UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JOSÉ AUGUSTO MARTINS GARCIA

Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares

São Paulo
2019

JOSÉ AUGUSTO MARTINS GARCIA

Versão Revisada

Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares

Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção da titulação de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 27 de Dezembro de 2018

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Garcia, José Augusto Martins
Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares / J. A. M. Garcia -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
117 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Célula solar 2.Vidros 3.Fotônica 4.Conversão descendente 5.Nanoparticulas de prata I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

GARCIA, J. A. M. **Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares.** Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção da titulação de Mestre em Ciências, área de concentração em Microeletrônica.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr._____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr._____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr._____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Agradecimentos

À Profª. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab pela dedicação, paciência, atenção e apoio durante todo o processo de orientação deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade de cursar o programa de mestrado.

Ao Departamento de Engenharia Elétrica e ao Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP, pelo uso dos equipamentos durante as caracterizações elétricas.

À Profª. Dra. Wang Shu Hui coordenadora do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas pela ajuda e colaboração.

Ao Prof. Dr. Roberto K. Onmori por todo o apoio, atenção e colaboração, exerceu um papel fundamental na execução deste projeto e no meu crescimento cientifico.

Ao Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes da Universidade Federal de Pernambuco e ao Prof. Dr. Luis Arturo Malagón Gómez da Universidade de Pernambuco pela colaboração quanto às caracterizações das células solares em Recife.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC SP) do Centro Paula Souza (CPS) pela utilização dos equipamentos de caracterização óptica do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos (LTMFO).

Aos Professores Drs. Davinson e Vanessa que ao longo dos anos de convivência me ensinaram muito e me apresentaram toda uma nova área do conhecimento, que são os vidros.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM pela utilização do MET.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio na compra de reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.

Aos amigos do LTMFO que, embora se alternem ao longo dos anos, são sempre companheiros nesta jornada que percorremos juntos na área da ciência e do conhecimento.

Um agradecimento especial aos meus pais, Wagner e Marlene, que sempre acreditaram em mim mesmo desde criança, me incentivando a conhecer todas as coisas “magnificamente criadas”.

"*Pois as Suas qualidades invisíveis - isto é, seu poder eterno e Divindade – são claramente vistas desde a criação do mundo, porque são percebidas por meio das coisas feitas, de modo que eles não têm desculpas*"

Romanos 1:20

RESUMO

Neste trabalho foram estudados diferentes vidros de telureto dopados com íons de terras raras (TR) e nanopartículas (NPs) metálicas visando aplicação sobre a superfície de dispositivos fotovoltaicos. O objetivo foi utilizar os processos luminescentes de tais íons para otimizar a eficiência de conversão de energia de células solares. Os vidros de telureto foram escolhidos por apresentarem boas características ópticas, físicas e luminescência na presença de íons de terra rara e de NPs. Diferentes composições de telureto foram estudadas (TeO_2-ZnO, TeO_2-ZnO-Na_2CO_3) para observar a influência de diferentes janelas de transmissão sobre o desempenho de células solares, conciliando a máxima luminescência com a máxima transmitância do vidro. As amostras vítreas foram produzidas mediante o processo tradicional conhecido por "*melting quenching*" seguido por tratamento térmico. Os dopantes utilizados foram os íons de Tb^{3+}, Yb^{3+}, Eu^{3+} e nanopartículas de prata (NPs de Ag). Através dos mecanismos de conversão descendente apresentados por tais íons é possível converter comprimentos de onda que o dispositivo fotovoltaico não absorveria, para comprimentos compreendidos no seu "*band gap*" de forma a aumentar a eficiência da célula solar. Foram feitas caracterizações espectroscópicas de luminescência, absorbância e transmitância para caracterizar as propriedades ópticas dos vidros e microscopias para observar a forma e tamanho das NPs. Também foram feitas caracterizações elétricas de dispositivos fotovoltaicos com as amostras vítreas colocadas sobre suas superfícies, a fim de verificar influencias em suas eficiências. Observou-se que o tipo de célula solar e o tipo de sistema vítreo influenciam os resultados de eficiência para cada combinação de íons de terras raras. Ressaltam-se que foram obtidos aumentos na eficiência relativa de dispositivos fotovoltaicos comerciais fabricados em Si e GaP em 14% e 34,5%, respectivamente, com a utilização de vidros TeO_2-ZnO dopados com Eu^{3+} e NPs de Ag. Foi utilizado óleo para acoplamento entre o vidro e a célula solar para aumentar o contato óptico, que possibilitou fazer a comparação da eficiência da célula coberta em relação à célula descoberta. Usando a célula solar de Si monocristalino foi observado aumento de 12,8% de eficiência relativa, quando coberta com vidros TeO_2-ZnO dopados com Eu^{3+} e NPs de Ag. Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a utilização de processos de conversão descendente de íons de TR em vidros de telureto são promissores para incrementar a eficiência de células solares, assim como, o uso de NPs metálicas.

Palavras-chave: vidros de telureto, térbio, itérbio, európio, célula solar, conversão descendente, nanopartículas de prata.

ABSTRACT

In this work, different tellurite glasses doped with rare earth ions and metallic nanoparticles (NPs) were studied for applications on solar cells surface. The goal was to use the luminescent processes of the rare earth ions to optimize the solar cells energy conversion efficiency. Tellurite glasses were chosen because of the good optical and physical characteristics and luminescence in the presence of rare earth ions and metallic NPs. Different tellurite compositions were studied (TeO_2-ZnO, TeO_2-ZnO-Na_2CO_3) to observe the influence of different transmission windows on the solar cell performance, conciliating maximum luminescence with the maximum transmittance of the glasses. The vitreous samples were produced using the traditional "melting quenching" procedure followed by heat treatment. The dopants used were Tb^{3+}, Yb^{3+}, Eu^{3+} ions and silver NPs. The purpose was to use the downconversion processes of rare earth ions to convert the wavelengths that the photovoltaic device cannot absorb into wavelengths situated in its the band gap and enhance the energy conversion efficiency. Luminescence, absorption and transmittance spectroscopic characterizations were made to determine the optical properties of the glasses and microscopic measurements were used to observe the NPs size and shape. Electrical characterizations of the photovoltaic devices were also done with the glasses placed on their surfaces to verify the influence on their energy conversion efficiencies. It was observed that the type of solar cell and the glass host influenced the results, for each rare-earth ions combination. The results obtained with TeO_2-ZnO glasses doped with Eu^{3+} and silver NPs can be highlighted, which show efficiency increase in 14% and 34,5%, when covering Si and GaP commercial solar cells, respectively. The oil matching was used between the solar cell and the glasses in order to enhance the optical contact and to allow the comparison between the results of the covered solar cell with the uncovered solar cell. It was observed for the energy conversion efficiency enhancement of 12% when the Si solar cell was covered with the TeO_2-ZnO glasses doped with Eu^{3+} and with silver NPs. The results presented in this work demonstrate that the use of the rare earth ions downconversion processes are promising for improving the solar cells energy conversion efficiency as well as the use of metallic NPs.

Keywords: Tellurite glasses, terbium, ytterbium, europium, solar cell, downconversion, silver nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Analogia bidimensional esquemática para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida do cristal e (b) rede caótica do vidro de mesma composição. 18
Figura 2.2: Dependência do volume específico (volume por unidade de massa) em relação à temperatura para formação de materiais cristalinos e vítreos [19]. 19
Figura 2.3 Representação da célula unitária do poliedro α-TeO_2. 24
Figura 2.4 ilustração dos arranjos atómicos de vidros teluretos (a) e zinco-telureto (b). 25
Figura 2.5: Distribuição dos níveis de energia dos íons trivalentes das terras raras. 29
Figura 2.6: Representação do processo de decaimento para baixo para os casos (a) com apenas uma terra rara e (b) com a interação de duas terras raras distintas num sistema codopado. 31
Figura 2.7: Representação dos mecanismos de corte quânticos. 31
Figura 2.8: Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} com suas possíveis transições eletrônicas. 33
Figura 2.9: Diagrama de energia e mecanismos de transferência cooperativa de energia do Tb^{3+} para dois Yb^{3+}. 35
Figura 2.10: Diagrama de energia com o mecanismo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Yb^{3+}. 35
Figura 2.11: Diagrama de energia com o mecanismo de relaxação cruzada do Tb^{3+} para o Yb^{3+}. 36
Figura 2.12: Representação da oscilação plasmônica em uma esfera, mostrando o movimento da nuvem eletrônica ao ser submetida a uma frente de onda eletromagnética. 38
Figura 2.13: Espectroscopia ótica de nanopartículas de Ag com diferentes morfologias. 38
Figura 2.14: Representação do efeito de campo local em torno de uma nanopartícula esférica causado por uma radiação eletromagnético externa. 39
Figura 2.15: Representação da influência da NP sobre o aumento da luminescência dos íons de TR. 40
Figura 2.16 : Diagrama de níveis de energia ilustrativo das possíveis transferências de energia e interações entre NPs metálicas e íons de TR. 42
Figura 2.17: Estrutura cristalina do silício dopada do tipo N e tipo P. 44
Figura 2.18: Ilustração do processo fotovoltaico em células solares semicondutoras. 45
Figura 2.19: Diagrama de bandas de energia. 46
Figura 2.20: Espectro solar AM 1.5 (área Azul) e a resposta espectral de células solares de c-Si (área verde). 47
Figura 2.21: Áreas teoricamente do espectro aproveitadas com os processos de conversão descendente (vermelho) e ascendente (amarelo). 49
Figura 2.22: Ilustração do método de utilização de materiais de UC em células solares. 50
Figura 2.23: Ilustração do método de utilização de materiais de DC em células solares. 51
Figura 3.1: Dimensões adotadas para todas as amostras vítreas. 58
Figura 3.2: Representação da nucleação de NPs de metálicas com o precursor $AgNO_3$. 59
Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas de absorbância 63
Figura 3.4: Interação entre a luz e a amostra. 64

Figura 3.5: Diagrama do arranjo experimental para caracterização de luminescência. 66
Figura 3.6: Equipamento TEM JEM 2100 utilizado para caracterizar as NPs. 67
Figura 3.7: Microscópio óptico utilizado para observar a presença de particulados. 68
Figura 3.8: Posicionamento da amostra sobre a célula solar com com óleo (direita) e sem óleo (esquerda). 69
Figura 3.9: Exemplo de curvas IxV (preto) e PxV (vermelho) de uma célula solar e os parâmetros de caracterização. 70
Figura 3.10: Foto do dispositivo fotovoltaico utilizado no arranjo de caracterização elétrica. 72
Figura 3.11: Fotos do posicionamento dos vidros estudadas no arranjo de caracterização elétrica de célula solar. 72
Figura 3.12: Dimensões do dispositivo: (a) BPW34 e (b) FGAP71. 73
Figura 4.1: Espectro de absorbância do grupo TZO:Yb-Tb com ampliação entre 400 a 540 nm na inserção. 74
Figura 4.2: Espectro de absorbância do grupo TZNO-1:Yb-Tb com ampliação entre 400 a 540 nm na inserção. 75
Figura 4.3: Espectro de absorbância do grupo TZO e TZNO-1:Yb-Tb comparados. 76
Figura 4.4: Espectro de absorbância do grupo TZO:Eu-Ag com as transições eletrônicas do Eu^{3+} indicadas. 77
Figura 4.5: Espectro de absorbância do grupo TZNO-2:Eu-Ag com as transições eletrônicas do Eu^{3+} indicadas. 77
Figura 4.6: Comparação da absorbância entre os grupos TZO:Eu-Ag e TZNO-2:Eu-Ag. 78
Figura 4.7: Espectros de absorbância dos sistemas vítreos TZO e TZNO-2 sem dopantes. 78
Figura 4.8: Espectros de Transmitância das matrizes vítreas estudadas. 79
Figura 4.9: Espectros de Transmitância das amostras dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+}. 80
Figura 4.10: Espectros de Transmitância das amostras dopadas com Eu3+ e NPs de Ag. 80
Figura 4.11: Espectro de luminescência entre 500 a 850 nm do grupo TZO:Yb-Tb com excitação em 473 nm. 82
Figura 4.12: Espectro de luminescência entre 900 a 1100 nm do grupo TZO:Yb-Tb com excitação em 473 nm. 83
Figura 4.13: Espectro de luminescência entre 500 a 850 nm do grupo TZNO-1:Yb-Tb com excitação em 473 nm. 84
Figura 4.14: Espectro de luminescência entre 960 a 1075 nm do grupo TZNO-1:Yb-Tb com excitação em 473 nm. 84
Figura 4.15: Comparação entre a luminescência dos grupos TZNO-1:Yb-Tb e TZO:Yb-Tb em 500 a 850 nm com excitação em 473 nm. 85
Figura 4.16: Comparação entre a luminescência dos grupos TZNO-1:Yb-Tb e TZO:Yb-Tb em 900 a 1100 nm. 86
Figura 4.17: Espectro de luminescência entre 560 a 720 nm do grupo TZO:Eu-Ag com excitação de 473 nm. 87
Figura 4.18: Espectro de luminescência entre 560 a 720 nm do grupo TZNO-2:Eu-Ag 88
Figura 4.19: Comparação entre a luminescência obtida para as amostras TZO e TZNO-2 dopada com 1% de Eu_2O_3. 89
Figura 4.20: Intensidade máxima obtida para cada amostra dos grupos TZO:Eu-Ag e TZNO-2:Eu-Ag. 89

Figura 4.21: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra TZO:1Eu2Ag24h. 90
Figura 4.22: (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão e (b) histograma de distribuição de NPs da amostra TZNO-2:1Eu2Ag. 91
Figura 4.23: Imagens de difração de elétrons obtidas com a amostra TZNO-2:Eu2Ag. 91
Figura 4.24: Imagens de Microscopia Óptica da amostra TZO:Eu-2Ag. 92
Figura 4.25: Imagens de Microscopia Óptica da amostra TZNO-2:Eu-2Ag. 93
Figura 4.26: Resultados de IxV (a) e PxV (b) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb recobrindo o dispositivo BPW34. 94
Figura 4.27: Resultados de IxV (direita) e PxV (esquerda) obtidas com o grupo TZO:Eu-Ag recobrindo o BPW32. 95
Figura 4.28: Comparação entre as eficiências obtidas no dispositivo BPW34 para cada grupo de amostras TZO. 96
Figura 4.29: Resultados de IxV (Direita) e PxV (esquerda) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb recobrindo o dispositivo FGAP71. 97
Figura 4.30: Resultados de IxV (direita) e PxV (esquerda) obtidas com o grupo TZO:Eu-Ag recobrindo o FGAP71. 98
Figura 4.31: Comparação de eficiência obtida no dispositivo FGAP71 para os dois grupos de amostra TZO. 99
Figura 4.32: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 100
Figura 4.33: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface). 101
Figura 4.34: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZNO-1:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 102
Figura 4.35: Comparação de eficiência obtida no dispositivo CSiUSP sem óleo com dois grupos de amostras sem óleo. 103
Figura 4.36: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 104
Figura 4.37: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface). 104
Figura 4.38: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 105
Figura 4.39: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface). 106
Figura 4.40: Eficiência obtida para cada grupo estudado com a utilização do óleo na interface. 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Cátion de óxidos formadores de rede, valência e número de coordenação. 21
Tabela 2.2: Cátion de óxidos Intermediários, valência e número de coordenação. 21
Tabela 2.3: Cátion de óxidos modificadores de rede, valência e número de coordenação. 22
Tabela 2.4: Parâmetros de vidros de germanato, telureto e silicatos. 26
Tabela 2.5: Elementos terras-raras e suas respectivas distribuições eletrônicas. 28
Tabela 2.6: Alguns semicondutores e seus níveis de banda proibida. 46
Tabela 2.7: Principais resultados na literatura de materiais de DC e DS sobre célula solar 53
Tabela 3.1: Composição dos sistemas vítreos teluretos. 59
Tabela 3.2: Características de produção para cada matriz vítrea. 60
Tabela 3.3: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZO:Yb-Tb. 61
Tabela 3.4: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZNO-1:Yb-Tb. 61
Tabela 3.5: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZO:Eu-Ag. 62
Tabela 3.6: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZNO-2:Eu-Ag. 62
Tabela 4.1: Distâncias interplanares obtidas com a amostra TZNO-2:Eu2Ag comparada com as do cristal de Ag 92
Tabela 4.2: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb usado como cobertura no dispositivo BPW34. 94
Tabela 4.3: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag usado como cobertura no dispositivo BPW34. 95
Tabela 4.4: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb usado como cobertura no dispositivo FGAP71. 97
Tabela 4.5: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag usado como cobertura no dispositivo FGAP71. 98
Tabela 4.6: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 100
Tabela 4.7: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface). 101
Tabela 4.8: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZNO-1:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 102
Tabela 4.9: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 104
Tabela 4.10: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface). 105
Tabela 4.11: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface). 106
Tabela 4.12: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface). 106

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
2.1 Vidros 17
2.1.1 Formação de vidros 20
2.1.2 Janela de Transmissão 23
2.1.3 Vidros de Telureto 24
2.2 Terras Raras – Fotônica 26
2.2.1 Processos de Conversão Descendente 30
2.2.2 Íons de Európio 32
2.2.3 Íons de Térbio e Itérbio 34
2.3 Nanopartículas Metálicas – Plasmônica 37
2.3.1 Aumento do Campo Local 39
2.3.2 Transferência de Energia 41
2.3.3 Aumento da Taxa Radiativa 42
2.4 Células Solares 43
2.4.1 Funcionamento 44
2.4.2 Banda Proibida 46
2.4.3 Espectro Solar 47
2.5 Estado da Arte 49
3 MATERIAIS E MÉTODOS 54
3.1 Preparo das Amostras Vítreas 54
3.2 Grupos de Amostras Produzidas 59
3.2.1 Grupos dopados com Térbio e co-dopados com Itérbio 60
3.2.2 Grupos dopados com íons de Európio e NPs de Prata 61
3.3 Caracterizações Ópticas 63
3.3.1 Espectroscopia de Absorbância e Transmitância 63
3.3.2 Espectroscopia de luminescência 65
3.4 Microscopias 66
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão 67
3.4.2 Microscopia Óptica 68
3.5 Caracterização Elétrica sobre Célula Solar 69
3.5.1 Caracterização Elétrica na USP 71
3.5.2 Caracterização Elétrica na UFPE 73
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 74
4.1 Caracterizações Ópticas 74
4.1.1 Espectros de Absorbância 74

4.1.2 Espectros de Transmitância 79
4.1.3 Espectros de Emissão 82
4.2 Imagens de Microscopia 90
4.2.1 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão 90
4.2.2 Imagens de Microscopia Óptica 92
4.3 Caracterização Elétrica em Células Solares 93
4.3.1 Caracterização Elétrica com o dispositivo BPW34 94
4.3.2 Caracterização Elétrica com o dispositivo FGAP71 96
4.3.3 Caracterização Elétrica com o dispositivo CSiUSP 99
5 CONCLUSÃO 109
6 PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS 111
7 REFERÊNCIAS 112

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento contínuo do consumo de energia elétrica, proveniente do crescimento populacional e tecnológico, é exigida cada vez mais a ampliação das fontes de energia e a busca por novos métodos de geração de energia elétrica. Neste sentido, atualmente já são utilizadas diversas fontes de geração, mas muitos destes métodos geralmente incluem o consumo de materiais que não são renováveis, como petróleo, carvão, gás natural e até mesmo materiais radioativos em usinas termonucleares. Estas fontes de energia, além de representarem riscos ao meio ambiente, como vazamentos de petróleo, emissões de altas concentrações de poluentes ao ambiente ou acidentes nucleares, muitas vezes são fontes finitas e estão se esgotando pouco a pouco em nosso planeta.

Devido a estes fatores a procura por novas fontes de energia, de caráter renovável e limpa, tem se intensificado a cada ano. Entre as alternativas estão as fontes de energia hidroelétrica, eólica, oceânica, geotérmica, de biomassa e fotovoltaica. A geração fotovoltaica se destaca como mais promissora por tratar-se de uma fonte constante e quase infindável de energia, proveniente da estrela de nosso sistema solar.

Células solares têm a capacidade de absorver a energia solar irradiada e converte-la em energia elétrica através do processo fotovoltaico. Este mecanismo não gera dejetos tóxicos, como no caso de usinas nucleares, não emite poluentes na atmosfera, como no caso de termoelétricas, e não causa impacto ambientais, como no caso de hidroelétricas, o que o torna um grande candidato para substituir os atuais meios de geração de energia elétrica.

Mas apesar de suas vantagens em relação as demais formas de geração de energia elétrica, células solares convencionais apresentam baixo rendimento de conversão em energia elétrica em relação a quantidade de energia disponibilizada pelo sol. Dispositivos comerciais fabricados com tecnologia de silício têm apresentado eficiência de conversão inferiores a 30% [1]. Isto indica que há grande potencial para melhorias desta tecnologia, buscando otimizar a geração de energia elétrica por meios fotovoltaicos.

Esta baixa eficiência observada em células solares fotovoltaicas está relacionada a muitos fatores como: a reflexão da superfície do dispositivo; a tecnologia empregada em sua fabricação; os contatos elétricos; a área de recobrimento da área ativa com os contatos; o material utilizado; efeitos da junção; recombinação; correntes de fuga entre outros. Mas o efeito que gera a maior parte da perda de eficiência de células solares fotovoltaicas está relacionado com uma larga faixa de comprimentos de onda emitidos pelo sol, que não são absorvidos

adequadamente pelo dispositivo e não contribuem para os processos fotovoltaicos de geração de energia elétrica [2].

Estes comprimentos de onda que não são absorvidos adequadamente estão relacionados com a energia do fóton correspondente e o nível de banda proibida do material, levando a dois efeitos que geram a perda destes fótons. O primeiro efeito ocorre quando o fóton incidido tem energia inferior ao nível de energia de banda proibida (*band gap*) do material de fabricação da célula ou da junção PN, desta forma tais fótons percorrem todo o material da célula solar sem serem absorvidos, desta forma, não contribuindo com o processo fotovoltaico. Estes fótons com energia inferior ao nível de banda proibida representam aproximadamente 30% da perda de eficiência em células solares de silício monocristalino (c-Si). O segundo efeito ocorre quando a energia do fóton incidido é muito elevada, isto faz com que as primeiras camadas do material absorvam rapidamente esta energia, gerando efeitos térmicos que prejudicam os parâmetros e desempenho do dispositivo, além de não contribuírem na geração de pares elétron-lacuna na região de depleção. Este segundo efeito ocasiona uma perda aproximada de 30% da energia incidida do sol sobre uma célula solar fabricada de c-Si. Estes dois efeitos somados representam mais de 50% da perda de eficiência de células solares convencionais produzidas com silício (c-Si) [2].

Diminuir estas perdas tem sido o tema de diversos estudos. Algumas abordagens utilizam diferentes tipos de materiais durante a fabricação da célula, com diferentes níveis de energia de banda proibida, ou células multicamadas e, mais recentemente, a utilização de processos de conversão de comprimento de onda através de materiais luminescentes ou fosforescentes [1,2]. Os mecanismos de conversão de comprimento de onda são conhecidos como os processos de conversão ascendente (*upconversion*, UC) [3] e descendente (*downconversion*, DC) [4]. No processo de UC, fótons de baixa energia são convertidos em fótons de maior energia; já no processo de DC, fótons com alta energia são convertidos em fótons de menor energia [2,5,6]. Com estes mecanismos é possível aumentar a faixa de absorção dos comprimentos de onda utilizados pela célula solar, convertendo fótons com energia que antes não seriam absorvidos pela célula em fótons com energia, que agora possam ser utilizados no processo fotovoltaico, resultando em um aumento na geração de energia.

