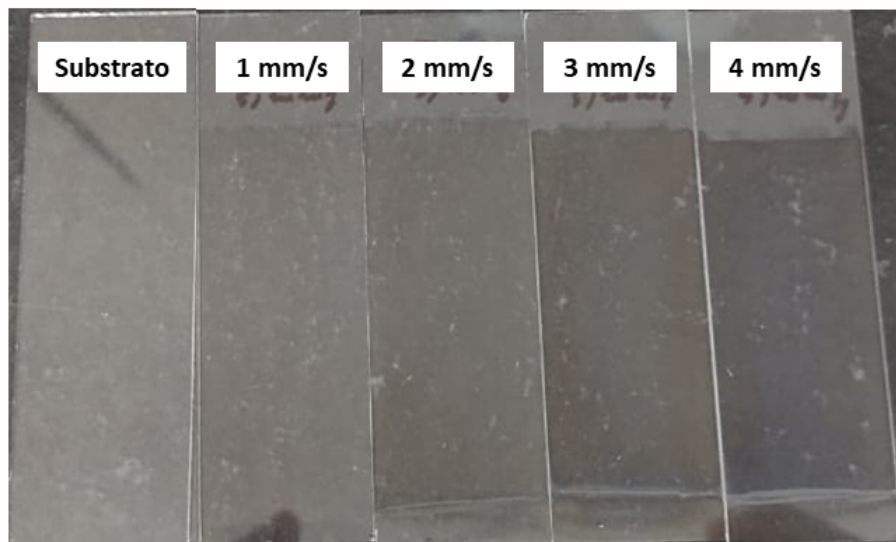
APÊNDICE B – IMAGENS DOS FILMES FINOS

Figura 51 – Fotografia do substrato e dos filmes finos de Al_2O_3 , para os respectivos tempos de *etching*, logo após serem submetidos ao processo de *etching*.



Fonte: O Autor.

Figura 52 – Fotografia do substrato e dos filmes finos de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$, para as respectivas velocidades de imersão, logo após o processo de tratamento térmico.



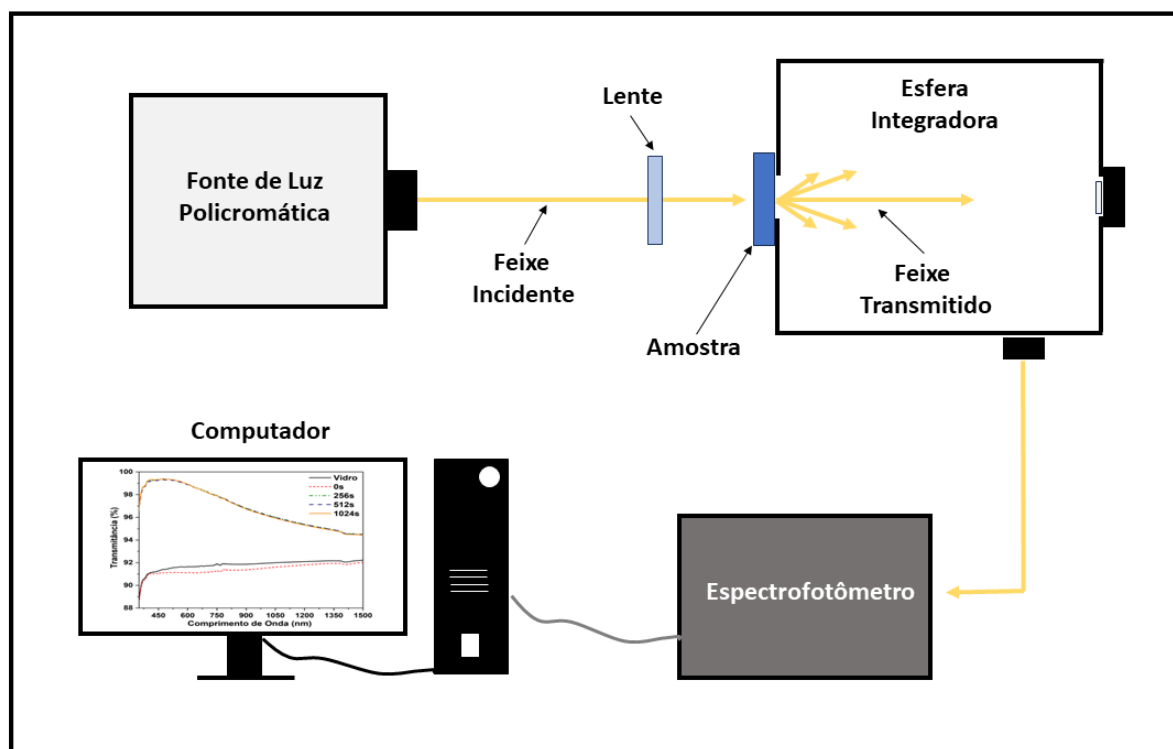
Fonte: O Autor.

APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS LABORATÓRIO-CCAF

C.1 Metodologia de Caracterização por Espectroscopia de Trans- mitância e Refletância Total

O arranjo experimental utilizado para se medir a transmitância total e refletância total óptica, conta com os seguintes equipamentos: espectrofotômetro *Ocean Optics HR2000+*; fonte de luz *Ocean Optics DH-2000*; esfera integradora *Thorlabs IS200-4 2"*; fibras ópticas *Ocean Optics UV-Vis-IR*. A espectroscopias de transmitância total foi realizada com a luz em incidência normal à superfície da amostra, de acordo com a ilustração 53, no momento, não dispomos de estrutura para realizar esta caracterização com incidência em diferentes ângulos.

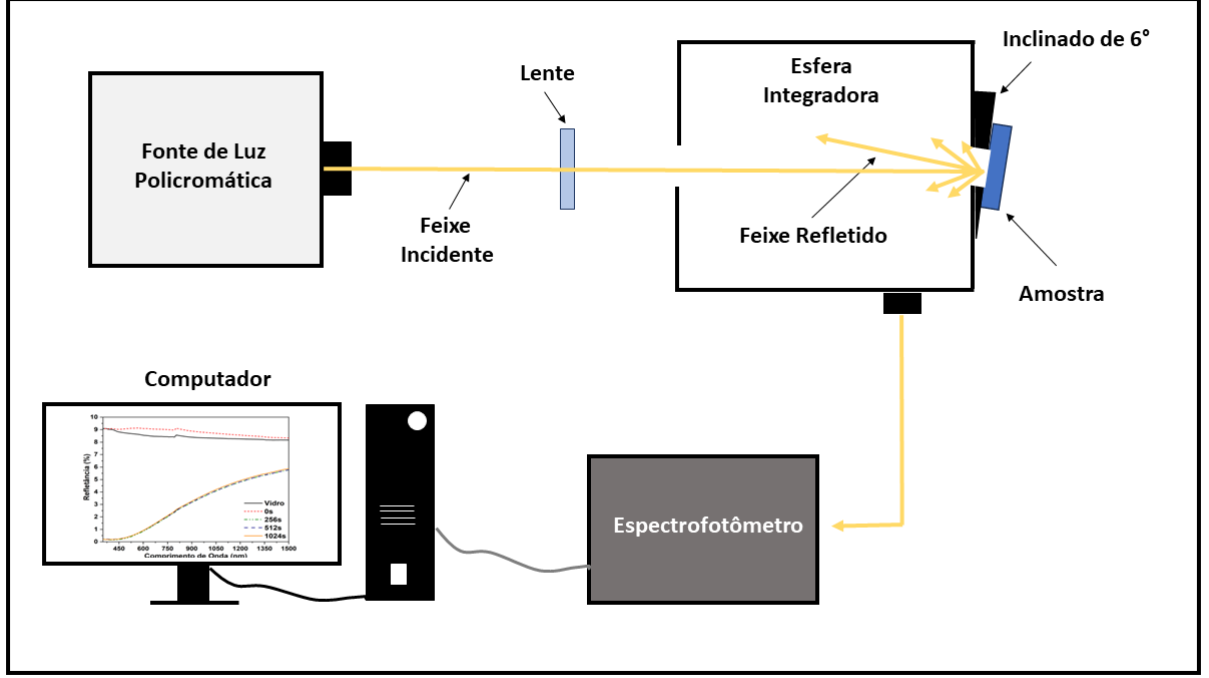
Figura 53 – Ilustração do arranjo experimental para a espectroscopia de transmitância total.



