

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS Core@Shell, Obtida a Partir do Método
Hidrotérmico Assistido por Microondas**

Cristian Dias Fernandes

Pelotas, 2017

Cristian Dias Fernandes

Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS Core@Shell, Obtida a Partir do Método Hidrotérmico Assistido por Microondas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira

Pelotas, 2017

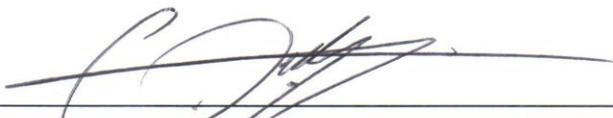
Cristian Dias Fernandes

Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS Core@Shell, Obtida a Partir do Método Hidrotérmico
Assistido por Microondas

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais Faculdade, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 21 de Fevereiro de 2017

Banca examinadora:



Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (orientador), Doutor em Química pela Universidade
Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.



Prof. Dr. Sergio da Silva Cava, Doutor em Química pela Universidade Federal de
São Carlos, UFSCAR, Brasil



Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, Doutor em Engenharia pela Rheinisch
Westfälische Technische Hochschule Aachen, RWTH-AACHEN, Alemanha.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

(José de Alencar)

*Dedico este trabalho, com muito carinho, a minha
esposa Fabiane, ao meu filho Guilherme
e a pequena Isabela que está por
nascer nos próximos meses.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa e companheira pelo apoio incondicional, principalmente pelas horas as quais estive eu, ou meus pensamentos, distantes em prol à realização deste trabalho.

A meu filho Guilherme por fazer parte da inspiração à realização deste trabalho.

Aos meus pais por me incentivarem a estudar.

Aos colegas e professores do grupo CCAF, em especial aos que contribuíram com seu conhecimento ajudando a agregar valores a este trabalho.

Aos técnicos do departamento de Física pela ajuda e disposição.

Ao CCAF pelas medidas ópticas e elétricas nas células solares.

A PUC-RS pelas medidas elétricas nas células solares e MEV-FEG.

Ao CEMESUL/FURG pelas medidas de DRX e MEV.

Ao Professor orientador Dr. Mario Lúcio Moreira pela confiança, perseverança, paciência e também por disseminar em mim o espírito científico.

E, Por fim a Deus por ter me dado forças para persistir nessa jornada.

RESUMO

FERNANDES, Cristian Dias. **Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS Core@Shell, Obtida a Partir do Método Hidrotérmico Assistido por Microondas**. 2017. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Diversos países vêm buscando formas de energias alternativas, com o objetivo de diminuir a poluição do meio ambiente, tais como energia eólica, biomassa, energia fotovoltaica, dentre outras. O efeito fotovoltaico é o princípio da conversão de energia solar em elétrica, que embasa os vários tipos de células fotovoltaicas existentes. Neste sentido, esta pesquisa visa descrever o desenvolvimento – síntese e montagem – de células fotovoltaica do tipo *core@shell* ZnO@ZnS, bem como realizar o teste de eficiência de conversão dos sistemas propostos. A síntese foi realizada a partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas, com a utilização dos precursores acetato de zinco e hidróxido de sódio para a obtenção do óxido de zinco (ZnO) e da tiuréia em conjunto com o acetato de zinco para a obtenção do recobrimento com ZnS, a fim de originar o sistema *core@shell* ZnO@ZnS. A confecção dos foto-eletrodos e contra-eletrodos das células foram feitos em placas de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). A deposição do composto ZnO@ZnS feita sobre a placa de FTO, para a formação do foto-eletródo, foi realizada por *doctor blade*, sofrendo posterior tratamento térmico, enquanto que os contra-eletrodos foram confeccionados com carbono e platina. Como eletrólitos foram utilizados os pares redox iodeto de potássio e iodeto de lítio. Para caracterização da síntese e do filme foram realizadas medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de UV-visível. Quanto às medidas elétricas foi realizado o levantamento da curva de resposta tensão Vs. tempo (V Vs. t), densidade de corrente de curto circuito Vs. tensão (J Vs. V) no escuro e densidade de corrente Vs. tensão, sob iluminação, com padrão de 1000 W/m², as quais foram importantes para que fosse determinada a densidade de corrente de curto circuito, tensão de circuito aberto e conseqüentemente, o fator de forma e a eficiência de conversão solar em elétrica, da célula fotovoltaica. Com os resultados obtidos a partir da construção das células, foi possível inferir que o foto-eletródo desenvolvido com o composto ZnO@ZnS possui potencial para aplicações fotovoltaica, apresentando resposta fotovoltaica, qualquer que fosse o eletrólito e/ou contra-eletródo utilizado. As células apresentaram eficiência menores que 1%, sendo que a célula de lítio e platina foi a que apresentou melhor eficiência de conversão (0,00289%). Todavia, o intuito do trabalho foi desenvolver uma célula sem sensibilizador que tivesse uma melhor longevidade e que não degradasse, fato que foi observado visto que as células permaneceram em funcionamento mesmo após a reposição do eletrólito. Deste modo, chegar ao equilíbrio entre eficiência e tempo de vida pode ser pauta para novos estudos, que levem os sistemas *core@shell* a novas perspectivas, além de servir de motivação para que outros pesquisadores possam utilizar tais conhecimentos, tanto na área de células fotovoltaicas, quanto para outros fins.

Palavras-chave: ZnO@ZnS, *core@shell*, célula fotovoltaica, hidrotermal assistido por micro-ondas.

ABSTRACT

FERNANDES, Cristian Dias. **Photovoltaic Cell ZnO@ZnS Core@Shell, Obtained from the microwave-assisted hydrothermal Method.** 2017. 81f. Dissertation (Master Degree em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Several countries have been looking for alternative forms of energy, with the aim of reducing pollution of the environment, such as wind energy, biomass, photovoltaic energy, among others. The photovoltaic effect is the principle of the conversion of solar energy into electricity, which bases the various types of existing photovoltaic cells. In this sense, this research aims to describe the development - synthesis and assembly - of photovoltaic cells of the *core@shell* ZnO@ZnS type, as well as performing the conversion efficiency test of the proposed systems. The synthesis was carried out using the microwave-assisted hydrothermal method, using the zinc acetate and sodium hydroxide precursors to obtain zinc oxide (ZnO) and thiourea together with zinc acetate to obtain of the ZnO coating, in order to originate the *core@shell* ZnO@ZnS system. The preparation of the photoelectrodes and counter electrodes of the cells were done on fluorine-doped tin oxide (FTO) plates. The deposition of the ZnO@ZnS compound on the FTO plate, for the formation of the photoelectrode, was performed by doctor blade, undergoing subsequent heat treatment, while the counter electrodes were made with carbon and platinum. As electrolytes the redox pairs were used potassium iodide and lithium iodide. To characterize the synthesis and the film, X-ray diffraction measurements, field scanning electron microscopy and UV-visible spectroscopy were performed. As for the electrical measurements was carried out lifting the response curve voltage Vs. time (V Vs. t), current density of short-circuit Vs. voltage (j Vs. V) in the dark and current density Vs. voltage, under a standard of 1000 W/m^2 , which were important to determine the short-circuit current, open-circuit voltage and, consequently, the form factor and the solar-to-electric conversion efficiency of the photovoltaic cell. With the results obtained from the construction of the cells, it was possible to infer that the photo-electrode developed with the compound ZnO@ZnS has potential for photovoltaic applications, presenting photovoltaic response, whatever the electrolyte and/or counter electrode used. The cells presented efficiency fewer than 1%, and the lithium and platinum cell presented the best conversion efficiency (0.00289%). However, the aim of the work was to develop a cell without sensitizing that had a better longevity and that did not degrade, a fact that was observed since the cells remained in operation even after the replacement of the electrolyte. In this way, reaching the balance between efficiency and life time can be a guideline for new studies that take the *core@shell* systems to new perspectives, as well as serve as motivation for other researchers to use such knowledge in the field of photovoltaic cells, and for other applications.

Keywords: ZnO@ZnS, *core@shell*, photovoltaic cell, microwave-assisted hydrothermal

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1 Um breve histórico acerca da energia fotovoltaica	21
3.2 O efeito fotovoltaico e as gerações das células fotovoltaicas.....	22
3.3 A célula de Grätzel	23
3.4 Parâmetros Fotovoltaicos, Modelagem e Circuito Equivalente	25
3.4.1 Parâmetros Fotovoltaicos.....	25
3.4.2 Modelagem e circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real.....	26
3.5 Eletrodos de Semicondutores	29
3.6 Nanoestruturas de ZnO e ZnS	30
3.7 Sistemas Core@Shell	34
3.8 Fotoluminescência	37
3.9 O Método Hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)	39
4 JUSTIFICATIVA	41
5 MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1 Descrição da 1ª Etapa: síntese	43
5.1.1 Síntese de ZnO.....	43
5.1.2 Síntese de ZnO@ZnS.....	44
5.2 Descrição da 2ª Etapa: montagem da célula.....	46
5.2.1 Considerações gerais sobre a construção	46
5.2.2 Procedimentos para obtenção do foto-eletrodo.....	47
5.2.3 O eletrólito.....	48
5.2.4 Procedimentos para obtenção do contra-eletrodo.....	49
5.2.5 Finalização da célula fotovoltaica.....	50

5.3 Descrição da 3ª Etapa: Técnicas de Caracterização e Medidas elétricas.....	52
5.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	52
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	53
5.3.3 Espectroscopia de UV – Visível.....	54
5.3.4 Medidas Elétricas	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1 Caracterizações Morfológica e Estrutural.....	59
6.2 Medidas Ópticas.....	68
6.3 Medidas Elétricas	69
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mapa da Radiação solar Global Horizontal Média anual, do território brasileiro	19
Figura 2	Esquema de uma célula de Grätzel sensibilizada por corante (adaptado)	25
Figura 3	Princípio de operação e diagrama do nível de energia de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado)	25
Figura 4	Curvas de densidade de corrente Vs. Tensão (J Vs. V) para uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação (adaptada)	26
Figura 5	Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real	29
Figura 6	Curva de J Vs. V para uma célula PV com: (1) $R_P \rightarrow \infty$ e $R_S \rightarrow 0\Omega$; (Caso ideal) ; (2) $R_P = 50\Omega$ e $R_S = 0\Omega$ e (3) $R_P \rightarrow \infty$ e $R_S = 5\Omega$	30
Figura 7	Esquema comparativo entre as bandas de condução e banda de valência para um condutor, semicondutor e não-condutor (isolante), genéricos	31
Figura 8	Representação das possíveis estruturas nanocristalinas para o ZnO. (a) sal de rocha, (b) Blenda de Zinco, (c) Wurtzita, onde as esferas em cinza e preto representam, respectivamente, o Zinco e o Oxigênio (adaptado)	33
Figura 9	Espectro da radiação solar (adaptado)	34
Figura 10	Representação das estruturas cristalinas: (a) Wurtzita (ZW) e; (b) Blenda de Zinco (ZB) do ZnS	35
Figura 11	Representação esquemática da borda de alinhamento de bandas dos sistemas core@shell do tipo I e tipo II	36
Figura 12	Espectro de fotoluminescência para as amostras sintetizadas em água	38
Figura 13	Espectro de fotoluminescência para as amostras sintetizadas em etilenoglicol (EG)	38
Figura 14	Tipos de decaimentos para um material hipotético	40
Figura 15	Descrição do equipamento que compõe o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas	41

Figura 16	Esquema representativo para o desenvolvimento de uma célula PV Core@shell ZnO@ZnS	43
Figura 17	Sistema usado para o método hidrotermal assistido por Micro-ondas (HAM), (adaptado)	45
Figura 18	Perfil térmico utilizado na síntese do ZnO e ZnS@ZnS	45
Figura 19	Esquema descritivo da síntese de ZnO, obtido pelo método HAM (adaptado)	46
Figura 20	Esquema descritivo da síntese de ZnO@ZnS, obtido pelo método HAM (adaptado)	47
Figura 21	Deposição do filme de ZnO@ZnS pelo método <i>Doctor-Blade</i> sobre substrato (FTO) (adaptado)	49
Figura 22	Foto-eletrodo obtido pela técnica <i>Doctor-Blade</i>	50
Figura 23	Contra-eletrodo de carbono (grafite) em substrato de FTO	51
Figura 24	Contra-eletrodo de Platina em substrato de FTO	51
Figura 25	Ilustração da célula fotovoltaica Core@Shell ZnO@ZnS pretendida (adaptada)	52
Figura 26	Padrão adotado, com as respectivas medidas, para a montagem da célula PV pretendida (adaptado)	52
Figura 27	Eletrólitos utilizados como par redox – lítio e potássio – e seringa de 5 ml adaptada, com ponta de silicone, usada para colocação do eletrólito nas células fotovoltaicas	53
Figura 28	Célula fotovoltaica core@shell ZnO@ZnS finalizada para a realização das medidas elétricas	53
Figura 29	Representação da interação entre elétron-matéria(amostra) e a consequência decorrida da interação, podendo fornecer diferentes tipos de informação da superfície da amostra	56
Figura 30	Arranjo óptico com uma esfera integradora para medidas de DRS	57
Figura 31	Circuito didático/experimental para a obtenção de curvas J Vs. V	60

Figura 32	Sistema de medição simplificado, com a SMU U2702 da <i>Keysight</i> , para obtenção das curvas J Vs. V no escuro	60
Figura 33	Sistema de medição para obtenção das curvas J Vs. V, sob iluminação de 100 mW/cm ² :(a) Visão geral do sistema de medição; (b) Caixa preta de inserção da célula (c) célula a ser medida, sobre o suporte; (d) sistema de aquisição de dados	61
Figura 34	Pós obtidos a partir do método HAM para (a) ZnO sintetizado em água; (b) ZnO sintetizado em água e ZnS em EG; (c) ZnO sintetizado em água e ZnS em água	62
Figura 35	Análise morfológica do composto ZnO com resolução de (a) 10000X; (b) 20000X; (c) 50000; (d) 80000 X	63
Figura 36	Análise morfológica do filme de ZnO@ZnS, sobre o substrato de FTO, com ampliação de: (a) 2000X; (b) 5000X; (c) 20000X; (d) 50000X	64
Figura 37	EDS do composto ZnO@ZnS, do ponto 1 (esquerda), feito em conjunto com a MEV-FEG	65
Figura 38	EDS do composto ZnO@ZnS, do ponto 2 (direita), feito em conjunto com a MEV-FEG	65
Figura 39	Difratogramas de ZnO e ZnO@ZnS, obtidos a partir do método HAM	67
Figura 40	Análise morfológica do filme de FTO, com resolução de: (a) 10000X; (b) 20000X; (c) 50000; (d) 80000 X	67
Figura 41	Análise morfológica do filme de Platina depositado sobre o substrato de FTO para: (a) 5000x; (c) 20000x; (e) 50000x; (f) e 80000x	68
Figura 42	Análise EDS da platina realizado no ponto 1 (a direita), em conjunto com a MEV-FEG	69
Figura 43	Análise EDS da platina realizado no ponto 2 (a esquerda), em conjunto com a MEV-FEG	69
Figura 44	Espectro de absorbância das amostras: (A) ZnO (H ₂ O); (B) ZnO@ZnS (H ₂ O)	71
Figura 45	Espectro de absorbância das amostras: ZnO (H ₂ O) e ZnO@ZnS (H ₂ O) sobrepostos	71

Figura 46	Resposta V Vs. t (Tensão Vs. Tempo) para as células fotovoltaicas de Li-Pt (lítio+platina), K-Pt (potássio+platina) e K-C (potássio+carbono (grafite))	72
Figura 47	Resposta I Vs. V (Corrente Elétrica Vs. Tensão), no escuro, para as células fotovoltaicas de Li-Pt (lítio+platina), K-C (potássio+carbono(grafite)), K-Pt (potássio+platina)	73
Figura 48	Resposta J Vs. V (Corrente Elétrica Vs. Tensão), sob iluminação padrão de 1000 W.m^{-2} , para as células fotovoltaicas de Li-Pt (lítio+platina), K-C (potássio+carbono (grafite)), K-Pt (potássio+platina)	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estado da arte das células fotovoltaicas conforme as condições padrão: AM 1.5 (1000 W/m ²) a 25 °C	24
Tabela 2	Parâmetros fotovoltaicos com foto-eletrodos recobertos com apenas ZnO e com 5, 10 e 15 camadas de ZnS	37
Tabela 3	Comparação entre as propriedades fotovoltaicas de células solares DSSCs de ZnO@ZnS	37
Tabela 4	Performances de ZnO e ZnO@ZnS DSSCs	37
Tabela 5	Resultados sobre a utilização do composto ZnO@ZnS Core/Shell em aplicações como foto-eletrodo de células fotovoltaicas (adaptado)	38
Tabela 6	Diferentes tipos de fotoluminescência quanto à origem (adaptado)	39
Tabela 7	Eficiência (η) de vários sistemas a base de ZnO nanoestruturado, aplicados como fotoadonos (adaptado)	42
Tabela 8	Reagentes utilizados na síntese do sistema Core/Shell ZnO@ZnS	44
Tabela 9	Material utilizado para a confecção das células fotovoltaicas	48
Tabela 10	Material utilizado para a confecção da pasta de ZnO@ZnS, para a deposição por <i>Doctor Blade</i>	49
Tabela 11	Resultados dos níveis percentuais de Zn, S e O realizado por EDS do ponto 1 (a esquerda)	66
Tabela 12	Resultados dos níveis percentuais de Zn, S e O realizado por EDS do ponto 2 (a direita)	66
Tabela 13	Resultados dos níveis percentuais de Zn, S, Sn e O realizado por EDS do ponto 1 (a direita).....	70
Tabela 14	Resultados dos níveis percentuais de Zn, S, Sn e O realizado por EDS do ponto 2 (a esquerda)	70
Tabela 15	indicador dos parâmetros fotovoltaicos e eficiência de conversão solar em elétrica para as células PV obtidas	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C	Velocidade da luz no vácuo
CCAF	Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica - UFPEL
CIGS	Cobre-índio-Gálio-Estanho
DSSC	<i>Dye-sensitized solar cell</i> - Célula solar Sensibilizada por Corante
e	Carga elementar do elétron
E	Energia do fóton
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EG	Etilenoglicol
FF	Fator de forma
FL	Fotoluminescente
$F_{R\infty}$	Coeficiente de absorção
FTO	Óxido de estanho dopado com Flúor
HAM	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
I	Corrente elétrica que uma célula pode entregar a uma carga
I_L	Corrente elétrica fotogerada pela célula fotovoltaica
I_D	Corrente elétrica da célula no escuro
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
LabCEMM	Laboratório central de microscopia e microanálise – PUC/RS
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
PN	Junção de semicondutor de silício
PV	Fotovoltaica
P_{INC}	Potência incidente
P_{SAIDA}	Potência máxima fornecida pela célula fotovoltaica

R	Resistência elétrica
R_p	Resistência elétrica de recombinação
R_s	Resistência elétrica interna em série
SMU	<i>Source Measure Unit</i> – Unidade de alimentação e medição
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i> – Óxido Condutivo Transparente
V_{oc}	Tensão de Circuito aberto
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
η	Eficiência de conversão de energia solar em elétrica
ν	Freqüência da radiação incidente

1 INTRODUÇÃO

Há muito tempo busca-se formas alternativas de energia que possam reduzir a geração e o conseqüente impacto ambiental e econômico da geração elétrica oriunda das usinas hidroelétricas, termoelétricas e nucleares (DE JONG; KIPERSTOK; TORRES, 2015). Ainda vem ao encontro deste estudo a atual conjuntura em relação à alta taxa de emissão de CO₂ na atmosfera, fato que corrobora a utilização de energias limpas em substituição de combustíveis fósseis (REVELL, 2014).

Diversos países buscam formas de energias alternativas, tais como energia eólica (DINCER, 2011), biomassa (BALAT, 2011), energia fotovoltaica (BAGNALL; BORELAND, 2008), dentre outras. Acredita-se que a utilização destas seja uma das formas pertinentes no que tange uma diminuição da poluição do meio ambiente, em prol de um desenvolvimento sustentável (CARTELLE BARROS et al., 2015).

Nesse sentido, tratando-se em especial da energia fotovoltaica, foi constatado um aumento de mais de 317% na produção mundial de módulos fotovoltaicos entre 2007 e 2009. Fato decorrente das políticas de incentivos nacionais, especialmente na Alemanha, Japão, Espanha e Estados Unidos (MARTINS et al., 2008).

Devido a estes incentivos a Alemanha possui em sua matriz energética cerca de 7,5% de energia solar (WIRTH, 2015), Espanha 10% e Itália 9% no continente Europeu. Enquanto que a América Latina em 2005 representava um percentual de apenas 1% no mercado mundial (BUSINESS, 2010).

No Brasil a energia fotovoltaica é muito subutilizada (DE JONG; KIPERSTOK; TORRES, 2015) todavia, demonstra ter um grande potencial para a produção de energia elétrica a partir desta fonte. Segundo o atlas Brasileiro de energia solar (2006), os valores de irradiação solar incidente, em qualquer região do Brasil variam em média de 4200 a 6700 kWh/m² (Figura 1), e são maiores do que em países como Alemanha (900-1250 kWh/m²), França (900-1650 kWh/m²) e Espanha (1200-1850 kWh/m²), os quais projetos de aproveitamento da energia solar são amplamente difundidos, inclusive alguns contando com recursos governamentais (PEREIRA et al., 2006).