Estes processos de conversão de energia dos fótons, também conhecidos como processos fotônicos, são realizados de diversas formas, uma delas é com a utilização de íons de terras raras do grupo dos lantanídeos. Muitos destes elementos possuem transições eletrônicas em sua camada 4f, que absorvem e emitem fótons na região do visível e infravermelho [7], região de interesse em aplicações fotônicas e optoeletrônicas como em células solares.

Para que estes íons possam ser utilizados adequadamente em aplicações de UC e DC, é necessário que estejam em um hospedeiro transparente aos comprimentos de onda de interesse. Desta forma, os candidatos a hospedar tais elementos são cristais transparentes e materiais amorfos, como vidros e polímeros, contanto que o elemento de terra rara permaneça em sua forma iônica.

Neste sentido, materiais vítreos têm se mostrado promissores para hospedar íons de terras-raras. Suas grandes vantagens estão relacionadas à fácil obtenção, associada ao desempenho satisfatório de incorporação dos elementos de terras raras e a boa qualidade óptica. Isto tem motivado a utilização de vidros para aplicações fotônicas, destacando-se dentre eles os sistemas vítreos compostos por óxidos de metais pesados, como germanatos e teluretos, por possuírem alto índices de refração linear e não linear, boa estabilidade química, serem bons hospedeiros para íons de terras raras, possuírem uma larga janela de transmissão (400-5000nm), associada a uma baixa energia de fônon, quando comparados com silicatos e fosfatos e a capacidade adequada para nuclear nanopartículas metálicas por meio de tratamento térmico [8,9,10]. Há várias aplicações fotônicas reportadas na literatura com essas composições vítreas, tais como: lasers, amplificadores ópticos, sensores de infravermelho e mais recentemente a aplicação em células solares [1,11,5,6,12,13].

Ressalta-se ainda que nas referidas matrizes foi observado aumento da luminescência de íons de terras raras na presença de nanopartículas metálicas decorrente do aumento do campo local nas proximidades das NP e/ou transferência de energia da NP metálica para os íons de terra rara [14]. Esses motivos justificam, no presente trabalho, o uso de teluretos dopados com íons de terras raras e NPs metálicas, a fim de explorar os processos de conversão descendentes para incrementar a eficiência de conversão de energia de células solares.

Desta forma, o objetivo deste trabalho consiste em investigar a influência na eficiência de células solares, quando cobertas com vidros de telureto dopados com íons de terras raras (Tb^{3+}, Yb^{3+} e Eu^{3+}) que apresentam o processo de conversão descendente. Também será estudado o efeito de nanopartículas de prata nos íons de terras raras, e como isso, se reflete sobre a eficiência aparente de células solares, uma vez que as referidas nanopartículas metálicas podem aumentar as emissões luminescentes [15,9,10,16,14]. O estudo foi feito com três diferentes composições de telureto, que possuem diferentes janelas de transmissões, para observar a influência do hospedeiro e da janela de transmissão sobre a eficiência aparente de células solares. A finalidade deste estudo é a aplicação do material vítreo dopado com os íons de terra rara, como material de recobrimento de painéis solares convencionais, visando melhorar o desempenho de tais painéis.

A produção e caracterização óptica das amostras vítreas foram feitas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP). As caracterizações elétricas sobre dispositivo fotovoltaico foram feitas com a colaboração do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), sendo usados, portanto, três dispositivos fotovoltaicos diferentes.

O trabalho está disposto da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos, que forneceram as bases para o entendimento e execução do presente estudo. O capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados ao decorrer da pesquisa para o preparo e caracterização das amostras vítreas. Já no capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões obtidos, com as conclusões no capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros

Embora evidências mostrem que diversas civilizações da antiguidade tenham feito uso de vidros, como na Mesopotâmia e o antigo Egito há mais de 3000 AC, o vidro não é uma invenção da humanidade [17]. Na natureza os vidros são encontrados em muitas formas diferentes, uma dessas formas é a obsidiana, proveniente do resfriamento rápido de lava vulcânica ao entrar em contato com a água.

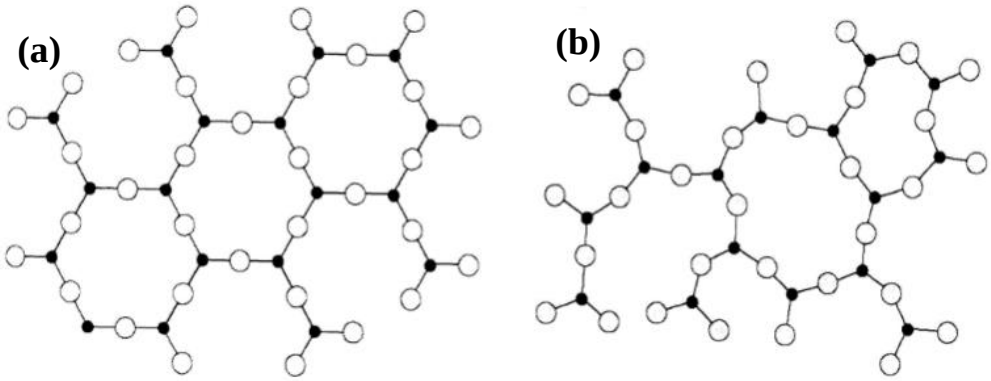
Desde que o homem tem feito uso deste material na antiguidade, como objetos decorativos, até os dias de hoje em aplicações tecnológicas, muitas técnicas de formação de vidros têm sido empregadas. Dentre estas, a mais antiga e utilizada se baseia no mesmo princípio de formação das obsidianas, fusão do material seguida de resfriamento rápido (*melt quenching*) [18].

Zachariasen foi um dos autores que estudaram mais profundamente as características dos vidros, principalmente os produzidos pela técnica de *melt quenching*. Em 1947 ele publicou: “The Arrangement on Glass” (O Arranjo Atômico em Vidros), onde afirma que a técnica de formação do vidro gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional de baixa ordenação que não apresenta simetria ou periodicidade de longo alcance. Estes aspectos classificam os vidros como materiais amorfos, se assemelhando a um líquido, mas com viscosidade muito elevada em temperatura ambiente, caracterizando-o categoricamente como um sólido [19,20].

Embora materiais vítreos sejam amorfos, considerando apenas os primeiros átomos vizinhos de suas estruturas, eles apresentam uma rede atômica de curto alcance muito parecida com a de cristais compostos dos mesmos elementos [20]. Estas estruturas unitárias que compõem os vidros são chamadas de dímeros, a ligação de diversos dímeros um a outro se apresenta de forma aleatória e desordenada, que o caracteriza como um material amorfo.

Um exemplo desta rede aleatória em vidros, bem como sua diferença em relação a um cristal de mesmos elementos pode ser observada na Figura 2.1.

Figura 2.1: Analogia bidimensional esquemática para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida do cristal e (b) rede caótica do vidro de mesma composição.



Fonte: Adaptação da ilustração de Zachariasen [18,21]

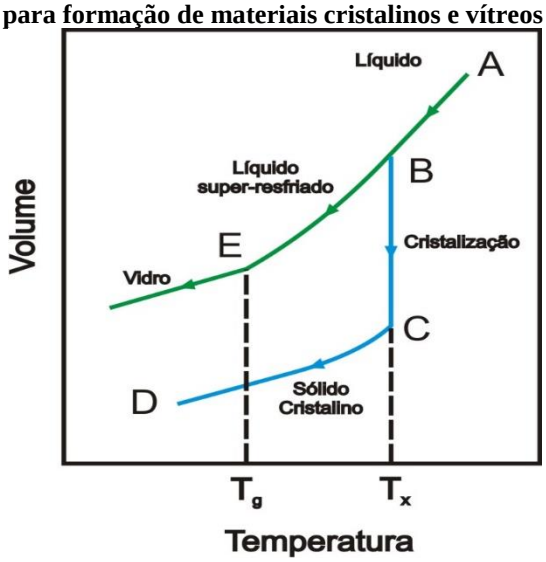
Entretanto, existem outros materiais que podem formar estruturas sólidas amorfas e, mesmo assim, não serem necessariamente vidros, como é o exemplo dos polímeros e outros. Desta forma, uma definição mais abrangente para vidros é proposta por Shelby (1997), onde, de acordo com ele, o "vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem e periodicidade de longo alcance, exibindo a região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe o fenômeno de transição vítrea é um vidro" [18]. Isto permite classificar estruturas feitas com processos CVD (Chemical Vapor Deposition), sol-gel e muitas outras técnicas, desde que possuam o efeito de transição vítrea e mantenha a estrutura tridimensional desordenada [19].

O fenômeno da transição vítrea (T_g) corresponde a uma faixa de temperatura em que o material se encontra entre o estado sólido e líquido. Nesta faixa de temperatura é observada uma mudança abrupta nas taxas de variação das propriedades físicas e termodinâmicas do material. Após este ponto, o material se encontra em estado sólido e pode ser chamado de vidro, desde que não tenha ocorrido cristalização do material.

Para exemplificar este fenômeno, considerando a técnica de formação de vidro por *melt quenching*; em que a massa é fundida completamente e, após, é resfriada rapidamente; é possível observar a ocorrência da transição vítrea analisando a variação do volume especifico do material em relação a diminuição de temperatura, bem como o efeito de cristalização, caso ocorra. Para que o vidro seja formado, a cristalização deve ser evitada. Muitos materiais possuem uma temperatura de cristalização (T_x) em que, se mantida por muito tempo, ocorre a solidificação do material de forma ordenada e periódica, reduzindo drasticamente o volume do material, enquanto a temperatura permanecer constante neste ponto. Quando isto ocorre o material torna-se cristalino [18,19,20].

A Figura 2.2 apresenta a variação do volume específico em relação a diminuição da temperatura, onde se considera que o material se inicia no estado líquido (ponto A), com a diminuição da temperatura do líquido tem-se as duas possibilidades de estruturas a se formar ao final do resfriamento, o cristal ou o vidro dos mesmos elementos, representados pelas seta azul e verde respectivamente.

Figura 2.2: Dependência do volume específico (volume por unidade de massa) em relação à temperatura para formação de materiais cristalinos e vítreos [19].



Fonte: Zachariasen [21]

No caso da ocorrência da cristalização do material, os átomos se rearranjam de forma ordenada e periódica conforme a temperatura é mantida em T_x (ponto B), isto faz com que o volume diminuiu, uma vez que o espaço entre os átomos está diminuindo e seus átomos estão se arranjando periodicamente (ponto C); com um posterior resfriamento, a estrutura se solidifica e forma-se um cristal (ponto D). Para formar um material vítreo é necessário resfriar rapidamente o líquido fundido de tal forma, que ele não permaneça por muito tempo em T_x para que não tenha tempo de ordenar sua estrutura atômica. Ao fazer isto, a viscosidade deste líquido "super-resfriado" passa a aumentar, ao atingir a T_g (ponto E) ocorre a vitrificação do material que passa a se tornar um sólido. O volume do material vítreo é maior que o do cristal, isto se deve ao fato de que a estrutura atômica do vidro está desorganizada, indicando uma variação das distâncias inter-atômicas na estrutura e um maior número de defeitos e pontos não ligantes, que resulta em um volume maior [19].

Os vidros são materiais muito estudados atualmente e vêm ganhando diversas aplicações científicas e tecnológicas, devido as suas várias propriedades ópticas, químicas e de resistência mecânica, como na fabricação de fibras ópticas, guias de ondas e diversas aplicações fotônicas [19].

2.1.1 Formação de vidros

Muitos pesquisadores buscaram compreender e estudar os processos de formação e a estrutura dos vidros principalmente nos dois últimos séculos, em 1926 Goldschmidt observou, em vidros compostos por óxidos, uma razão entre o raio iônico do ânion e o raio iônico do cátion que correspondia a um intervalo entre 0,2 a 0,4. Estes valores correspondem aos dímeros com coordenações triangulares e tetraédricas [22]. Posteriormente Plumat incluiu também a relação de valência destes íons [23]. Isto permitiu classificar vidros compostos por diferentes estruturas, como halogênios, sulfatos entre outros.

Os trabalhos de Goldschmidt estimularam Zachariasen em 1932 a estabelecer alguns critérios empíricos sobre a formação de vidros baseados em óxidos. Segundo estes critérios, para que um óxido de fórmula A_mO_n se torne um vidro, é necessário que [21]:

a) O número de átomos de oxigênio circundando os átomos “A” deve ser baixo;
b) O átomo de oxigênio pode ser ligado a não mais que dois átomos “A”;
c) Os poliedros formados compartilhem apenas os vértices entre si e nunca as arestas ou faces;
d) Ao menos três vértices em cada poliedro precisam ser compartilhados com outros.

Estes critérios asseguram a formação de uma rede tridimensional sem orientação de longo alcance. Aplicando este conceito é possível observar que apenas alguns óxidos são capazes de formar vidros.

Entre estes óxidos, é possível dividi-los em três classes distintas, os formadores de rede, os modificadores de rede e os óxidos intermediários, de acordo com o papel que desempenham na estrutura vítrea, onde:

a) Formadores de rede: São capazes de produzir vidros na ausência de outros elementos;
b) Modificadores de rede: Não formam vidros sozinhos, mas podem entrar nos espaços vazios dos retículos;
c) Intermediários: Capazes de entrar nos retículos do vidro formado.

Os elementos de cada classe de formadores de vidros se encontram divididos conforme as tabelas que se seguem. Primeiramente na Tabela 2.1 tem-se os cátions formadores de rede vítrea, na Tabela 2.2 tem-se a lista dos cátions intermediários, já na lista da Tabela 2.3 temos os cátions de óxidos capazes de modificar a rede vítrea.

Tabela 2.1: Cátion de óxidos formadores de rede, valência e número de coordenação.

Cátions	Valência	Número de Coordenação
B	3	3
Si	4	4
Ge	4	4
Al	3	4
P	5	4
V	5	4
As	5	4
Sb	5	4
Zr	4	6

Tabela 2.2: Cátion de óxidos Intermediários, valência e número de coordenação.

Cátions	Valência	Número de Coordenação
Ti	4	6
Zn	2	2
Pb	2	2
Al	3	6
Th	4	8
Be	2	4
Zr	4	8
Cd	2	2

Tabela 2.3: Cátion de óxidos modificadores de rede, valência e número de coordenação.

Cátions	Valência	Número de Coordenação
Sc	3	6
La	3	7
Y	3	8
Sn	4	6
Ga	3	6
In	3	6
Th	4	12
Pb	4, 2	6, 4
Mg	2	6
Li	1	4
Zn	2	4
Ba	2	8
Ca	2	8
Na	1	6
K	1	9

Na atualidade, os vidros têm recebido grande importância tecnológica devido, principalmente, às suas propriedades ópticas. De acordo com a composição é possível obter vidros com propriedades físico-químicas e ópticas diferentes, conforme a aplicação desejada. Exemplos de aplicações tecnológicas dos vidros são: uso em fibras óticas, guias de onda, amplificadores ópticos, lasers a fibra e mais recentemente em dispositivos nano-fotônicos [19].

No presente trabalho o material vítreo estudado apresentará duas funcionalidades ao ser aplicado sobre dispositivos fotovoltaicos; a primeira refere-se à proteção estrutural de painéis solares, em que um vidro é colocado em sua superfície, para fornecer proteção contra intemperes do ambiente, ao mesmo tempo que transmite a luz até o dispositivo fotovoltaico abaixo dele. A segunda funcionalidade, mais tecnológica, é a de hospedeiro para elementos luminescentes para contribuir na eficiência de tais dispositivos fotovoltaicos fazendo uso dos processos de conversão mencionados na introdução deste trabalho.

2.1.2 Janela de Transmissão

A transmitância de um vidro é de extrema importância em aplicações ópticas e fotônicas, pois é ela que determina a "transparência" do material, bem como para quais comprimentos de onda ele será transparente. A janela de transmissão de um material está relacionada com o nível de energia de banda proibida e com a energia vibracional de fônons do material.

Fótons com energia maior que o nível de energia de banda proibida do material são absorvidos pela estrutura do vidro, delimitando assim o limite de transmissão "superior" (para os comprimentos de onda mais energéticos).

Já o limite de transmissão "inferior" (para comprimentos de onda com menor energia) é determinado pela energia de fônon do material. Vidros com baixa energia de ligação entre os cátions e os átomos de oxigênio possibilitam uma menor energia de fônon e, consequentemente, uma maior janela de transmissão. A influência das ligações entre cátion-oxigênio no limiar da transmissão pode ser estimada conforme a equação 1, a seguir [24] .

$$\upsilon = 2\pi\sqrt{\frac{kf}{\mu}} \quad \textbf{(1)}$$

Na equação acima, υ é a freqüência vibracional, kf é a constante elástica de restauração e μ é a massa reduzida dos átomos. Para os vidros compostos por óxidos, a massa reduzida dos átomos é dada de acordo com a equação 2, onde m_c é a massa do cátion e m_0 é a massa do oxigênio [24].

$$\mu = \frac{m_c\, m_0}{m_c + m_o} \quad \textbf{(2)}$$

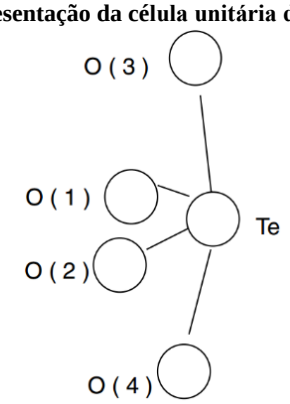
Conforme mostra a equação 2, vidros de elementos com elevada massa atômica desencadeiam baixa frequência de vibração fundamental e assim, consequentemente, uma maior transmissão na região do infravermelho médio [24].

2.1.3 Vidros de Telureto

Teluretos são os vidros produzidos com a utilização do dióxido de telúrio (TeO_2) como formador de rede, mas o TeO_2 não é um formador de vidro típico, a formação do vidro exige a presença de outros elementos químicos que impeçam sua cristalização [25,26].

Os vidros de telureto começaram a ser melhor estudados inicialmente por Barandy em 1957, que relacionou sua estrutura com a estrutura dos poliedros de um cristal de óxido de telúrio e observou a predominância da estrutura do paratelureto (α-TeO_2) piramidal nos vidros teluretos, conforme a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** [27,21,28].

Figura 2.3 Representação da célula unitária do poliedro α-TeO_2.



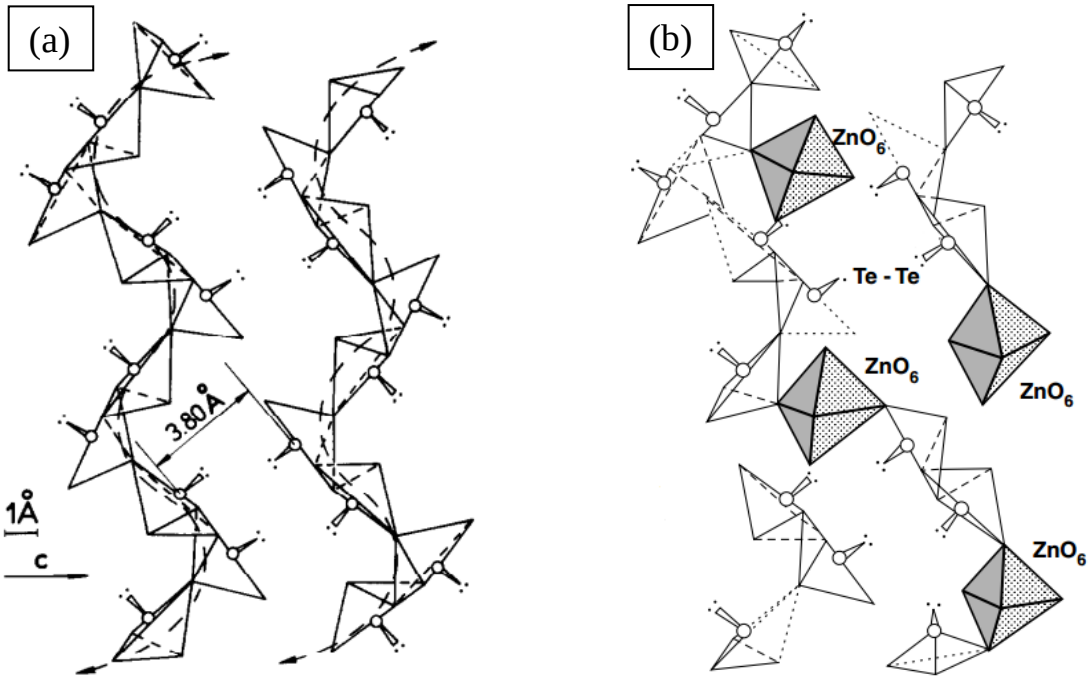
Fonte: Tellurite glasses handbook: physical properties and data [27].

Desta forma, desde os anos 50 até os dias de hoje diversos grupos têm estudado as propriedades estruturais, elétricas e ópticas destes vidros, com o objetivo de se obterem novas aplicações tecnológicas [29,30,27]. Os teluretos possuem baixa energia de fônon (~ 600 a 850 cm^{-1}), e uma larga janela de transmissão (0,35 ~ 0,5 μm), alto índice de refração (1,8 ~ 2,3) associado a elevada massa atômica dos elementos e a alta polarizabilidade [25], boa estabilidade química, térmica e mecânica, baixo ponto de fusão (~ 800 ºC) [31], baixa temperatura de transição vítrea (300 a 360 °C) e excelente solubilidade de íons de terras-raras [31]. Devido a estas propriedades, os vidros de telureto possuem aplicações em dispositivos ópticos, lasers [32], fibras ópticas [29], dispositivos fotônicos, eletroquímicos e optoeletrônicos [29,30,25,33,27].

A formação da estrutura vítrea do telureto é mais facilmente obtida com a adição de compostos óxidos formadores de vidro, como o óxido de Fósforo (P_2O_3) e o óxido de Boro (B_2O_3), ou outros compostos modificadores de rede [26]. Desta forma o óxido de Zinco (ZnO) é muito utilizado na formação de diversas composições de vidros teluretos. A adição do ZnO, assim como os demais elementos modificadores e formadores de rede vítrea quebra as ligações poliméricas dos α-TeO_2 gerando maior desordem na estrutura formada, facilitando a formação do vidro [31].

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** traz a ilustração do possível arranjo atômico de duas cadeias de paratelureto (α-TeO_2) formadas em vidros teluretos (a) ao lado do arranjo atómico de vidros de zinco-telureto (b), que apresenta estruturas do octaedro ZnO_6 modificando a cadeia formada por α-TeO_2 [21,28].

Figura 2.4 ilustração dos arranjos atómicos de vidros teluretos (a) e zinco-telureto (b).



Fonte: Zachariasen [21] e Kozhukharov [28].