Fonte: O Autor.

Para a realização da espectroscopia de refletância total, como caracterização complementar, é necessário fazer uma adaptação no sistema experimental, onde a amostras são levemente inclinada em 6° em relação a face da esfera integradora, com a finalidade de desviar o feixe refletido do orifício de entrada da luz da fonte, de acordo com a ilustração 54. Este sistema adaptado de medida foi desenvolvido ao longo da pesquisa do doutorado.

Figura 54 – Ilustração do arranjo experimental para a espectroscopia de refletância total.



Fonte: O Autor.

A média da transmitância (T_m) e a média da refletância (R_m), foram usados as seguintes equações:

$$T_m = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} T(\lambda) d\lambda \quad (C.1)$$

e

$$R_m = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} R(\lambda) d\lambda \quad (C.2)$$

sendo, λ_i e λ_f são, respectivamente, os comprimentos de onda inicial e final da região do espectro eletromagnético analisado.

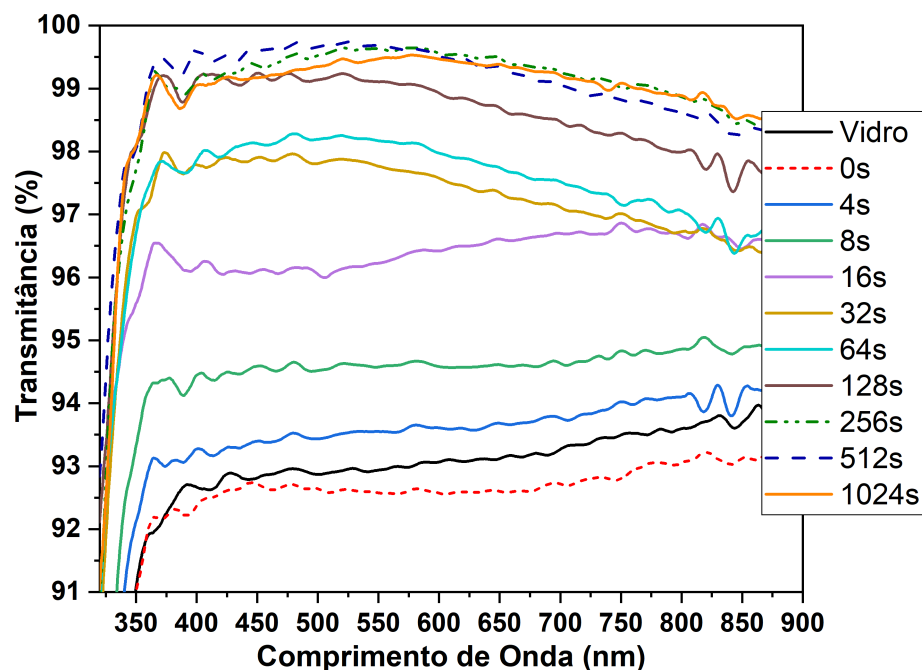
C.2 Resultados dos Filmes de Al_2O_3

Nesta seção, estão presentes os espectros UV-Vis de transmitância e refletância total obtidos no laboratório de óptica do CCAF, conforme o apêndice C.1. Estes resultados, foram obtidos preliminarmente e então, a partir destes, foram selecionados os melhores filmes para

serem encaminhados para caracterizações ópticas mais completas em outro laboratório, conforme descrito no capítulo 4. Além disso, os melhores filmes foram encaminhados para as demais caracterizações como, microscopia eletrônica de varredura e também para a montagem do painel fotovoltaico para a caracterização elétrica e obtenção dos parâmetros fotovoltaicos.

Na figura 55, pode-se observar os espectros de transmitância total de todos os filmes de Al_2O_3 para os diferentes tempos de *etching*, processo descrito na seção 4. Sendo notável o deslocamento do espectro, para valores maiores de transmitância, à medida que aumenta o tempo de *etching*. A partir destes resultados, foi possível selecionar os filmes com maior transmitância, no caso, 256s 512s e 1024s além do substrato de vidro e do filme 0s.

Figura 55 – Espectro de transmitância do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de *etching* superfície.