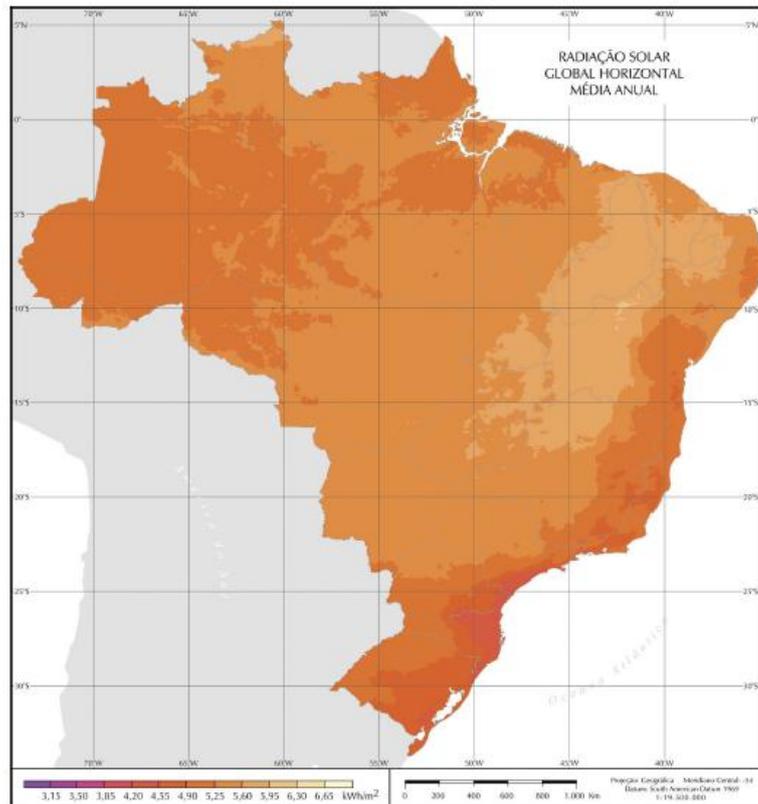


Figura 1: Mapa da Radiação solar Global Horizontal Média anual, do território brasileiro.
Fonte: (PEREIRA et al., 2006)

Nesse sentido, ainda vem ao encontro à ideia de Bronzatti e Neto, (2008), a qual demonstra que o Brasil, a partir de 2020, terá a capacidade de produzir mais energia elétrica a partir da produção fotovoltaica e a um preço competitivo, equivalente ao preço da energia elétrica produzida por uma usina hidroelétrica. Foi observada essa tendência principalmente nas regiões com altos índices de incidência solar como é o caso de grande parte do Nordeste e dos estados de Goiás e Mato Grosso do Sul (BRONZATTI; NETO, 2008).

A carência de materiais para a produção de células fotovoltaicas, que ofereçam uma melhor eficiência de conversão faz com que haja a busca por novos tipos de células, como por exemplo, as do tipo core@shell. Com esse viés, este trabalho tem como pano de fundo o trabalho realizado por Flores (2015) que, ao realizar um estudo com um sistema core@shell ZnO@ZnS conseguiu inferir que, tal composto, possuía propriedades ópticas interessantes para ser utilizado como fotoeletrodo em células fotovoltaicas. A partir dessa perspectiva, iniciou-se o estudo do desenvolvimento de células fotovoltaicas com o sistema core@shell ZnO@ZnS.

Uma vez que, o sistema core@shell pretendido trabalha com dois compostos diferentes, podemos destes, extrair o que cada um tem de melhor. De um deles – ZnO –, as propriedades estruturais, e uma excelente condutividade elétrica, enquanto do outro – ZnS – as propriedades ópticas, com maior capacidade de absorção de fótons em comprimentos de onda específicos, quando hibridizado com o ZnO, formando o sistema core@shell (CAO; WU; NI, 2012; FLORES et al., 2016).

Em contraste com o exposto, ainda há a possibilidade de serem utilizados solventes diferentes (água, etilenoglicol (EG), dentre outros), na síntese do composto core@shell. Assim, é possível acentuar determinadas propriedades que possibilitariam a utilização destes, para a construção de uma célula fotovoltaica, ou então para utilizar tal sistema em outras aplicações (FLORES, 2015).

Com esta perspectiva busca-se, com este estudo, desenvolver uma célula fotovoltaica ZnO@ZnS core@Shell, a fim de entender melhor o seu comportamento e sermos capazes de estipular quais as condições que podem levar a melhores respostas elétricas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa visa obter a síntese do eletrodo e montagem de uma célula fotovoltaica eletroquímica, a partir de um sistema core@shell ZnO@ZnS, bem como inferir o comportamento deste sistema a partir de suas propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e elétricas.

2.2 Objetivos Específicos

- obter ZnO e ZnO@ZnS core@shell para ser utilizado como foto-eletrodo de uma célula fotovoltaica;
- escolher a melhor concentração a ser utilizada do – par redox de iodo/triiodeto – para utilização como eletrólito de uma célula fotovoltaica;
- obter um contra eletrodo para ser utilizado em uma célula fotovoltaica;
- construir uma célula fotovoltaica totalmente inorgânica com base em um sistema core@shell ZnO@ZnS;
- determinar os parâmetros fotovoltaicos como densidade de corrente de curto- circuito (J_{SC}), tensão de circuito aberto (V_{OC}), fator de forma (FF), e eficiência de conversão (η) de cada célula;
- desenvolver uma célula fotovoltaica que corresponda à melhor eficiência possível.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Um breve histórico acerca da energia fotovoltaica

O termo fotovoltaico possui sua origem a partir da união de dois termos gregos “*phos*” que significa luz e “*voltaic*” que quer dizer eletricidade. Em 1839, Edmond Becquerel, um físico francês, constatou pela primeira vez que alguns materiais conseguiam produzir intensidades de corrente elétrica, quando eram expostos à luz (BECQUEREL, 1839).

Mais tarde, em 1873, Smith demonstrou o efeito da fotocondutividade, mas somente em 1877 Adams e Day (1877) construíram a primeira célula fotovoltaica, na qual dois eletrodos de selênio produziam uma corrente elétrica quando expostos a luz, sendo, em 1883, Charles Fritts, o precursor no desenvolvimento das primeiras células produzidas com junções de selênio (SILVA, 2015).

Até 1914, foram realizadas muitas pesquisas sobre a utilização do selênio no desenvolvimento de células fotovoltaicas as quais já apresentavam uma eficiência, em torno de 1% – 2%, porém, ainda muito pequena (BRITO; SERRA, 2015).

Somente em 1947, com a descoberta do transistor por Shockley, Bardeen e Brattain, foi que se estabeleceu uma nova etapa no que tange à produção de células fotovoltaicas, assim nos anos 1940 e 1950 iniciava-se a era moderna das células solares, com a produção de silício cristalino de alta pureza, a partir do processo denominado *Czochralski*¹ (HERSCH; ZWEIBEL, 1982).

Em 1954, foi anunciada pelos laboratórios Bell, a construção da primeira célula solar à base de silício, dando origem à primeira geração de células fotovoltaicas (VALLÊRA, 2007). E, em 1958 ocorreram os primeiros registros sobre aplicações espaciais com células fotovoltaicas (PV) (BRITO; SERRA, 2015).

A partir deste momento, muito se tem pesquisado sobre sistemas fotovoltaicos, os quais deram origem às células de primeira geração, já salientadas – as de silício –, as de segunda geração – de filmes finos - e as de terceira geração - células multicamadas. Tais tecnologias abriram caminho para outros sistemas como as células sensibilizadas por corante (DSSC), perovesquitas, core@shell, dentre outros tipos (BAGNALL; BORELAND, 2008; GREEN et al., 2015).

¹ É um processo de crescimento de cristais de mono domínio (monocristais).
<<https://www.waferworld.com/czochralski-process-and-silicon-wafers> >

3.2 O efeito fotovoltaico e as gerações das células fotovoltaicas

De forma geral, o efeito fotovoltaico consiste basicamente na conversão de energia solar em eletricidade (energia elétrica). De forma simples, pode-se descrever o efeito fotovoltaico como segue: quando sobre uma célula fotovoltaica é incidida (adentra) uma determinada quantidade de radiação eletromagnética – que é pura energia – e é capaz de excitar os elétrons (partículas eletricamente carregadas). Estes podem ser liberados passando da banda de valência para a banda de condução do semicondutor vencendo o potencial de barreira (gap) do material. Uma barreira de potencial que é característica da célula atua sobre estes elétrons para produzir uma voltagem (chamada de fotovoltagem) a qual pode ser utilizada para conduzir uma corrente elétrica através de um circuito (HERSCH; ZWEIBEL, 1982).

As células fotovoltaicas são dispositivos baseados no efeito fotovoltaico e podem inicialmente ser divididas em três gerações, as quais diferem, por fatores como: quanto a sua tecnologia; em relação a sua estrutura; e materiais utilizados em sua construção.

A primeira geração de células fotovoltaicas é a das células baseadas em silício cristalino as quais são muito referenciadas quanto à utilização na área de eletrônica em circuitos integrados (CI's). Sua estrutura pode ser encontrada na forma de monocristais, estruturas multicristalinas chamadas de *wafers* (BAGNALL; BORELAND, 2008).

A segunda geração de células fotovoltaicas é baseada na tecnologia de filmes finos. Tal segmento surgiu com a proposta da redução do custo (custo/potência) dos módulos, que a geração anterior oferecia devido ao alto consumo de energia de fabricação. Tal categoria previa a remoção do material desnecessário na confecção das células fotovoltaicas, pois os dispositivos seriam compostos por mono junções com menos material, uma vez que seriam deposições de camadas muito finas, de materiais semicondutores como silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe) ou cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) depositados em substratos de baixo custo. Todavia, os sistemas propostos demonstraram ter uma baixa eficiência em relação ao sistema anterior. Ganhou-se em custo, em contra partida perdeu-se em eficiência (YAMAMOTO, 1999; GREEN et al., 2004).

Em busca de um dispositivo que oferecesse uma alta eficiência e um baixo custo, surgiram as células fotovoltaicas de terceira geração, baseada na junção de camadas de materiais diferentes (BAGNALL; BORELAND, 2008).

A tabela 1 expõe o estado da arte de alguns tipos de células fotovoltaicas, relacionadas aos seus respectivos parâmetros fotovoltaicos, área, fabricante e, principalmente a eficiência de conversão (η) para cada célula, até 2016

Tabela 1: Estado da arte das células fotovoltaicas conforme as condições padrão: AM 1.5 (1000 W/m²) a 25 °C (adaptada).

Classificação	A (cm ²)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	Fabricante
Si-c	4,000	42,70	0,706	0,83	25,0	UNSW-PERL
Si-pc	1,002	38,00	0,664	0,81	20,4	FhG-ISE
GaAs	0,993	29,68	1,122	0,87	28,8	Alta Devices
CIGS	0,996	34,80	0,713	0,79	19,6	NREL
CdTe	1,066	28,99	0,842	0,76	17,3	First Solar
Si-a	1,036	16,75	0,886	0,67	10,1	Oerlikon Solar
DSSC	1,007	21,93	0,714	0,70	11,0	Sharp
Heterojunção Orgânica	1,021	16,75	0,899	0,66	10,0	Mitsubishi Chemical

Fonte: (GREEN et al., 2012).

3.3 A célula de Grätzel

A célula de Grätzel, também conhecida como célula solar fotoquímica ou ainda como DSSC (*dye-sensitized solar cell*) denominada célula solar sensibilizada por corante, foi originada a partir de pesquisas realizadas por Michael Grätzel e seus colaboradores na cidade de Lausanne, na Suíça (GRÄTZEL, 2005).

A célula contém cinco componentes: um suporte mecânico revestido com óxido condutivo transparente (TCO); o filme semicondutor, em geral de TiO₂; um sensibilizador adsorvido sobre a superfície do semicondutor; um eletrólito que contém um mediador redox; e um contra-eletrodo com a capacidade de regenerar o mediador redox. De acordo com a figura 2, pode ser verificado o esquema de uma célula de Grätzel sensibilizada por corante (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011).

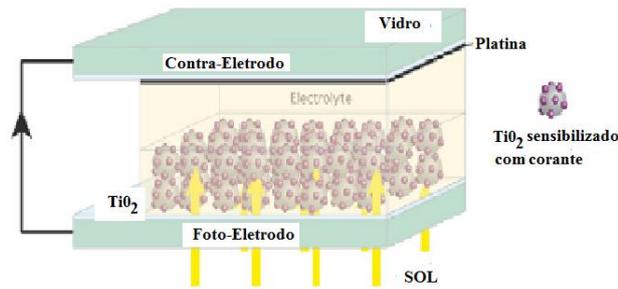


Figura 2: Esquema de uma célula de Grätzel sensibilizada por corante (adaptado).
Fonte: (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011).

O princípio de funcionamento da célula fotovoltaica de Grätzel é apresentado na figura 3. Neste tipo de célula o processo inicia quando o sensibilizador S absorve um fóton de comprimento de onda específico dentro da faixa de energia da luz visível. Como o efeito é quantizado tal fato leva o sensibilizador a um estado excitado S^* , o qual injeta um elétron à banda de condução do semiconductor, deixando o sensibilizador em um estado oxidado S^+ . Assim, a função deste sensibilizador é absorver fótons em uma faixa de energia onde dentro do espectro solar haja maior intensidade que na região típica de absorção de semicondutores como o TiO_2 . O elétron injetado na banda de condução flui através da rede de semicondutores para chegar ao contato traseiro e, depois, através da carga externa para o contra-eletrodo a fim de reduzir o mediador redox (eletrólito) que, por sua vez, volta a regenerar o sensibilizador, completando o ciclo (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011).

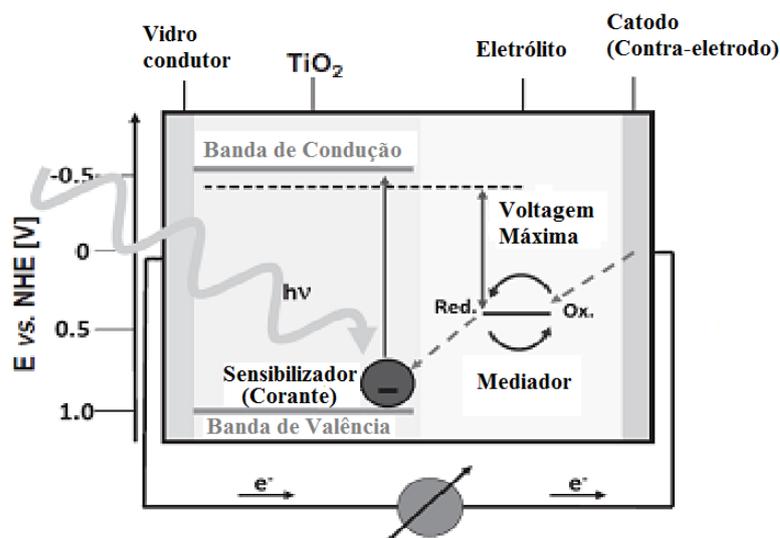


Figura 3: Princípio de operação e diagrama do nível de energia de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado).

Fonte: (NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011).

3.4 Parâmetros Fotovoltaicos, Modelagem e Circuito Equivalente

3.4.1 Parâmetros Fotovoltaicos

As células fotovoltaicas são caracterizadas a partir de curvas J vs. V , as quais podem ser observadas na figura 4.

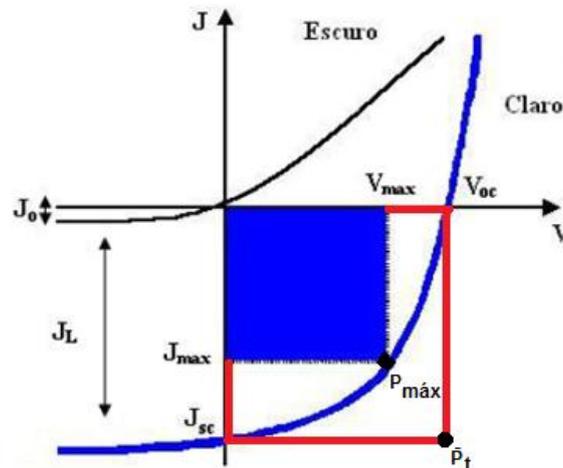


Figura 4: Curvas de densidade de corrente vs. tensão (J vs. V) para uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação (adaptada).

Fonte: (SHAH et al., 1999)

Para o levantamento das curvas, determinam-se o que denotam de parâmetros fotovoltaicos, os quais as qualificam em termos de sua eficiência de conversão de energia solar em elétrica. Os parâmetros fotovoltaicos são:

- Densidade de Corrente de Curto Circuito (J_{sc}): Descreve a capacidade máxima de Intensidade de corrente elétrica fornecida por unidade de superfície (cm^2 ou m^2), normalizada, em condições de curto circuito (Resistência elétrica nula ($R=0$)), sob condições padrão de $1000 W.m^{-2}$, a $25^\circ C$;
- Tensão de Circuito-Aberto (V_{oc}): Descreve a capacidade de fornecimento de tensão da célula fotovoltaica em condições de circuito aberto (Resistência elétrica infinita ($R=\infty$)), sob condições padrão de $1000 W.m^{-2}$, a $25^\circ C$;

- Fator de Forma (FF): É dada pela razão entre a potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) fornecida pela célula fotovoltaica, dada pelo produto da tensão máxima ($V_{m\acute{a}x}$) e a densidade de corrente máxima ($J_{m\acute{a}x}$) identificada na figura 4 e a potência total ideal, dada pelo produto da tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), conforme pode ser determinado pela expressão a seguir

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_t} = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot J_{m\acute{a}x}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (1)$$

- Potência incidente (P_{Inc}): É a potência de irradiação solar incidente sobre a célula, denotada por $P_{AM1.5}$ quando padrão e equivale a $1000W.m^{-2} = 0,1W.cm^{-2}$.
- E finalmente a eficiência de conversão da energia solar em elétrica (η): Esta relacionada com a capacidade que a célula solar tem de converter energia solar em energia elétrica quando iluminada por uma fonte solar padrão de potência $P_{AM1.5}$ ($P_{Inc}=1000 W.m^{-2} = 0,1 W.cm^{-2}$). Sendo, sua expressão:

$$\eta = \frac{P_{SAÍDA}}{P_{AM1.5}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{0,1} \quad (2)$$

onde, $P_{SAÍDA}$ é a potência máxima fornecida pela célula fotovoltaica em função do fator de forma (FF).

3.4.2 Modelagem e circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real

Um modelo de célula fotovoltaica pode ser considerado a partir do comportamento de uma célula fotovoltaica como um diodo – uma junção PN –, que ao ser iluminado por uma fonte radiante é capaz de funcionar como um gerador de corrente, o qual pode entregar energia a uma carga (HECKTHEUER, 2001).

A corrente elétrica (I) que uma célula fotovoltaica pode entregar a uma carga, considerando-se o sistema ideal, pode ser descrita como:

$$I = I_L - I_D(V) \quad (3)$$

Onde, I_L representa a corrente fotogerada quando a célula está iluminada e I_D representa a corrente da célula quando esta estiver no escuro.

Uma boa aproximação já utilizada para a célula no escuro, visto que o comportamento de uma célula não é linear, é utilizar uma exponencial (WATKINS; BURGESS, 1978).

Assim, por definição:

$$I_D(V) = I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{eV}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (4)$$

onde:

I_0 = é a corrente de saturação reversa (da ordem de 10^{-8} A)

e = corresponde a carga elementar do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

V = é a tensão nos terminais da célula (V)

m = é o fator de idealidade do diodo ($m = 1$ para diodo ideal ; $m > 1$ para diodo real)

k = constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T = é a temperatura absoluta da junção da célula (K)

Substituindo-se (4) em (3), obtém-se (5):

$$I = I_L - I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{eV}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

Porém, para uma célula PV real surgem mais dois elementos que são duas resistências elétricas (R_P e R_S). O circuito da figura 5 denota o comportamento de uma célula PV real com as devidas resistências R_P e R_S .

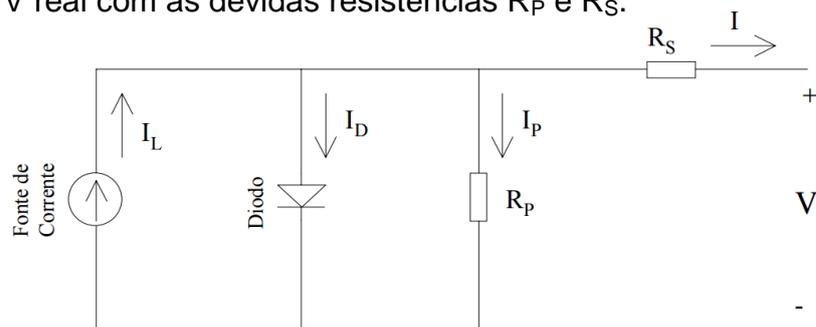


Figura 5: Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real
Fonte: (HECKTHEUER, 2001)

Os termos representados no circuito são:

- I = a corrente real da célula fotovoltaica;
- I_L = representa a intensidade de corrente elétrica entregue pelo gerador de corrente, sendo proporcional à radiação solar incidente;
- $I_D(V)$ = representa a intensidade de corrente elétrica na junção PN do diodo, sendo função da tensão entre os terminais da célula fotovoltaica e da temperatura;
- I_P = representa as correntes de fuga circulantes à célula fotovoltaica, sendo função das correntes que circulam pelas bordas da célula e pelas correntes devido a imperfeições do material e microfissuras;
- R_P = é a resistência elétrica relacionada ao processo de fabricação do material, associada a todas as correntes de fuga no dispositivo, é devida ao processo de recombinação parcial dos portadores de carga, e ocorrem geralmente nas superfícies de contato entre os meios;
- R_S = é a resistência elétrica associada às resistências de contato, do filme ativo e do circuito.

Para um sistema fotovoltaico ideal R_P deveria tender ao infinito ($R_P \rightarrow \infty$) e R_S deveria tender a zero ($R_S \rightarrow 0\Omega$), conforme a figura 6.