A baixa energia de modos vibracionais possibilita baixas taxas de transições não radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos em íons trivalentes das terras raras, possibilitando, maior luminescência das terras raras a partir de níveis de energia adicionais [27]. A baixa energia de fônon também possibilita uma extensão da janela de transmitância na região do infravermelho médio, como dito na seção 2.1.2, conferindo aos teluretos uma alta transparência nas regiões do visível até o infravermelho médio [34]. Estes aspectos são de vital importância para aplicações sobre dispositivos fotovoltaicos que pretendem aproveitar o espectro eletromagnético emitido pelo sol, pois uma larga janela de transmissão favorece a quantidade de energia que atinge a célula solar.

O alto índice de refração dos vidros de telureto é consequência da alta polarizabilidade dos íons de telúrio [27]. Essa propriedade é muito importante para dispositivos ópticos e fotônicos proporcionando propriedades ópticas lineares e não lineares [25,27].

A Tabela 2.4 apresenta uma comparação entre algumas propriedades dos vidros de germanatos, teluretos e silicatos convencionais (vidros à base de óxido de silício).

Tabela 2.4: Parâmetros de vidros de germanato, telureto e silicatos.

Sistemas	Índice de refração (589,9 nm)	Transmissão (μm)	Energia de fônon (cm^{-1})
Germanatos	1,8~2,0	0,40 até 4,5	~800
Teluretos	1,8~2,3	0,35 até 6,5	~700
Silicatos	1,46	0,20 até 2,5	~1000

Devido a estas características favoráveis dos vidros de telureto o presente trabalho estudou diferentes composições de telureto somadas a diferentes elementos de terras raras para observar tais influências sobre os demais aspectos da pesquisa, como luminescência, incorporação de nanopartículas metálicas, e incremento de eficiência de conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos.

2.2 Terras Raras – Fotônica

O termo “terra rara” (TR) designa um grupo de 17 elementos metálicos da tabela periódica que compreendem a série dos lantanídios, que se inicia com o lantânio (La, Z = 57) até o lutécio (Lu, Z =71), juntamente com o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21), de acordo com a comissão de nomenclatura em química inorgânica da União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês). Alguns destes elementos são conhecidos desde 1787, quando Carl Axel Arrhenius, que descobriu um minério escuro, a iterbia ou gadolinita (silicato natural de berílio, ferro e ítrio monoclínico, o qual é fonte de terras-raras), na pequena região de Ytterby, na Suécia, mas devido a dificuldade de realizar a separação de tais elementos eles só foram completamente descobertos quando o físico inglês Henry Moseley usou espectrografia de raios X, em 1913 [35,36].

Ao contrário do que indica o nome, estes elementos são encontrados na natureza com uma relativa abundância. Mas por possuírem propriedades muito parecidas, sua separação só foi possível em forma de óxidos, por isso foi utilizado o nome de “terras” (antigamente utilizado para denominar óxidos). Devido à dificuldade de separação de tais elementos, ganharam também a denominação de “raras”, embora atualmente é conhecido que a abundância de alguns elementos de terra rara é maior que a de alguns metais como cobre, chumbo, ouro e platina [37,38].

A primeira aplicação das terras raras foi na fabricação de lampiões, mas com o passar do tempo novas aplicações tecnológicas foram desenvolvidas. Atualmente as terras raras são

empregadas em diversas aplicações em diferentes áreas, como catalisadores automotivos (tratamento de emissões), craquelamento de petróleo, fabricações de lasers, materiais luminescentes (fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de televisão), fibras ópticas, ímãs etc. No âmbito de pesquisas as terras raras têm sido aplicadas em óptica não linear, plasmônica, aplicações da holografia, áreas de telecomunicações, aplicações médicas, aplicações militares e mais recentemente na geração de energia [39,35].

Estes elementos sob forma iônica são geralmente trivalentes, por apresentarem uma forma termodinamicamente estável. No entanto, algumas das terras-raras podem apresentar os estados bivalente ou tetravalente [35,39,40].

Conforme a distribuição eletrônica, os elementos de terras raras possuem o orbital 6s ocupado, isto faz com que os orbitais 5d e 4f se tornem mais estáveis. Associado a isto, a maioria das terras raras possuem a camada 4f, com capacidade para quatorze elétrons apenas parcialmente preenchida, isto possibilita uma diversidade de efeitos magnéticos e espectroscópicos de luminescência, assim como os metais de transição que possuem a subcamada “d” incompleta. Desta forma, os elétrons da camada 4f podem absorver energia (ondas eletromagnéticas) e deslocar para estes níveis incompletos. São através destas transições eletrônicas que ocorrem o aparecimento das bandas de absorção e de emissão dos íons de terras raras.

O preenchimento incompleto dos níveis 4f também causa um aumento da carga nuclear efetiva, fazendo com que ocorra a contração da camada 4f, internamente aos níveis $5s^2$ $5p^6$ do átomo. Desta forma os níveis $5s^2$ e $5p^6$ que são mais externos atuam como uma “casca” de proteção, “blindando” os níveis 4f incompletos do átomo das perturbações externas, e os impedindo de participar efetivamente das ligações. Isto faz com que as bandas de absorção e emissão destes elementos sejam estreitas e não ocorra grandes variações de níveis de energia, devido à variação do hospedeiro dos íons de terras raras [39,40].

As únicas exceção são para o escândio, o ítrio, o lantânio e o lutécio, que são opticamente inativos. A inatividade óptica ocorre com o escândio e o ítrio, devido às suas subcamadas incompletas 3d e 4d serem suas camadas mais externas do átomo, respectivamente, fazendo com que participem das ligações químicas, impedindo que ocorram as transições luminescentes. Já no caso do lantânio a inatividade óptica ocorre devido a inexistência de elétrons na camada 4f, e para o lutécio ocorre porque este possui a subcamada 4f completamente ocupada por elétrons.

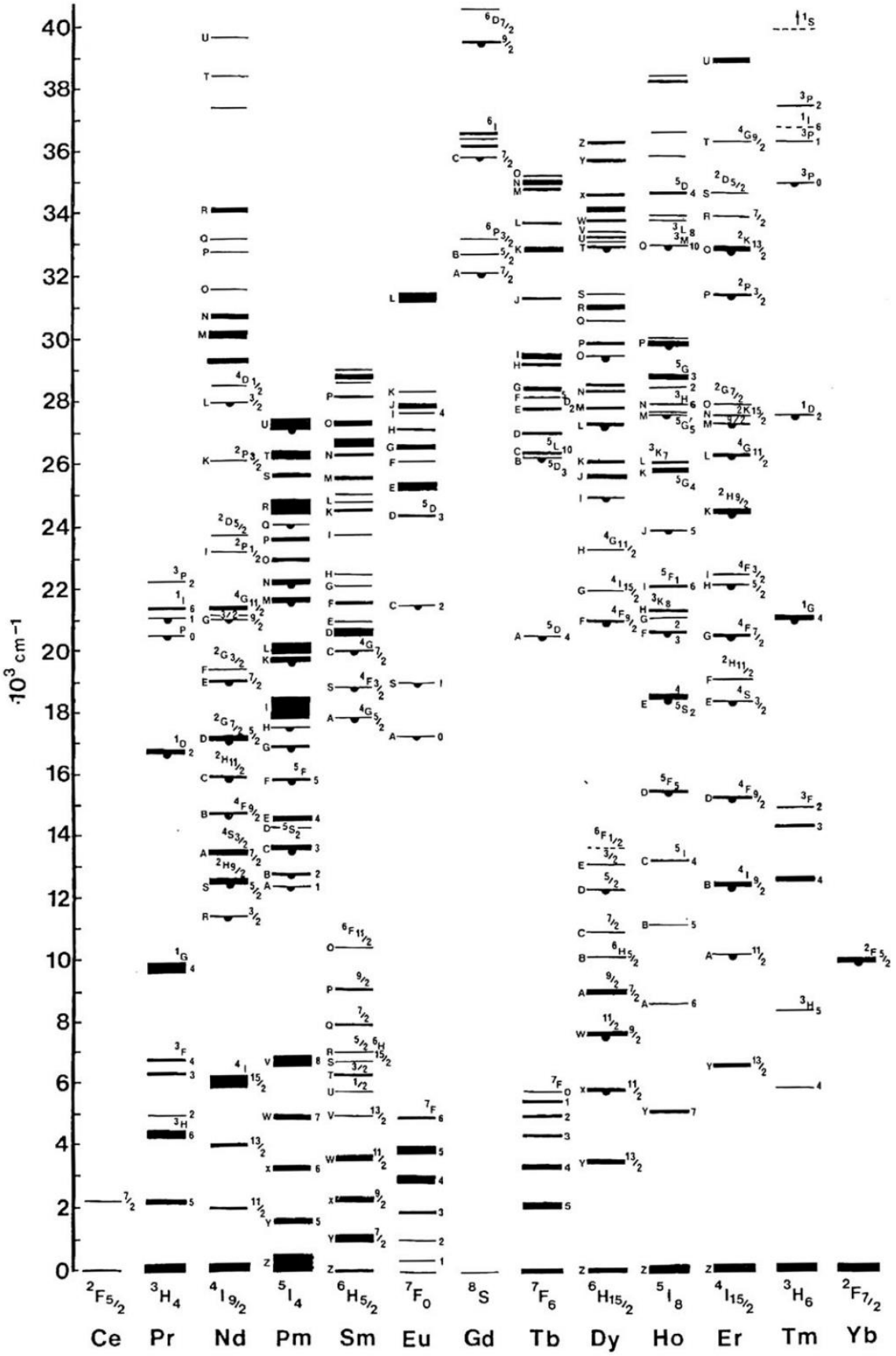
A Tabela 2.5 apresenta as distribuições eletrônica das últimas camadas das terras raras.

Tabela 2.5: Elementos terras-raras e suas respectivas distribuições eletrônicas.

Nº Atômico	Elemento	Configuração eletrônica						
57	Lantânio, La	$4d^{10}$	—	$5s^2$	—	$5p^6$	$5d^{10}$	$6s^2$
58	Cério, Ce	$4d^{10}$	$4f^1$	$5s^2$	—	$5p^6$	$5\ d^1$	$6s^2$
59	Praseodímio, Pr	$4d^{10}$	$4f^3$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
60	Neodímio, Nd	$4d^{10}$	$4f^4$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
61	Promécio, Pm	$4d^{10}$	$4f^5$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
62	Samário, Sm	$4d^{10}$	$4f^6$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
63	Európio, Eu	$4d^{10}$	$4f^7$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
64	Gadolínio, Gd	$4d^{10}$	$4f^8$	$5s^2$	—	$5p^6$	$5\ d^1$	$6s^2$
65	Térbio, Tb3	$4d^{10}$	$4f^9$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
66	Disprósio, Dy	$4d^{10}$	$4f^{10}$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
67	Hólmio, Ho	$4d^{10}$	$4f^{11}$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
68	Érbio, Er	$4d^{10}$	$4f^{12}$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
69	Túlio, Tm	$4d^{10}$	$4f^{13}$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
70	Itérbio, Yb	$4d^{10}$	$4f^{14}$	$5s^2$	—	$5p^6$	—	$6s^2$
71	Lutécio, Lu	$4d^{10}$	$4f^{14}$	$5s^2$	—	$5p^6$	$5\ d^1$	$6s^2$

Conforme a distribuição eletrônica apresentada por cada elemento de terra rara, as transições eletrônicas para cada íon de terra rara são diferentes, conferindo propriedades luminescentes distintas para cada elemento. Quando estes níveis são excitados e retornam ao seu nível fundamental, as terras raras emitem fótons desde o infravermelho médio até o ultravioleta, dependendo da terra rara excitada [40]. A Figura 2.5 a seguir mostra as distribuições dos níveis de energia dos íons trivalentes das terras raras.

Figura 2.5: Distribuição dos níveis de energia dos íons trivalentes das terras raras.



Fonte: Dieke e Crosswhite [40]

Materiais dopados com íons de terras raras podem apresentar características luminescentes interessantes para diversas aplicações. Materiais, como vidros e cristais, dopados com terras raras geralmente a incorporam em sua forma iônica trivalente, mas vale citar que em condições particulares eles também podem ser encontrados em suas formas bivalentes ou tetravalentes.

O presente trabalho pretende se valer dos processos luminescentes de conversão descendentes apresentados por algumas das terras raras para modificar parte do espectro de luz emitido pelo sol de tal forma que favoreça ainda mais a eficiência de conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos.

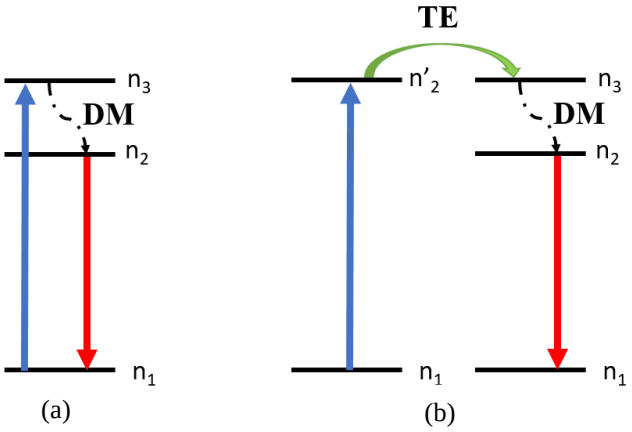
2.2.1 Processos de Conversão Descendente

Os processos de conversão descendente (DC, do inglês *downconversion*) são apenas um dos mecanismos luminescentes associados a íons de terras raras. Consistem basicamente, na absorção de um fóton de maior energia através dos níveis incompletos da terra rara que ao retornar para o nível fundamental emite um ou mais fótons com menor energia que o primeiro absorvido [40,39].

Um dos mecanismos de conversão descendente presentes em algumas terras raras é o de **deslocamento para baixo** (DS, tradução livre de *down-shifting*) em que um fóton de alta energia é absorvido através dos níveis incompletos da terra rara, mas parte desta energia absorvida é dissipada de forma não radiativa, como por efeitos vibracionais de decaimento multifônon (DM). Isto faz com que, ao retornar ao nível fundamental, o fóton emitido tenha menor energia do que o fóton absorvido. Este mecanismo tem como principal característica a emissão de apenas um único fóton de menor energia para cada fóton absorvido [41,4].

Este mecanismo pode ocorrer com a interação de apenas um íon de terra rara ou pode ocorrer através da transferência de energia (TE) proveniente de um segundo íon de terra rara que se encontre na proximidade do primeiro. A Figura 2.6 apresenta as duas situações citadas para a ocorrência do processo de deslocamento para baixo, onde na parte (a) é mostrado o processo realizado apenas com a interação de um íon de terra rara; e na parte (b) é apresentado a interação entre dois íons distintos num sistema codopado, em que o primeiro íon absorve o fóton e transfere a energia adquirida para um segundo íon de terra rara, que por sua vez perde parte desta energia de forma não radiativa e emite um fóton com menor energia que o absorvido pelo primeiro íon de terra rara [41].

Figura 2.6: Representação do processo de decaimento para baixo para os casos (a) com apenas uma terra rara e (b) com a interação de duas terras raras distintas num sistema codopado.

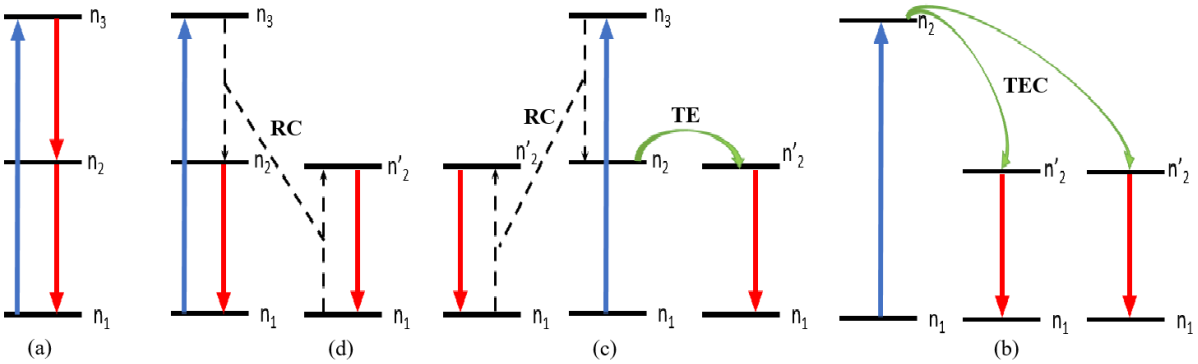


Fonte: Autor

Um segundo mecanismo apresentado por algumas terras raras é o de **corte quântico** (QC, tradução livre de *Quantum Cutting*). Neste mecanismo, um fóton de alta energia é absorvido, mas ao final do processo, são emitidos dois ou mais fótons de menor energia, em que a somatória das energias individuais de cada fóton corresponde a energia do primeiro fóton absorvido [41,6].

Assim como o mecanismo anterior, este processo pode ocorrer de diferentes formas, desde a interação de apenas um íon isolado, até com a transferência de energia (TE) entre íons por diferentes métodos. A Figura 2.7 mostra todos os métodos que ocorrem o mecanismo de corte quântico.

Figura 2.7: Representação dos mecanismos de corte quânticos.



Fonte: Autor

A parte (a) da Figura 2.7 mostra o mecanismo de corte quântico ocorrendo com a interação de apenas um íon de terra rara. Este íon absorve um fóton mais energético que o eleva para um nível de maior energia que em seguida decai para um nível intermediário, assim tem-se a emissão de um fóton de menor energia. Ao retornar até o nível fundamental outro fóton de menor energia é emitido. A somatória das energias dos dois fótons emitidos corresponde a energia do fóton absorvido.

Já a parte (b) da Figura 2.7 mostra o mecanismo ocorrendo com a interação entre dois íons de terra rara, que podem ser do mesmo elemento ou de terras raras diferentes. Neste caso, novamente temos a absorção de um fóton de maior energia, mas parte da energia deste íon é transferida a um segundo íon que esteja próximo, promovendo-o para um nível de maior energia. Esta transferência de energia não radiativa é denominada de relaxação cruzada (RC), pois parte da energia adquirida pelo primeiro íon é transferida para o segundo, mas o restante permanece no primeiro íon. Desta forma, ambos os íons permanecem em níveis de energia maiores do que o fundamental; ao descaírem ao nível fundamental, cada íon emite um fóton de menor energia que o absorvido primariamente.

O mecanismo apresentado na parte (c) da Figura 2.7 é parecido com o citado na parte (b); entretanto neste caso, a energia remanescente no primeiro íon é transferida de forma não radiativa (TR) a um terceiro íon. Desta forma, o segundo e o terceiro íon que estão excitados retornam aos seus níveis fundamentais, emitindo um fóton cada um, com menor energia do que o fóton absorvido pelo primeiro íon.

Já no ultimo mecanismo apresentado na parte (d) da Figura 2.7 também mostra a iteração entre dois íons, mas desta vez de terras raras diferentes. O primeiro íon absorve a energia de um fóton que promove até um nível de maior energia. Este íon excitado não emite nenhum fóton, ao invés disso, ele transfere toda a energia absorvida para outros dois íons próximos que precisam de menor energia para serem promovidos para os níveis excitados. Esta transferência é conhecida como transferência de energia cooperativa (TEC), os outros dois íons que receberam a energia agora retornam aos seus níveis fundamentais, emitindo um fóton cada um com menor energia que o fóton absorvido pelo primeiro íon.

2.2.2 Íons de Európio

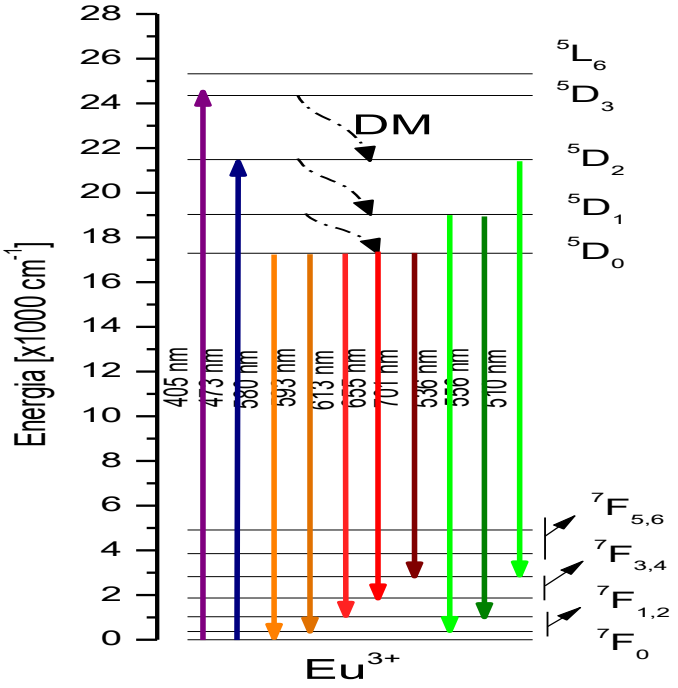
Uma das terras raras que apresenta os processos de conversão descendente é o európio (Eu). Devido a isto, o európio é utilizado em diversas aplicações que utilizam suas propriedades luminescentes, como em lâmpadas tri-cromáticas, telas de televisores de alta definição, lasers, LEDs e até mesmo em dispositivos de armazenamento de dados e, além disso, é um ótimo candidato para aplicações em células solares [42,43].

De acordo com o diagrama de níveis de energia dos íons de európio (Eu^{3+}) apresentado na Figura 2.8, o Eu^{3+} têm a capacidade de absorver fótons com energia suficiente para que ocorram as transições eletrônicas do nível fundamental ($^7F_0$) até os níveis $^5L_6$, $^5D_3$, $^5D_2$, $^5D_1$ e $^5D_0$; a energia capaz de realizar estas transições corresponde a radiações eletromagnéticas com comprimento de onda próximos a 380, 405, 460 e 530 nm respectivamente. Após adquirida esta

energia o íon tende a retornar ao seu estado fundamental, dissipando esta energia de duas formas diferentes: por meio de processos não radiativos, vibracionais; e por mecanismos radiativos, na emissão de fótons com menor energia.

As perdas de energia por processos não radiativos podem ocorrer entre as transições eletrônicas $^5L_6 \rightarrow {}^5D_3$, $^5D_3 \rightarrow {}^5D_2$, $^5D_2 \rightarrow {}^5D_1$ e $^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$, pois são níveis de energia próximos que podem gerar vibrações de fônons. Já as transições eletrônicas do nível $^5D_0$ para os níveis $^7F_0$, $^7F_1$, $^7F_2$, $^7F_3$ e $^7F_4$ são feitas com a emissão de um fóton com comprimento de onda próximo de 580, 593, 613, 655 e 701 nm, respectivamente; as transições radiativas possíveis do nível $^5D_1$ são para os níveis $^7F_1$ e $^7F_2$, por meio da emissão de um fóton com comprimento de onda aproximado de 536 e 556 nm, respectivamente; e por último nível $^5D_2$ têm a possibilidade realizar uma transição radiativa entre o nível $^7F_4$, emitindo um fóton com comprimento de onda aproximado de 510 nm.

Figura 2.8: Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} com suas possíveis transições eletrônicas.



Fonte: Autor

Desta forma, a aplicação de materiais vítreos ou cristalinos dopados com Eu^{3+} na superfície de dispositivos fotovoltaicos pode promover a eficiência de tais células graças aos efeitos de conversão descendente apresentada por tais íons. Comprimentos de onda mais energéticos, próximos de ~380, ~405 e ~460 nm, podem ser convertidos para comprimentos de onda menos energéticos, como em 613 nm, que são absorvidos mais facilmente por células solares feitas em silício, por exemplo, uma vez que comprimentos de onda menores que 500 nm geram perdas por efeitos térmicos em tais dispositivos. Com base nestes aspectos, a terra

rara európio foi uma das utilizadas neste trabalho como elemento dopante de um dos grupos estudados com a finalidade de aumentar a eficiência de conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos.