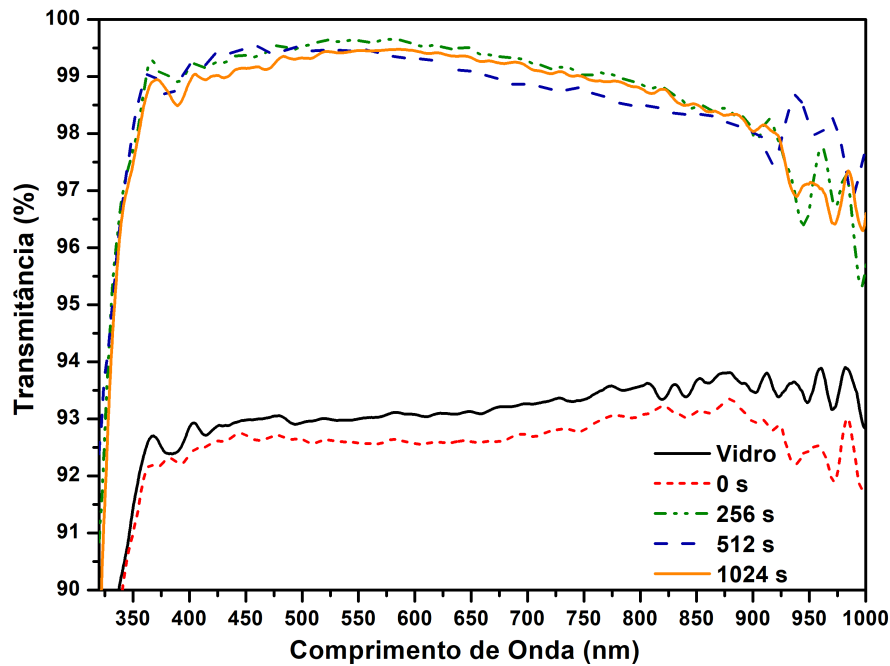


Fonte: O Autor.

Os resultados da espectroscopia de transmitância mostram o aumento da transmitância do vidro revestido com os filmes antirreflexivos (AR) 256s, 512s e 1024s, cobrindo todo o espectro visível, parte do UV alto e do infravermelho próximo, e obteve transmitância máxima na mesma região do espectro de maior intensidade da luz solar. A figura 56 mostra o espectro de transmitância e é possível observar que houve um aumento significativo na transmitância do filme 256s em relação ao substrato de vidro B 270[®] em 550 nm alcançando 99,65% de transmitância neste comprimento de onda. Para o filme 512s, no mesmo comprimento de onda, o incremento foi de 6,95% atingindo 99,47% e

o filme 1024s obteve um acréscimo de 6,99% chegando a uma transmitância máxima de 99,44%. Quando calcula-se a transmitância média para uma região do espectro, fica evidente também o aumento da transmitância do filme AR em relação ao substrato de vidro.

Figura 56 – Espectro de transmitância do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de tratamento de superfície.