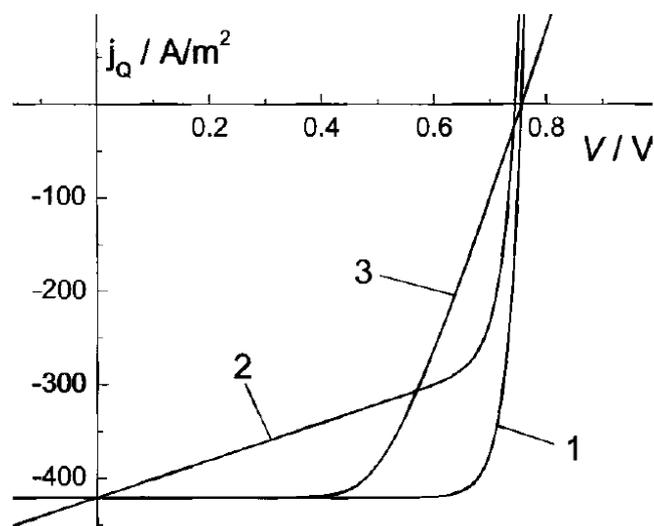


Figura 6: Curva de J Vs. V para uma célula PV com: (1) $R_P \rightarrow \infty$ e $R_S \rightarrow 0\Omega$; (Caso ideal) ; (2) $R_P = 50\Omega$ e $R_S = 0\Omega$ e (3) $R_P \rightarrow \infty$ e $R_S = 5\Omega$

Fonte: (WÜRFEL, 2005).

Levando em consideração a contribuição das resistências R_P e R_S , temos acrescentado à equação (5) o fator (6):

$$\left[\frac{V + IR_S}{R_P} \right] \quad (6)$$

Resultando por conseguinte em (7):

$$I = I_L - I_0 \cdot \left[e^{\left(\frac{eV}{mkT} \right)} - 1 \right] - \left[\frac{V + IR_S}{R_P} \right] \quad (7)$$

As resistências elétricas R_P e R_S têm grande influência sobre V_{OC} , J_{SC} e FF, Conforme pode ser observado na figura 6, um aumento em R_P pode provocar uma queda em V_{OC} e FF, porém não altera J_{SC} . Um aumento em R_S poderá diminuir o J_{SC} e FF e tornar a curva mais achatada próximo ao V_{OC} . Para R_S muito grande a curva apresentará o comportamento praticamente linear – como o de um resistor – (PETRITSCH, 2002; WÜRFEL, 2005).

3.5 Eletrodos de Semicondutores

Semicondutores são materiais que possuem propriedades intermediárias entre os condutores e isolantes (figura 7). As condutividades nos semicondutores variam entre 10^{-4} e $10^4 \Omega^{-1}$. Tal intervalo está relacionado às bandas de energia inferiores a 2eV, que corresponde a um espaçamento pequeno o bastante, entre as bandas de energia (banda de valência e banda de condução), mas suficiente para que alguns elétrons, ao serem excitados, sejam promovidos para além do nível de Fermi, alcançando a banda de condução. Ao vencer o *bandgap*, que corresponde à energia mínima para que um elétron seja promovido da zona de valência para a zona de condução, este será capaz de produzir uma fotocorrente (CALLISTER, 2002; SHACKELFORD, 2008).

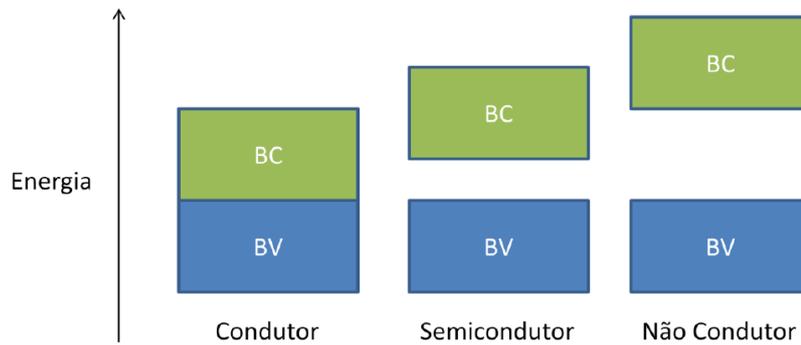


Figura 7: Esquema comparativo entre as bandas de condução e banda de valência para um condutor, semicondutor e não-condutor (isolante), genéricos

Fonte: (FERRER, 2012)

O controle das propriedades de materiais semicondutores pode ocorrer por meio de campos eletromagnéticos e magnéticos (através de estímulos), o que faz destas características uma ferramenta, com importante influência, sobre as propriedades de materiais nanométricos, comparativamente aos micrométricos.

A modificação da energia do *gap* é uma das propriedades relevantes a ser considerada para os semicondutores. O fato de se ter controle sobre essa energia por meio da morfologia, defeitos estruturais, dentre outros, possibilita poder observar diferentes propriedades do material. Alguns estudos demonstram que semicondutores podem ser utilizados em lasers, janelas infra-vermelho, sensores ópticos, dentre outras aplicações (YAMAMOTO; KISHIMOTO; IIDA, 2001; YANG et al., 2004; PENG et al., 2006).

3.6 Nanoestruturas de ZnO e ZnS

Vários são os estudos acerca de sistemas que transformam energia solar em energia elétrica. Embora, alguns sistemas em geral possuam uma eficiência satisfatória – em torno de 12,5 % –, como é o caso dos sistemas baseados em CdTe, existe atrelado a estes, o problema de contaminação, que pode ocorrer devido ao uso de cádmio nestas tecnologias. Como este material é extremamente tóxico, há a necessidade de medidas de segurança mais rígidas (KHRYPUNOV et al., 2006; GREEN, 2007).

Este não é o caso do óxido de zinco (ZnO), que também por esse motivo – a não toxicidade (ZHANG et al., 2012) – segundo Morkoç e Özgür (2009) está ganhando atenção. Conforme o autor, alguns fatores como boas propriedades elétricas e ópticas, baixo custo, baixa temperatura de deposição, dentre outros, são fatores preponderantes para que tal material se destaque em várias áreas do cenário tecnológico mundial (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

Nesse panorama, o ZnO surge como um bom recurso para a indústria de semicondutores visto que na era do silício, à qual vivemos, as possibilidades de utilização deste material são cada vez mais escassas, levando a necessidade de novos sistemas semicondutores (CAUDURO, 2012).

O ZnO é um semicondutor binário do grupo II-VI que pode apresentar-se (cristalizar-se), conforme a figura 8, tanto na forma hexagonal (*wurtzita*) quanto na forma cúbica (blenda de zinco e sal de rocha). Em temperatura ambiente, somente a fase wurtzita é estável, enquanto que a fase blenda de zinco só é estável se o crescimento for realizado em substratos cúbicos (epitaxia) e a fase sal de rocha só é possível a altas pressões (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

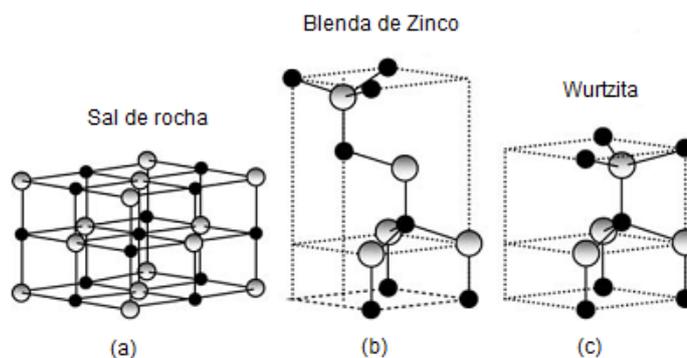


Figura 8: Representação das possíveis estruturas nanocristalinas para o ZnO. (a) sal de rocha, (b) Blenda de Zinco, (c) Wurtzita, onde as esferas em cinza e preto representam, respectivamente, o Zinco e o Oxigênio (adaptado).

Fonte: (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009)

Ainda, a partir das ideias de Morkoç e Özgür (2009), pode-se perceber a importância do material óxido de zinco, por possuir um *bandgap* (*energia de banda proibida*) grande para a classe dos semicondutores e ainda apresentar um caráter direto. Segundo o autor, existem muitas vantagens associadas a um grande *gap*, como: alta temperatura e operação de alta potência; menor geração de ruído; tensões de degradação mais altas; e capacidade de sustentar grandes campos

elétricos. Nesse sentido, o interesse renovado pelo ZnO é alimentado e conseqüentemente gera perspectivas voltadas às suas aplicações, em especial na optoeletrônica, devido ao seu grande *bandgap* – $E_g \approx 3,3$ eV a 300 K – (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

Sabendo-se que é necessário no mínimo 3,3 eV de energia para que se vença a energia de banda proibida (*bandgap*) do ZnO, pode-se determinar neste sentido, qual o comprimento de onda máximo que o sol ou outra fonte radiante deve fornecer para conseguir excitar o composto, a fim de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, a partir da equação 8.

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (8)$$

Onde:

h = representa a constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s (S.I.);

c = velocidade da luz = $3 \cdot 10^8$ m/s (S.I.);

λ = comprimento de onda da radiação incidente [m].

Para o ZnO, fazendo $E \approx 3,3$ eV o valor $\lambda_{MÁX}$ é de aproximadamente 376 nm. O que demonstra que possui absorção na faixa UV uma vez que a luz visível está na faixa aproximada entre 390 e 780 nm. Como pode ser observado na figura 9, o $\lambda_{MÁX}$ de ZnO não é agraciado pelo λ que representa maior intensidade de radiação solar,

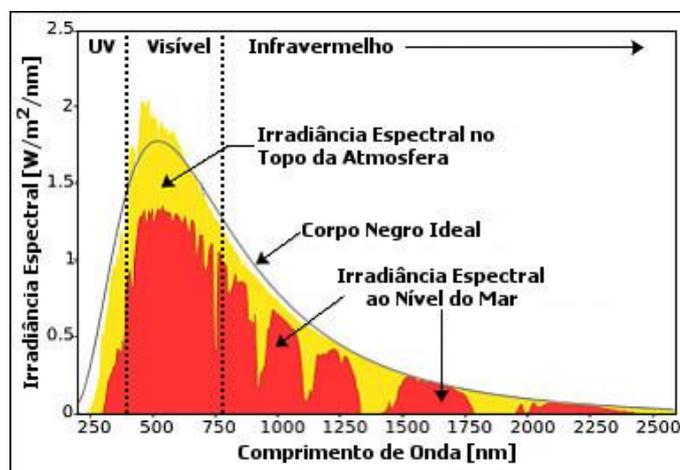


Figura 9: Espectro da radiação solar (adaptado).

Fonte: (WILLOUGHBY, 2014)

O sulfeto de zinco (ZnS) por sua vez foi um dos primeiros semicondutores a ser descoberto sendo que suas duas estruturas apresentam um *bandgap* de energia de 3,72 eV para a fase cúbica ZB, e de 3,77 eV para a fase hexagonal WZ. Sendo que, a fase wurtzita (WZ) apresenta-se menos estável do que a fase blenda de zinco (ZB) (BISWAS; KAR, 2008). Pertencendo ao grupo II-VI de semicondutores, estruturalmente o ZnS possui duas formas principais, que são apresentadas nas figuras 10(a) e 10(b). Notoriamente pela relação (1) a faixa de absorção do ZnS está em 330 nm, aproximadamente, enquanto que alguns trabalhos recentes reportaram *bandgaps* bem menores, de até 3,1 eV (398 nm). Sendo que vários estudos demonstram sua versatilidade a novas aplicações. Este vem sendo muito usado em dispositivos fotoluminescentes, eletroluminescentes e catotoluminescentes por possuir uma melhor estabilidade química quando comparado com outros calcogenetos como, por exemplo, o ZnSe (JAYANTHI et al., 2007).

Em meio a sua aplicabilidade pode-se citar seu uso, como: sensores químicos; biosensores; transistores de efeito de campo (FET's); dispositivos ópticos; catalisadores.

Os parâmetros de rede da estrutura ZB são $a = b = c = 5,41 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (grupo espacial $F\bar{4}3m$), enquanto que os parâmetros de rede da estrutura ZW são $a = b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 6,26 \text{ \AA}$, $Z = 2$ (grupo espacial $P6_3mc$) (FANG et al., 2011).

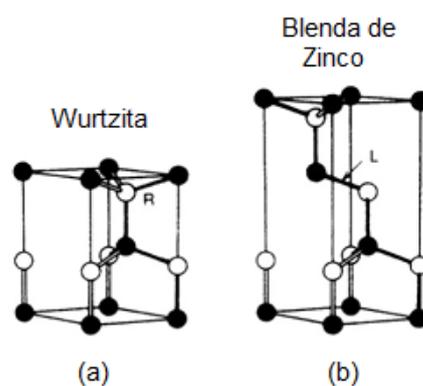


Figura 10: Representação das estruturas cristalinas: (a) Wurtzita (ZW) e; (b) Blenda de Zinco (ZB) do ZnS, (adaptado).

Fonte: (FANG et al., 2011)

3.7 Sistemas Core@Shell

Os sistemas core@shell - tipo I e tipo II – são classificados de acordo com a localização diferente de portadores de carga fotoexcitados, resultante dos deslocamentos das bandas de valência e condução entre os semicondutores componentes do sistema. No tipo I, a energia da casca é maior do que a do núcleo, a energia de banda de valência da casca é menor do que da banda de condução e da banda de condução o *bandgap* é predominado pelo do material do núcleo. Consequentemente a energia da banda de valência do núcleo no tipo I os elétrons e buracos confinam-se no núcleo como mostra a ilustração da figura 11.

Para um sistema do tipo II, as energias da banda de condução e da banda de valência da casca são menores que do núcleo, ficando os elétrons excitados localizados na casca enquanto que os buracos ficam confinados no núcleo (figura 11). No tipo II, o *bandgap* é menor do que o do material que compõe o núcleo, o qual é igual a diferença entre as bordas da banda de condução da camada shell e a borda da banda de valência do núcleo (YUAN, 2012).

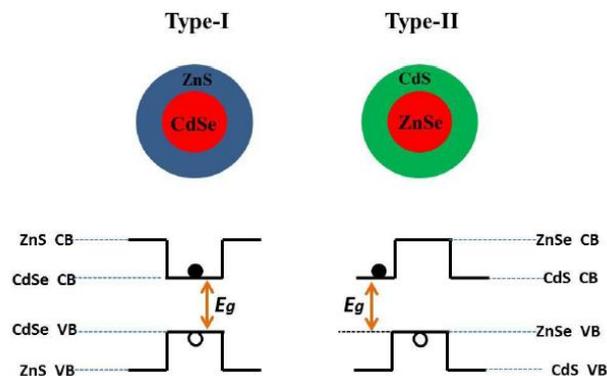


Figura 11: Representação esquemática da borda de alinhamento de bandas dos sistemas core@shell do tipo I e tipo II.

Fonte: (YUAN, 2012)

Outro caráter relevante do tipo II que é extremamente valioso para aplicações fotovoltaicas consiste justamente na separação espacial entre os elétrons-buracos diminuindo a recombinação eletrônica (YUAN, 2012).

Nesse sentido, vários estudos demonstram o potencial do sistema core@shell semelhante ao ZnO@ZnS para aplicações fotovoltaicas. Dentre estes, destacam-se: ZnO@ZnTe (SCHRIER et al., 2007); ZnO@CdS (ZHU et al., 2014); ZnO@ZnSe

(AFTAB; ISLAM; MUJAHID, 2016); ZnO@ZnS (ROUHI et al., 2015); ZnO@Ag₂S (ZHANG et al., 2015).

Por sua vez destaca-se o ZnO@ZnS, o qual demonstrou ter boas propriedades pela mobilidade eletrônica do ZnO e excelentes propriedades ópticas (alta absorvância) do ZnS responsáveis pela diminuição na taxa de recombinação, o que o torna um possível candidato a aplicações fotovoltaicas (CAO; WU; NI, 2012; FLORES et al., 2016).

Sun et al. (2013) propôs um sistema ZnO@ZnS core@shell multicamadas no qual eram sobrepostas camadas de ZnS sobre um sistema de ZnO propiciando uma melhora na tensão de circuito aberto (V_{oc}) para a célula fotovoltaica. Os resultados mais relevantes podem ser observados na tabela 2, podendo ser salientado como destaque eficiência de conversão (η) máxima de 0,62, $V_{oc} = 0,59$ V e a $J_{sc} = 3,59$ mA/cm² (SUN et al., 2013).

Tabela 2: Parâmetros fotovoltaicos com foto-eletrodos recobertos com apenas ZnO e com 5, 10 e 15 camadas de ZnS (adaptada).

Foto-eletrodos	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	R_s (K Ω /cm ²)
ZnO	1,23	0,52	0,29	0,19	5,09
SC	1,28	0,55	0,35	0,25	0,24
S-5	2,33	0,59	0,27	0,37	0,08
S-10	3,59	0,59	0,37	0,62	0,12
S-15	2,39	0,59	0,29	0,40	0,14

Fonte: (SUN et al., 2013)

No estudo realizado por Chen et al. (2014) pode ser observado o potencial do composto ZnO@ZnS core@shell como foto anodo aplicado a células fotovoltaicas. Um sistema ZnO@ZnS core@shell com FTO+Pt com camada de alumínio refletora no contra-eletrodo e foto-eletrodo sensibilizado com rutênio apresentou eficiência de conversão (η) máxima de 2,09% (tabela 3), com $V_{oc}=0,52$ V e $J_{sc}=7,44$ mA/cm² (CHEN et al., 2014).

Tabela 3: Comparação entre as propriedades fotovoltaicas de células solares DSSCs de ZnO@ZnS.(adaptada)

DSSC	Foto-eletrodo		Contra-eletrodo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
	Simetria	Unid. densidade (cm ⁻²)					
1	linha	$2,0 \times 10^4$	FTO + Pt	0,19	3,66	0,44	0,87
2	Hexagonal	$1,1 \times 10^8$		0,53	6,24	0,49	1,78
3	linha	$2,0 \times 10^4$	FTO + Pt (Al)	0,49	4,64	0,44	1,11
4	Hexagonal longa	$0,5 \times 10^8$		0,51	5,15	0,46	1,34
5	Hexagonal	$1,1 \times 10^8$		0,52	7,44	0,48	2,09
6	Quadrada	$1,0 \times 10^8$		0,51	6,32	0,47	1,68

Fonte: (CHEN et al., 2014)

Rouhi et al. (2015), a partir de uma morfologia controlável de nanocones obteve alta performance em células solares sensibilizadas por corante, sintetizadas sobre FTO. Neste trabalho Rouhi obteve eficiência de conversão de aproximadamente 4,07 % (tabela 4), com $V_{oc}=0,68V$ e um $J_{sc}=12,2 \text{ mA/cm}^2$ (ROUHI et al., 2015).

Tabela 4: Performances de ZnO e ZnO@ZnS DSSCs (adaptada).

Células	$J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF	$\eta \text{ (%)}$	Carga de Corante (10^{-8} mol/cm^2)
ZnO nanofios	4,9	0,43	0,44	0,93	1,93
ZnO nanocones	8,4	0,54	0,46	2,09	1,58
ZnO-ZnS core-shell nanocones	12,2	0,68	0,49	4,07	3,67

Fonte: (ROUHI et al., 2015)

Com base no exposto, podem ser observados, em síntese, na tabela 5, os resultados que tornam o composto ZnO@ZnS promissor.

Tabela 5: Resultados sobre a utilização do composto ZnO@ZnS Core@Shell em aplicações como foto-eletródo de células fotovoltaicas (adaptado).

n.	Composto	Ref.	Corante	Multicamada	$I_{sc} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF	η
1	ZnO@ZnS	Sun et al. (2013)	-	Sim	3,59	0,59	0,37	0,62
2	ZnO@ZnS (Hexagonal)	Chen et al. (2014)	Rutênio	-	7,44	0,52	0,48	2,09
3	ZnO@ZnS (Nanocones)	Rouhi et al. (2015)	Rutênio	-	12,2	0,68	0,49	4,07

Fonte: (SUN et al., 2013; CHEN et al., 2014; ROUHI et al., 2015)

Em estudo recente realizado por Flores (2015), foram obtidos resultados referentes ao composto core@shell ZnO@ZnS. Tal pesquisa demonstrou que na síntese do composto, utilizando tanto a água quanto o etilenoglicol (EG) como solvente foram obtidas respostas referentes às curvas de fotoluminescência, as quais apresentam baixa taxa de recombinação para alguns sistemas, viabilizando a utilização do composto core@shell ZnO@ZnS para a construção de células fotovoltaicas, como indicam as figura 12 e 13.

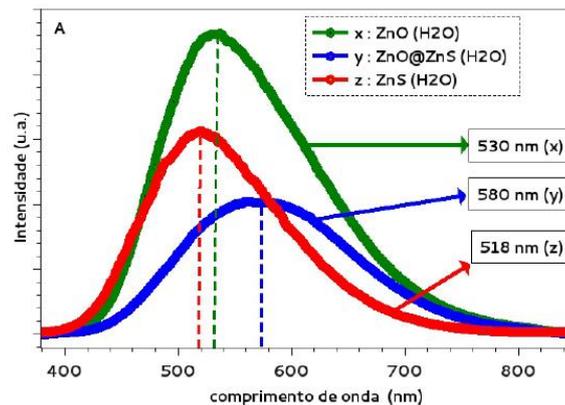


Figura 12: Espectro de fotoluminescência para as amostras sintetizadas em água
Fonte: (FLORES, 2015)

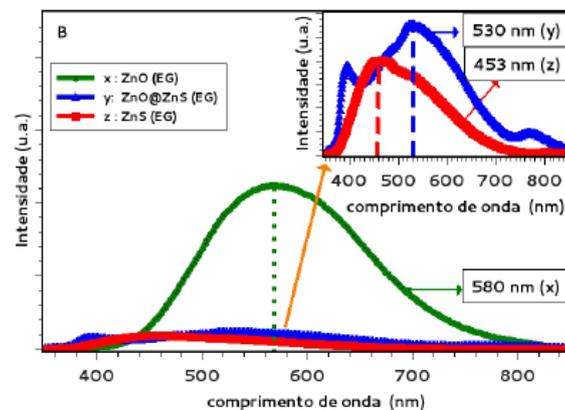


Figura 13: Espectro de fotoluminescência para as amostras sintetizadas em etilenoglicol (EG)
(FLORES, 2015).

Fonte: (FLORES, 2015)

3.8 Fotoluminescência

A fotoluminescência é um tipo de luminescência caracterizada pelo tipo de energia utilizada para a sua excitação. Dependendo da origem desta energia de excitação, se tem diferentes tipos de luminescência, conforme pode ser verificado, de acordo com a tabela 6 (GFROERER, 2000; KASAP, 2002; LUCENA et al., 2004; LA PORTA, 2014).