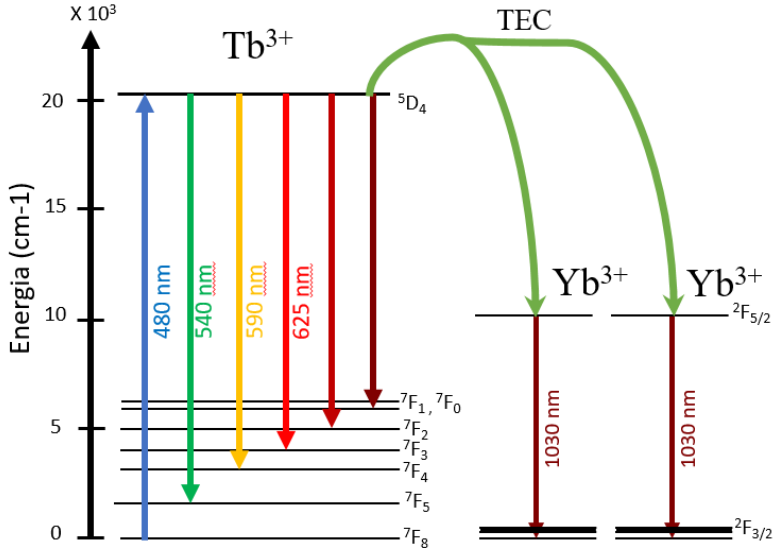
2.2.3 Íons de Térbio e Itérbio

Outra terra rara que também apresenta os processos de conversão descendente é o térbio (Tb). De acordo com os níveis de energia, o íon trivalente de térbio (Tb^{3+}) têm a capacidade de absorver fótons com energia suficiente para que ocorram as transições eletrônicas do nível fundamental $^7F_6$ até o nível $^5D_4$, que corresponde a 480 nm. Após adquirida esta energia, o íon tende a retornar ao seu estado fundamental emitindo radiação. As transições eletrônicas do nível $^5D_4$ para os níveis $^7F_5$, $^7F_4$, $^7F_3$ e $^7F_2$, são feitas radiativamente com a emissão de um fóton com comprimento de onda próximo de 540, 590, 625 e 650 nm, respectivamente.

Já a terra rara de itérbio (Yb) não possui naturalmente os processos luminescentes de conversão descendente, ou mesmo ascendente, pois de acordo com os níveis de energia do Yb^{3+}, apenas a camada $^2F_{5/2}$ pode ser promovida a partir do nível fundamental $^2F_{7/2}$, que representa apenas uma única transição possível de absorção e emissão de fótons, com comprimentos de onda muito próximos. Entretanto, a capacidade de transferir energia e receber energia por transferência, apresentadas no Yb^{3+}, é excepcional. Isto faz com que as combinações deste íon com íons de outras terras raras gerem resultados promissores [44].

Ao combinar íons de térbio com íons de itérbio um dos efeitos que obtidos é o surgimento de mais uma banda de emissão do processo de conversão descendente, associada a transição eletrônica $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} que corresponde a um fóton com comprimento de onda próximo de 1030 nm. São três os mecanismos possíveis para que esta emissão ocorra. O primeiro consiste na transferência cooperativa de energia dos níveis mais elevados do Tb^{3+} para íons de Yb^{3+}. Neste mecanismo, quando o Tb^{3+} absorve um fóton que promova o seu elétron até o nível $^5D_4$, ao voltar para seu estado fundamental este íon, além de decair nas emissões citadas anteriormente para o Tb^{3+}, pode realizar uma transferência de energia cooperativas de forma não radiativa para dois Yb^{3+}, que por sua vez retornam aos seus níveis fundamentais emitindo dois fótons de 1030 nm [45]. Estes mecanismos luminescentes e de transferência de energia são representados no diagrama de energia do Tb e Yb da Figura 2.9.

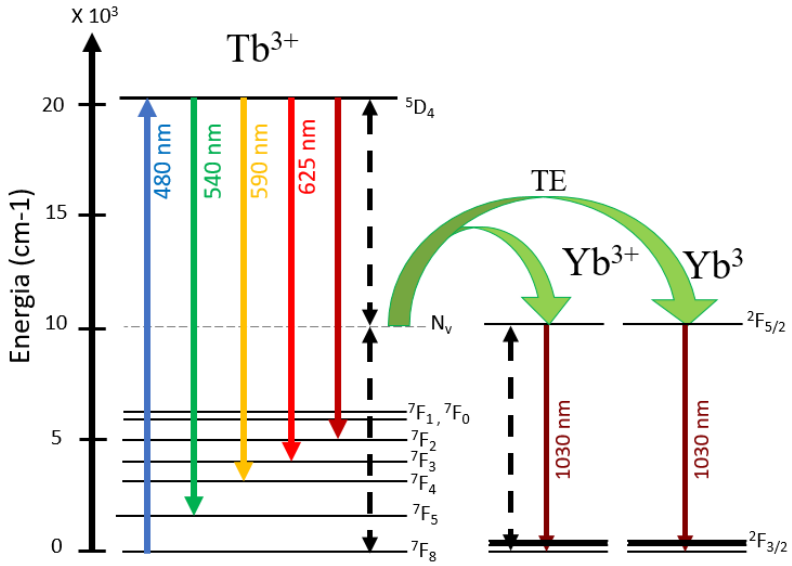
Figura 2.9: Diagrama de energia e mecanismos de transferência cooperativa de energia do Tb^{3+} para dois Yb^{3+}.



Fonte: Autor

O segundo mecanismo é a transferência de energia assistida por fônons, que consiste na interação entre um nível virtual (N_v) meta estável. Considerando que a energia de fônon em vidros de telureto é em torno de ~700 cm^{-1} e um possível estado virtual intermediário com energia equivalente ao nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} tem energia de ~4200 cm^{-1}, são necessários aproximadamente 6 fônons para que ocorra uma transferência de energia assistida por fônons entre o Tb^{3+} para o Yb^{3+}. Devido a isto, a possibilidade de ocorrer este relaxamento multifônon (MF) é muito baixa. A Figura 2.10 demonstra este mecanismo entre o N_v para os íons de Yb^{3+} ocasionado por relaxações multifônon.

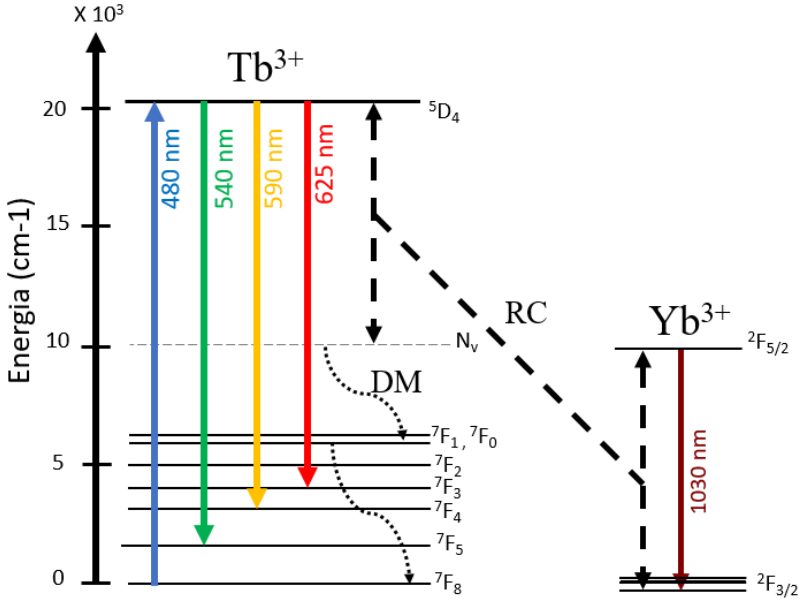
Figura 2.10: Diagrama de energia com o mecanismo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Yb^{3+}.



Fonte: Autor

O terceiro mecanismo que pode ocorrer está novamente relacionado com o surgimento do N_v, mas desta vez por meio do processo de relaxação cruzada. O íon de Tb^{3+} excitado relaxa a partir do nível $^5D_4$ até o N_v, ao mesmo tempo que o íon de Yb^{3+} que está no estado fundamental adquire esta energia sendo promovido até o nível $^2F_{5/2}$, retornando ao estado fundamental liberando um fóton de 1030 nm de comprimento de onda. O diagrama da Figura 2.11 ilustra este mecanismo.

Figura 2.11: Diagrama de energia com o mecanismo de relaxação cruzada do Tb^{3+} para o Yb^{3+}.



Fonte: Autor

O primeiro mecanismo de interação com os íons de Yb^{3+} consiste em um processo de QC, com dois fótons de menor energia sendo emitidos para cada fóton absorvido; enquanto o segundo mecanismo apresenta um comportamento não linear em que dependendo da interação multifônon, pode emitir um ou dois fótons de menor energia. Já o último mecanismo apresentado consiste em um processo de DS, em que apenas um fóton de menor energia é emitido para cada fóton de maior energia absorvido, e a energia restante é dissipada na rede em forma de fônons.

Todos estes processos citados podem ser proveitosos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos com o objetivo de converter comprimentos de onda do espectro solar, modificando-o, para otimizar o espectro na região em que ocorre a maior absorção de células solares. Desta forma, tanto o Tb^{3+} quanto a combinação de dopantes com Tb^{3+} e Yb^{3+} foram estudadas neste trabalho como elemento dopante de um dos grupos estudados com a finalidade de otimizar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

2.3 Nanopartículas Metálicas – Plasmônica

Nos últimos anos, a nanotecnologia vem ganhando maior destaque na ciência, os avanços tecnológicos vêm possibilitando que sejam realizados estudos cada vez mais profundos em estruturas nanométricas, uma destas áreas é a plasmônica.

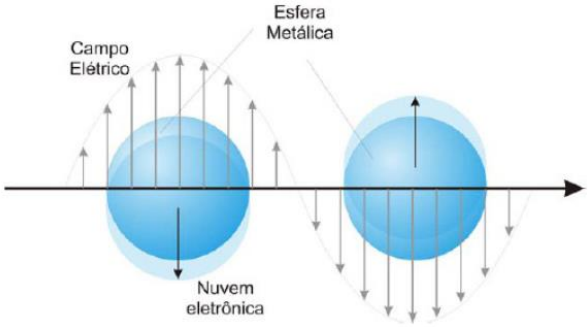
A plasmônica consiste no estudo da interação da luz com partículas metálicas menores que o comprimento de onda da luz que incide, geralmente partículas menores que 100 nanômetros. Estas nanopartículas (NPs) metálicas, em especial os metais nobres, já são utilizadas pela humanidade há muito tempo para causar colorações em vidros, como os de catedrais e taças dos primeiros séculos depois de Cristo (DC) [46].

Destas aplicações, a que mais se destaca é a famosa taça de Lycurgus, datada do 4º século DC, que contêm NPs de Au possibilitando uma coloração verde amarelada, mas que muda para vermelha quando é colocada uma fonte de luz no interior da taça [46]. Estes fenômenos na coloração são gerados através dos plasmons de superfície das NPs metálicas presentes no material, mas isto só foi compreendido no início do século 21 com os avanços tecnológicos e as pesquisas de Robert W. Wood e Maxwell Garnett sobre a luz e a coloração dos vidros [46].

O termo “plasmon” surgiu apenas em 1956 por David Pines como a oscilação da nuvem de elétrons livres na superfície do metal e no mesmo ano, Robert Fano definiu a relação da oscilação dos elétrons de ligação e a luz incidida sobre as NPs metálicas como “polaritons”. Desde sua descoberta diversas novas aplicações têm sido feitas para a plasmônica em diversas áreas, desde aplicações fotônicas e eletrônicas como biomédicas [15,9,10,8,14,12,2,47].

Quando uma onda eletromagnética (luz) interage com uma NP metálica, os elétrons que estão na “nuvem eletrônica” localizados na superfície da NP começam a oscilar coletivamente, e estas oscilações coletivas dos elétrons livres são chamadas de ressonância de plasmons superficiais (RPS). A frequência desta oscilação coletiva depende de diversos fatores como: tipo de material metálico, distribuição, tamanho das NPs, morfologia das NPs e características do material hospedeiro [48,49,47]. O diagrama da Figura 2.12 ilustra o efeito de oscilação dos elétrons superficiais, quando submetidos a uma onda eletromagnética direcionada.

Figura 2.12: Representação da oscilação plasmônica em uma esfera, mostrando o movimento da nuvem eletrônica ao ser submetida a uma frente de onda eletromagnética.

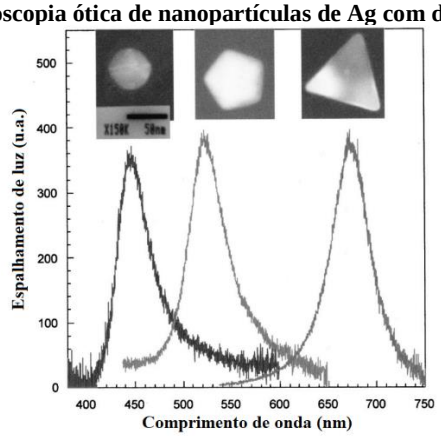


Fonte: Davinson [50]

As bandas de absorção relacionada aos plasmons de superfície, ou banda de ressonância plasmônica (RPS), geram algumas informações sobre as NPs, como concentração, forma, tamanho, tipo de material e outras características [49,51,50]. Estudos relatados na literatura demonstram que, quanto maiores são as NPs, maior será o comprimento de onda em que se localizará a RPS [52].

Esta movimentação dos elétrons superficiais da NP metálica cria um efeito de polaridade no material, em NPs esféricas é formado um dipolo. O número de polos depende da morfologia encontrada na NP, onde NPs pentagonais ou em formato de prisma possuem mais polos. É relatado, também, na literatura que a RPS se desloca para comprimentos de onda maiores de acordo com o número de polos formados na NP; assim quanto maior o número de polos, maior será o comprimento da RPS [48,52]. Para ilustrar este efeito a Figura 2.13 mostra a influência da morfologia e consequentemente do número de polos de NPs de Ag sobre a banda de RPS. O trabalho de Mock demonstrou que NPs de Ag esféricas apresentam sua RPS próxima de 450 nm e apresentam comportamento de dipolo, enquanto formatos mais pontiagudos tendem a apresentar multipolos e deslocar a RPS para comprimentos de onda mais próximos do infravermelho.

Figura 2.13: Espectroscopia ótica de nanopartículas de Ag com diferentes morfologias.



Fonte: J. J. Mock [48].

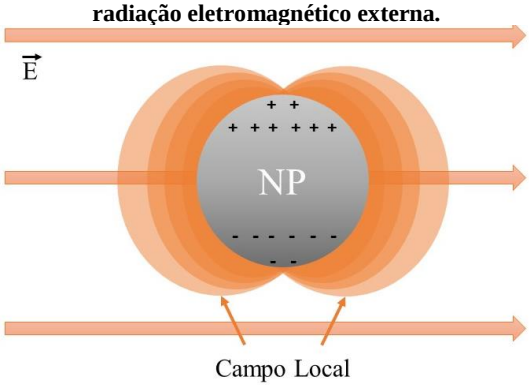
Estudos da literatura também mostraram que NPs metálicas podem influenciar positivamente na luminescência de íons de TR. Os efeitos plasmônicos citados podem influenciar a luminescência dos íons de TR por meio de três mecanismos diferentes: o aumento do campo local, a transferência de energia e o aumento nas taxas radiativas das TRs [49,14,48,53,52].

2.3.1 Aumento do Campo Local

Como citado anteriormente, a interação do campo elétrico da luz com as NPs metálicas gera a oscilação coletiva dos elétrons livres e a separação de cargas. Em uma NP esférica, por exemplo, é formado um dipolo. Este dipolo gera um intenso campo entre um polo e outro, concentrando-o nas vizinhanças da NP. A este intenso campo formado ao redor da NP é dado o nome de campo local.

Desta forma, íons de TR que estiverem suficientemente próximos da NP metálica sofrerão influências de tal campo. Este campo está em ressonância com o campo elétrico da luz incidida, fazendo com que o comportamento dele se assemelhe muito com uma intensa luz confinada ao redor da NP. A Figura 2.14 mostra uma representação do campo local ao redor de uma nanopartícula metálica.

Figura 2.14: Representação do efeito de campo local em torno de uma nanopartícula esférica causado por uma radiação eletromagnético externa.



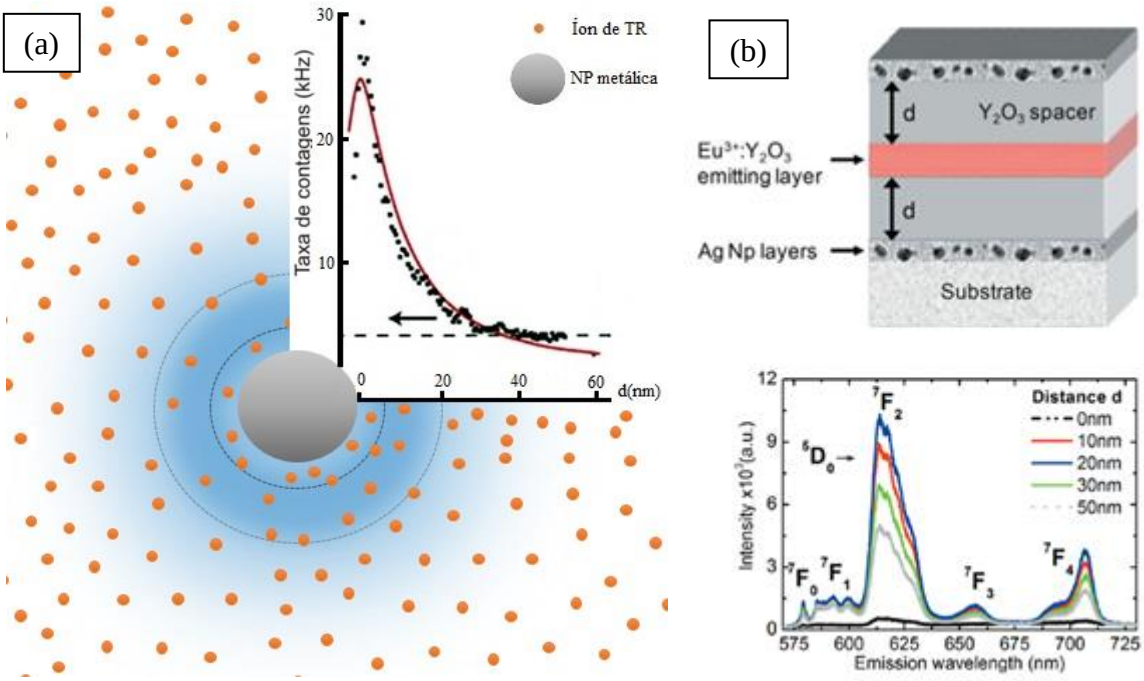
Fonte: Autor

Íons de TRs podem absorver esta alta energia oriunda do campo local; com isto a densidade de íons excitados aumenta nas proximidades das NPs [47] o que, consequentemente, ocasiona um aumento direto na luminescência de tais íons [47]. Entretanto, este campo local possui uma região espacial em que sua densidade é máxima, também relacionada como máxima densidade de excitação; íons de TR que estiverem nesta região têm a luminescência drasticamente aumentada, diminuindo sua intensidade conforme é aumentada a distância da NP metálica. Anger e colaboradores relataram em 2006 um estudo teórico e experimental da taxa

de fluorescência de uma molécula em função de sua distância em relação a uma NP de ouro esférica com 80 nm excitada por laser; os resultados teóricos e experimentais estão na Figura 2.15a. Variando a distância entre a molécula e a partícula foi mostrada a primeira demonstração experimental da transição contínua do aumento da fluorescência para o "*quenching*". Como mostra a figura, a máxima fluorescência é observada a uma distância de 5 nm da superfície da NP de ouro de 80 nm reduzindo gradativamente sua intensidade ao longo da distância até se anular para distância maiores do que 20 nm [51,53]. A Figura 2.15 b apresenta uma ilustração do experimento de Pillonet em que foi estudada a variação da distância de uma camada de NPs esféricas de prata alinhadas em função do hospedeiro Eu^{3+}: Y_2O_3. Os resultados mostram que a maior intensidade da emissão dos íons de Eu^{3+} ocorre para distância de 20 nm em relação à camada das NPs de prata [54]. Para valores maiores do que 20 nm temos "*quenching*" da luminescência. Estes resultados aqui relatados sugerem que os aumentos significativos da luminescência ocorrem para distâncias compreendidas no intervalo de 5 a 20 nm.

A Figura 2.15a apresenta uma ilustração do campo local ao redor de uma NP metálica, com valor máximo de campo em uma determinada distância (d), reduzindo gradativa de intensidade ao longo da distância, conforme observado por Anger em seus experimentos [53,47]. A Figura 2.15b apresenta uma ilustração do experimento de Pillonet com Eu^{3+}, que observou a influência da distância (d) sobre a luminescência de tais íons [54].

Figura 2.15: Representação da influência da NP sobre o aumento da luminescência dos íons de TR.



Fonte: Autor com base no trabalho de Anger [53] (a) e Pillonet [54] (b).

Finalmente cabe acrescentar que, devido a diferença entre a permissividade relativa do metal e da matriz vítrea hospedeira ocorre a concentração da luz nas estruturas sub-nanométricas; esta concentração conduz a amplificação do campo elétrico ao redor da NPs aumentando o campo elétrico em torno dos íons de terras raras, que estão nas proximidades das NPs. Este mecanismo é também conhecido como efeito de para-raios (LRE, do inglês), que confina este campo elétrico nas bordas da NP. Outro aspecto a ser considerado refere-se a partículas não esféricas e agregados, para as quais o aumento do campo local é bem maior do que o das partículas esféricas, com o deslocamentos da RPS para região do vermelho do espectro eletromagnético.

2.3.2 Transferência de Energia

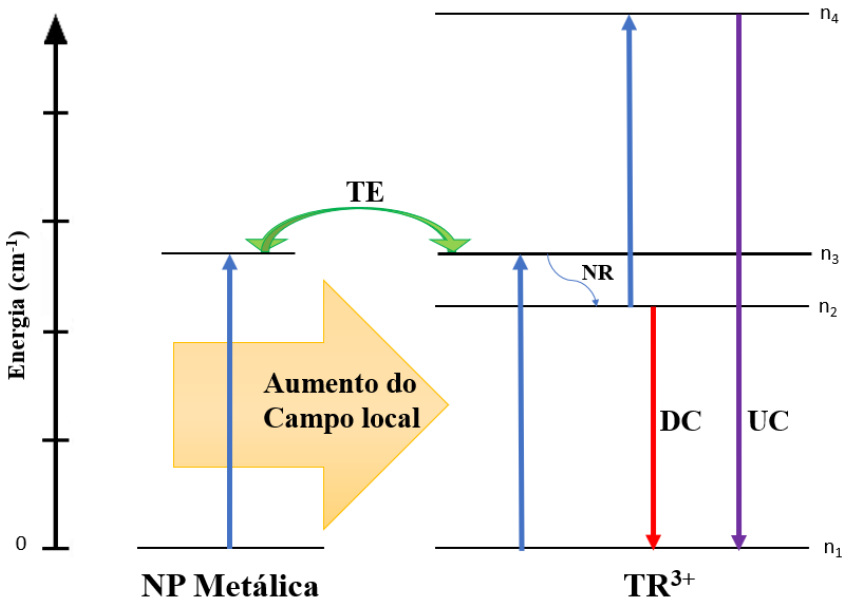
As transferências de energia entre íons de terras raras e NPs metálicas ocorrem quando a excitação se dá em frequências próximas as da ressonância das NPS metálicas, desde que a distância entre elas estejam compreendida entre 5 e 20 nm; para distâncias menores ocorre o efeito inverso, com a diminuição da luminescência ou "*quenching*". Cabe ainda acrescentar que como o tempo de vida do estado excitado das nanopartículas é sempre extremamente curto (da ordem de nanosegundos) em relação ao tempo de vida dos íons de TR (ordem de microssegundos) é mais provável haver transferência de energia dos íons de terras raras para as nanopartículas.