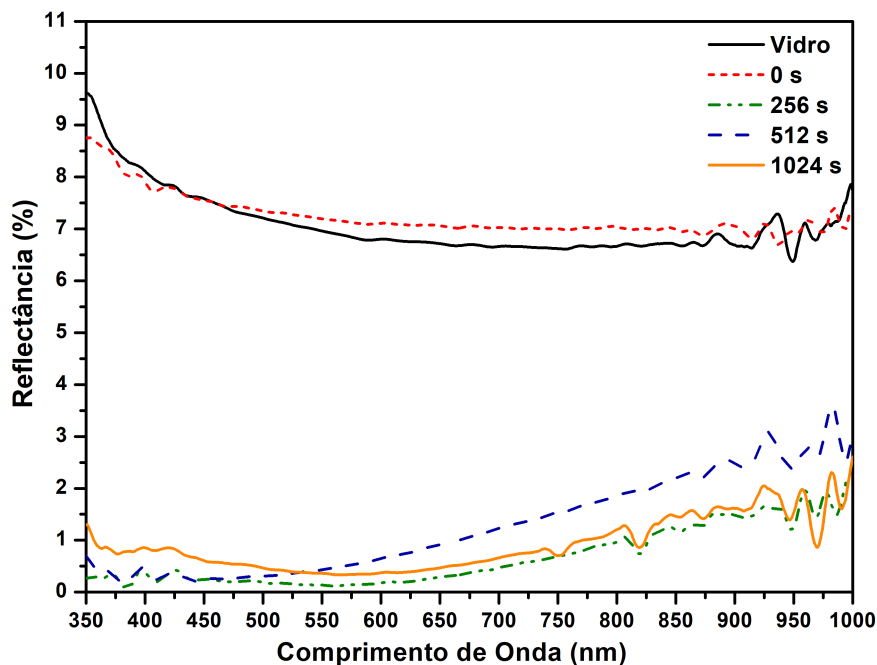


Fonte: O Autor.

O aumento da transmitância média na região do visível de 400 a 800 nm para o filme 256s, em relação ao substrato de vidro, foi de 6,71%. Para o filme 512s, o incremento de transmitância, na região do espectro visível, o ganho foi de 6,48%. E, finalmente, para o filme 1024s, o incremento de transmitância na região do espectro visível, foi de 6,54%.

A figura 57 mostra os espectros de refletância do substrato de vidro B 270® não revestido, filmes 0s e dos filmes AR 256s, 512s e 1024s. Pelas medições realizadas, obteve-se uma redução da refletância de 8,0% para, aproximadamente, 1,0% na região espectral do visível de 400 a 800 nm. Demonstrando a eficácia de todos os filmes AR 256s, 512s e 1024s para a supressão da refletância e estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados pelo espectro de transmitância, onde o revestimento com maior transmitância é o mesmo com menor refletância.

Figura 57 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os filmes com diferentes tempos de tratamento de superfície.



Fonte: O Autor.

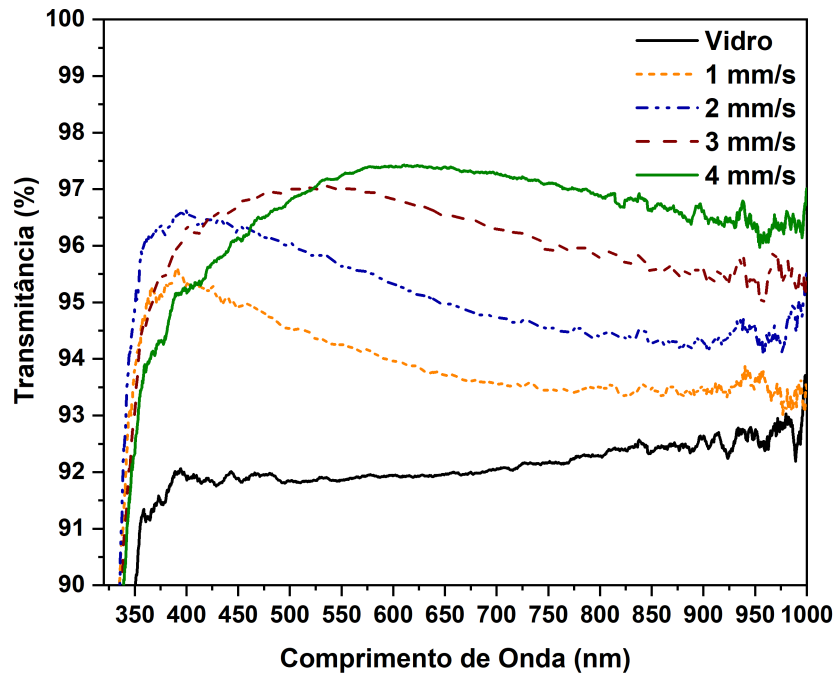
C.3 Resultados dos Filmes de $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$

Nesta seção, estão presentes os espectros UV-Vis de transmitância e refletância total obtidos no laboratório de óptica do CCAF, conforme o apêndice C.1. Estes resultados foram obtidos preliminarmente para avaliar se houve um aumento da transmitância e, conseqüentemente, uma redução da refletância, para então serem encaminhados para caracterizações ópticas mais completas em outro laboratório. Além disso, os filmes foram encaminhados para as demais caracterizações como, microscopia eletrônica de varredura e também para a montagem do painel fotovoltaico para a caracterização elétrica e obtenção dos parâmetros fotovoltaicos.