Tabela 6: Diferentes tipos de fotoluminescência quanto à origem (adaptado).

Tipo de Luminescência	Excitação quanto à origem
Fotoluminescência	Fótons
Catodoluminescência	Feixe de Elétrons de alta energia
Quimioluminescência	Reações Químicas
Bioluminescência	Mecanismos biológicos
Eletroluminescência	Tensões elétricas

Fonte: (LA PORTA, 2014)

O efeito fotoluminescente (FL) consiste na absorção de energia pela matéria,

a partir da excitação por radiação eletromagnética, e posterior emissão de luz (fótons) quando seus átomos não conseguem manter-se em um estado excitado (SHINDE et al., 2012). Este processo ocorre entre níveis de energia discretos, sendo assim um processo permitido somente para determinadas quantidades de energia. Logo, este é um efeito quantizado e deve respeitar todos os postulados da mecânica quântica tanto na excitação quanto na emissão.

O efeito de FL inclui a fluorescência e a fosforescência. Sendo que na fluorescência, os estados de transição de energia não envolvem mudança de spin eletrônico, enquanto que na fosforescência ocorrem mudanças de spin eletrônicos. Logo, a fluorescência apresenta tempo de vida – decaimento – curto, estando na faixa de valores para $t < 10^{-5}$ s. A fosforescência, por sua vez, apresenta um tempo de vida maior, atingindo valores de tempo facilmente perceptíveis de até vários segundos (VALEUR, 2001; FERRER, 2012).

Os processos de fluorescência e fosforescência são classificados como processos radiativos, porém há decaimentos não detectáveis visualmente chamados de não radiativos, os quais ocorrem entre níveis de energia muito próximos. A partir da figura 14, podem ser verificadas as possibilidades de decaimentos. O decaimento não radiativo ocorre quando os intervalos de energia entre o nível excitado e o nível adjacente são muito próximos, por exemplo, decaimento de E_4 para E_3 , ocorrendo à posterior emissão de fônons e a conseqüente liberação de energia térmica (calor). Por sua vez, o decaimento radiativo ocorre quando a transição é decorrente de um estado excitado superior para um estado fundamental, sendo que a posterior emissão de um fóton está atrelada a um valor crítico como, por exemplo, no decorrente do decaimento de E_1 para E_2 ou de E_2 para E_0 (LUCENA et al., 2004).

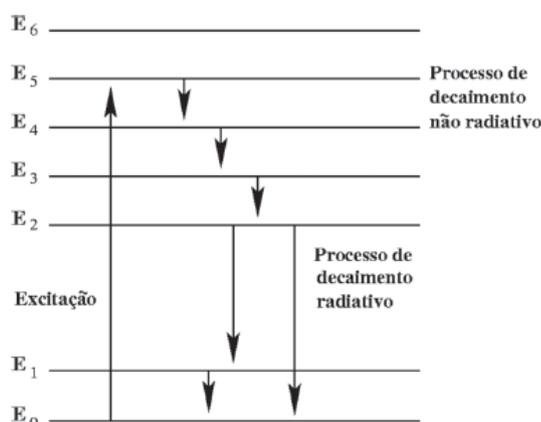


Figura 14: Tipos de decaimentos para um material hipotético.
Fonte: (LUCENA et al., 2004)

3.9 O Método Hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)

Nos últimos tempos o método HAM tem demonstrado ser uma técnica muito importante na síntese de partículas de vários compostos ou óxidos simples. Diversos trabalhos, como o de Djouadi et al. (2014) vêm utilizando esta técnica para obtenção de nanopós cerâmicos de ZnO. Sua utilização pode estar atrelada ao fato de consumir muito menos energia e tempo que outros métodos, além de propiciar uma grande variação de tamanho e da morfologia das partículas (QUIRINO et al.; DJOUADI et al., 2014).

Segundo Djouadi et al. (2014), um simples ajuste de temperatura da reação, tempo e/ou concentração do precursor, podem controlar a morfologia e o tamanho das partículas. Como características importantes, também devem ser citadas a baixa temperatura do processo, baixo custo, dentre outras características positivas (DJOUADI et al., 2014).

Conforme a figura 15, pode-se observar um sistema utilizado para a realização de sínteses a partir do método HAM desenvolvido a partir de um micro-ondas doméstico adaptado.

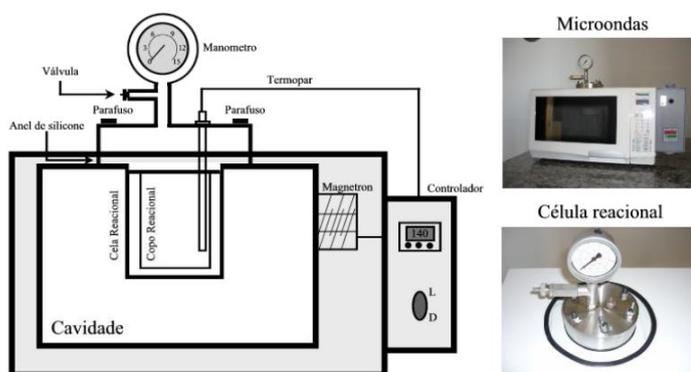


Figura 15: Descrição do equipamento que compõe o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.
Fonte: (FERRER, 2012)

O método é norteado a partir de dois princípios que são: a rotação de dipolo; e a condução iônica. Na rotação de dipolo, as moléculas que possuem dipolos permanentes ou induzidos ao serem excitadas – expostas a um campo eletromagnético variável no tempo – sofrem o alinhamento dipolar como campo elétrico, fazendo com que as moléculas rotacionem e relaxem em uma dada frequência, que faz com que o movimento das moléculas perturbem outras moléculas ao seu redor, fazendo com que o calor se propague rapidamente a partir

das colisões geradas (PECORARO; DAVOLOS; JAFELICCI, 1997; SANSEVERINO, 2002; SIMÕES et al., 2012). Nesta situação, o nome hidrotérmico provém de moléculas de água como solvente e aceptoras da radiação eletromagnética. Entretanto se a molécula polar utilizada como solvente não for água (H_2O), o método recebe o nome de solvotérmico.

Na condução iônica ocorre a migração de íons no interior do sistema orientado pelo campo elétrico, aumentando a mobilidade dos íons na solução provocando choques efetivos (PECORARO; DAVOLOS; JAFELICCI, 1997; SIMÕES et al., 2012).

4 JUSTIFICATIVA

A pesquisa justifica-se visto que a partir dos resultados de Sun et al. (2013), Chen et al. (2014) e ROUHI et al. (2015), foi possível observar que o composto ZnO@ZnS core@shell possui potencial de aplicações em células fotovoltaicas, sendo que nos últimos anos foi obtida uma melhora em sua eficiência de conversão solar em elétrica (η). Todavia, seu rendimento ainda pode ser melhorado. Tal fato corrobora a realização de mais estudos.

Torna-se ainda relevante salientar o estudo realizado por Kushwaha e Aslam (2014), como motivo preponderante à realização deste trabalho. Visto que, a partir da tabela 7, é possível verificar tanto a potencialidade do ZnO para ser um excelente candidato a aplicações fotovoltaicas, quanto o papel importante do ZnS quando utilizado em um sistema core@shell ZnO@ZnS, quando comparado a outros componentes, uma vez que o sistema ZnO@ZnS apresenta um resultado melhor em termos de eficiência de conversão em relação a outros sistemas que fazem uso do ZnO, como fotoanodo (foto-eletrodo), em células fotovoltaicas (KUSHWAHA; ASLAM, 2014). Este fato pode estar relacionado à separação de cargas entre o core e o shell.

Tabela 7: Eficiência (η) de vários sistemas à base de ZnO nanoestruturado, aplicados como fotoanodos.

S.N.	Photoanode structure	Growth process	η %
1	Nitrogen-Doped ZnO Nanowire	Hydrothermal	0.15
2	Secondary Branching and Nitrogen Doping of ZnO Nanotetrapods	Hydrothermal	0.31
3	ZnO:Al nanorod array thin film	Chemical bath deposition	0.02
4	Bent ZnO nanorod photoanode	Hydrothermal	0.08
5	Si/ZnO core-shell nanowire arrays	Sol-gel method	0.38
6	Hierarchical ZnO/WOx Nanowires	Thermal evaporation	0.2
7	Carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures	Sol-gel method	0.75
8	Si/ZnO core/shell NW arrays	Metal-assisted chemical etching and ALD	0.035
9	ZnO:Cu nanostructured film	Spray pyrolysis technique	0.28
10	ZnFe ₂ O ₄ /ZnO System	Hydrothermal + PLD	0.15
11	ZnO-ZnS core-shell	Hydrothermal	0.38

Fonte: (KUSHWAHA; ASLAM, 2014)

Assim, o fato da não utilização de compostos sensibilizadores pode até prejudicar a eficiência, mas permitirá células fotovoltaicas mais longevas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão explicitadas as três etapas as quais compuseram o trabalho realizado. A figura 16 apresenta o panorama geral do projeto desenvolvido.

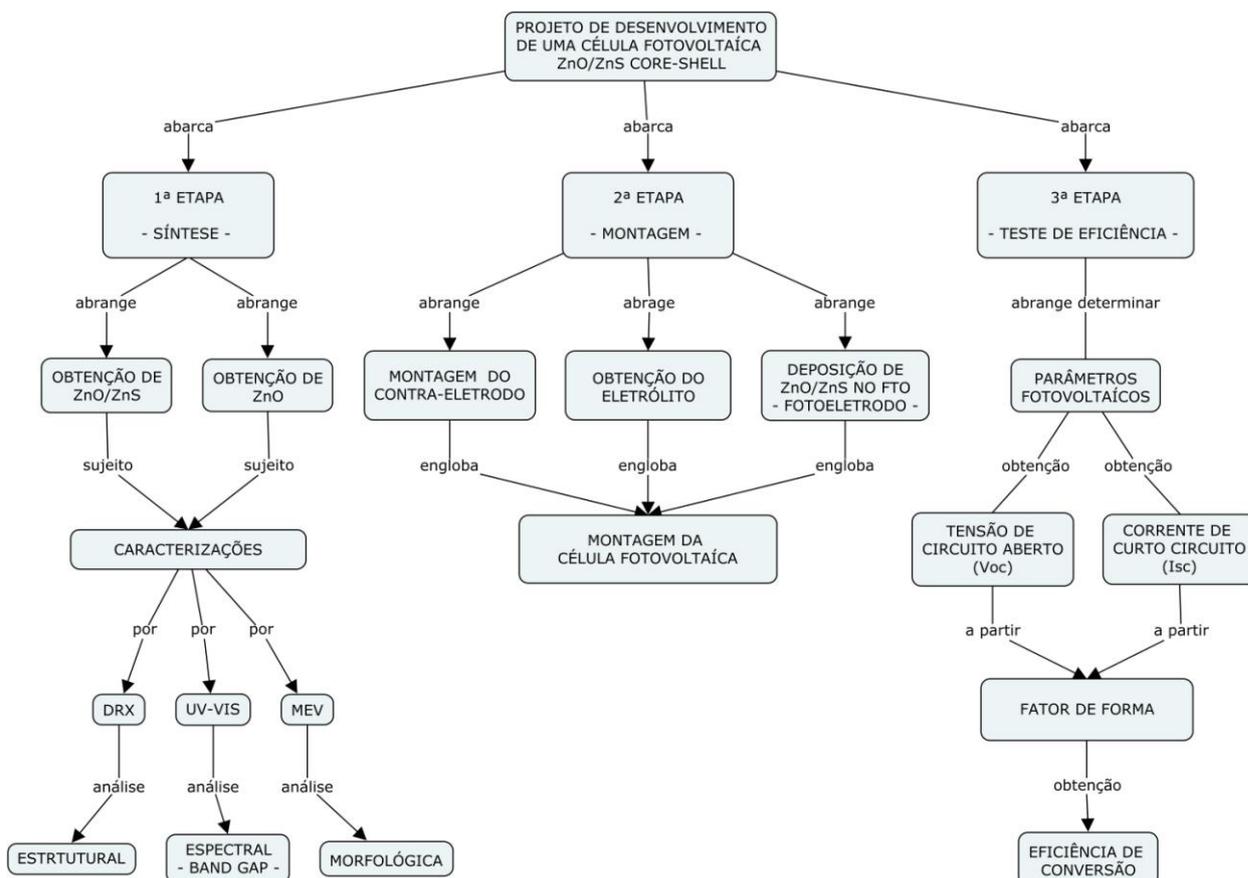


Figura 16: Esquema representativo para o desenvolvimento de uma célula PV Core@shell ZnO@ZnS.

Fonte: Próprio autor

As três etapas que compõe esse estudo podem ser descritas pela: Síntese dos pós de ZnO e ZnO@ZnS, com suas devidas caracterizações; montagem da célula a qual compreende obtenção do eletrodo e contra-eletrodo da célula, composição do eletrólito, e montagem da célula (eletrodo/eletrólito/contra-eletrodo); e teste de eficiência que engloba a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos, a partir de medidas elétricas realizadas com a célula fotovoltaica finalizada.

5.1 Descrição da 1ª Etapa: síntese

A primeira etapa consiste na síntese dos pós de ZnO e ZnO@ZnS e suas posteriores caracterizações. Na tabela 8 são apresentados, os reagentes utilizados na obtenção do sistema ZnO@ZnS.

Tabela 8: Reagentes utilizados na síntese do sistema Core@Shell ZnO@ZnS.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Acetato de Zinco	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Sigma Aldrich	99,5
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sigma Aldrich	99,5
Tioureia	$CS(NH_2)_2$	Sigma Aldrich	99,5

Fonte: Próprio autor

5.1.1 Síntese de ZnO

Para a preparação do composto ZnO foram utilizados acetato de zinco ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) e hidróxido de sódio (NaOH) como reagentes e a água destilada como solvente.

O processo se estabeleceu a partir da dissolução de 7,8 mmols de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ em 40 ml de água destilada e de 0,1 mols de NaOH em 40 ml de água destilada, ambos em constante agitação em um agitador magnético durante 10 min. Após a dissolução total dos solutos, adicionou-se o $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ao NaOH em constante agitação, por aproximadamente 10 min, até que fosse obtida uma suspensão homogênea (DE MOURA et al., 2010).

A suspensão homogênea resultante foi então colocada na célula reacional e levada ao forno de micro-ondas (figura 17), operando a 2,45GHz, com uma potência de 800W.



Figura 17: Sistema usado para o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), (adaptado).
Fonte: (GULARTE, 2016)

A síntese foi realizada durante um tempo total de 50 min, de acordo com o perfil térmico da figura 18,

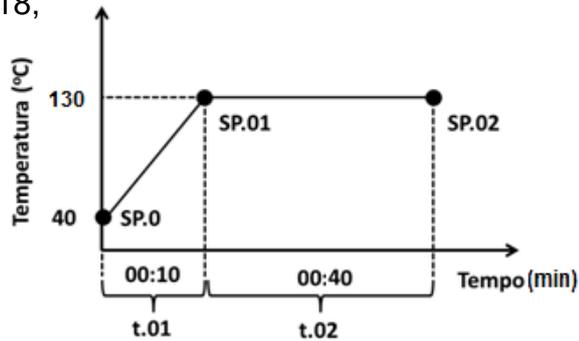


Figura 18: Perfil térmico utilizado na síntese do ZnO e ZnS@ZnS.
Fonte: Manual Rápido do controlador PID do forno de micro-ondas do grupo CCAF/UFPEL.

Após término do processo de síntese, realizou-se a lavagem do precipitado obtido com água destilada, várias vezes, até que o pH alcançasse um valor neutro (igual a 7,0). Por fim, coletou-se o material e secou-se a 80°C, por 5h. A figura 19 apresenta um esquema do processamento de ZnO.

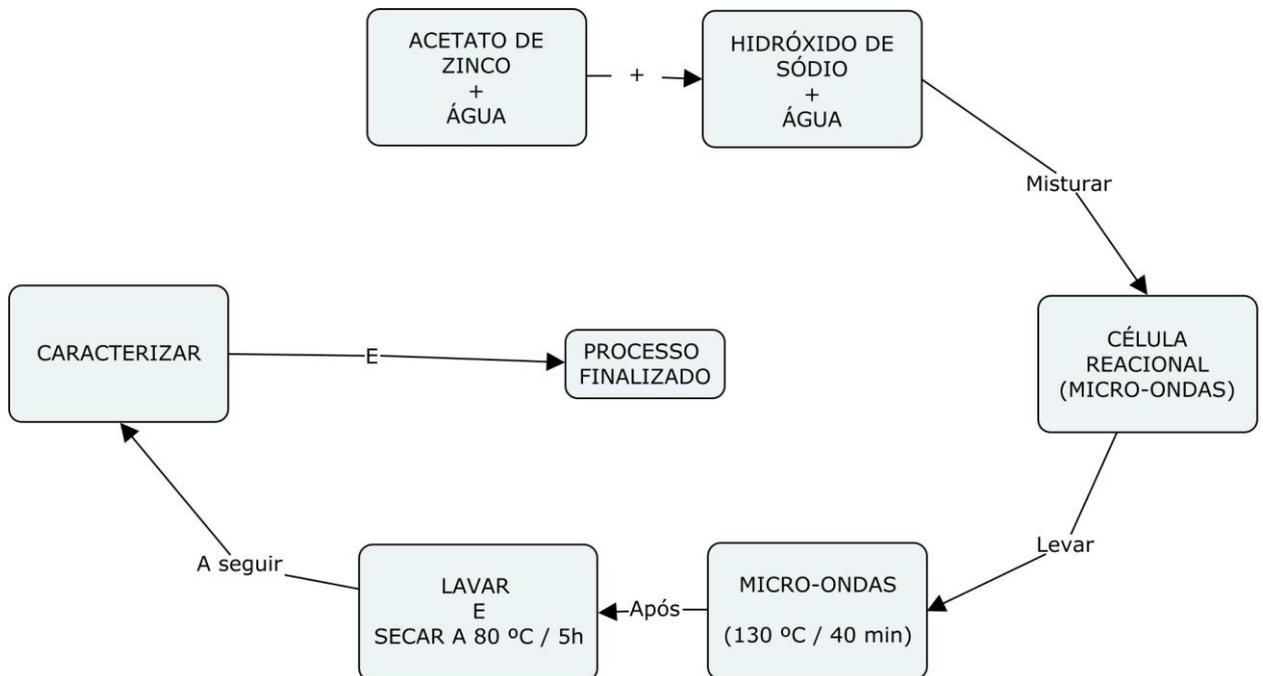


Figura 19: Esquema descritivo da síntese de ZnO, obtido pelo método HAM (adaptado).
Fonte: (FLORES et al., 2016)

5.1.2 Síntese de ZnO@ZnS

O ZnO@ZnS – ZnO recoberto com ZnS – foi realizado com a utilização de H₂O como solvente, assim como foi para o ZnO.

Para obtenção do sistema core@shell ZnO@ZnS foi adaptada a metodologia adotada por Flores (2015). Para tal, foram inicialmente dispersados 5 mmols de ZnO obtido em 5.1.1 e então adicionado a 25 ml de H₂O, em um banho ultrassom, por 20 min. Foi preparada, separadamente, também uma solução a partir da dissolução de 10 mmols de tioureia em 75 ml de H₂O e, quando o soluto estava solubilizado foi adicionado 5 mmols de Zn(CH₃COO)₂H₂O. A solução resultante da tioureia e Zn(CH₃COO)₂H₂O foi então adicionada à suspensão de ZnO inicialmente diluída em H₂O. Em seguida, foi transferida para a célula reacional do micro-ondas, para ser sintetizada, de acordo com a curva de aquecimento ditada pela figura 18, a fim de obter-se o sistema core@shell ZnO@ZnS.

Como o pH obtido foi praticamente neutro (aproximadamente 7) após a síntese, conseqüentemente não foi necessário várias lavagens sucessivas do precipitado obtido. Deste modo, após a síntese retirou-se o precipitado da célula reacional, lavou-se uma vez com água, após retirada a água, lavou-se com álcool isopropílico e colocou-se a secar a 80°C por 5h. A figura 20 apresenta um esquema ilustrativo do processo de obtenção do sistema core@shell ZnO@ZnO, que representa o recobrimento de ZnO com ZnS.

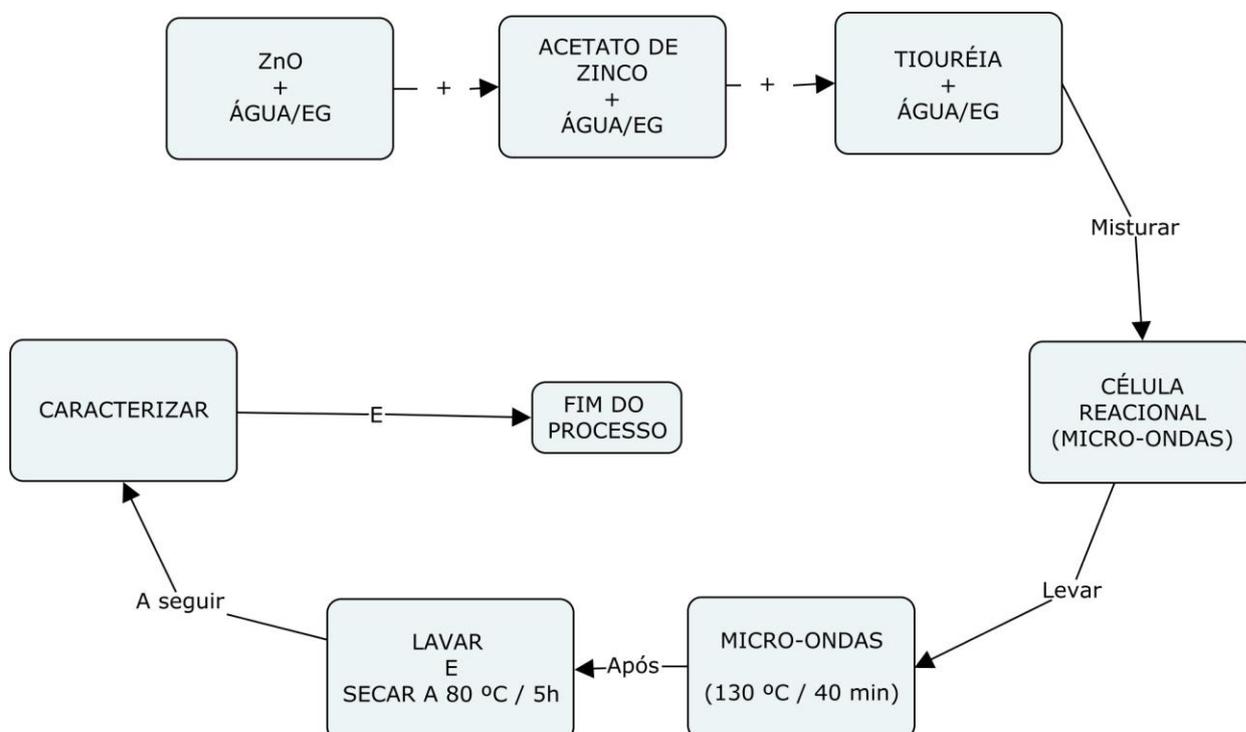


Figura 20: Esquema descritivo da síntese de ZnO@ZnS, obtido pelo método HAM (adaptado)
Fonte: (FLORES et al., 2016)

5.2 Descrição da 2ª Etapa: montagem da célula

5.2.1 Considerações gerais sobre a construção

A célula fotovoltaica pretendida é a do tipo eletroquímica, semelhante à célula de Grätzel, porém sem sensibilização por corante. Nesse sentido, as partes que a compõe são: eletrodo (fotoeletrodo); contra-eletrodo; eletrólito.