Cabe abordar a questão referente às partículas anisotrópicas estudada por Basudeb e colaboradores. Devido a região anisotrópica e defeitos, na interface metal-dielétrico, no entorno da NP são formados pequenos níveis de energia (*nanogaps*) capazes de aprisionar energia como se fossem pequenas "armadilhas" na interface entre os materiais. Estas "armadilhas" são capazes de "capturar" a energia de fótons com energia equivalente a estes "nanogaps*"* por meio da excitação de elétrons da banda d para a banda sp do metal, gerando pares elétron-lacuna [55,56]. Estes elétrons podem recombinar gerando uma pequena luminescência, geralmente na região do visível, mas quando acompanhado de íons de TRs na proximidade podem transferir esta energia diretamente para tais íons de forma **não** radiativa [55,56]. Esta transferência direta também contribui para o aumento da luminescência dos íons próximos das NPs metálicas. Tal contribuição é sempre muito menor do que a referente ao aumento do campo local.

Entretanto, é relatado na literatura que o efeito inverso é possível de ocorrer para íons muito próximos da interface com a NP metálica. Caso o íon se localize em uma distância < 5 nm, pode ocorrer a transferência de energia do íon de TR para a NP metálica, reduzindo a luminescência dos íons de TR nesta região [51,14,49]. Neste caso são favorecidos os efeitos

multipolares. A Figura 2.16 ilustra um possível processo de transferência de energia entre uma NP metálica e um íon qualquer de TR.

Figura 2.16 : Diagrama de níveis de energia ilustrativo das possíveis transferências de energia e interações entre NPs metálicas e íons de TR.



Fonte: Autor

A energia absorvida pela NP pode ser transferida para o íon de TR contribuindo tanto para um processo de conversão ascendente (UC) como descendente (DC), seguido de um decaimento não radiativo (NR), de acordo com os níveis de energia do íon de TR [55]. Esta transferência de energia, entretanto, é mais fácil de ocorrer quando a frequência de excitação é próxima da RPS. Em alguns casos relatados na literatura elétrons excitados em NPs irregulares com multipolos podem recombinar gerando uma pequena luminescência, geralmente na região do visível [55,56].

Materiais dielétricos com elevada não linearidade promovem um melhor confinamento deste campo elétrico localizado. Este campo promove maiores taxas de transferência de energia entre as NPs metálicas para os íons de TR [55]. Vidros de metais pesados, como os teluretos, possuem elevada não linearidade, desta forma são bons hospedeiros favorecendo mecanismo de transferência.

2.3.3 Aumento da Taxa Radiativa

De acordo com o efeito Purcell emissões luminescentes espontâneas são uma propriedade intrínseca dos materiais em estado excitado, mas podem ser influenciadas por campos magnéticos e elétricos do meio à sua volta. Desta forma, o forte campo elétrico ao redor das NPs pode afetar as taxas de decaimento radiativa e não radiativa do material emissor [47].

Isto pode ser observado experimentalmente, em alguns casos, como uma diminuição significativa no tempo de vida. A taxa de luminescência emitida (γ_{em}) pode ser descrita com a equação:

$$\gamma_{em} = \gamma_{ex} \frac{\gamma_{rad}}{(\gamma_{rad} + \gamma_{nrad})}$$

Onde:

- γ_{em} é a taxa luminescente da emissão;
- γ_{ex} é a taxa de excitação;
- γ_{rad} é a taxa de decaimento radiativo;
- γ_{nrad} é a taxa de decaimento não radiativo.

O intenso campo eletromagnético formado ao redor da NP metálica afeta diretamente as taxas dos íons de TRs. A taxa de decaimento radiativo é influenciada pela densidade de modos de fótons que por sua vez muda na proximidade de NPs metálicas graças ao efeito de microcavidades. Isto promove um aumento nas taxas radiativas e, consequentemente, na intensidade da luminescência dos íons próximos.

Se o aumento das taxas radiativas for muito maior que o aumento do campo local, ocorre uma diminuição significativa do tempo de vida dos decaimentos luminescentes dos íons de TRs [51,53]. Neste caso, é preciso obter concentrações adequadas dos íons de TR para que seja possível identificar experimentalmente se houve uma diminuição no tempo de vida. Para altas concentrações de íons de TR, as interações entre os íons são tão fortes que encobrem a diminuição do tempo de vida que poderia ocorrer.

Desta forma, por meio destes três efeitos, os íons localizados entre as distâncias compreendidas de 5 a 20 nm da nanopartícula podem ter a intensidade final de suas luminescências aumentadas. Íons muito mais distantes que 20 nm das NPs não sofrem influências significativas da presença das NPs. Para distâncias inferiores a 5 nm há a transferência de energia dos íons de TR para as NPs, que diminui a luminescência, desta forma deve-se controlar adequadamente a concentração de NPs para que promova aumento da luminescência dos íons de TR.

2.4 Células Solares

Células solares são produzidas com materiais semicondutores capazes de realizar o efeito fotovoltaico. Este efeito foi observado inicialmente por Bequerel, em 1839 ao introduzir dois eletrodos numa solução eletrolítica iluminada que gerava uma diferença de potencial

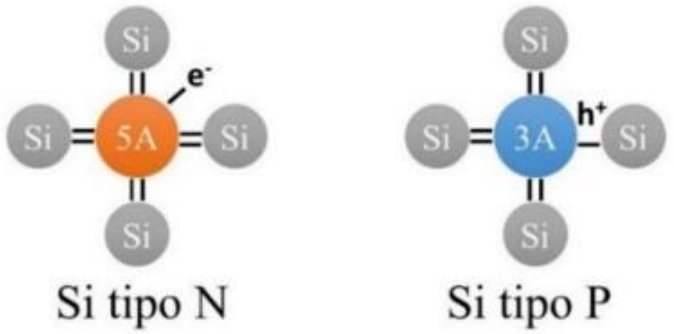
elétrico entre os dois eletrodos. Diversos outros pesquisadores estudaram este fenômeno em outros materiais, mas só com os trabalhos de Plank sobre a natureza da radiação eletromagnética e a descrição de Einstein do efeito fotoelétrico, foi possível compreender o processo adequadamente. Com isto, só em 1954 foram desenvolvidas as primeiras células solares fotovoltaicas baseadas na junção PN, feitas com silício monocristalino (c-Si) [57].

Para descrever o funcionamento de uma célula solar, é necessário primeiramente compreender o que é uma junção PN. Uma junção PN é feita com a utilização de materiais semicondutores com cargas elétricas distintas. Naturalmente, os materiais semicondutores não são bons condutores de carga, mas este problema é contornado com a adição de átomos dopantes na estrutura do material, fazendo com que adquiram cargas e, sobre determinadas condições, conduzam eletricidade. Quando um material semicondutor é dopado de forma a se obter uma região positiva e uma região negativa, uma ao lado da outra, é formada uma junção PN [57].

2.4.1 Funcionamento

Utilizando o c-Si como exemplo, o átomo de Si tem a capacidade de realizar 4 ligações covalentes, ao adicionar em sua estrutura cristalina átomos de elementos químicos com capacidade de realizar 5 ligações covalentes (da família 5A); assim uma das ligações deste átomo não será feita, fazendo com que surja uma carga negativa (elétrons) na estrutura, que denominamos como material do tipo N. Agora, se o elemento químico dopante na estrutura cristalina do Si tiver a capacidade de realizar apenas 3 ligações covalentes, um dos átomos de Si não fará todas as suas ligações covalentes necessárias para estabilizá-lo, o que fará com que surjam cargas positivas (lacunas) na estrutura, definindo assim o material semicondutor como do tipo P. A Figura 2.17 mostra uma representação da estrutura cristalina do silício dopada do tipo N e tipo P [57,58].

Figura 2.17: Estrutura cristalina do silício dopada do tipo N e tipo P.

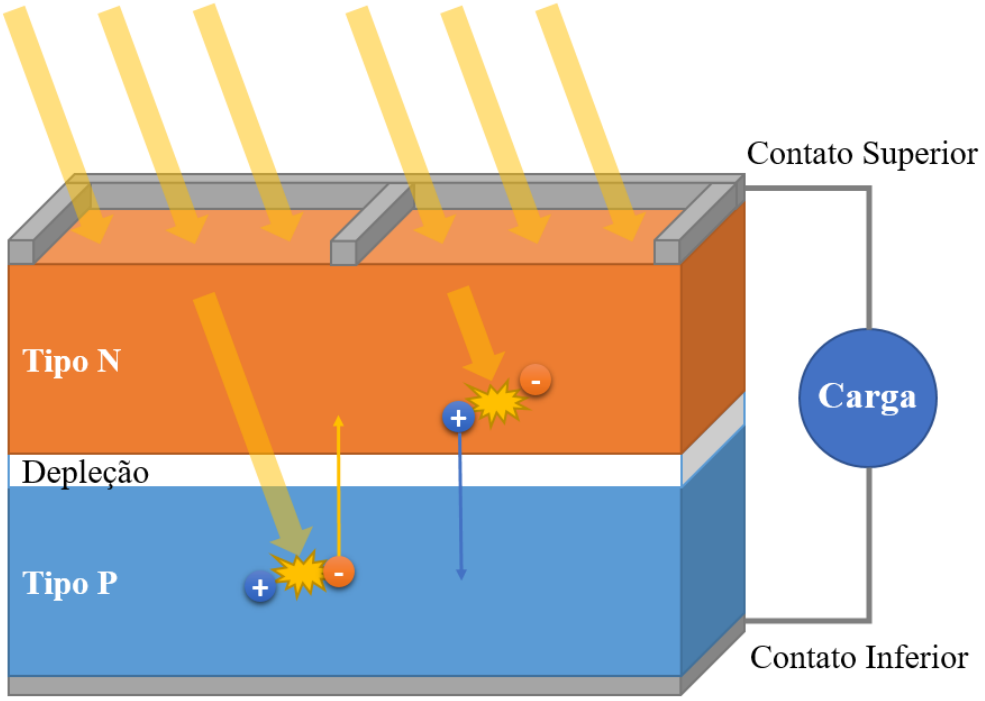


Fonte: Autor

Quando é colocado um material do tipo P ao lado de um material do tipo N é formada a junção PN. Na região de interface entre os dois lados, as cargas em excesso de cada tipo se movem para o lado oposto, com a finalidade de estabilizar o material; com isto é formada uma região de cargas nulas chamada de região de depleção. Cargas do tipo N não conseguem ir para o tipo P e vice-versa, pois a região de depleção representa uma barreira de potencial que precisa ser vencida para que ocorra a passagem de corrente. Entretanto, o efeito fotovoltaico se torna possível nestas condições.

Quando a luz é incidida sobre uma junção PN, cargas elétricas formadas por pares elétron-lacuna são criadas no material semicondutor através do efeito fotoelétrico; essas cargas são separadas pela barreira de potencial formada na camada de depleção. Se existirem contatos elétricos conectados entre a camada N e a camada P é formada uma diferença de potencial entre cada contato. Este efeito é chamado de efeito fotovoltaico. Nestas condições, se os contatos elétricos forem conectados por um material condutor, ocorre a passagem de uma corrente elétrica. A Figura 2.18 a seguir ilustra os mecanismos anteriormente descritos [57,58].

Figura 2.18: Ilustração do processo fotovoltaico em células solares semicondutoras.



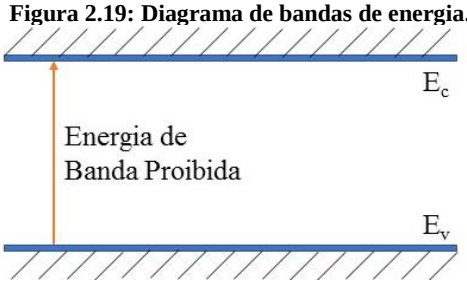
Fonte: Autor

É o acumulo de cargas gerado pelo processo fotovoltaico na região de depleção que permite que haja uma corrente elétrica na carga resistiva entre os contatos elétricos superiores e inferiores das células solares.

2.4.2 Banda Proibida

Não é qualquer comprimento de onda eletromagnético que tem a capacidade de formar pares elétron-lacuna no material semicondutor em que a célula solar foi fabricada; neste contexto a energia de banda proibida do material desempenha papel fundamental. Apenas fótons com energia maiores que a energia de banda proibida (*gap*) do material é que são absorvidos, para formar pares elétron-lacuna. Fótons com energias menores que a energia de banda proibida percorrem todo o material sem que haja interação e não contribui com o processo fotovoltaico. A energia de banda proibida está relacionada com a diferença de energia entre a banda de valência (E_v) e a banda de condução (E_c) do material. A Figura 2.19 mostra um diagrama de bandas de energia [57,58].

Figura 2.19: Diagrama de bandas de energia.



Fonte: Autor

Entretanto, fótons com elevadas energias são absorvidos logo nas primeiras camadas atômicas do material semicondutor, muito longe da região de depleção da junção PN; desta forma ocorre a recombinação dos pares elétron-lacuna, antes que eles sejam separados na região de depleção da junção e não contribuem para o aumento na diferença de potencial, em vez disso, ocorrerem efeitos térmicos resultantes da absorção e recombinação destes fótons, que degradam o material e degeneram os parâmetros elétricos de dispositivos fotovoltaicos.

Para efeitos de comparação, a Tabela 2.6 mostra alguns materiais semicondutores que podem ser usados na fabricação de células solares, bem como seus níveis de banda proibida, dados em elétron volt (eV) [58]. A coluna na extrema direita da tabela mostra o comprimento de onda correspondente ao fóton com energia igual ao nível de banda proibida do material.

Tabela 2.6: Alguns semicondutores e seus níveis de banda proibida.

Material	Sigla	Banda proibida (eV)	Comprimento de onda (nm)
Germânio	Ge	0.67	~1850
Silício	Si	1.11	~1100
Arsenieto de Gálio	GaAs	1.43	~850
Fosfeto de Gálio	GaP	2.26	~550

Fonte: Streetman [58]

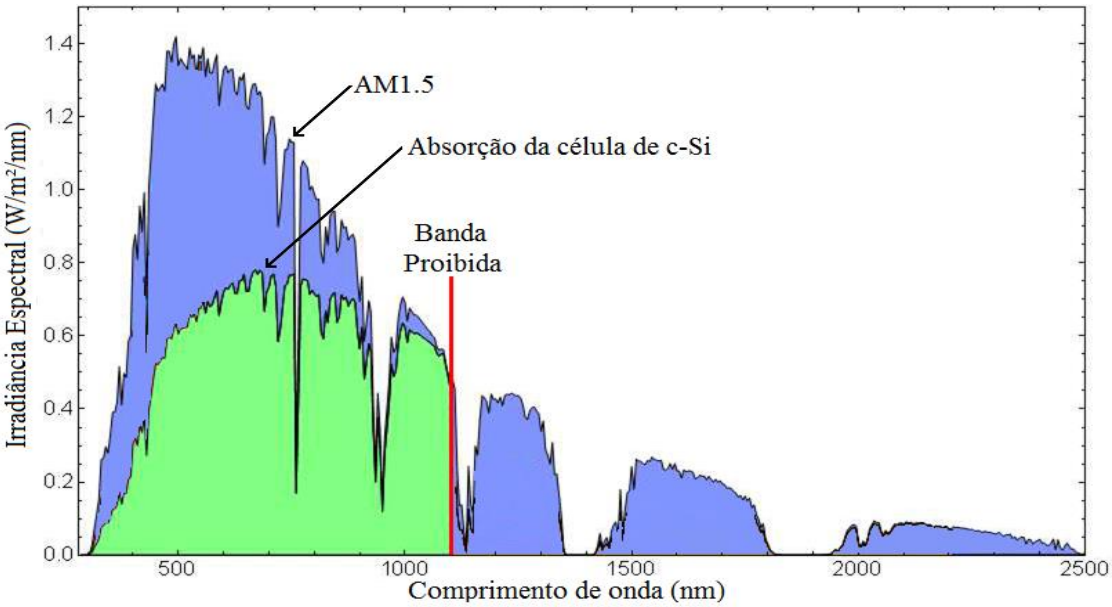
Quanto maior a energia do fóton, menor é o comprimento de onda correspondente e maior é a frequência. As perdas de eficiência energética relacionadas com a energia dos fótons incidentes em células solares acarretam uma redução próxima de 60% para dispositivos fabricadas em c-Si. Cabe ressaltar que o espectro de radiação solar compreende um grande intervalo de comprimentos de onda, enquanto as células solares convencionais limitam-se ao aproveitamento de uma pequena região deste espectro solar [1].

2.4.3 Espectro Solar

O espectro de luz emitido pelo sol segue os princípios da lei de Planck para a radiação de corpo negro, considerando que o sol corresponde a um objeto com temperatura superficial de 6000 Kelvin. Entretanto, a massa de ar da atmosfera gera absorções naturais no espectro solar. Estas absorções são determinadas levando em conta o ângulo (Θ) de inclinação do sol em relação ao plano da Terra, categorizado em um índice chamado AM (do inglês *Air Mass*, padrão internacional), onde a região equatorial da Terra, que fica perpendicular ao sol ($\Theta = 0^o$), corresponde ao AM 1, que representa uma atmosfera de massa a ser atravessada pela luz solar. Para a região próxima aos trópicos é considerado o índice AM 1.5, que corresponde a uma intensidade de irradiância total de 1000W/m² atingindo o solo [1].

A Figura 2.20 apresenta o espectro solar AM 1.5 em azul e a área em verde representa a absorção de uma célula solar convencional de c-Si com o seu nível de banda proibida identificada com a linha vermelha (1100 nm).

Figura 2.20: Espectro solar AM 1.5 (área Azul) e a resposta espectral de células solares de c-Si (área verde).



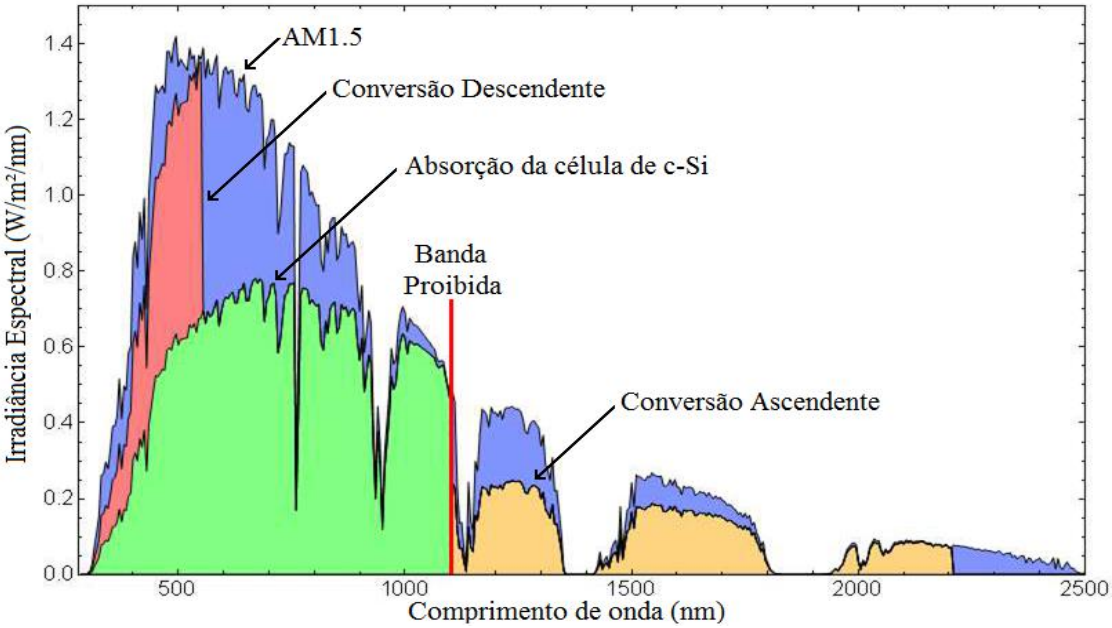
Fonte: Modificação da ilustração de F. Rabouw, Utrecht University [2]

É possível observar que a absorção do material semicondutor não é a mesma para todos os comprimentos de onda, pois a resposta espectral (RE(λ)) é diferente para cada comprimento de onda. Assim não há sobreposição perfeita entre o espectro do sol e a absorção da célula solar de c-Si. A resposta espectral (RE(λ)) corresponde a região do espectro ativa na geração de pares elétron-lacuna e depende fortemente do material semicondutor, do método de fabricação, da profundidade da junção PN e da camada superior da célula solar [1,2].

Devido a estes efeitos, células solares comerciais de c-Si têm apresentado eficiência de conversão em torno de 25%, no máximo. Isto significa que apenas 25% da potência de 1000W/m² irradiada pelo sol é convertida em energia elétrica. Este aspecto tem motivado diversas pesquisas na busca de novas técnicas ou tecnologias, que possam otimizar os processos de conversão fotovoltaicos, utilizando uma maior área do espectro solar, gerando assim, mais energia elétrica. Pesquisas, tais como: novos materiais semicondutores; células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês *Dye Sensitized Solar Cell*); células compostas por multijunções; e, mais recentemente, células com materiais luminescentes que modificam o espectro solar e otimizam a eficiência. Este último aspecto é o foco da presente pesquisa. Materiais dopados com íons de terras raras têm propriedades luminescentes, como visto anteriormente [2,1,39], tem possibilitado esta otimização na eficiência de materiais fotovoltaicos.

Os processos de conversão descendente podem ser utilizados para converter fótons de energia muito elevada (menores comprimentos de onda) em fótons de menor energia (maiores comprimentos de onda) que sejam absorvidos pelo material semicondutor de células solares convencionais. Já o processo de conversão ascendente, apresentado por outras terras raras, podem converter fótons de menor energia, que antes não seriam absorvidos pela célula, em fótons de maior energia, que agora podem ser aproveitados nos processos fotovoltaicos [2]. A Figura 2.21 ilustra as áreas do espectro solar que seriam melhor aproveitadas com a utilização dos processos de conversão descendente (em vermelho) e ascendente (em amarelo).

Figura 2.21: Áreas teoricamente do espectro aproveitadas com os processos de conversão descendente (vermelho) e ascendente (amarelo).