Os resultados da espectroscopia de transmitância mostram o aumento da transmitância do vidro revestido com os filmes antirreflexivos (AR) 1 mm/s, 2 mm/s, 3 mm/s e 4 mm/s, os quais representam as velocidades de emersão do filmes no processo de deposição por *dip coating*. Em todos os casos, os filmes depositados resultaram em um revestimento antirreflexo de banda larga que obteve transmitância máxima na mesma região do espectro em que há a maior intensidade da luz solar. A figura 58 mostra o espectro de transmitância, onde é possível observar que houve um aumento de 2,33% na transmitância do filme 1 mm/s em relação ao substrato de vidro na região do espectro visível (400 - 800 nm). Para o filme 2 mm/s obteve-se um incremento de 3,71% na transmitância, já, o filme 3 mm/s

um incremento de 5,0%. Para o filme de 4 mm/s o aumento foi levemente maior chegando à 5,40%.

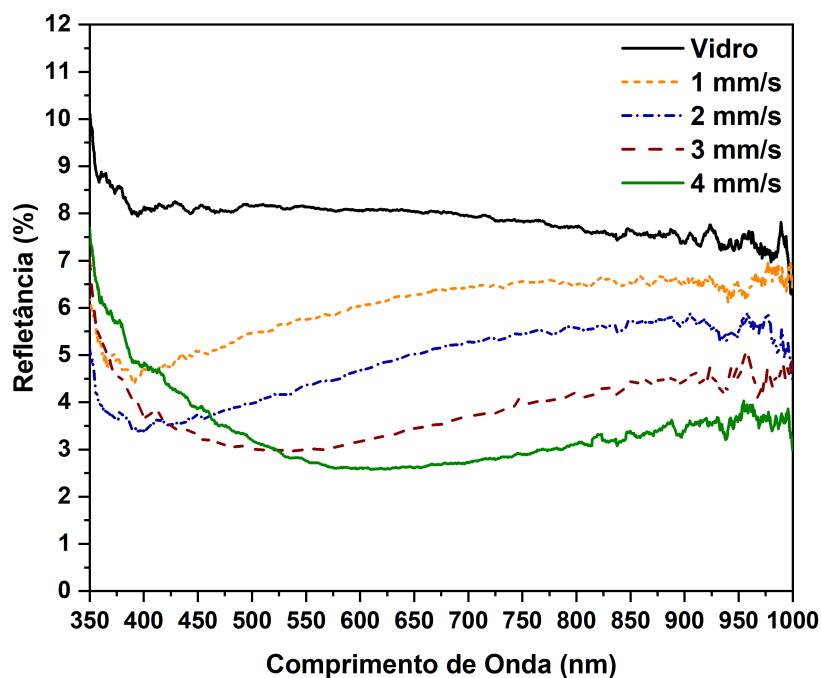
Figura 58 – Espectro de transmitância do substrato de vidro e para os revestimentos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ para diferentes velocidades de emersão.



Fonte: O Autor.

Olhando de um outro ponto de vista, a figura 59 mostra os espectros de refletância do substrato de vidro (sem filme) e dos filmes AR 1, 2, 3 e 4 mm/s. Obteve-se uma redução da refletância média de 8,0% para 5,33% na região espectral do visível de 400 a 800 nm, para o filme 1 mm/s. Nesta mesma região do espectro, o filme 2 mm/s reduziu para 4,15%. O filmes 3 mm/s, foi reduzido para 3,09%. E, por fim, o filme 4 mm/s apresentou refletância total média de 2,76%. Portanto, estes resultados mostram que o filme de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ foi efetivo na redução da refletância total.

Figura 59 – Espectro de refletância total do substrato de vidro e para os revestimentos de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ para diferentes velocidades de emersão.



Fonte: O Autor.

De fato, o filme de $\text{SiO}_2\text{--BaF}_2$ demonstrou eficácia na redução da refletância. No entanto, essa redução foi mais acentuada nos filmes com velocidade de emersão maiores, por exemplo, 3 e 4 mm/s. Na região do espectro visível, essa redução alcançou 61,37% para o filme 3 mm/s em relação ao substrato de vidro e de 65,50% para o filme 4 mm/s.