Para a construção das células fotovoltaica foram utilizados materiais que demonstraram ser pertinentes em relação a aspectos gerais como: selagem da célula; espaçador entre fotoeletrodo e contra-eletrodo; dentre outras, segundo a tabela 9.

Tabela 9: Material utilizado para a confecção das células fotovoltaicas

Material	Fornecedor	Característica	Função
Placa de FTO (óxido de estanho dopado com flúor)	Sigma-Aldrich	Vidro transparente condutor (FTO) / 30 mm x 15 mm x 2 mm / 7Ω/sq e transmitância entre 80-82%	Substratos da célula fotovoltaica (Eletrodo e contra-eletrodo)
Adesivo epoxi Scotch	3M	Partes A e B de 10 g cada	Vedar e colar a célula fotovoltaica
Lâmina de retroprojeter	CEMIL	Espessura aproximada de 50 microns	Espaçar os dois eletrodos permitindo a colocação do eletrólito
Fita mágica Scotch	3M	Fita adesiva 12 mm x 10 mm	Máscara para colocação do eletrodo semiconductor no FTO

Fonte: Próprio autor

É importante salientar, antes que seja estabelecida a metodologia de montagem da célula fotovoltaica, o processo de limpeza dos substratos de FTO. Tanto para o foto eletrodo quanto para o contra-eletrodo, seguiu-se a metodologia a seguir:

- banho de ultra-som, por 10 minutos, com detergente 1% v/v (Dinametec D27);
- banho de ultra-som, por 10 minutos, com água destilada;
- banho de ultra-som, por 10 minutos, com álcool etílico;
- secagem dos substratos com jato de ar comprimido.

A partir da limpeza realizada, os substratos – do foto-eletrodo e contra-eletrodo – já estavam prontos a receber as respectivas deposições.

5.2.2 Procedimentos para obtenção do foto-eletrodo

Para a construção do foto-eletrodo foi utilizado o sistema ZnO@ZnS core@shell obtido na seção 4.1, o qual foi depositado na forma de um filme em um substrato de FTO, que é uma placa de vidro com um lado não condutor de eletricidade e no outro com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor, que torna esse lado condutor de eletricidade (GINLEY, 2010).

A seguir serão apresentados os procedimentos relativos à deposição e sinterização do sistema core@Shell, com o intuito de obtenção do foto-eletrodo.

Foi utilizado o procedimento de deposição por *doctor blade* para a obtenção do filme do foto-eletrodo. O processo chamado de *Doctor Blade*, também conhecido como *casting*, por sua simplicidade, foi adotado para a confecção das células fotovoltaicas, a fim de verificar a resposta fotovoltaica do sistema. Neste processo, foi produzida uma pasta com o pó core@shell ZnO@ZnS obtido na seção 5.1.2, com os componentes conforme a tabela 10, com suas respectivas concentrações

Tabela 10: Material utilizado para a confecção da pasta de ZnO@ZnS, para a deposição por *Doctor Blade* (adaptado).

Reagente/Componente	Quantidade
Pó Core-Shell sintetizado	500 mg
Etilenoglicol	18 μ l
Etanol	0,5 ml
Triton X-100	15 μ l

Fonte: (GULARTE, 2016)

O procedimento da deposição por *Doctor-Blade* consiste em espalhar a pasta obtida sobre a superfície do substrato a partir da utilização de um bastão de vidro (figura 21).

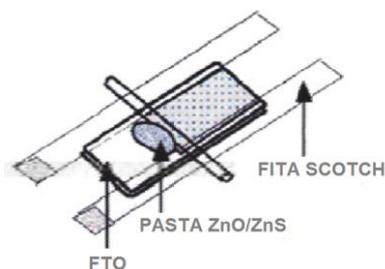


Figura 21: Deposição do filme de ZnO@ZnS pelo método *Doctor-Blade* sobre substrato (FTO) (adaptado)

Fonte: (ITO, 2011)

Após o procedimento de deposição, o filme sofreu um tratamento térmico inicial a 120 °C, por 10 min, a fim de propiciar a secagem. Por fim, foi levado a um forno a 450 °C, por 30 min, para que fosse realizada sua sinterização, originando o filme (figura 22).



Figura 22: Foto-eletrodo obtido pela técnica *Doctor-Blade*
Fonte: Próprio autor

A área de confinamento para o composto a ser depositado foi de aproximadamente 1cm², a fim de facilitar o levantamento da curva J Vs. V (densidade de corrente versus tensão).

5.2.3 O eletrólito

Foram utilizados na composição das células fotovoltaicas dois eletrólitos diferentes: um com o iodeto/triiodeto (I_3^-) de potássio solubilizado em etileno glicol; outro com o iodeto/triiodeto (I_3^-) de lítio solubilizado em etileno glicol.

Para a obtenção do par redox iodeto/triiodeto (I_3^-) de potássio utilizou-se 1mol.L⁻¹ de iodeto de potássio (KI) e 0,1 mol.L⁻¹ de Iodo ressublimado, adicionado em uma solução com 15 ml de etileno glicol, com grau de pureza de 99% (FEITOSA, 2011).

Na obtenção do par redox iodeto/triiodeto (I_3^-) de lítio utilizou-se 0,1 mol.L⁻¹ de iodeto lítio e 0,05 mol.L⁻¹ de iodo em uma solução com 10 ml de etileno glicol, com grau de pureza de 99% (HAUCH; GEORG, 2001).

5.2.4 Procedimentos para obtenção do contra-eletrodo

Um dos contra-eletrodos foi confeccionado com carbono, a partir do grafite de um lápis 9B. Este contra-eletrodo (figura 23) foi utilizado para confeccionar a primeira célula fotovoltaica.



Figura 23: Contra-eletrodo de carbono (grafite) em substrato de FTO.
Fonte: Próprio autor

Os demais contra-eletrodos foram confeccionados com platina, depositada sobre um substrato de FTO (figura 24).



Figura 24: Contra-eletrodo de platina em substrato de FTO.
Fonte: Próprio autor

A solução precursora de platina para a deposição foi obtida a partir da solubilização de 1,53g de ácido cítrico em 1,80 ml de EG, em constante agitação a 60°C, até solubilização do soluto. Em seguida, foi adicionado à solução, 0,5 ml de hexacloroplatina, sob agitação, até a solução ficar homogênea. Após, realizou-se o espalhamento da solução, com um pincel, sobre o substrato. Por seguinte, foi realizado um tratamento térmico a 130 °C por 30 min para a eliminação de água. A seguir, o filme foi tratado termicamente a 250 °C por 30 min para melhorar a aderência do filme à superfície do substrato. Por fim, foi realizado um tratamento térmico a 500 °C por 10 min para a eliminação de subprodutos orgânicos e

sinterização do filme. O procedimento foi realizado por cinco vezes, sendo que no último ciclo – na última pincelada – foi utilizada uma taxa de resfriamento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Todo o processo foi realizado sem atmosfera controlada (PEREIRA et al., 2013).

5.2.5 Finalização da célula fotovoltaica

Após a preparação do foto eletrodo, eletrólito e contra-eletrodo, foi realizado o fechamento (montagem) da célula, conforme a figura 25, obedecendo às medidas, como segue o esquema da figura 26.

Inicialmente, foram dispostos o foto eletrodo e a lâmina espaçadora e após colocado o contra-eletrodo de forma que os três componentes ficassem inertes. Para tal, foram utilizados mini clips para evitar a mobilidade do sistema.

A seguir, foi utilizada uma fita adesiva (tabela 10), de modo a construir uma máscara que permeassem alguns espaços para a selagem da célula. Após, foi realizada a selagem da célula utilizando-se cola epoxy, a qual ficou 24 h secando (até a cura). Tal selagem teve o objetivo de evitar o posterior vazamento de eletrólito para a parte externa da célula.

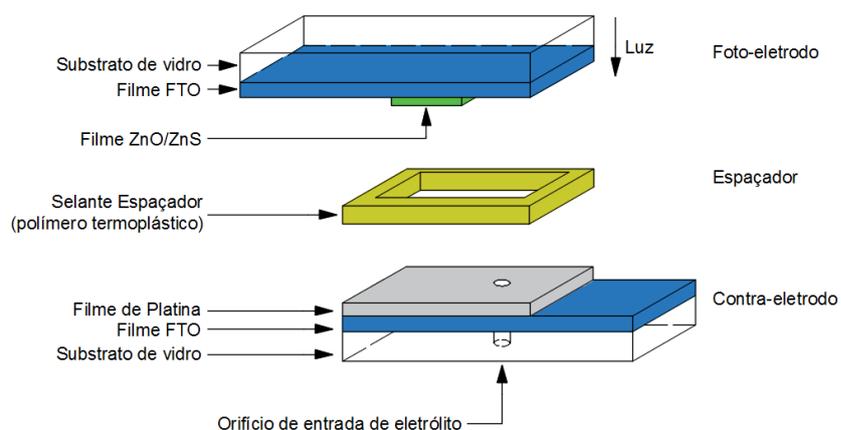


Figura 25: Ilustração da célula fotovoltaica core@shell ZnO@ZnS pretendida (adaptada).
Fonte: (GULARTE, 2016)

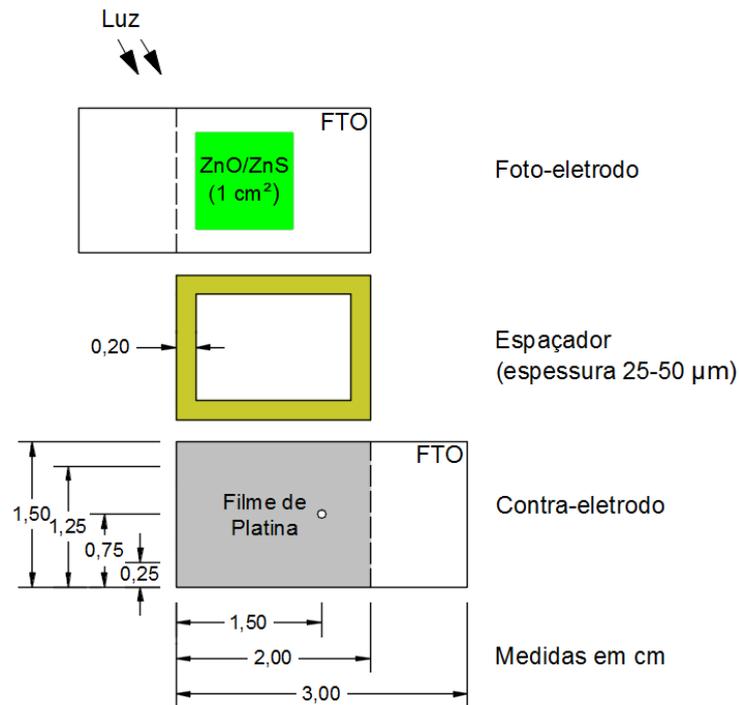


Figura 26: Padrão adotado, com as respectivas medidas, para a montagem da célula PV pretendida (adaptado).

Fonte: (GULARTE, 2016)

O último procedimento foi à introdução do eletrólito na célula que se deu a partir da utilização de uma seringa adaptada, de acordo com o trabalho de Gularte (2016), segundo a figura 27.

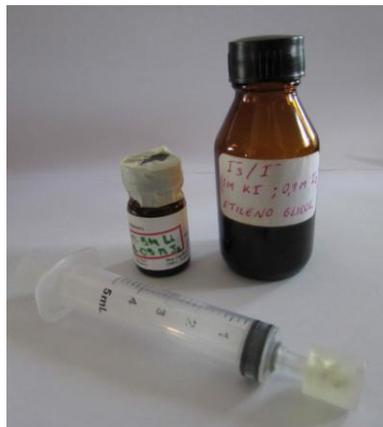


Figura 27: Eletrólitos utilizados como par redox – lítio e potássio – e seringa de 5 ml adaptada, com ponta de silicone, usada para colocação do eletrólito nas células fotovoltaicas.

Fonte: Próprio autor.

Após a colocação do eletrólito na célula, o orifício foi selado e esta estava pronta para as primeiras medições (figura 28).

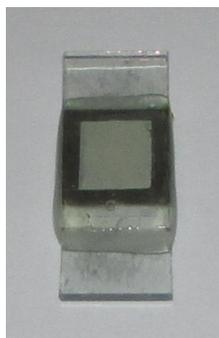


Figura 28: Célula fotovoltaica core@shell ZnO@ZnS finalizada para a realização das medidas elétricas

Fonte: Próprio autor

5.3 Descrição da 3ª Etapa: Técnicas de Caracterização e Medidas elétricas

Para a realização das medidas elétricas foi necessário anteriormente uma análise estrutural das propriedades do composto core@shell ZnO@ZnS, a partir das técnicas de difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de UV – Visível.

5.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) é uma importante técnica de caracterização para a investigação do comportamento e da evolução de parâmetros cristalinos de um sólido. A partir desta, é possível obter informações sobre: a estrutura cristalina (fase cristalina, parâmetros de rede, distância interplanar); tamanho médio do cristalito; orientação e textura cristalográfica; presença de átomos substituintes (dopantes); dentre outros elementos importantes (CULLITY; STOCK, 2001).

Para a realização das medidas de DRX deste trabalho foi utilizado um difratômetro de Raios X do Centro de Microscopia CEMESUL/FURG, com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance, varredura de 10 a 90°, passo de 0,05° e radiação cobre-K.

A partir das análises de DRX, buscou-se resultados acerca das fases cristalográficas dos pós de ZnO e ZnO@ZnS,

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada quando a microscopia óptica não consegue observar estruturas morfológicas muito pequenas, como é o caso de estruturas nanométricas de ZnO (nanofios) que estão na faixa de 0,1 a 0,2 μm . Assim, utiliza-se a microscopia eletrônica de varredura uma vez que o comprimento de onda dos elétrons é bem menor que o da luz, que está entre 400 e 800nm, o que possibilita a obtenção de uma maior resolução na imagem da estrutura. Na MEV Um feixe de elétrons (feixe primário), com um pequeno diâmetro, é utilizado para explorar a superfície de uma amostra, de forma que ao atingir a amostra a interação dos elétrons com a matéria faz com que estes sofram espalhamento, que pode ser do tipo elástico – originando os elétrons retroespalhados – ou do tipo inelástico – originando os elétrons secundários – como pode ser observado na figura 29 (CAUDURO, 2012).

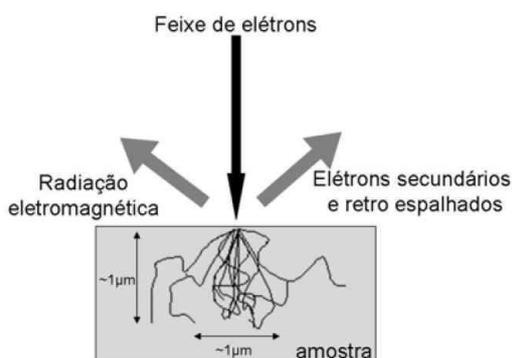


Figura 29: Representação da interação entre elétron-matéria(amostra) e a consequência decorrida da interação, podendo fornecer diferentes tipos de informação da superfície da amostra

Fonte: (GONÇALVES, 2008)

As medidas de MEV-FEG e EDS foram realizadas junto ao LabCEMM (Laboratório Central de Microscopia e Microanálise) da PUC-RS, em um microscópio modelo Inspect F50, FEI no modo SEI (elétrons secundários) e EDS (Espectroscopia de raios –X de energia dispersiva – análise elementar).

5.3.3 Espectroscopia de UV – Visível

As análises de espectroscopia têm como objetivo principal neste trabalho, a compreensão das bandas de absorção ópticas de um composto e conseqüentemente a determinação do valor do *bandgap* para as amostras de ZnO e ZnO@ZnS.

Para tal caracterização, faz-se necessário a utilização de um espectrofotômetro. De modo geral, esses equipamentos funcionam para medir a transmitância ou a absorbância de estruturas sólidas transparentes e homogêneas. Todavia, quando equipados podem também realizar medidas de refletância em amostras opacas por meio de uma esfera integradora acoplada ao espectrofotômetro (BURGER, 2011).

O arranjo da figura 30 denota o processo de determinação de refletância difusa. O feixe da amostra após refletir sobre a amostra atinge o espelho E1 e é refletido para o E2, o qual reflete novamente, e propicia a passagem do feixe através de lentes que o foca nas portas de transmissão e refletância. Antes de ser medido no detector, o feixe sofre reflexão difusa por toda a esfera. O feixe de referência entra diretamente a partir da porta de referência e sofre dispersão. A amostra é posicionada de modo a receber o feixe perpendicular, desse modo, a componente especular (regular) é refletida para fora da esfera. O detector fica posicionado no topo da esfera, sendo iluminado alternadamente pelo feixe de referência, e pelo da amostra. Assim, a refletância da amostra é realizada, a partir de um material de referência que pode ser o PTFE ou BaSO₄ (BURGER, 2011).

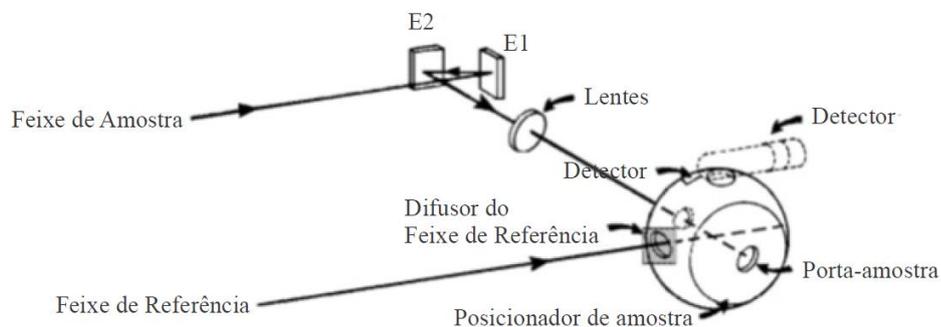


Figura 30: Arranjo óptico com uma esfera integradora para medidas de DRS.
Fonte: (BURGER, 2011).

Para compostos sólidos, pode ocorrer no processo de refletância difusa absorções de pouca intensidade gerando um perfil de absorbância tipo gaussiano. Logo é necessário aplicar um modelo de tratamento de dados para transformar a refletância em absorbância. Este modelo foi proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972),

$$F_{R_{\infty}} = (E - E_g)^n \quad (10)$$

onde, E é a energia do fóton, $F_{R_{\infty}}$ o coeficiente de absorção e E_g a energia de *gap* (ou *gap* óptico) da amostra. Sabe-se que n pode assumir vários valores dependendo da transição, sendo que uma boa opção de linearidade considerando a transição direta é de $n=1/2$.

A energia dos fótons (E), em eV, é dada por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

onde, h é a constante de Planck ($h= 6,6262 \times 10^{-32}$ J.s), ν é a frequência em s^{-1} , c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s) e λ é o comprimento de onda (m).

O coeficiente de absorção $F_{R_{\infty}}$ pode ser determinado pela equação (12) de Kubelka – Munk a qual transforma os dados de refletância difusa em absorbância (BURGER, 2011).

$$F_{R_{\infty}} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (12)$$

Onde, $R_{\infty} = (I_t/I_0)$ difusa é a reflectividade difusa de uma camada de pó com uma espessura considerada como infinita (entre 1 e 3mm experimentalmente) (BURGER, 2011).

No caso de um filme fino tem-se, ainda:

$$F_{R_{\infty}} = \frac{2,3026 \times A_b}{l} \quad (13)$$

Sendo que l é o comprimento do filme e A_b é o valor da absorbância (BURGER, 2011).

Com a equação (12) aplicada em (10) a fim de tornar a absorbância um elemento quantizado, surge a equação (14).

$$(F_{R_\infty} h\nu) = \alpha(h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

onde, α é o coeficiente angular (uma constante), n assume o valor de 1/2 como foi salientado, pois no caso do ZnO o *bandgap* é direto. As demais grandezas já foram definidas anteriormente.

Ainda, a partir da equação (10), tem-se:

$$(F_{R_\infty} E)^2 = E - E_g \quad (15)$$

E, com um gráfico de $(F_{R_\infty} h\nu)^2$ Vs. $h\nu$ pode-se obter a magnitude do *gap* da amostra, a partir da extrapolação da reta $F_{R_\infty} E = 0$ em que $h\nu = E_g$ (CATTO, 2012).