Fonte: Modificação da ilustração de F. Rabouw, Utrecht University [2]

Teoricamente é possível obter até 32% de aumento na eficiência em células convencionais de c-Si por utilizar uma camada capaz de realizar os processos de conversão descendente; e de até 35%, com uma camada capaz de realizar os processos de conversão ascendente [2,43,39,4,59,6,3].

Com base nisto, o presente trabalho foi proposto para estudar os efeitos da utilização de uma camada vítrea de teluretos, dopada com íons de európio, nanopartículas metálicas e a combinação de íons de térbio e itérbio, sobre dispositivos fotovoltaicos e os possíveis efeitos nos resultados de eficiência de conversão de energia de tais dispositivos.

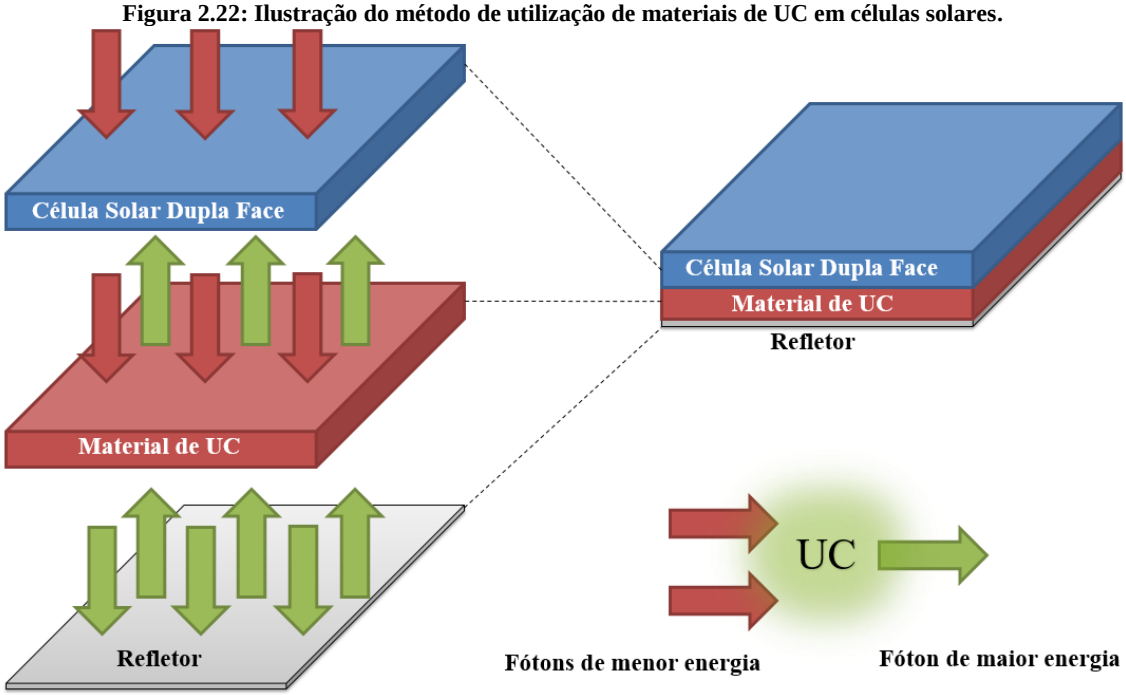
2.5 Estado da Arte

Como já mencionado na introdução deste trabalho, desde a produção da primeira célula solar convencional em Si, conhecida como a 1ª geração de células solares, diferentes abordagens têm sido feitas para otimizar o aproveitamento da energia do espectro solar. Como a fabricação de células com a utilização de filmes finos que marcou o início da 2ª geração de células solares e a 3ª geração que incluiu dispositivos nanoestruturados, células orgânicas e poliméricas [60]. Mais recentemente a utilização de materiais fotônicos têm sido um forte candidato para estrelar uma nova geração de dispositivos fotovoltaicos, possibilitando modificar o espectro solar de forma a conciliar com o nível de banda proibida do material utilizado. Desta forma, diversos grupos de pesquisa têm realizado estudos na aplicação de íons

de terras raras e materiais luminescentes em células solares nos últimos anos. Tanto com a utilização de processos de conversão ascendente (UC), como descendente (DC e DS) [60].

Partindo do princípio de que os materiais que realizam UC têm como finalidade absorver fótons de menor energia em relação ao nível de banda proibida do material (E < Eg), e que estes fótons percorrem o material da célula solar por completo, foi idealizado que a melhor localização para utilizar este material é abaixo da célula solar, após a absorção e conversão de energia elétrica na região do espectro convencional da célula. Isto permite evitar perdas provenientes de absorções que o material de UC eventualmente tenha na região de absorção da célula solar. Mas, devido a isto, é necessário utilizar um material refletor após os fótons atingirem o material de UC, para redirecionar estes fótons de volta para a célula solar; e também se faz necessário uma célula solar de dupla face, que permita absorver estes fótons convertidos pela face inferior [60]. A Figura 2.22 ilustra o método de utilização de materiais de UC em células solares.

Figura 2.22: Ilustração do método de utilização de materiais de UC em células solares.

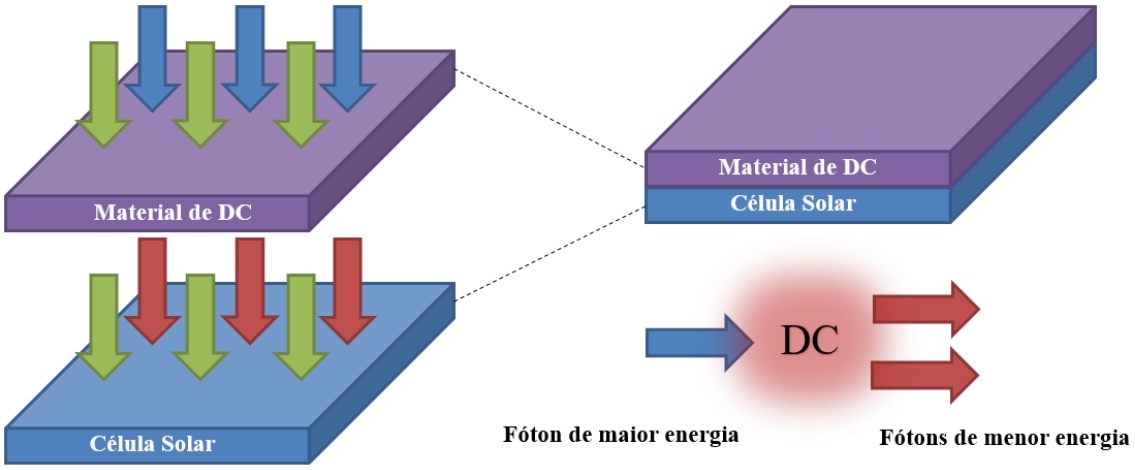


Fonte: Autor

Já para a utilização do material de DC, o objetivo é converter fótons de energia muito elevada (E>>Eg) para fótons próximos de Eg. Como estes fótons de alta energia são absorvidos logo nas primeiras camadas do material da célula solar e geram aumento de temperatura, não é possível utilizar o material de DC abaixo da célula solar pois os fótons de maior energia não vão atravessar a célula. Desta forma, o método mais apropriado é colocar o material de DC acima da célula solar, de tal forma que os fótons de maior energia sejam absorvidos no material

de DC e emitidos em fótons de menor energia, mas dentro da região de absorção da célula, promovendo a absorção da célula solar e reduzindo os efeitos térmicos ocasionados por estes fótons de maior energia [60]. A Figura 2.23 ilustra o método de utilização de materiais de DC em células solares.

Figura 2.23: Ilustração do método de utilização de materiais de DC em células solares.



Fonte: Autor

A aplicação de materiais de DS é da mesma forma que para o material de DC, pois ambos os materiais absorvem fótons de maior energia. Entretanto, o material de DS emite apenas um fóton de menor energia para cada fóton de maior energia absorvido [60]. Ainda assim, é possível melhorar o aproveitamento do espectro solar com este material, além de também fornecer a proteção contra efeitos térmicos.

Geralmente materiais que realizam DC podem também realizar DS. Desta forma, o método de utilização de materiais de DC e DS é mais simples e exige menos etapas, pois não necessita de um material refletor ou mesmo a utilização de células solares de dupla face. Isto torna a aplicação prática desta tecnologia mais viável a curto prazo, pois possibilita a sua implantação direta em painéis solares já utilizados no mercado. O uso do processo de conversão descendente em dispositivos fotovoltaicos foi mostrado teoricamente pela primeira vez em 2002 por Trupke, que demonstrou a possibilidade de aumentar a eficiência da célula em até 36% [6].

O presente trabalho se concentrou em aplicar materiais de DC e DS sobre a superfície de células solares para observar seus efeitos na eficiência de conversão de energia elétrica. Os elementos de TR adotados foram colocados como dopante em vidros de telureto.

Foi reportado na literatura a aplicação de vidros de teluretos com células solares por Suresh e colaboradores, que demonstraram através de investigações espectrais de vidros TeO_2-ZnO-Nb_2O_5-TiO_2 dopados com Sm^{3+}/Yb^{3+}, a possibilidade de aumentar o desempenho de

células solares de Si. Outro trabalho significativo com vidros de telureto foi o apresentado por Rivera e colaboradores, com o uso da composição $70TeO_2–14WO_3–7.5GeO_2–7.5ZnO–1Yb_2O_3$ (mol%) para aplicações em células solares [61]. Neste caso, foi mostrado que o acoplamento ressonante entre as nanopartículas metálicas e os íons de Yb^{3+} aumenta a emissão na região do infravermelho proveniente do Yb^{3+}. Ele demonstrou que o aumento depende do tipo de NP, da sua geometria e do meio à sua volta [61].

Já Zhou e colaboradores possuem um extenso trabalho com vidros de telureto, mais recentemente com aplicações de tais vidros em células solares [62,63]. Eles demonstraram, por meio de espectroscopias ópticas e da relação entre a luminescência do material com a resposta espectral de células solares de c-Si, que a combinação de íons de Tm^{3+} com Yb^{3+} são materiais promissores para maximizar a eficiência de células solares [63].

A Tabela 2.7 apresenta alguns dos principais resultados encontrados na literatura com o uso de materiais fotônicos que realizam os processos de DC e DS, para aumentar a eficiência de conversão de energia (PCE), em diferentes tipos de células solares, bem como, o material e o elemento dopante utilizado. Esta tabela também apresenta a região ou comprimento de onda de excitação, e a região ou comprimento de onda de emissão de cada caso, relacionado com o elemento dopante presente.

Tabela 2.7: Principais resultados na literatura de materiais de DC e DS sobre célula solar

Material	Dopante	$\lambda_{excitação}$ (nm)	$\lambda_{emissão}$ (nm)	Célula Solar	Resultado	Ref.
Nitrato de Si	Eu^{3+}	325	980	c-Si	Sem resultados	[64]
PMMA	Eu^{3+}	250-360	665	c-Si	+5,8% EQE	[65]
Vidro Telureto	Tb^{3+}/Yb^{3+}	355, 482	548, 980	c-Si	+7% de PCE*	[66]
ZnO	Eu^{3+}/Dy^{3+}	338, 394	394-611	DSSC	+6,06 mA/cm² e +3,18% de PCE	[67]
$ZnGa_2O_4$	Eu^{3+}	380-500	450-720	PSC	+3,48 mA/cm² e +3,67% de PCE	[68]
Gd_2O_2S	Eu^{3+}	200-350	624	mc-Si	+6,47 mA/cm² e 2,67% de PCE	[69]
SiO_2	Eu^{3+}	250-360	512, 610	c-Si	+19,85% I_{sc}* e +16% de PCE*	[70]
Vidro Fluoreto	Tm^{3+}	355, 482	548, 980	c-Si	+1,4% de PCE*	[71]
EVA ou PMMA	Luminóforos	375	575	CIGS	+4,3% de PCE*	[72]
PMMA	QDs	300-500	540	CdTe	+1,7% de PCE	[73]
Vidro Fosfato	Eu^{3+}/Mn^{2+}	392	615	CdTe	+7,14% de PCE*	[74]
EVA e FEP	Corante Organico	375-500	425-560	CdTe	+5,3% de I_{sc}* +9,7% de I_{sc}*	[75]
PMMA	Corante	425-475	500-600	CdTe	+5% de I_{sc}*	[76]
Sol-gel $SrAl_2O_4$	Eu^{3+}/Dy^{3+}	363, 517	450-600	c-Si	+4,6% de PCE*	[77]
Vidro fosfato	Eu^{3+}	360- 410	610	a-Si mc-Si	+3,56% de PCE* +4,64% de PCE*	[78]
Vidro fosfato	Tb^{3+}	380	545	a-Si mc-Si	+3,3% de PCE* +6,3% de PCE*	[78]
Vidro borossilicato	Nanofósforo e Ag NPs	300-450	480-540	c-Si	+0,64% de PCE	[79]
SiO_2 e fosforo	Eu^{3+}	200-500	500-600	c-Si	+36,6% de PCE*	[80]
Cristal de YF_3	Eu^{3+}	393	592	DSSC	+32% de PCE*	[81]
PMMA	QDs e Ag NPs	300-500	500	c-Si DSSC	+5,8% de I_{sc}* +11,3% de I_{sc}*	[82]
Cristal de Gd_2O_3	Eu^{3+}	300-500	500-600	DSSC	+17,4% de PCE*	[83]

OBS: *em comparação com o mesmo dispositivo sem o material luminescente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo das Amostras Vítreas

As amostras vítreas foram preparadas utilizando o método tradicional de formação de vidros e que tem sido usado no nosso grupo de pesquisa (LTMFO) há vários anos; trata-se da fusão dos elementos que compõem a matriz, seguida de um resfriamento rápido para a solidificação do material. Este método também é conhecido como a técnica de *melt–quenching*, uma vez que após a fusão, o material é vertido sobre molde pré–aquecido, à temperatura do tratamento, ficando portanto sujeito a resfriamento rápido; em seguida é feito o tratamento térmico próximo da temperatura de transição vítrea (T_g) para reduzir as tensões internas causadas, e, com isto, garantir mais resistência ao material evitando o surgimento de possíveis trincas [19].

O processo de fabricação das amostras vítreas utilizadas nesta pesquisa pode ser dividido em cinco etapas sequenciais, sendo elas:

a) Pesagem dos reagentes;
b) Fusão dos reagentes;
c) Derramamento sobre o molde pré-aquecido;
d) Tratamento para alívio de tensão;
e) Corte e polimento.

No caso de amostras contendo NPs metálicas é adicionada uma sexta etapa:

f) Tratamento para nucleação.

Cada um destes tópicos será melhor abordado individualmente a seguir, contendo explicação e características específicas de cada etapa.

a) Pesagem dos reagentes

Todos os elementos que compõem as matrizes, bem como os dopantes e precursores, são obtidos na forma de pó com elevada pureza (99,99%). Os elementos são pesados e posteriormente são misturados antes de serem levados ao forno responsável pela etapa de fusão.

A pesagem é feita com o auxílio de uma balança analítica de alta precisão e recipientes de vidro tipo béquer. Os recipientes são previamente limpos com álcool isopropílico, para evitar a contaminação por impurezas do ambiente; ressalta-se que cada componente químico possui um béquer individual rotulado para evitar contaminação entre eles. Após a pesagem, os

reagentes são colocados e misturados dentro de um cadinho apropriado para a fundição do material.

O tipo específico de cadinho utilizado depende da matriz vítrea que será produzida, podendo variar entre cadinhos refratários cerâmicos feitos de alumina de alta pureza ou um cadinho metálico de platina, também de alta pureza. O cadinho cerâmico de alumina oferece maior resistência em temperaturas próximas a 1000ºC, quando comparado com o de platina pura. Os vidros produzidos com este cadinho normalmente incorporam alumínio (Al), o que não ocorre com o de platina pura que é menos reativo. O cadinho metálico de platina é mais quimicamente inerte e estável, mas em elevadas temperaturas próximas a 1000ºC, tende a amolecer e danificar após diversos usos, o que o torna o processo mais dispendioso.

Os elementos da matriz são misturados manualmente até que haja homogeneização. Após a mistura, o cadinho é colocado no forno para a fusão e se inicia a segunda etapa.

- **Dopagem**

Os dopantes são adicionados ao sistema vítreo durante a pesagem dos reagentes. Os elementos precursores dos dopantes desejados, em forma de pó, são pesados conforme as concentrações pretendidas. Os percentuais dos dopantes são considerados em relação ao peso total em gramas da matriz vítrea. Os elementos são misturados no cadinho, conforme os procedimentos especificados anteriormente e levados a fusão e tratamento térmico conforme os demais procedimentos.

Quando o dopante adicionado consiste em óxidos de terra-rara, ao serem fundidos é pretendido que o oxigênio se desprenda da terra-rara, resultando em íons do elemento que, após o resfriamento, permaneçam em sua forma iônica nos interstícios da rede vítrea formada.

No caso do uso de precursores de nanopartículas metálicas, deseja-se que após a fusão e durante o tratamento para redução das tensões internas, o elemento metálico esteja nucleado em estruturas cristalinas distribuídas por toda a amostra vítrea em tamanho nanométrico. Tratamentos térmicos posteriores podem ser feitos para aumentar a concentração e distribuição das nanopartículas metálicas dentro do vidro.

b) Fusão dos elementos

O cadinho contendo a massa dos reagentes é colocado em um forno já aquecido na temperatura selecionada para o processo de fusão. Esta temperatura deve ser maior que a temperatura de fusão do material vítreo que se deseja obter, e a denominamos de Temperatura de Fusão (T_{ff}). O cadinho permanece no forno para fusão durante o tempo apropriado, para garantir que todo o material se encontre em estado líquido.

Em alguns casos, em especial quando a composição da amostra inclui precursores de NPs metálicas ou a viscosidade do material fundido é alta, é feita uma agitação mecânica durante o processo de fusão. Esta agitação é feita com o intuito de se obter uma homogeneidade maior dos dopantes e/ou NPs em toda a amostra.

Quando é utilizado o cadinho cerâmico de alumina, a agitação mecânica é feita com o auxílio de uma vareta de quartzo acoplada a um equipamento elétrico de rotação com velocidade ajustável. A vareta é inserida dentro do forno por um orifício circular situado na face superior, até atingir o interior do cadinho que está dentro do forno e submergir dentro do líquido. Geralmente, a vareta é inserida depois de 10 minutos em que a massa foi colocada para fundir e é retirada 10 minutos antes do derramamento da massa sobre o molde, para evitar a formação de bolhas de ar na amostra vítrea.

Quando é utilizado o cadinho de platina, geralmente não é possível realizar a agitação mecânica com a utilização da vareta de quartzo, pois ela pode reagir com o material líquido fundido que está no cadinho. Assim, é feita uma agitação manual a cada intervalo de tempo, com a utilização de pinças adequadas para alta temperatura. Geralmente este intervalo se dá a cada 10 minutos, mas pode variar conforme as circunstâncias.

c) Derramamento sobre o molde

Após a conclusão do tempo de fusão selecionado para a matriz vítrea, se inicia a etapa de derramamento da massa fundida sobre o molde. O procedimento é feito manualmente, com o auxílio de uma pinça metálica adequado, que resiste a elevadas temperaturas, com ponta revestida em platina. A ponta de platina da pinça impede contaminação metálica na amostra. O derramamento do material fundido sobre o molde é feito no menor intervalo de tempo possível, que varia em função da viscosidade do líquido. O material é derramado no molde pré-aquecido.

O molde utilizado é feito com peças metálicas compostas de uma liga de latão, que suporta alta temperatura antes de atingir o seu ponto de amolecimento; isto permite que tratamentos térmicos em temperaturas elevadas sejam feitos sem riscos de danificar ou

prejudicar a amostra. As peças do molde são colocadas individualmente, de tal forma que se obtenha a geometria desejada para a amostra bruta (sem polimento). É feito o polimento de todas as peças do molde para retirada de oxidações ou contaminantes de sua superfície sempre antes de sua utilização. Após o polimento, o molde montado é colocado em um forno para o pré-aquecimento.

A temperatura do pré-aquecimento do molde corresponde a temperatura selecionada para o tratamento térmico para alívio de tensões, pois o forno utilizado no aquecimento do molde para equilíbrio térmico é o mesmo utilizado na etapa seguinte, de tratamento térmico para alívio de tensões.

d) Tratamento Térmico para Alívio de tensão (TTA)

O Tratamento Térmico para Alívio de Tensão (TTA) é feito para evitar que a presença de tensões internas venha a danificar ou comprometer a estabilidade mecânica da amostra vítrea produzida. Estas tensões são geradas, quando ocorre um gradiente de resfriamento ao longo do interior da amostra, podendo gerar fraturas ou fragilizar o vidro quando submetido a quaisquer solicitações externas, como pressão ou impactos leves.

Assim que a amostra é derramada sobre o molde, que já se encontra na temperatura de tratamento, ambos são colocados no forno de tratamento térmico para alívio de tensão. A temperatura de TTA é escolhida com base na temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema, podendo ser um pouco menor que a T_g do material. O tempo de permanência nesta temperatura pode variar de acordo com o sistema vítreo utilizado, mas geralmente é utilizada 60 minutos de permanência na temperatura selecionada.

Após o período de permanência, o forno é desativado e resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Durante todo este tempo a amostra vítrea permanece dentro do forno e resfria lentamente. Este período de resfriamento não é considerado na contagem de tempo do tratamento. Ao atingir a temperatura ambiente, o vidro produzido é retirado para a próxima etapa de preparo da amostra.

e) Corte e polimento

Após o tratamento térmico, a amostra é cortada e polida com o objetivo de se obter uma padronização do tamanho para todas as amostras produzidas, bem como paralelismo entre as faces e geometria adequada. As dimensões utilizadas para a padronização das amostras de vidro finais foram de 2,5 mm de espessura e área de superfície de 4x10 mm², conforme a Figura 3.1.

Figura 3.1: Dimensões adotadas para todas as amostras vítreas.

Fonte: Autor

Após o corte e polimento do vidro, a amostra já está pronta para realização das caracterizações do material, de acordo com a aplicação desejada. Entretanto, caso haja a presença de precursores metálicos para formação de NPs, são obtidas duas ou mais amostras com tamanho padrão a partir da mesma amostra bruta, para que seja feita a próxima etapa, de tratamentos térmicos para nucleação das NPs. Geralmente, uma amostra feita com precursores de NPs é cortada e polida em até 4 partes com tamanho padronizado, de tal forma que uma das partes permaneça sem tratamento térmico posterior ao TTA e seja usada para referência da influência do tratamento térmico posterior.

f) Tratamento Térmico para Nucleação (TTN)

A etapa de tratamento térmico posterior ao polimento tem como objetivo nuclear e promover o crescimento de nanopartículas. Uma vez que a amostra contém o elemento metálico, ao se fornecer energia suficiente, estes elementos têm a possibilidade de formar novas nanopartículas metálicas, bem como, a possibilidade de crescer NPs já presentes no material [84].

Para fornecer esta energia, o tratamento térmico é feito a uma temperatura próxima a da Tg do sistema vítreo já formado. Assim sendo, a mesma temperatura utilizada na etapa de TTA pode ser utilizada no Tratamento Térmico para Nucleação (TTN).