5.3.4 Medidas Elétricas

A obtenção da eficiência de células fotovoltaicas pode ser entendida por meio do levantamento de dados de densidade de corrente (j) (intensidade de corrente elétrica por cm^2), aferida através do amperímetro, proveniente da aplicação de uma diferença de potencial (V) aos terminais do módulo fotovoltaico, conforme o circuito didático a seguir (figura 31). Cursionando-se os potenciômetros, é possível variar a tensão sobre a célula de $-V$ a $+V$ (polarizando-a diretamente e indiretamente).

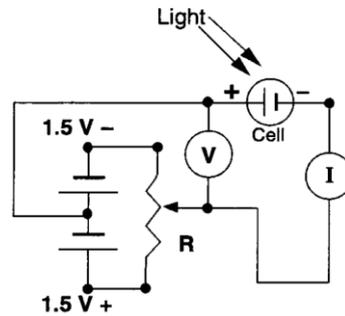


Figura 31: Circuito didático/experimental para a obtenção de curvas J Vs. V .
Fonte: (SMESTED et al., 1998)

Outra forma de realizar o levantamento da curva J Vs. V é a partir de um sistema de aquisição de dados como optou-se neste trabalho, e será descrito a seguir

O primeiro passo dado em termos de medições elétricas foi à realização da medida dos parâmetros fotovoltaicos V_{OC} e I_{SC} para a célula fotovoltaica no escuro. Para tal, foi utilizada a SMU (*Source Measure Unit*) U2702 da Keysight (figura 32).



Figura 32: Sistema de medição simplificado, com a SMU U2702 da *Keysight*, para obtenção das curvas J Vs. V no escuro.

Fonte: Próprio autor

O teste de resposta espectral das células fotovoltaicas obtidas foram realizados a partir da determinação dos parâmetros fotovoltaicos FF e η , por meio das equações (2) e (3), discutidas na seção 3.4.1. Para tal, foram realizadas as medidas dos parâmetros V_{OC} , J_{SC} , junto ao laboratório da TecnoPuc PUC/RS. O sistema de medidas pode ser visualizado na figura 33:

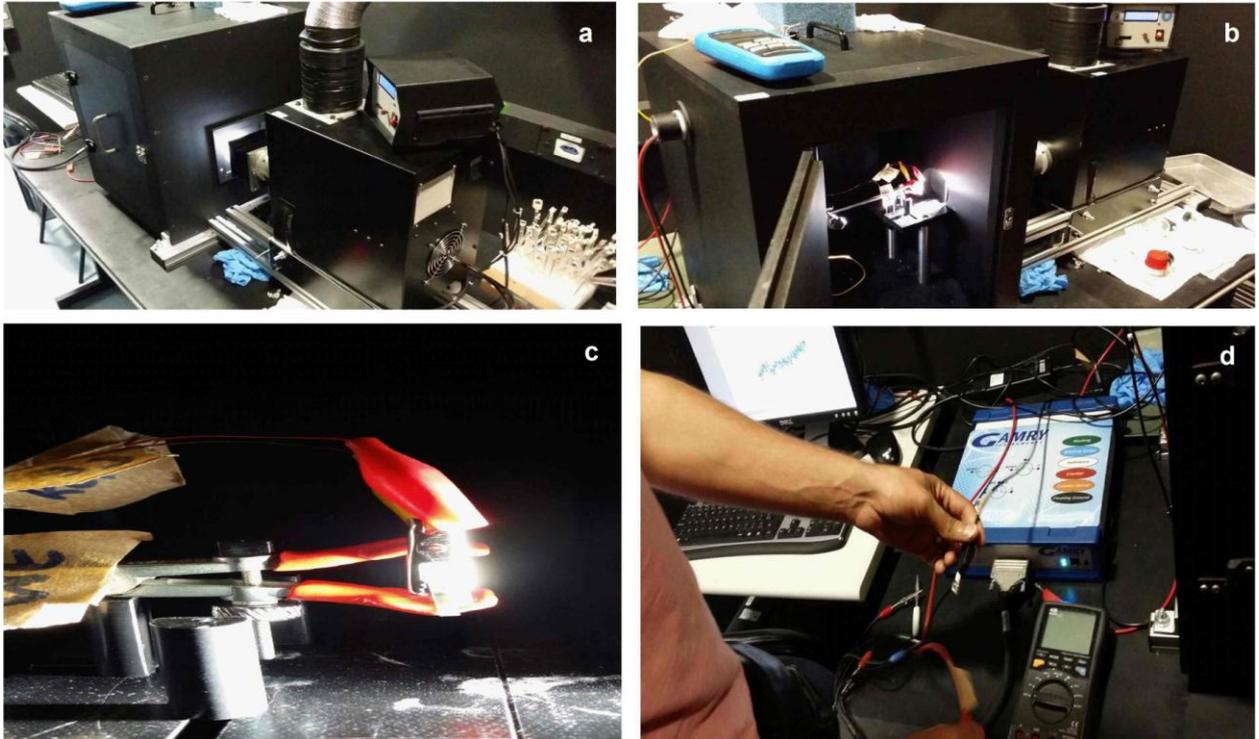


Figura 33: Sistema de medição para obtenção das curvas J Vs. V, sob iluminação de 100 mW/cm^2 : (a) Visão geral do sistema de medição; (b) Caixa preta de inserção da célula (c) célula a ser medida, sobre o suporte; (d) sistema de aquisição de dados.

Fonte: Laboratório TECNOPUC / PUC- RS

Para tal, foi utilizada uma fonte de luz com uma lâmpada Xenon Cermex, calibrada com uma monocélula de referência de silício (Cz-Si) para 100 mW/cm^2 , de acordo com a norma IEC 60904-1². Em conjunto, foi utilizado um potenciostato Gamry interface 1000 para a tomada de dados das curvas J Vs. V.

² Norma que especifica as condições e métodos para medição dos parâmetros fotovoltaicos, que são: temperatura de $25 \text{ °C} \pm 1\%$; distribuição espectral da luz de $\text{AM1.5G} \pm 25\%$; e irradiância medida no plano da célula de $\text{AM1.5G} \pm 2\%$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os dados obtidos a partir das caracterizações realizadas e suas respectivas discussões.

6.1 Caracterizações Morfológica e Estrutural

Foram obtidos dois pós diferentes como pode ser visualizado na figura 34, Identificados como ZnO em água e ZnO@ZnS em água. A partir dessa imagem, nota-se uma diferença entre os pós sintetizados, em termos de sua cor e também em relação a sua granulometria aparente. A granulação do pó de ZnO@ZnS em água é diferente e pode ter influenciado fortemente na rugosidade dos filmes obtidos corroborando para um aumento de sua taxa de absorção de radiação e conseqüentemente em sua fotoatividade.

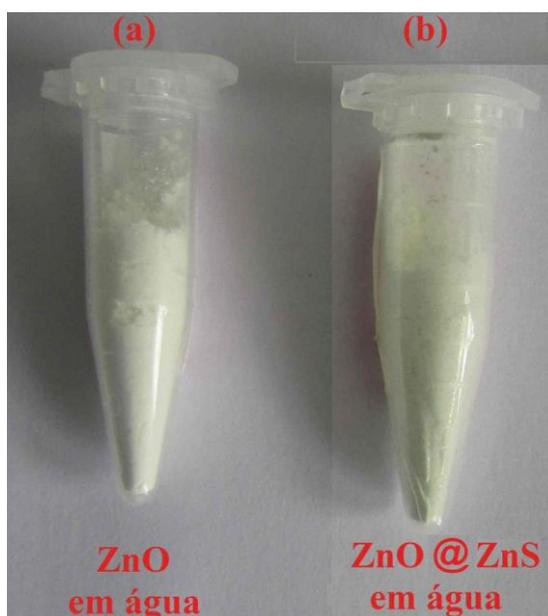


Figura 34: Pós obtidos a partir do método HAM para (a) ZnO sintetizado em água; (b) ZnO sintetizado em água e ZnS em EG; (c) ZnO sintetizado em água e ZnS em água.

Fonte: Próprio autor

Quanto à análise morfológica do composto ZnO e ZnO@ZnS realizadas a partir das imagens de MEV-FEG (figura 35 e figura 36), pode ser observado que o ZnO obtido via síntese HAM possui forma de bastões múltiplos. Em geral crescem a partir de um mesmo sítio formando aglomerados em forma de “pétalas”, originando *clusters* em forma de “flores”. Os bastões possuem em média diâmetro entre 85nm e

193nm, medidas aferidas a partir das microscopias de alta resolução realizadas. A partir das imagens das figuras 34(c) e 34(d), é claramente observado o facetamento dos bastões dando origem a micro obeliscos com forma semelhante a de um prisma cônico de base hexagonal. Como o crescimento parece ocorrer a partir de um mesmo núcleo, as pontas e o corpo parecem obedecer a um crescimento tipo epitaxial, onde cada bastão é na verdade um monocristal como observado na literatura (DE MOURA et al., 2010).

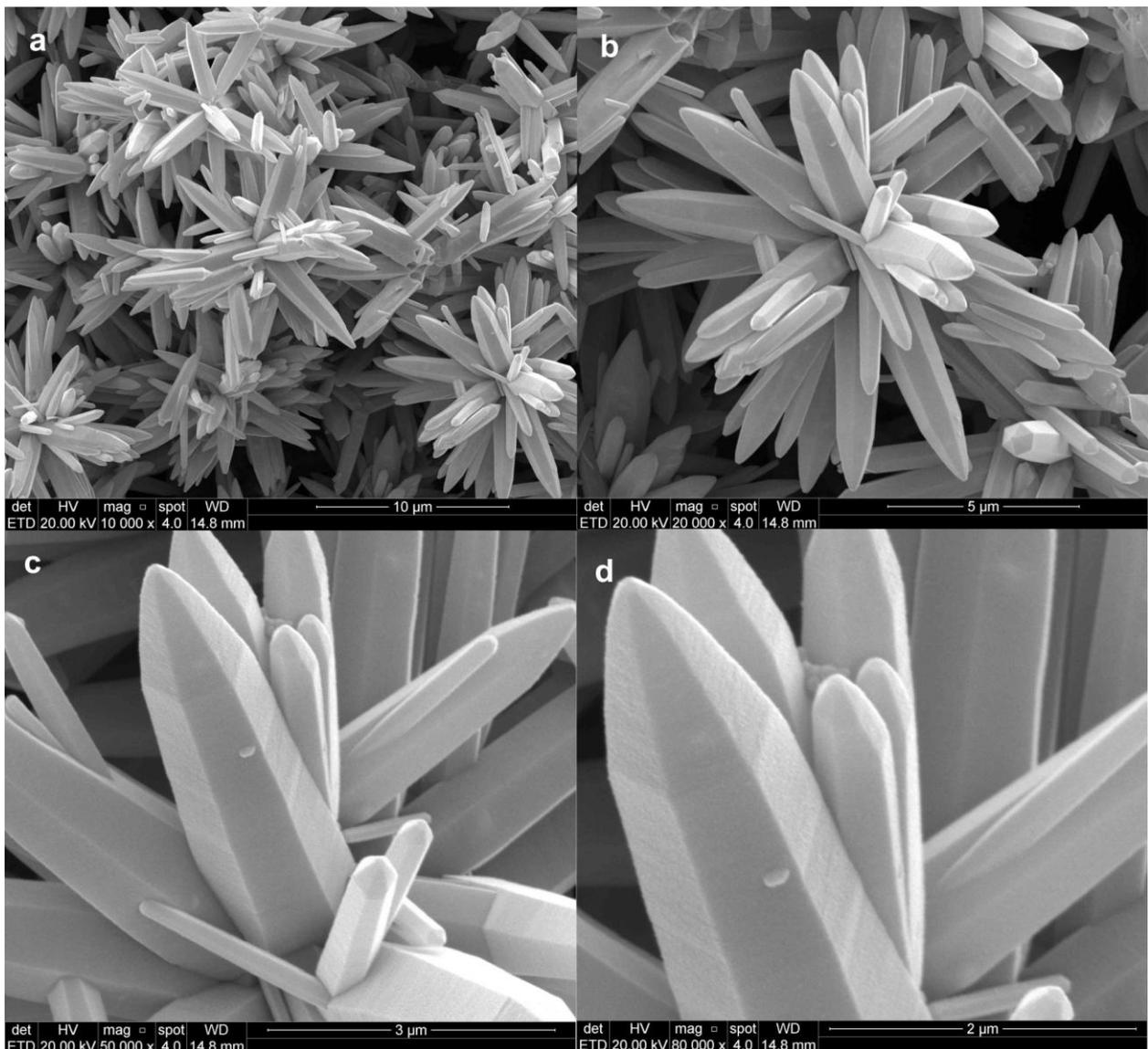


Figura 35: Análise morfológica do composto ZnO com resolução de (a) 10000X; (b) 20000X; (c) 50000; (d) 80000 X

Fonte: Próprio autor

Em relação a forma do composto ZnO@ZnS, observou-se um recobrimento parcial do composto ZnS sobre os bastões de ZnO, como pode ser observado na figura 36, caracterizando o sistema como um sistema “decorado”.

Assim, fica evidenciado que poucas partículas de ZnS conseguiram aderir à superfície dos bastões de ZnO. Tal fato pode ter sido devido ao solvente utilizado conforme sugere Flores (2015).

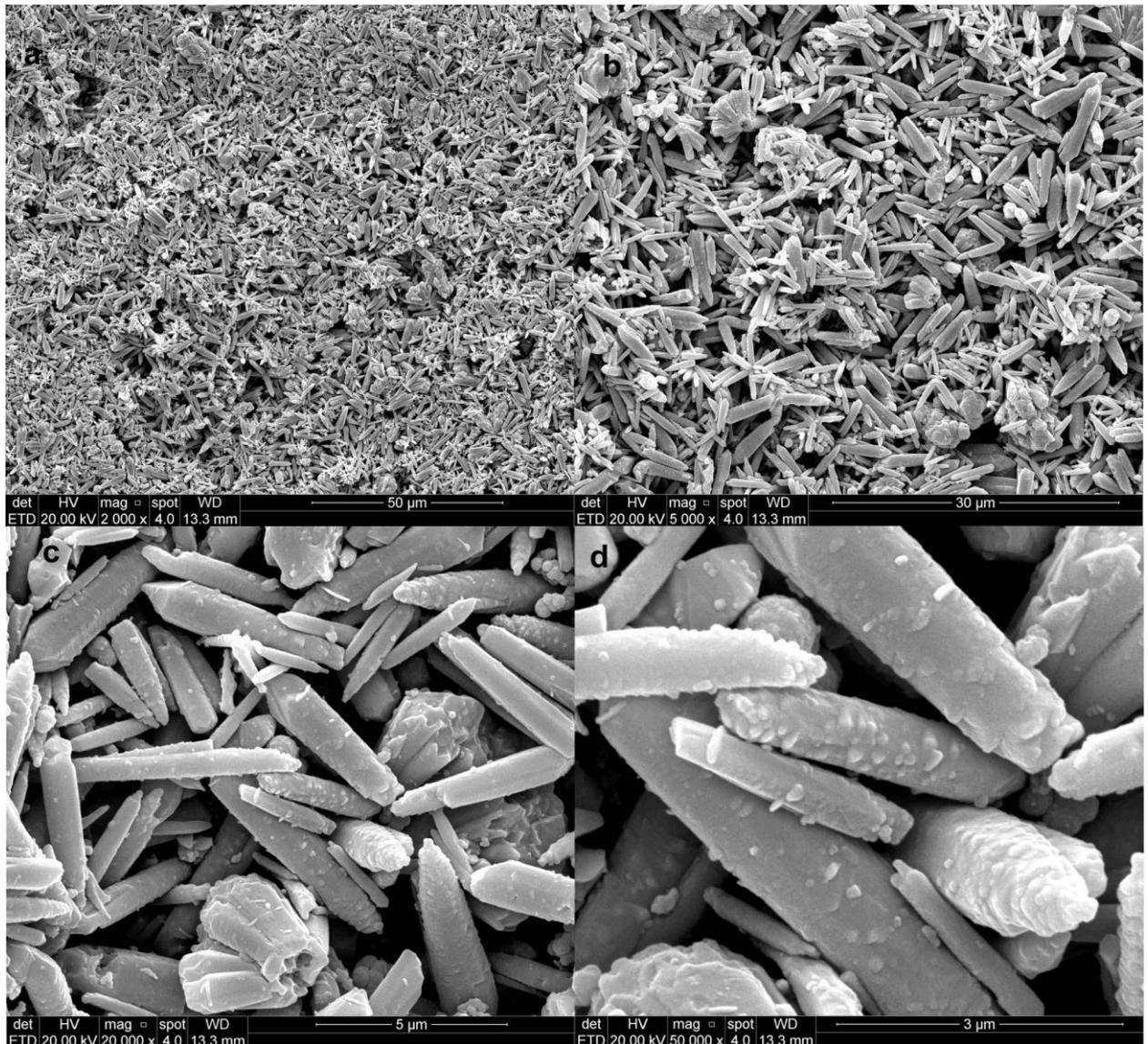


Figura 36: Análise morfológica do filme de ZnO@ZnS, sobre o substrato de FTO, com ampliação de: (a) 2000X; (b) 5000X; (c) 20000X; (d) 50000X

Fonte: Próprio autor

A fim de certificar-se sobre a qualidade do recobrimento com ZnS foram realizadas medidas de EDS, utilizada como uma análise elementar das estruturas de ZnO@ZnS. E, assim quantitativamente, verificar a presença dos componentes Zn e S no sistema. Nesse sentido, foram observados dois sítios conforme a figura 38.

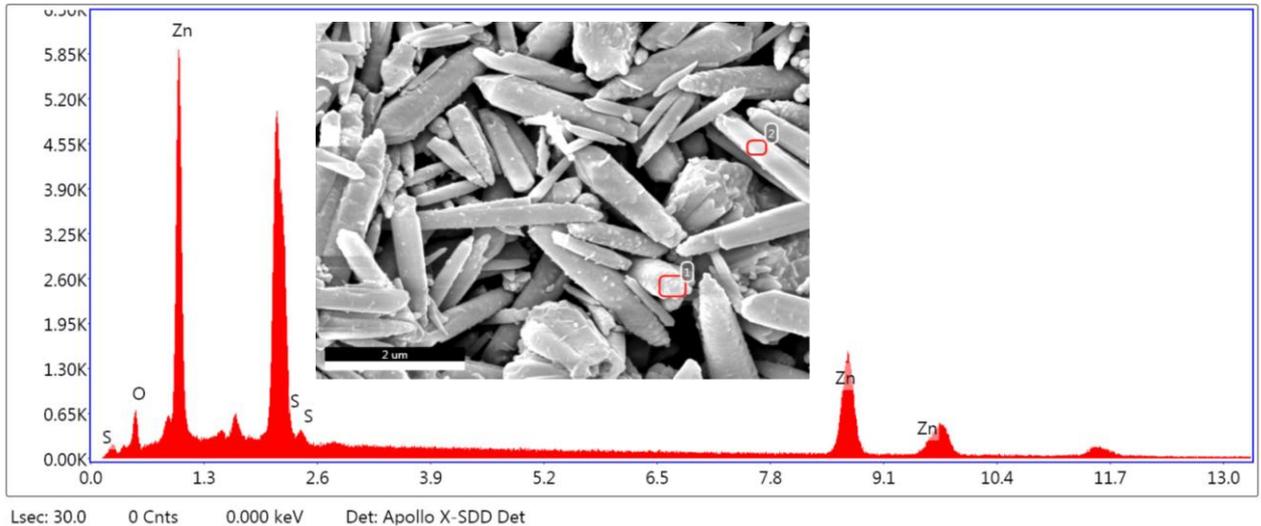


Figura 37: EDS do composto ZnO@ZnS, do ponto 1 (esquerda), feito em conjunto com a MEV-FEG.
Fonte: Próprio autor

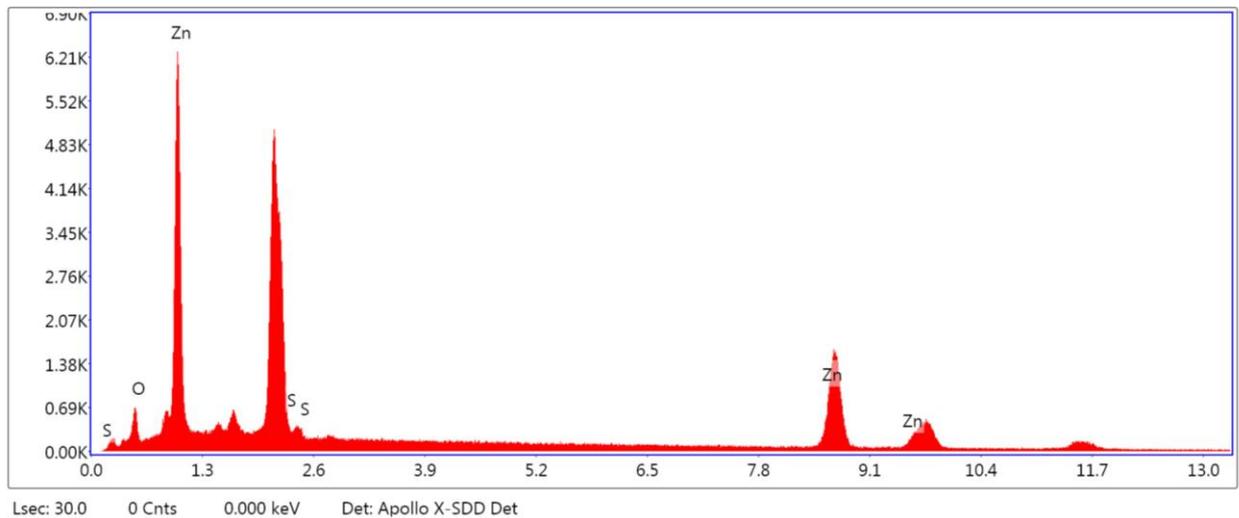


Figura 38: EDS do composto ZnO@ZnS, do ponto 2 (direita), feito em conjunto com a MEV-FEG.
Fonte: Próprio autor

A tabela 11 e tabela 12 demonstram respectivamente as quantidades em termos percentuais de Zn, S e O, nos sítios 1 e 2 de acordo com a figura 37. Fato que explicita se existe S e se as partículas aderidas aos bastões de ZnO são realmente ZnS. Além disso, nota-se pelos espectros das figuras 37 e 38 que as

razões de sinal dos elementos é muito semelhante. Logo, confirmado pelas tabelas, pode-se dizer que a decoração é praticamente homogênea nos dois sítios. Esse fato é muito relevante para absorção de luz em sistemas fotovoltaicos.