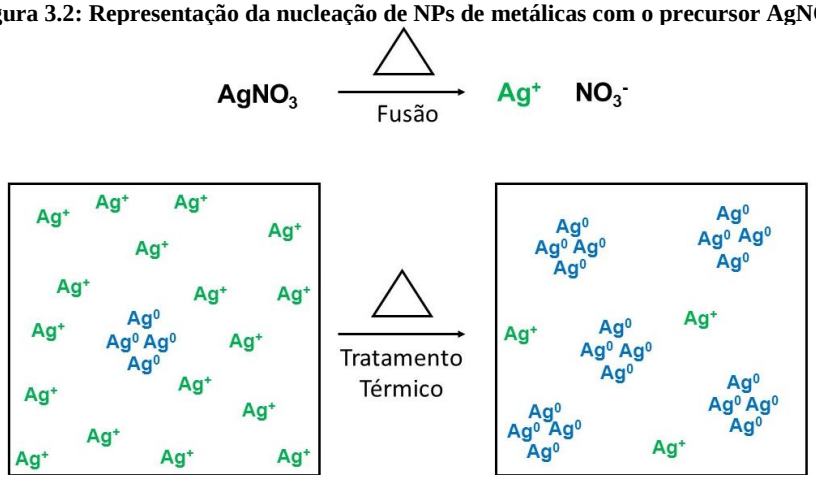
Neste trabalho foi adotado o procedimento de tratamentos cíclicos, procedimento este já estabelecido por nosso grupo de pesquisa (LTMFO) em trabalhos anteriores, que inclusive têm sito citado na literatura internacional [15,9,14]. Assim, cada ciclo adotado correspondeu a 12 horas de tratamento.

As amostras polidas e cortadas foram colocadas sobre uma base de latão e levadas ao forno já aquecido na temperatura escolhida para o TTN, onde permanecem durante todo o período do ciclo; após este período, o forno é resfriado naturalmente até que seja atingida a temperatura ambiente. Este período de resfriamento não é controlado e depende de fatores como

a diferença de temperatura entre o ambiente e o forno, desta forma não é considerado na contagem de tempo de tratamento das amostras.

Para exemplificar o processo de formação das NPs metálicas a Figura 3.2 mostra os processos que ocorrem para a formação de NPs de prata, utilizando como precursor o nitrato de prata ($AgNO_3$). Durante a fusão temos a formação dos íons de prata (Ag^+) e durante o tratamento temos a redução térmica dos íons de Ag^+ em Ag^0.

Figura 3.2: Representação da nucleação de NPs de metálicas com o precursor $AgNO_3$.



Fonte: Representação adaptada pelo autor de Silva [50].

Após o resfriamento, as amostras tratadas estão prontas para as demais caracterizações.

3.2 Grupos de Amostras Produzidas

Diferentes sistemas vítreos de teluretos foram estudados neste trabalho devido as suas boas propriedades ópticas e luminescentes já citadas na seção 2.1.3. Com base nisto, foi proposto o estudo de 3 sistemas de telureto diferentes. Cada sistema vítreo apresenta uma janela de transmissão diferente, com diferentes propriedades ópticas e físicas. O intuito de estudar diferentes vidros de telureto foi observar as influências de diferentes janelas de transmissão e propriedades luminescentes na eficiência de células solares.

Os elementos que compõem cada sistema vítreo, bem como, suas concentrações e nomenclaturas adotadas para este trabalho estão elencados na Tabela 3.1. As concentrações são dadas em porcentagem em peso e molar.

Tabela 3.1: Composição dos sistemas vítreos teluretos.

Matriz Vítrea	TeO_2		ZnO_2		Na_2CO_3	
	(Peso %)	(Mol %)	(Peso %)	(Mol %)	(Peso %)	(Mol %)
TZO	85	75	15	25	0	0
TZNO-1	71,11	60	12,55	20	16,34	20
TZNO-2	80,02	70	12,1	20	7,88	10

O sistema vítreo produzido sem a inclusão de dopantes é referenciado como sendo a "matriz" de referência para cada grupo do sistema vítreo. Os nomes adotados para cada matriz correspondem a primeira letra dos elementos que compõem o sistema vítreo, associado com a letra "O" que se refere ao fato de serem vidros óxidos. O número após o hífen tem como o objetivo diferenciar composições com os mesmos elementos. Os parâmetros usados para a produção de cada sistema vítreo são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características de produção para cada matriz vítrea.

Matriz Vítrea	Fusão		TTA	
	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Temperatura (ºC)	Tempo (min)
TZO	830	45	325	60
TZNO-1	1050	30	330	60
TZNO-2	900	30	295	60

Em todos os teluretos foi utilizado o cadinho de platina para sua produção, mas as temperaturas de fusão e tratamento térmico para alívio de tensão (TTA) variaram para cada sistema vítreo em função das características específicas de cada um.

O sistema TZO foi amplamente estudado por nosso grupo (LTMFO) e já demonstrou na literatura diversas aplicações desde bulks a filmes finos com diferentes íons de terra-rara e NPs metálicas [15,84,44]. Ele apresenta uma larga janela de transição e um elevado desempenho de luminescência quando comparado com silicatos e alguns germanatos.

O sistema TZNO-1 foi escolhido por apresentar uma maior janela de transmissão, resultando numa maior transparência, maior que a do sistema TZO. Esta composição foi baseada na literatura [85], mas devido a sua baixa estabilidade química observada durante o presente trabalho, foi proposto o estudo do TZNO-2.

O sistema TZNO-2 também foi extraído da literatura [16]. Assim como a TZNO-1, apresenta uma maior transparência óptica, quando comparado com o sistema TZO, porém sem a baixa estabilidade química de TZNO-1

Estes três sistemas de telureto foram estudados durante este trabalho com diferentes dopantes, para observar as diferentes luminescências e suas influencias na eficiência de conversão de energia de células solares.

3.2.1 Grupos dopados com Térbio e co-dopados com Itérbio

Com o objetivo de estudar as características luminescentes de DC dos íons de térbio, bem como, a combinação entre íons de térbio e itérbio, sobre a eficiência de células solares foi

proposta a utilização dos sistemas TZO e TZNO-1 dopado com óxido de térbio (Tb_2O_5) e co-dopado com óxido de itérbio (Yb_2O_3).

As amostras estudadas foram divididas em grupos, conforme as concentrações de cada elemento dopante, para evidenciar os efeitos que podem estar afetando cada grupo de amostras. Todos os grupos incluem a respectiva matriz de referência sem dopantes, para efeito de comparação durante as demais caracterizações.

Na Tabela 3.3 é apresentado o grupo de amostras TZO contendo térbio e contendo térbio e itérbio; como a concentração de itérbio está em maior concentração do que do térbio foi adotada a denominação TZO:Yb-Tb ao grupo, onde o dopante em maior concentração é apresentado em primeiro na nomenclatura.

Tabela 3.3: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZO:Yb-Tb.

Amostra	Tb_2O_5 (Peso %)	Yb_2O_3 (Peso %)
TZO:Matriz	0	0
TZO:Tb	0,15	0
TZO:Tb5Yb	0,15	5
TZO:Tb7Yb	0,15	7

Mantendo as concentrações de dopantes, mas utilizando o sistema vítrea TZNO-1, foi produzido o grupo TZNO-1:Yb-Tb apresentado na Tabela 3.4. Não foi produzida a amostra contendo 7% (em peso) de óxido de itérbio em função da baixa estabilidade química do sistema TZNO-1, devido à alta concentração de sódio presente no sistema, que a torna higroscópica.

Tabela 3.4: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZNO-1:Yb-Tb.

Amostra	Tb_2O_5 (Peso %)	Yb_2O_3 (Peso %)
TZNO-1:Matriz	0	0
TZNO-1:Tb	0,15	0
TZNO-1:Tb5Yb	0,15	5

3.2.2 Grupos dopados com íons de Európio e NPs de Prata

Foi proposta a utilização de um diferente elemento luminescente que se utilize dos mecanismos de DC para comparar seus diferentes resultados sobre o desempenho com célula solar. Desta forma o elemento de terra-rara európio foi escolhido por ter sido estudado com sucesso por nosso grupo (LTMFO) [86]. Sendo assim, foi proposto o estudo de mais dois grupos de amostras contendo como dopante agora íons de európio, usando como precursor o óxido de

európio (Eu_2O_3) e a combinação com nanopartículas de prata já que trabalhos anteriores do nosso grupo (LTMFO) demonstraram o engrandecimento das propriedades luminescentes do Eu^{3+} em diferentes matrizes de telureto. O precursor de nanopartículas de prata utilizado foi o nitrato de prata ($AgNO_3$).

O Primeiro grupo estudado foi produzido com o sistema vítreo TZO, dopado conforme mostrado na Tabela 3.5. Este grupo foi designado como TZO:Eu-Ag. Para as amostras preparadas com $AgNO_3$ foram feitos tratamentos térmicos para nucleação (TTN) de 12 e 24 horas, permanecendo uma das partes sem a realização de TTN, referenciada com 0 horas de TTN.

Tabela 3.5: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZO:Eu-Ag.

Amostra	TTN (Horas)	Eu_2O_3 (Peso %)	$AgNO_3$ (Peso %)
TZO:Matriz	0	0	0
TZO:Eu	0	1	0
TZO:Eu2Ag0	0	1	2
TZO:Eu2Ag12	12	1	2
TZO:Eu2Ag24	24	1	2

O segundo grupo proposto foi o TZNO-2 com maior janela de transição, do que o sistema TZO. Este sistema apresenta as características desejadas de maior transparência, mas não possui a característica higroscópica acentuada do sistema TZNO-1, visto que contêm menor concentração de sódio em sua estrutura. Assim sendo, as concentrações de dopantes utilizadas na produção deste novo grupo, denominado TZNO-2:Eu-Ag, estão apresentadas na Tabela 3.6. Foram realizados TTN, assim como para o grupo anterior, para nucleação das nanopartículas.

Tabela 3.6: Amostras e concentração de dopantes do grupo TZNO-2:Eu-Ag.

Amostra	TTN (Horas)	Eu_2O_3 (Peso %)	$AgNO_3$ (Peso %)
TZNO-2: Matriz	0	0	0
TZNO-2: Eu	0	1	0
TZNO-2: Eu2Ag0	0	1	2
TZNO-2: Eu2Ag12	12	1	2
TZNO-2: Eu2Ag24	24	1	2

3.3 Caracterizações Ópticas

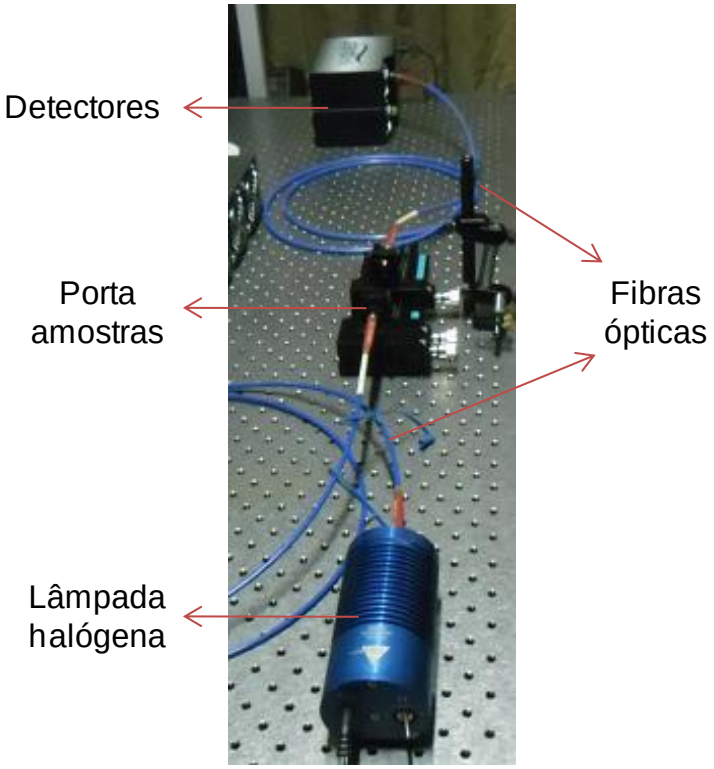
3.3.1 Espectroscopia de Absorbância e Transmitância

A espectroscopia de absorbância óptica é feita para comprovar a incorporação do elemento de terra-rara em sua forma iônica trivalente; bem como, para determinar as bandas de ressonância plasmônica provenientes de NPs metálicas que dependem da concentração, tamanho, forma, hospedeiro e elemento metálico.

A espectroscopia de transmitância pode ser utilizada para determinar a janela de transmissão da amostra vítrea, bem como, a taxa de transmissão em cada comprimento de onda, possibilitando definir a "transparência" das amostras.

O arranjo experimental utilizado para realizar as caracterizações óptica de absorbância e transmitância foi montado conforme a Figura 3.3, utilizando espectrofotômetros da *Ocean Optics* (modelo QEPRO para a região que compreende o espectro eletromagnético visível e o modelo NIRQuest para a região do espectro que compreende o infravermelho próximo) conectado a um PC para realizar a detecção. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade (LTMFO) de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas de absorbância

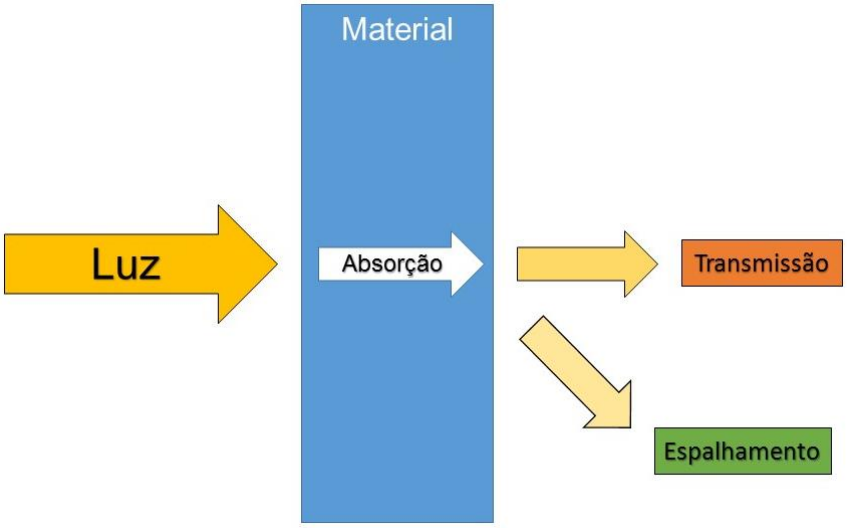


Fonte: Autor

A caracterização foi feita da seguinte forma: a lâmpada halógena é utilizada como fonte de luz, que é direcionada para o porta amostra através de uma fibra óptica apropriada; no porta amostra, a amostra vítrea é posicionada de tal forma que a luz que sai da fibra óptica atravesse sua espessura perpendicularmente; a luz transmitida é colhida por uma lente acoplada a uma segunda fibra óptica que a guia em direção ao detector espectrofotômetro que a interpreta e apresenta os resultados no computador conectado.

A Figura 3.4 demonstra os efeitos que ocorrem neste arranjo. Quando a luz incide sobre a amostra ocorrem três efeitos ópticos com ela: o primeiro efeito é a absorção, o segundo é o de transmissão e o terceiro efeito é o de espalhamento. A somatória dos três efeitos resulta na reconstrução da luz inicialmente incidida.

Figura 3.4: Interação entre a luz e a amostra.



Fonte: Autor

O espalhamento ocorre quando a interação com a amostra muda a direção da luz, mas não muda a energia nem o comprimento de onda; como para amostras vítreas transparentes e de alta qualidade de polimento não há um espalhamento muito elevado, durante as caracterizações de absorbância é feita a consideração de que toda a luz é transmitida e que o espalhamento é aproximadamente nulo.

Já a absorção ocorre quando a luz de comprimento específico atinge uma molécula ou elemento dentro da amostra e este comprimento corresponde a frequência de ressonância da molécula ou transição eletrônica do íon. A chance de que este efeito ocorra depende da seção transversal de choque do elemento ou molécula e da concentração de tais elementos absortivos. Desta forma, quanto maior for a concentração do elemento, maior será a absorção em seu comprimento de onda absortivo correspondente, respondendo de forma linear, conforme a lei de Beer-Lambert.

A luz transmitida é justamente a luz que não sofreu nenhum dos dois efeitos anteriormente descritos e é ela que será guiada ao detector para análise no computador.

De acordo com a lei de Beer-Lambert, a absorbância depende diretamente da concentração de moléculas ou elementos absortivos e do comprimento percorrido pela luz através da amostra. Desta forma:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl$$

Onde:

- $A(\lambda)$ é a Absorbância da amostra em função do comprimento de onda (λ);
- $\varepsilon(\lambda)$ é a absortividade molar do elemento em função de λ (em $L/mol.cm$);
- c é a concentração do elemento absortivo na amostra (dado em mol/L);
- l é o comprimento percorrido pela luz através da amostra (dado em cm).

O equipamento determina a quantidade de luz absorvida através da análise da quantidade de luz que chega ao detector, em outras palavras, através da luz que é transmitida pela amostra. É feita a comparação entre a intensidade de luz incidida no detector sem a amostra (I_0) e a intensidade de luz que é transmitida ao detector com a amostra posicionada (I). Desta forma, a Transmitância (T) pode ser descrita como:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon lc}$$

Assim sendo:

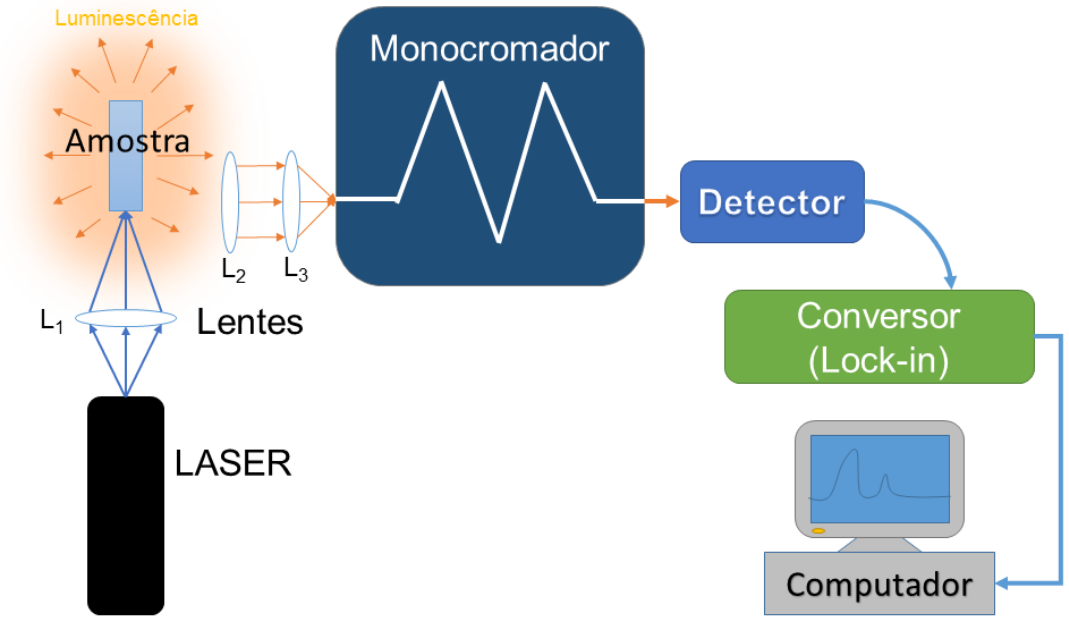
$$A(\lambda) = -logT = \varepsilon(\lambda)cl$$

Desta forma, a transmitância pode variar entre 0 a 100% de transmissão, já a absorbância é dada em um número adimensional que escala com a concentração de elementos absortivos. A unidade utilizada para especificar a absorbância é dada em unidades de absorbância (AU, do inglês).

3.3.2 Espectroscopia de luminescência

A espectroscopia de luminescência foi utilizada para observar a eficiência e desempenho dos mecanismos de luminescência dos íons de terras-raras presentes nas amostras, bem como, os efeitos sobre a intensidade da luminescência causados devido as NPs metálicas. O arranjo utilizado para obter e medir a luminescência dos íons de terras-raras está ilustrado no diagrama da Figura 3.5.

Figura 3.5: Diagrama do arranjo experimental para caracterização de luminescência.



Fonte: Autor

Para obter a luminescência das amostras é utilizado um laser com o comprimento de onda de excitação adequado para cada ion de terra-rara presente na estrutura vítrea que deve corresponder a um dos comprimentos absorvidos pela amostra. Neste arranjo a lente (L_1) colima o feixe do laser que atinge a amostra. Luz é emitida pela amostra em todas direções, mas parte dela é coletada por um conjunto de lentes ($L_{2,3}$) e direcionada para o monocromador que separa os comprimentos de onda individualmente, por meio de uma grade monocromática e os envia a um detector cujo sinal analógico gerado é convertido em um sinal digital por meio de um conversor conversor lock-in ; este sinal digital, por sua vez, é enviado para um computador que através da ferramenta *LabVIEW* executa um gráfico da intensidade obtida no detector em função do comprimento de onda observado pelo monocromador durante a varredura.

Uma fotomultiplicadora é utilizada para detectar comprimentos de onda, desde a região do ultravioleta, até parte do infravermelho próximo com sensibilidade entre 300 a 900 nm. Já para detectar comprimentos de onda maiores do que 900 nm foi utilizado um detector de germânio de alta sensibilidade.

3.4 Microscopias

Para observar a morfologia e tamanho das NPs formadas dentro das amostras vítreas preparadas com $AgNO_3$ foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão que permite observar partículas menores que 100 nm. Para verificar se houve formação de particulados maiores foi usado microscópio óptico.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão fornece soluções para uma ampla gama de problemas em muitos campos da ciência e engenharia, incluindo nanomateriais, nanociência, ciências biológicas e ciências médicas. Com esta técnica é possível observar estruturas e átomos, atingindo a resolução de até 1 nanômetro. Quando associado com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva, é possível determinar o elemento químico presente na estrutura atômica observada. Com a utilização desta técnica é possível observar as nanopartículas e estruturas cristalinas formadas nas amostras e identificar seus elementos. Para obter as imagens no microscópio eletrônico de transmissão (MET) são utilizados elétrons acelerados em direção à amostra, que após atravessá-la sofre interações que são projetadas em uma tela fluorescente ou uma câmera de CCD.

O TEM utilizado foi o JEM 2100 produzido pela JEOL, com uma fonte emissora de elétrons de hexaborato de lantânio (LaB6). Possui três lentes condensadoras independentes e permite ao usuário selecionar várias condições de iluminação. Estas funções possibilitam análises de difração aprimoradas, além de imagens de alta resolução. Isso permite observar e investigar amostras em um modo de varredura que expande ainda mais suas aplicações. Possui tensão de aceleração de 200 KV e duas câmeras CCD (Gatan ES500W e TVips-16MP) para obtenção das imagens. Este microscópio pertence ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A Figura 3.6 mostra a foto do equipamento utilizado.

Figura 3.6: Equipamento TEM JEM 2100 utilizado para caracterizar as NPs.

Fonte: Autor

O preparo das amostras para microscopia eletrônica adotado foi por meio da técnica de moagem e decantação, para depois ser posto sobre a tela apropriada. Parte da amostra vítrea foi moída em um almofariz de ágata, o pó obtido da amostra foi imergido em álcool isopropílico ultrapuro (99,999%) para que as partículas maiores decantem, enquanto as partículas menores permaneçam dispersas para serem coletadas com um gotejador capilar e, posteriormente, depositadas sobre uma tela para microscopia eletrônica com filme ultrafino de carbono. O procedimento de gotejamento é repetido até três vezes para garantir a coleta de material em quantidade adequada para observação no MET. Após a secagem do álcool, a amostra já está pronta para que ser analisada no microscópio.