Tabela 11: Resultados dos níveis percentuais de Zn, S e O realizado por EDS do ponto 1 (a esquerda),

Elemento	Peso %	Atomico %	Net Int.	Erro %
O K	7.23	19.17	108.83	12.61
S K	30.62	40.50	1860.14	4.69
ZnK	62.15	40.32	799.78	2.75

Fonte: Próprio autor

Tabela 12: Resultados dos níveis percentuais de Zn, S e O realizado por EDS do ponto 2 (a direita),

Elemento	Peso %	Atômico %	Net Int.	Erro %
O K	6.88	18.51	109.39	12.58
S K	29.45	39.55	1861.83	4.74
ZnK	63.67	41.94	859.20	2.72

Fonte: Próprio autor

Quanto à análise estrutural do composto ZnO e ZnO@ZnS, nos difratogramas da figura 38, foram encontrados os índices de Müller característicos (100) ; (002) ; (101) ; (102) ; (110) ; (103) e (112) os quais representam o ZnO com fase hexagonal, wurtzita, indexada segundo a ficha JCPDS 080-74.

O recobrimento realizado com ZnS sobre ZnO não fica evidenciado a partir do difratograma, o que indicaria possivelmente uma ocorrência parcial em termos de recobrimento, originando o que se chama de um sistema decorado, conforme pode ser verificado a partir da figura 39. Dois fatores podem estar presentes nesta situação: um, o ZnS não é plenamente cristalino, estando na transição entre amorfo e cristalino e logo não possui difração própria; dois, está relacionado ao limite de detecção do difratômetro onde abaixo de 2% de fase cristalina o equipamento não é

capaz de detectar. Outro indício para a verificação do recobrimento quantos aos difratogramas está relacionado à largura do pico principal, que para o sistema recoberto é maior. Todavia, não foi observado tal alargamento de pico ficando mais uma vez evidenciado, o recobrimento parcial.

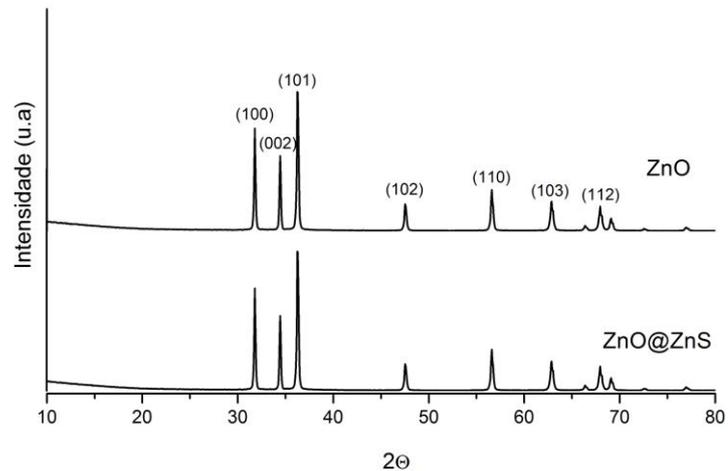


Figura 39: Difratogramas de ZnO e ZnO@ZnS, obtidos a partir do método HAM.
Fonte: Próprio autor

Para o contra-eletrodo de platina foram realizadas medidas de MEV-FEG e EDS, com o objetivo de verificar a existência da platina sobre o substrato de FTO em termos de suas características morfológicas. Nas figura 40 e figura 41, pode ser observado tanto a imagem por MEV-FEG do substrato de FTO, quanto do filme de platina, para que seja verificada a diferença entre as duas partes e possa ser qualificado o filme de Platina depositado sobre o FTO.

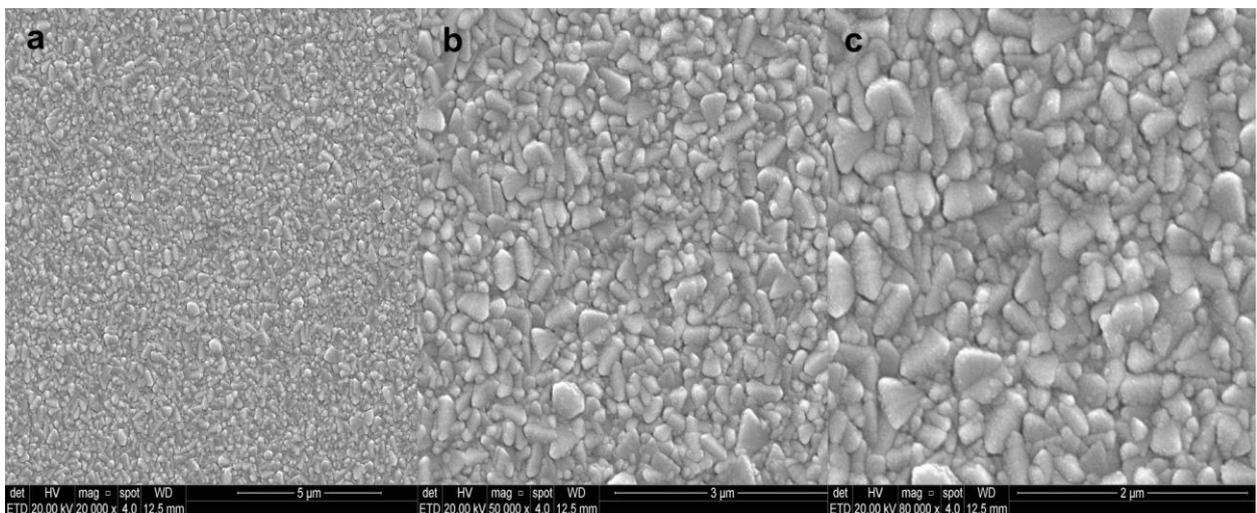


Figura 40: Análise morfológica do filme de FTO, com resolução de: (a) 20000X; (b) 50000; (c) 80000 X

Fonte: Próprio autor

Conforme a figura 40, do substrato de óxido de estanho dopado com flúor foi observado um recobrimento compacto dos grãos, através de toda a extensão do filme. Tais grãos de FTO possuem uma boa homogeneidade, porém não tem tamanho e forma definida.

A partir de imagens por MEV-FEG da platina depositada sobre o substrato de FTO, foi possível observar um recobrimento não tão homogêneo como o do filme de FTO. Possivelmente, devido à aplicação da solução de platina que se sucedeu por pincelamento, porém há indícios da existência de Pt sobre o substrato, o qual pode ser identificada a partir de aglomerados de partículas conforme a figura 41.

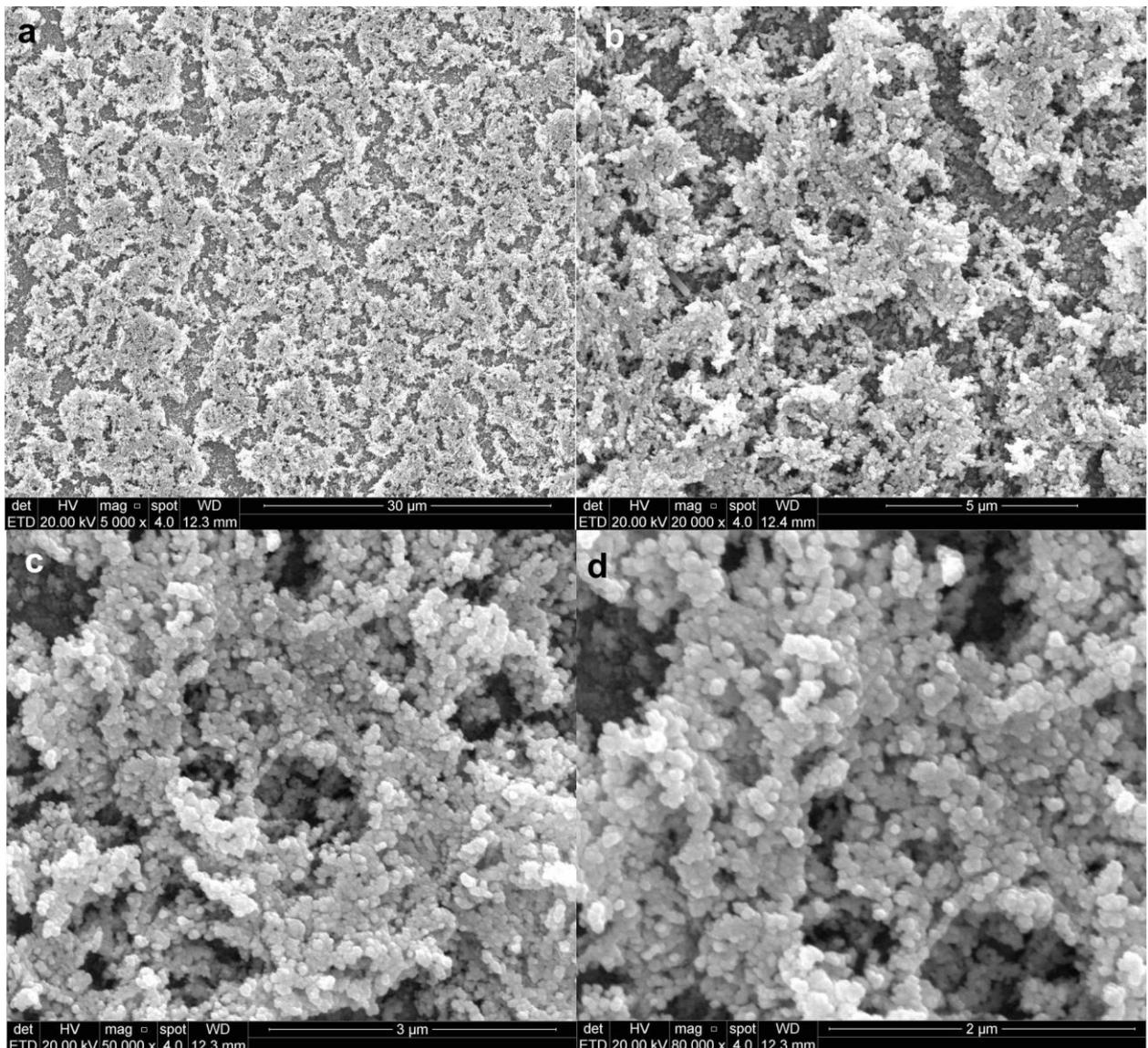


Figura 41: Análise morfológica do filme de Platina depositado sobre o substrato de FTO para: (a) 5000x; (b) 20000x; (c) 50000x; (d) e 80000x

Fonte: Próprio autor

As imagens da figura 41 mostram que os filmes sofrem fraturas em decorrência da contração impedida durante o tratamento térmico. Tal contração e trincas prejudica a condutividade do contra eletrodo.

Para qualificar melhor o contra-eletrodo foi realizada uma EDS, através de uma análise elementar, em dois sítios da amostra para a verificação da presença de platina (Pt) no substrato, conforme os espectros das figuras 42 e 43, respectivamente, para os sítios 1 e 2.

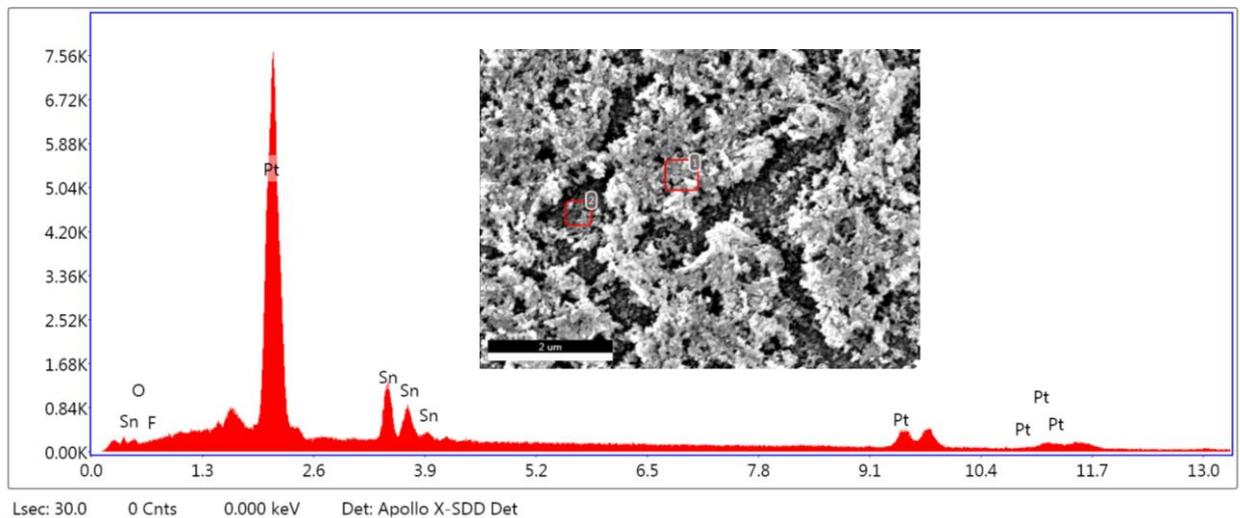


Figura 42: Análise EDS da platina realizado no ponto 1 (a direita), em conjunto com a MEV-FEG.
Fonte: Próprio autor

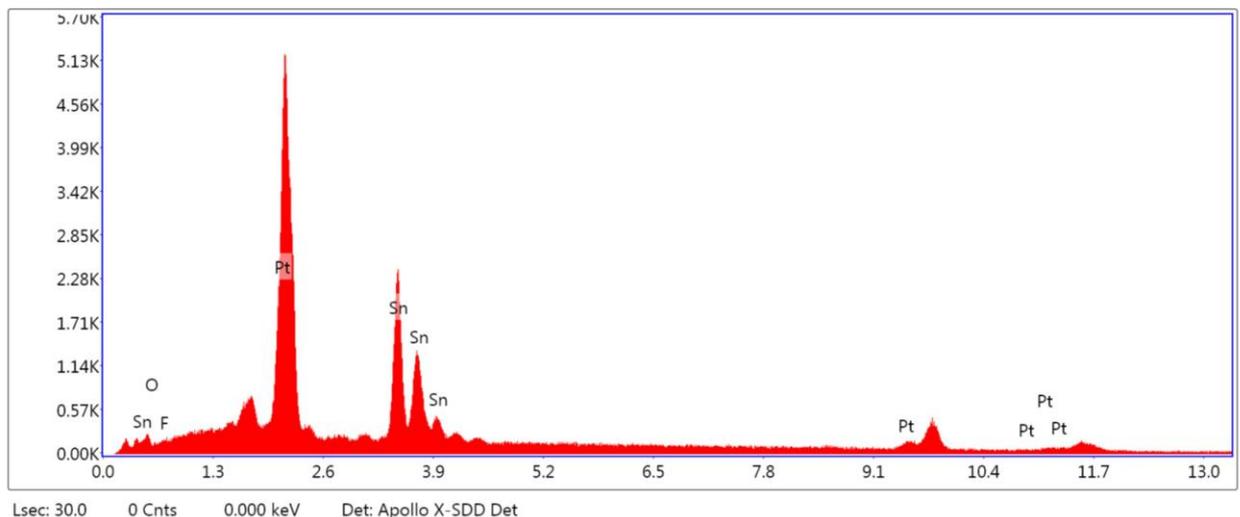


Figura 43: Análise EDS da platina realizado no ponto 2 (a esquerda), em conjunto com a MEV-FEG.
Fonte: Próprio autor

Foi possível observar que tanto no sítio 1 (à direita) quanto no sítio 2 (à esquerda) há presença de Pt. Mesmo no sítio 2, no qual o recobrimento é mais homogêneo, pode ser observado a partir do EDS uma quantidade substancial de Pt que o torna um contra eletrodo promissor a aplicações fotovoltaicas.

Através das tabelas 13 e 14, pode-se observar que a razão Pt/Sn é menor para o sítio 2, isto se deve a menor espessura do filme neste ponto, pois a análise foi realizada em uma fissura.

Tabela 13: Resultados dos níveis percentuais de Zn, S, Sn e O realizado por EDS do ponto 1 (a direita).

Elemento	Peso %	Atômico %	Net Int.	Erro %
O K	3.50	23.37	37.76	16.01
F K	2.93	16.50	38.00	16.35
SnL	25.16	22.66	381.36	6.86
PtL	68.40	37.47	261.84	7.84

Fonte: Próprio autor

Tabela 14: Resultados dos níveis percentuais de Zn, S, Sn e O realizado por EDS do ponto 2 (a esquerda).

Elemento	Peso %	Atômico %	Net Int.	Erro %
O K	3.96	23.12	40.39	15.17
F K	3.24	15.95	29.90	17.11
SnL	53.48	42.10	736.85	4.17
PtL	39.32	18.83	121.66	9.19

Fonte: Próprio autor

6.2 Medidas Ópticas

As medidas ópticas deste trabalho se referem ao estudo do valor do *bandgap* óptico dos compostos. Assim, tanto o espectro de absorbância do composto ZnO quanto do ZnO@ZnS podem ser observados nas figuras 44 e 45.

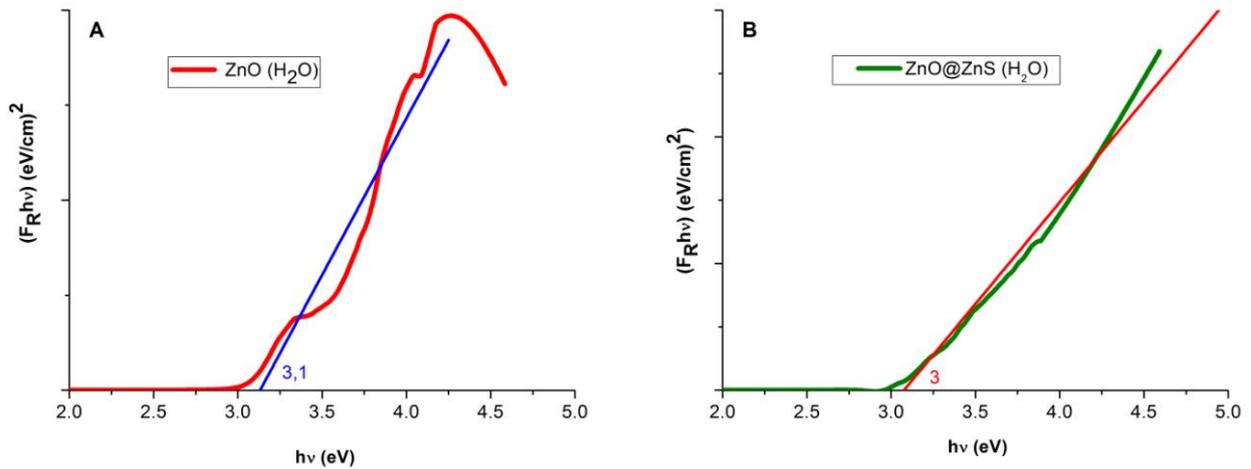


Figura 44: Espectro de absorbância das amostras: (A) ZnO (H₂O); (B) ZnO@ZnS (H₂O)
Fonte: Próprio autor

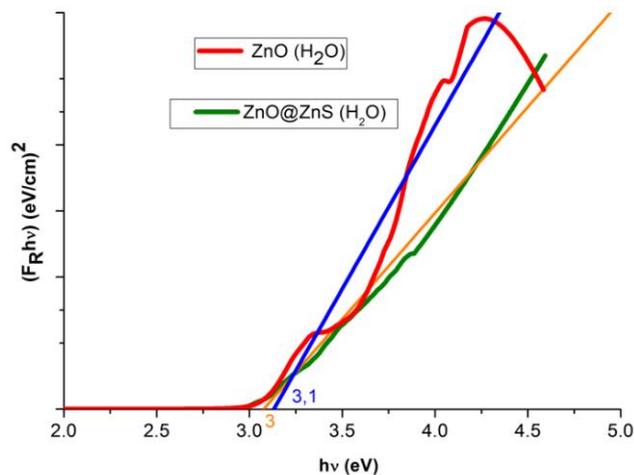


Figura 45: Espectro de absorbância das amostras: ZnO (H₂O) e ZnO@ZnS (H₂O) sobrepostos
Fonte: Próprio autor

Para o ZnO foi obtido um *bandgap* médio de 3,1 eV do espectro da figura 44(A), enquanto que para o composto ZnO@ZnS foi obtido um *bandgap* de 3,0 eV obtido do espectro da figura 44(B). O valor do *bandgap* de ZnO encontrado é menor

do que os valores encontrados na literatura, possivelmente devido a defeitos estruturais no composto decorridos em função do método da síntese utilizado. Como a contribuição de ZnS foi parcial, devido a seu escasso recobrimento, talvez a diminuição do gap tenha sido muito pequena, sendo sua variação pouco perceptível. Assim o aumento de absorbância do sistema ZnO@ZnS não foi suficientemente significativo. Por outro lado, qualquer decréscimos de energia do bandgap pode contribuir para que a faixa de absorção do composto seja deslocado para comprimentos de onda mais próximo da faixa do visível, ou para dentro da faixa do visível, onde justamente temos uma quantidade (intensidade) mais apreciável de radiação solar. Este fato nos leva a crer que um recobrimento mais efetivo possa tornar o sistema mais eficiente.

6.3 Medidas Elétricas

As seguintes medidas elétricas foram realizadas:

- determinação da: curva de resposta V Vs. t ;
- curva de resposta J Vs. V para a célula no escuro;
- curva de resposta J Vs. V para a célula iluminada.

Das quais obteve-se os resultados a seguir.

De acordo com a curva de resposta V Vs. t (figura 46); pode ser observado que K-C (eletrólito = iodeto de potássio; contra-eletrodo = carbono (grafite)) possui um efeito capacitivo, o mesmo tipo de comportamento é observado para a célula K-Pt (eletrólito = iodeto de potássio; contra-eletrodo = platina), porém seu descarregamento é mais rápido que o da célula K-C. No entanto este comportamento é praticamente inexistente para a célula Li-Pt (eletrólito = iodeto de lítio; contra-eletrodo = platina) o que indica que o lítio conduz melhor a carga por meio do eletrólito evitando o acúmulo e assim reduzindo o efeito capacitivo, o que reflete o efeito catalítico acentuado da platina em relação ao carbono (grafite).

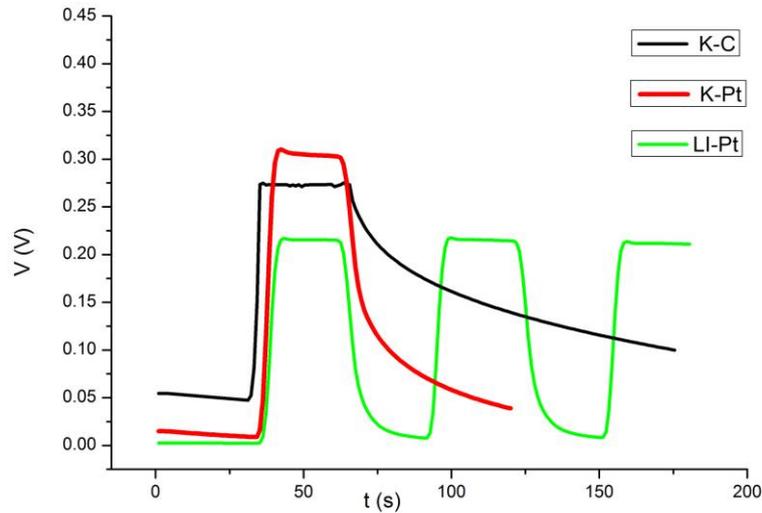


Figura 46: Resposta V Vs. t (Tensão Vs. Tempo) para as células fotovoltaicas de Li-Pt (lítio+platina), K-Pt (potássio+platina) e K-C (potássio+carbono(grafite)).

Fonte: Próprio autor

A partir da figura 46, abaixo, é possível verificar o comportamento das células no escuro. Onde a célula K-C figura como a que apresentou resposta mais baixa, provavelmente pela ineficiência de transporte de carga entre o contra-eletrodo de carbono (grafite) e o eletrólito.

As células K-Pt e LiPt apresentaram um melhor comportamento no escuro tendo um comportamento típico de diodo conforme representado na figura 47. Dentre as três células, em destaque encontra-se a célula com eletrólito de potássio e contra-eletrodo de platina (K-Pt), a qual indicou uma resposta mais elevada de corrente elétrica.

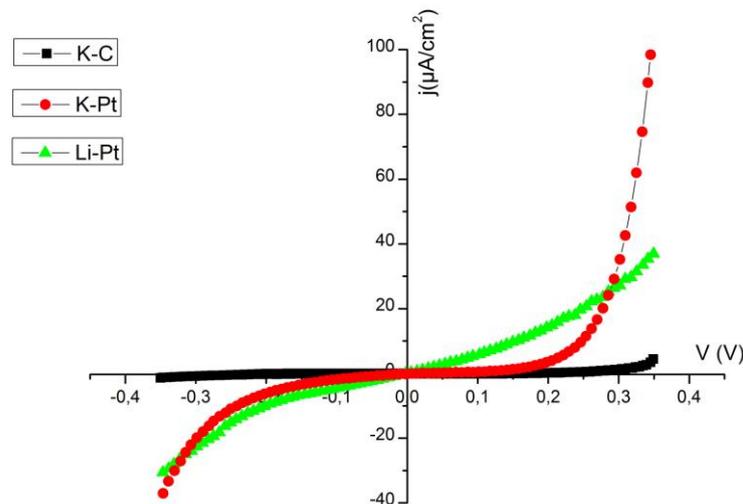


Figura 47: Resposta J Vs. V (Corrente Elétrica Vs. Tensão), no escuro, para as células fotovoltaicas de Li-Pt (lítio+platina), K-C (potássio+carbono(grafite)), K-Pt (potássio+platina).

Fonte: Próprio autor

Em relação às células iluminadas (figura 48), tem-se a célula de potássio e carbono (grafite) como a que apresentou resultados pouco promissores, obtendo a resposta fotovoltaica mais baixa em termos de eficiência. O fator principal pode ter sido a utilização do grafite como contra-eletrodo, uma vez que suas propriedades catalíticas no que diz respeito à captação de carga e subsequente fornecimento ao eletrólito são bem inferiores a da platina.

Em relação à fotocorrente, a célula de potássio e platina (K-Pt) apresentou uma resposta mais elevada que as demais. Todavia, a célula de lítio e platina (Li-Pt) teve uma tensão de circuito aberto (V_{oc}) maior que as demais, o que a tornou a célula com melhor eficiência de conversão fotovoltaica conforme pode ser observado na tabela 12.

A tensão de circuito aberto maior obtida pela célula Li-Pt pode ter ocorrido em termos das medições realizadas, através de processos internos do sistema de medição eletrônico. À medida que o sistema eletrônico varre valores de resistência para obter uma tensão de circuito aberto, este necessita de uma resistência elétrica muito alta para fazer a corrente elétrica ir a zero. Neste sentido, à medida que o sistema fornece resistência, conseqüentemente também fornece tensão ao sistema, fazendo com que a medida de tensão sofra um incremento.

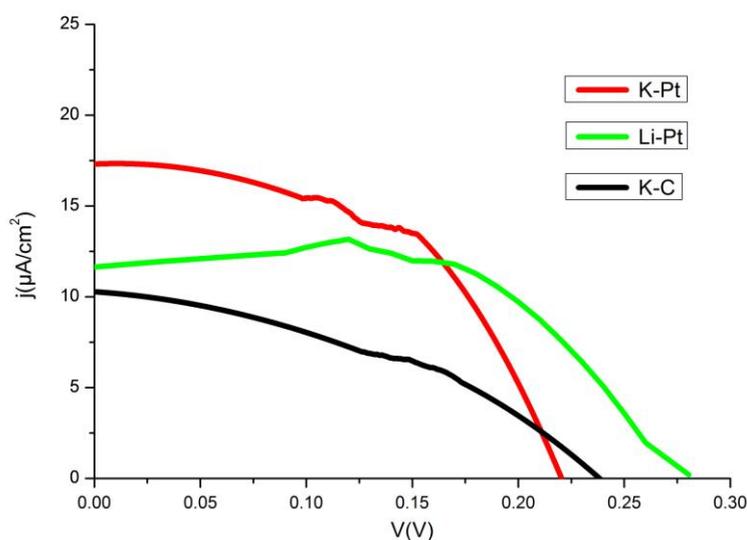


Figura 48: Resposta J vs. V (Corrente Elétrica vs. Tensão), sob iluminação padrão de $1000W.m^{-2}$, para as células fotovoltaicas de Li-Pt (lítio+platina), K-C (potássio+carbono (grafite)), K-Pt (potássio+platina).

Fonte: Próprio autor

As eficiências das células fotovoltaicas foram menores do que 1%, não alcançando valores significativos (tabela 15). No entanto, na literatura valores de 2,09% (CHEN et al., 2014), 4,07% (ROUHI et al., 2015) só conseguiram ser alcançados a partir da utilização do rutênio como sensibilizador, que não é o objetivo deste trabalho que busca uma célula sem sensibilizador. Em outro caso, com multicamadas conseguiu-se 0,62 % (SUN et al., 2013), porém também é um valor com menos de 1% de eficiência, fato que indica que outros pesquisadores também buscam respostas a sistemas deste tipo que não são sensibilizados.

Tabela:15 indicador dos parâmetros fotovoltaicos e eficiência de conversão solar em elétrica para as células PV obtidas.

n.	Célula PV	Área (cm ²)	J _{SC} (μA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF	η (%)
1	K-C	1,25	10,28	238,30	0,39	0,00098
2	K-Pt	0,90	17,31	220,40	0,54	0,00205
3	Li-Pt	1,18	12,79	260,10	0,87	0,00289

Fonte: Próprio autor

Outro fato relevante é que as três células core@shell demonstraram potencial para funcionarem como sistemas regenerativos, uma vez que depois de um certo tempo, pela degradação do eletrólito a célula começou a mostrar uma resposta menor, porém ao ser realimentada com eletrólito, novamente, passou a funcionar como no início, tanto em termos de I_{SC} quanto de V_{OC}, oferecendo respostas idênticas.

O processo de desenvolvimento de células não sensibilizadas ainda é muito incipiente e necessita de muito trabalho de investigação.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação apresentou um trabalho no qual se desenvolveu foto-eletrodos de ZnO@ZnS core@shell, com os quais foram montadas células fotovoltaicas com dois pares redox diferentes (lítio e potássio) e dois contra eletrodos diferentes (grafite e platina). Foram realizadas caracterizações morfológica, estrutural, óptica e elétrica com o composto ZnO@ZnS que permitiram qualificar o pó, os filmes e a célula fotovoltaica montada.

Com o trabalho realizado foi possível inferir que o foto-eletródo desenvolvido com o composto ZnO@ZnS possui potencial para aplicações fotovoltaicas, apresentando resposta fotovoltaica, qualquer que fosse o eletrólito e/ou contra-eletródo utilizado. Mesmo a célula fotovoltaica mais simples, que é a que possui contra-eletródo com grafite apresentou uma resposta fotovoltaica com, aproximadamente 350 mV de V_{OC} . Por vez, a platina demonstrou ser um ótimo contra-eletródo para ser agregado ao sistema ZnO@ZnS, por suas excelentes propriedades catalíticas.

Os resultados das caracterizações realizadas levam a crer que as células não ofereceram uma boa eficiência devido a pequena quantidade de recobrimento de ZnS sobre ZnO, originando um sistema “decorado” e não propriamente um sistema core@shell, o que indica a necessidade de mais estudos para que se possa evoluir no que concerne o desenvolvimento de células não sensibilizadas.

A célula que apresentou resposta mais elevada foi a com eletrólito de lítio e contra-eletródo de platina, todavia com uma eficiência de conversão inferior a 1%. No entanto, o intuito do trabalho era desenvolver uma célula que tivesse uma melhor longevidade e que não degradasse. Então, em contra-partida perdeu-se em eficiência, ganhou-se em tempo de vida, pois tais células permanecem em funcionamento mesmo após a reposição do eletrólito. Deste modo, chegar ao equilíbrio entre eficiência e tempo de vida pode ser pauta para novos estudos, que levem os sistemas core@shell a novas perspectivas.

Uma célula fotovoltaica é um sistema que não precisa necessariamente ser utilizado como um dispositivo que gere energia (fotocorrente alta), pode também ser utilizado a outras aplicações que utilizem o potencial da célula em termos de obtenção de um V_{OC} na faixa de 50 a 400 mV, por exemplo, para alimentar circuitos eletrônicos, principalmente, sistemas digitais simples e/ou de controle que

necessitam de intensidade de correntes elétricas baixas – na faixa de microamperes – para seu funcionamento.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros, a partir dos estudos realizados com este trabalho, abrem-se possibilidades de:

- sintetizar sistemas core@shell de ZnO@ZnS com diferentes estequiometrias, concentrações e solventes para utilização como foto-eletrodos de células solares e assim:
 - avaliar e caracterizar tais compostos core@shell ZnO@ZnS obtidos;
 - depositar (*doctor blade*, *dip coating* e eletrodeposição) o composto;
 - montar células fotovoltaicas com os melhores foto-eletrodos obtidos;
 - Inferir o comportamento elétrico (determinação de parâmetros fotovoltaicos e eficiência de conversão solar em elétrica) e óptico (transmitância, absorbância e espessura) dos diferentes foto-eletrodos obtidos;
 - identificar qual a melhor possibilidade de foto-eletrodo visando às melhores combinações entre estequiometrias, concentrações, solventes e deposições propostas;
 - realizar medições de impedância a fim de controlar a influência de cada modificação sobre a resistência de transferência de carga de recombinação.

- verificar o potencial do composto ZnO@ZnS a aplicações no desenvolvimento de outros componentes eletrônicos como: Resistor dependente da luz (LDR); foto transistores; fotodiodos; tiristores; dentre outras possibilidades;

- estimar o comportamento da célula PV desenvolvida a partir de outras perspectivas relacionando-a com: uma célula de ZnO pura; com células dopadas, como por exemplo, uma célula ZnO@ZnS:CuO₂; dentre outras possibilidades.

REFERÊNCIAS

- AFTAB, M.; ISLAM, M.; MUJAHID, M. Solar Energy Materials & Solar Cells Arrays of CZTS sensitized ZnO / ZnS and ZnO / ZnSe core / shell nanorods for liquid junction nanowire solar cells. v. 146, p. 121–128, 2016.
- BAGNALL, D. M.; BORELAND, M. Photovoltaic technologies. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4390–4396, 2008.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.
- BECQUEREL, E. **Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons. Action de la radiation sur les lames mettaliques**. Comptes Rendues 9, 1839.
- BISQUERT, J. et al. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8106–8118, 2004.
- BISWAS, S.; KAR, S. Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach. **Nanotechnology**, v. 19, n. 4, p. 45710, 2008.
- BRITO, M. C.; SERRA, J. M. **Células Solares para a produção de energia elétrica**. Departamento de Física da FCUL, 2015. Disponível em: <<http://solar.fc.ul.pt/p7.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2015
- BRONZATTI, F. L.; NETO, A. I. **Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030**. In: **XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Rio de Janeiro : Abepro, 2008.
- BURGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em Fotocatálise**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programas de Pós-Graduação em Química. Dissertação. Porto Alegre, 2011.
- BUSINESS, C. **Photovoltaics market: A global outlook**. Chemical Business, v. 24, n. 3, p. 19-30, 2010.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- CAO, Y.; WU, Z.; NI, J. Type-II Core / Shell Nanowire Heterostructures and Their Photovoltaic Applications. **Nano-Micro Lett.**, v. 4, n. 3, p. 135–141, 2012.
- CARTELLE BARROS, J. J. et al. Assessing the global sustainability of different electricity generation systems. **Energy**, v. 89, p. 473–489, 2015.

CATTO, A. C. **Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células solares**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

CAUDURO, A. L. F. **Síntese , Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de Nanoestruturas de ZnO**. Diissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CHEN, X. et al. Design of efficient dye-sensitized solar cells with patterned ZnO-ZnS core-shell nanowire array photoanodes. **Nanoscale**, v. 6, n. 9, p. 4691–7, 2014.

CHEN, Z. et al. Energy dispersive X-ray analysis on an absolute scale in scanning transmission electron microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 157, p. 21–26, 2015.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Prentice Hall: New Jersey, 2001.

DE JONG, P.; KIPERSTOK, A.; TORRES, E. A. Economic and environmental analysis of electricity generation technologies in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 725–739, 2015.

DE MOURA, A. P. et al. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 15–16, p. 775–780, 2010.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. [s.l.] Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DINCER, F. The analysis on wind energy electricity generation status, potential and policies in the world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 5135–5142, 2011.

DJOUADI, D. et al. Structural and morphological characterizations of ZnO nanopowder synthesized by hydrothermal route using inorganic reactants. **Journal of Semiconductors**, v. 35, n. 12, p. 123001, 2014.

FANG, X. et al. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 2, p. 175–287, 2011.

FEITOSA, A. D. V. **Estudo de Novos Corantes Naturais Fotoexcitáveis como Sensibilizadores em Células Solares**. Dissertação (Mestrado) — 112 f. (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas), Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2011.

FERRER, M. M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas**. [s.l.] UFSCar, 2012.

- FLORES, E. M. **Influência do solvente nas propriedades estruturais e ópticas de sistema ZnO@ZnS core-shell, obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas.** [s.l.] Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015. FLORES, E. M. et al. Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 347–354, 2016.
- GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 9209–9231, 2000.
- GONÇALVES, A. M. B. **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e fabricação de Nanodispositivos.** Dissertação (Mestrado em Física), UFMG, 2008.
- GRÄTZEL, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. v. 44, n. 20, p. 6841–6851, 2005.
- GREEN, M. A. et al. Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules. **Solar Energy**, v. 77, n. 6, p. 857–863, 2004.
- GREEN, M. A. Thin-film solar cells: Review of materials, technologies and commercial status. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 18, n. SUPPL. 1, p. 15–19, 2007.
- GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 40). **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, v. 15, n. May 2012, p. 608–614, 2012.
- GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 46). n. version 46, p. 805–812, 2015.
- GULARTE, L. T. **Síntese de TiO₂ utilizando Solvotermal Assistido por Microondas para aplicação em Célula Solar DSSC.** [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.
- HASSAN, F. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles by a hybrid electrochemical-thermal method : influence of calcination temperature. v. 50, n. 1, p. 21–28, 2015.
- HAUCH, A.; GEORG, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 22, p. 3457–3466, 2001.
- HECKTHEUER, L. A. **Análise de Associações de Módulos Fotovoltaicos.** Tese de Doutorado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- HERSCH, P.; ZWEIBEL, K. Basic photovoltaic principles and methods. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 58, n. 12, p. 7250–7, 1982.
- ITO, S. Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-Complex Dyes, Metal-Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes. **InTech**, p. 20–48, 2011.

JAYANTHI, K. et al. Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 10, p. 976–982, 2007. KASAP, S. O. **Principles of Electronic Materials and Devices**, 2002.

KHRYPUNOV, G. et al. Recent developments in evaporated CdTe solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 6 SPEC. ISS., p. 664–677, 2006.

KUSHWAHA, A.; ASLAM, M. ZnS shielded ZnO nanowire photoanodes for efficient water splitting. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 222–231, 2014.

LA PORTA, F. DE A. **Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de ZnS: Propriedades físicas e químicas**. [s.l.] Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2014.

LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004.

MARTINS, F. R. et al. Solar energy scenarios in Brazil. Part two: Photovoltaics applications. **Energy Policy**, v. 36, n. 8, p. 2855–2867, 2008.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, 2009.

NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. **Solar Energy**, v. 85, n. 6, p. 1172–1178, 2011.

PECORARO, E.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. **Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório**. Química Nova. Sociedade Brasileira de Química, v. 20, n. 1, p. 89-92, 1997.

PENG, W. Q. et al. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles. **Optical Materials**, v. 29, n. 2–3, p. 313–317, 2006.

PEREIRA, E. B. et al. **Atlas brasileiro de energia solar**. São José dos Campos : INPE, 2006.

PEREIRA, R. et al. A low-cost platinum film deposited direct on glass substrate for electrochemical counter electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 232, p. 254–257, 2013.

PETRITSCH, K. **Organic Solar Cells Architectures**. 159p. Thesis (PhD). Technischen Universität Graz / University of Cambridge, 2002.

QUIRINO, M. R. et al. Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. v. 2, p. 106–111, 2014.

REVELL, K. Estimating the environmental impact of home energy visits and extent of behaviour change. **Energy Policy**, v. 73, p. 461–470, 2014.

ROUHI, J. et al. High-performance dye-sensitized solar cells based on morphology-controllable synthesis of ZnO-ZnS heterostructure nanocone photoanodes. **PLoS ONE**, v. 10, n. 4, p. 1–15, 2015. SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

SCHRIER, J. et al. Optical Properties of ZnO / ZnS and ZnO / ZnTe Heterostructures for Photovoltaic Applications. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2377–82, 2007.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. Rio de Janeiro: Editora Prentice-Hall, 2008.

SHAH, A. et al. Photovoltaic Technology : The Case for Thin-Film Solar Cells. v. 692, 1999.

SHINDE, K. N. et al. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. **Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting**, v. 174, p. 41–60, 2012.

SILVA, P. F. **Breve história da energia solar**. Instituto Superior Técnico, 2015. Disponível em: <<http://web.ist.utl.pt/palmira/solar.html>>. Acesso em: 30 jul. 2015

SIMÕES, A. N. et al. **Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por microondas**. *Cerâmica*, São Paulo , v. 58, n. 348, p. 444-447, 2012.

SUN, Y. et al. Improve the open-circuit voltage of ZnO solar cells with inserting ZnS layers by two ways. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, p. 258–264, 2013.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**, 2001.

VALLÊRA, A. M. **Meio Século de história fotovoltaica**. *Gazeta de Física*, Campo Grande, v. 29, p.10-15, 2007.

WATKINS, J. L.; BURGESS, E. L. **The Effects of Solar Cell Parameter Variation on Array Power Output**. Proc. 13Th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1978.

WILLOUGHBY, A. **Solar cell materials: developing technologies**. John Wiley & Sons, 2014.

WIRTH, H. **Recent facts about photovoltaics in Germany** Fraunhofer ISE, 2015. Disponível em: <<http://pschuetzenduebe.webclient5.de/wp-content/uploads/130912-Recent-Facts-PV-Germany.pdf>>. Acesso em: 27 fev. 2017

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. **Weak absorption tails in amorphous semiconductors**. *Phys Review B*, 5(8):3144, 1972.

WÜRFEL, P. **Physics of Solar cells**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

YAMAMOTO, K. Very thin film crystalline silicon solar cells on glass substrate fabricated at low temperature. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n. 10, p. 2041–2047, 1999.

YAMAMOTO, T.; KISHIMOTO, S.; IIDA, S. Control of valence states for ZnS by triple-codoping method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 308–310, p. 916–919, 2001. YANG, H. et al. Preparation and luminescent properties of Eu³⁺-doped zinc sulfide nanocrystals. **Materials Letters**, v. 58, n. 7–8, p. 1172–1175, 2004.

YUAN, C. **The Study of II-VI Semiconductor Nanocrystal Sensitized Solar Cells**. [s.l.] Tese (Doutorado), 2012.

ZHANG, X. et al. ZnO@Ag₂S core–shell nanowire arrays for environmentally friendly solid-state quantum dot-sensitized solar cells with panchromatic light capture and enhanced electron collection. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 12786–12795, 2015.

ZHANG, Y. et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.

ZHU, Y. F. et al. A suitable chemical conversion route to synthesize ZnO/CdS core/shell heterostructures for photovoltaic applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3353–3359, 2014.