3.4.2 Microscopia Óptica

O microscópio óptico utilizado foi o modelo BIO3-T da empresa Bell Photonics com uma câmera CCD acoplada. Este microscópio é apropriado pois, visto que as amostras produzidas são transparentes, a luz de observação é transmitida pela amostra, permitindo observar a presença de particulados maiores que possam ter se formado durante a obtenção das amostras vítreas. As imagens foram obtidas com as amostras polidas e limpas com álcool isopropílico ultrapuro (99,999%) para remoção de gordura de suas superfícies. Na Figura 3.8 é apresentada a foto do equipamento utilizado.

Figura 3.7: Microscópio óptico utilizado para observar a presença de particulados.

Fonte: Autor

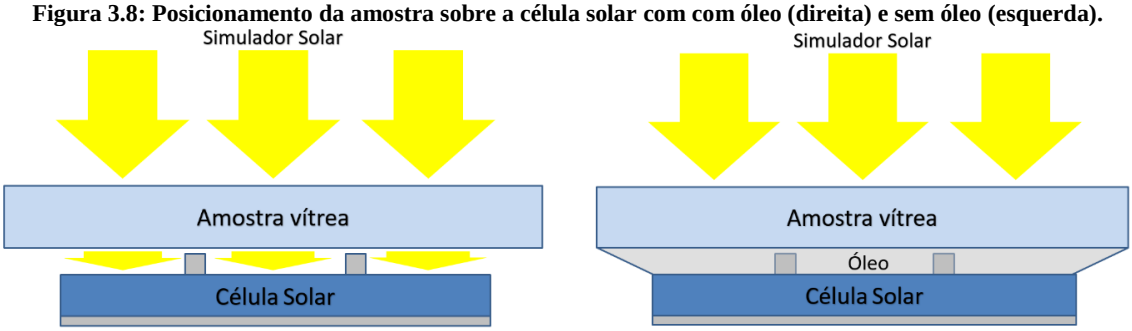
Este equipamento foi utilizado no Laboratório de tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos localizado na Fatec-SP.

3.5 Caracterização Elétrica sobre Célula Solar

A caracterização elétrica realizada nas células solares consistiu em posicionar cada amostra individualmente sobre a superfície da célula solar, que se encontra em um simulador solar previamente calibrado. Com isto, é feito o levantamento das curvas de tensão e corrente elétrica da célula solar com a amostra vítrea sobre sua superfície. Com a célula solar posta no simulador solar, não são feitas alterações em sua posição durante todo o experimento, apenas é retirada a amostra vítrea que está sobre ela e colocada a amostra seguinte na mesma posição da anterior. Após realizadas as caracterizações, os resultados obtidos para cada amostra são comparados.

Foi adotado um segundo procedimento de posicionamento da amostra, com a utilização de um óleo para acoplamento óptico com índice de refração próximo ao da célula (1,5), aplicado entre a célula e o vidro. O objetivo deste procedimento consistiu em reduzir as perdas por reflexão na interface de separação entre a célula e o vidro. Este procedimento adotado já foi citado na literatura [78]. O posicionamento da amostra sobre o dispositivo fotovoltaico durante o experimento é ilustrado na Figura 3.8, que apresenta as duas situações: sem uso do óleo (à esquerda) e com uso do óleo (à direita).

Figura 3.8: Posicionamento da amostra sobre a célula solar com com óleo (direita) e sem óleo (esquerda).



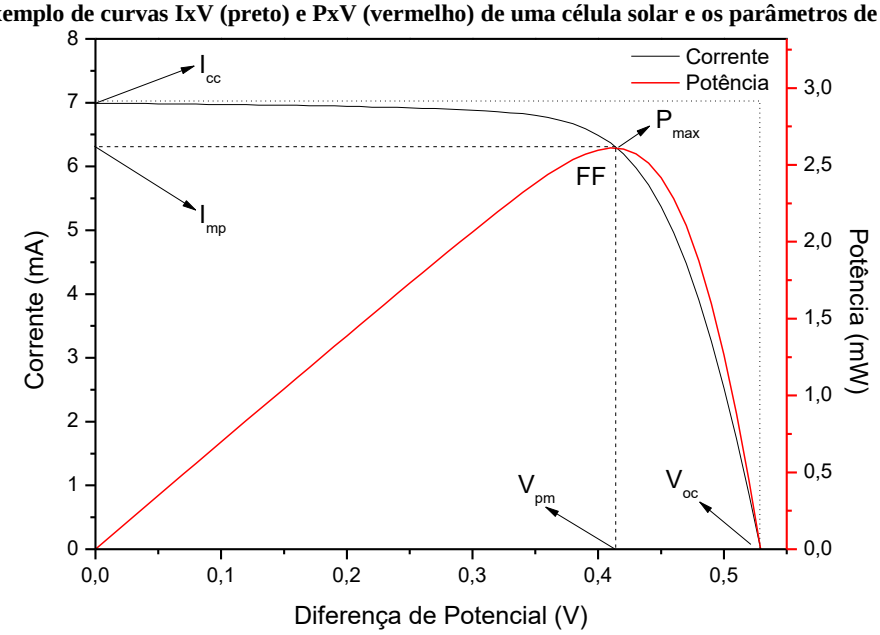
Fonte: Autor

Para evitar efeitos de reflexão e espalhamentos provenientes da borda das amostras vítreas foram utilizados dispositivos fotovoltaicos com área superficial inferior a área superficial das amostras, como pode ser visto na ilustração. O arranjo é posicionado de forma que a fonte de luz atinja a amostra vítrea, para então, ser transmitida até o dispositivo fotovoltaico.

O dispositivo fotovoltaico é conectado a um equipamento de caracterização elétrica que efetua uma varredura de corrente por tensão elétrica (I x V) para obter os parâmetros elétricos da célula solar. Com o auxílio do software LAB Tracer (Versão 2.0) no computador, é montado um gráfico da corrente em função da tensão elétrica (I x V).

A partir destes resultados é possível obter os valores de potência elétrica em função da tensão (PxV). O gráfico da Figura 3.9 apresenta curvas de corrente e de potência em função da tensão obtidos para uma célula solar convencional fabricada em Si, com os parâmetros de caracterização indicados.

Figura 3.9: Exemplo de curvas IxV (preto) e PxV (vermelho) de uma célula solar e os parâmetros de caracterização.



Fonte: Autor

Os parâmetros de caracterização de dispositivo fotovoltaicos são:

a) **Corrente de curto circuito** (I_{cc}), corresponde ao valor de corrente obtido na célula solar com circuito fechado e carga nula;
b) **Tensão de circuito aberto** (V_{oc}), corresponde ao valor de tensão obtida na célula solar em circuito aberto;
c) **Potência máxima de saída** (P_{max}), corresponde numericamente à maior área do retângulo com dimensões V*mp* e I*mp*;
d) **Tensão de potência máxima** (V_{mp}), corresponde ao valor de tensão obtido para a potência máxima;
e) **Corrente de potência máxima** (I_{mp}), corresponde ao valor de corrente obtido para a potência máxima;
f) **Fator de Preenchimento** (*FF*), corresponde ao preenchimento da potência máxima em relação aos pontos V_{oc} e I_{cc} (representado com linhas pontilhadas);
g) **Potência de entrada** (P_{in}) é a potência luminosa incidida sobre a área superficial da célula solar;
h) **Eficiência** (η), é a relação da P_{max} convertida da P_{in} fornecida pela fonte de luz.

A eficiência é calculada com base na seguinte formula:

$$\eta = \frac{Potência\ maxima\ gerada\ (P_{max})}{Potência\ de\ entrada\ (P_{in})}$$

Considerando que potência de entrada (P_{in}) é dada por:

$$P_{in} = \frac{I_{sol}}{A}$$

Onde:

- I_{sol} é a irradiância do sol (geralmente 1000W/m², de acordo com o AM1.5);
- A é a área superficial da célula solar.

O fator de preenchimento é característico de cada tipo de célula e deve alterar pouco conforme o posicionamento das amostras visto se tratar de uma característica intrínseca da célula solar e está relacionado com parâmetros da fabricação do dispositivo e qualidade do contato elétrico. Este fator é calculado conforme a seguinte fórmula:

$$FF = \frac{V_{mp}\ I_{mp}}{V_{oc}\ I_{cc}}$$

As caracterizações elétricas da célula solar foram realizadas no laboratório de engenharia de macromoléculas da Universidade de São Paulo (USP) e também em conjunto com nossos colaboradores na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em Recife.

3.5.1 Caracterização Elétrica na USP

O arranjo experimental montado nos laboratórios da USP durante as caracterizações elétricas do dispositivo fotovoltaico com as amostras vítreas produzidas neste trabalho consistiu na utilização de um simulador solar, como fonte de luz modelo XPS-300 da marca SOLAR Light com lâmpada de Xenônio de 300W, ajustado para a intensidade luminosa de 1000W/m², que equivale ao índice de radiação solar AM1.5. Para obter as curvas elétricas do dispositivo fotovoltaico foi utilizado um analisador de parâmetros semicondutores da marca Keithley (modelo 2400), conectado com pontas de prova, aos contatos elétricos do dispositivo.

A célula solar utilizada foi fabricada em uma lâmina de Si monocristalino, com vários dispositivos fabricados em sua superfície. O dispositivo especifico usado durante os experimentos tem área superficial de 1 mm². Esta lâmina foi produzida no LME/EPUSP para ensaios e caracterizações, sendo que a lâmina foi repartida na região que contém o dispositivo desejado. O contato superior foi feito por meio de máscara de processo apropriada e com a

deposição de alumínio na superfície da lâmina, ao lado do dispositivo. O contato inferior, também de alumínio se encontra em toda a base inferior da lâmina mostrada no desenho.

A célula solar produzida diretamente em uma lâmina de Si é mais apropriada, pois permite testar a eficiência dos vidros luminescentes diretamente no dispositivo, sem que o encapsulamento encontrado em dispositivos comerciais atrapalhe o acoplamento óptico, entre a célula solar e o vidro.

Na Figura 3.10 é possível observar a lâmina de Si repartida com os dispositivos fabricados em sua superfície, com a identificação do dispositivo utilizado durante os experimentos, bem como, dos contatos elétricos do arranjo de caracterização.

Figura 3.10: Foto do dispositivo fotovoltaico utilizado no arranjo de caracterização elétrica.

Fonte: Autor

Este dispositivo da lâmina foi escolhido especificamente por possuir uma área superficial inferior ao das amostras vítreas, bem como, uma resposta de corrente por tensão já caracterizada. Este dispositivo será identificado com as siglas CSiUSP, referente a Célula Solar de Silício da USP. Por ser fabricado em Si monocristalino, a resposta espectral do dispositivo CSiUSP varia de 430 a 1100 nm, possui 1 mm² de área superficial ativa, como mencionado anteriormente, e uma eficiência (η) próxima de 10%. As fotos da Figura 3.11 indica a disposição do dispositivo e da ponta de prova, bem como o posicionamento das amostras sobre o dispositivo na forma como foram realizadas as caracterizações no laboratório de engenharia de macromoléculas da Universidade de São Paulo (USP).

Figura 3.11: Fotos do posicionamento dos vidros estudadas no arranjo de caracterização elétrica de célula solar.

Fonte: Autor

Fatores como temperatura da célula solar e umidade relativa do ar não foram controlados durante as caracterizações, com isso, foi observada uma variação na eficiência (η) do dispositivo descoberto entre medidas feitas em dias diferentes. Desta forma os dados obtidos durante as caracterizações na USP foram submetidos a um tratamento matemático para garantir que o valor da eficiência (η) se mantenha em 10%, possibilitando assim reprodutibilidade para comparações posteriores. É importante citar que a variação observada entre um dia e outro não ultrapassou 0,5% de eficiência (η).

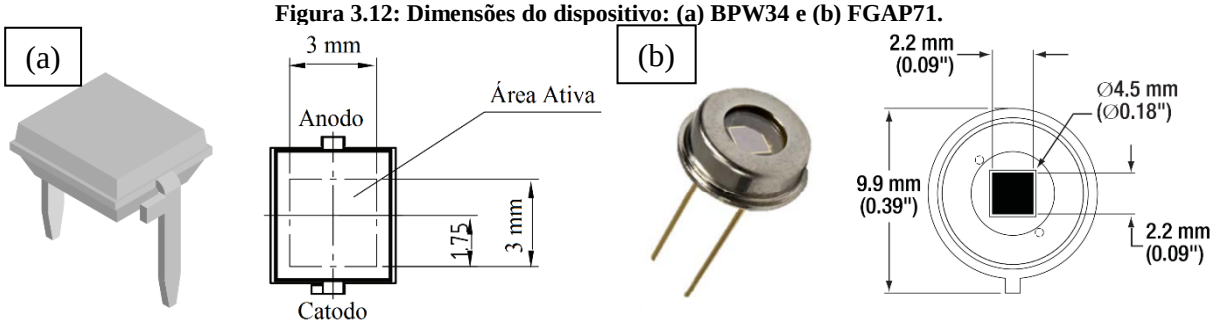
3.5.2 Caracterização Elétrica na UFPE

Durante as caracterizações em Recife, por nossos colaboradores, foi utilizado um simulador solar modelo LCS-100 da Newport com um filtro AM1.5, que simula o espectro solar padrão com energia incidente de 1000W/m². As curvas elétricas (I x V) foram obtidas com um equipamento sourcemeter modelo 2400 Keithley. Foram utilizados dois tipos diferentes de dispositivos fotovoltaicos comerciais. Cada dispositivo utilizado apresenta um nível de banda proibida diferente, bem como uma distinta resposta espectral. Desta forma, é possível observar a influência das terras-raras escolhidas sobre diferentes tipos de células solares.

O primeiro dispositivo, fabricado pela Vishay Semiconductor Opto Division, modelo BPW34, é produzido em Si, com resposta espectral entre 430 a 1100 nm; ápice de eficiência em 900 nm referente ao nível de banda proibida do Si monocristalino que é 1,11 eV, área ativa de 9 mm^2, conforme mostra a Figura 3.12a, e eficiência (η) caracterizada próxima de 6%.

O segundo dispositivo utilizado é fabricado pela Thorlabs utilizando como semicondutor o fosfeto de gálio (GaP) cujo modelo é FGAP71; possui um alcance espectral de 150 a 550 nm, com ápice de eficiência em 440 nm referente ao nível de banda proibida do GaP que é 2.26 eV, área ativa de 4,8 mm² (conforme Figura 3.12b) e eficiência (η) caracterizada próxima de 1%.

Figura 3.12: Dimensões do dispositivo: (a) BPW34 e (b) FGAP71.



Fonte: BPW34 SpecSheet, FGAP71 SpecSheet.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações Ópticas

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações óticas, para cada grupo de amostras estudadas, para observar as propriedades luminescentes dos vidros dopados com TR e NPs metálicas.

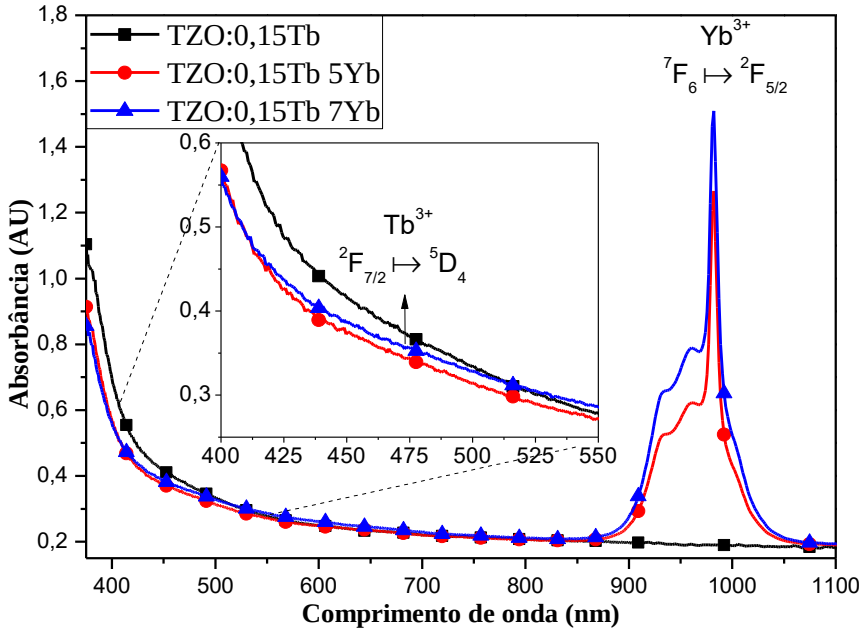
4.1.1 Espectros de Absorbância

Os espectros de absorbância foram obtidos entre a região de 360 a 1100 nm, que corresponde a região do espectro eletromagnético de absorção das células solares típicas de c-Si e as bandas de absorção dos íons de TR utilizados.

4.1.1.1 Grupos dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+}

A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorbância do grupo de amostras TZO:Yb-Tb, com uma ampliação dos resultados obtidos entre os comprimentos de 280 a 500 nm, onde podemos observar a transição associada aos íons de Tb^{3+}.

Figura 4.1: Espectro de absorbância do grupo TZO:Yb-Tb com ampliação entre 400 a 540 nm na inserção.

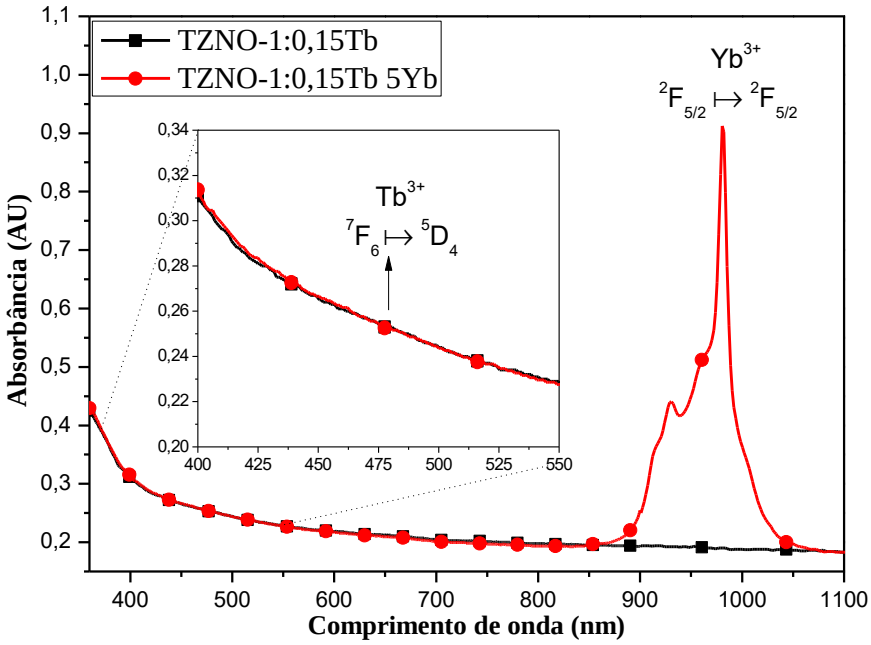


A banda de absorbância dominante localizada entre 900 e 1050 nm refere-se à transição dos íons de Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$), que aumenta conforme a concentração do dopante aumenta. Para a amostra que não contém Yb^{3+}, não é vista nenhuma banda de absorção em tal região, como esperado. Isto indica que o dopante precursor de Yb_2O_3 foi incorporado adequadamente

nas amostras em sua forma trivalente. Entretanto, a banda de absorbância relacionada os íons de Tb^{3+} localizada entre os comprimentos de 400 a 540 nm possui baixa intensidade e não é facilmente observada, devido à baixa concentração do elemento usada no preparo (0,15% em peso). Entretanto, a presença dos íons de Tb^{3+} é comprovada pelas caracterizações de luminescência.

A seguir, na Figura 4.2, são apresentados os espectros de absorbância obtidos para o grupo TZNO-1:Yb-Tb, novamente com uma ampliação entre os comprimentos de 280 a 500 nm.

Figura 4.2: Espectro de absorbância do grupo TZNO-1:Yb-Tb com ampliação entre 400 a 540 nm na inserção.

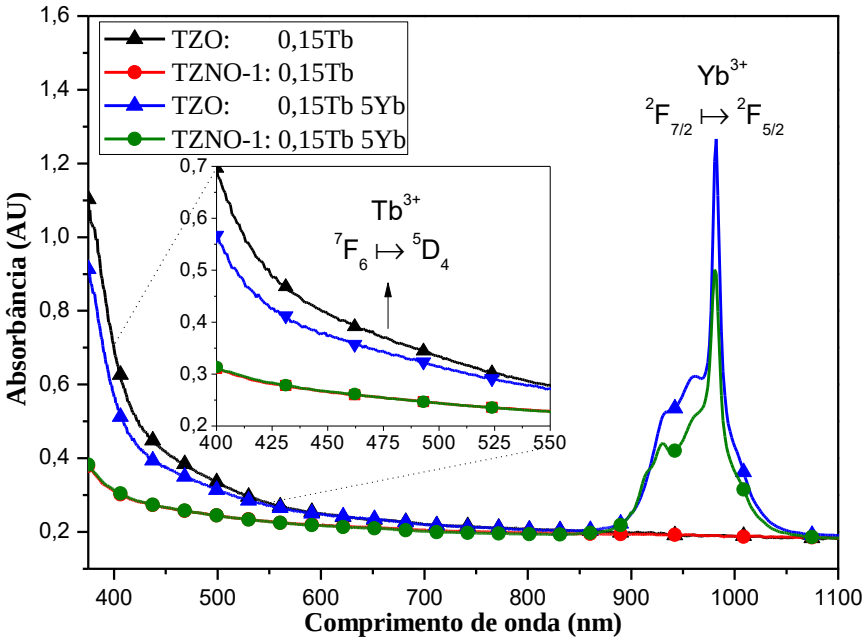


A banda de absorbância com pico dominante em 980 nm corresponde a transição eletrônica do íon de Yb^{3+}, comprovando a incorporação do Yb em sua forma iônica trivalente, também para a matriz TZNO-1. Entretanto, como no caso anterior, não é vista a banda de absorbância do Tb^{3+}, devido a sua pequena concentração.

Uma comparação mais direta entre os dois grupos de amostras (TZ e TZNO-1) dopadas com Tb e Yb pode ser observado na Figura 4.3, apenas para as amostras dopadas com Tb e co-dopadas com 5% em peso de Yb_2O_3. É possível notar que para a mesma concentração do precursor de Yb^{3+}, a intensidade da absorção de cada sistema vítreo é diferente.

Para o sistema TZO a banda de absorbância em 980 nm é mais intensa, do que para o sistema TZNO-1. É sabido que a incorporação de íons de terra rara na forma trivalente depende do ambiente químico do meio hospedeiro, isto explica a diferença em cada matriz.

Figura 4.3: Espectro de absorbância do grupo TZO e TZNO-1:Yb-Tb comparados.



Outro aspecto a ser destacado é a diferença entre a absorbância de cada sistema para comprimentos de onda menores, principalmente entre a região de 360 a 600 nm. O sistema TZO apresenta uma absorbância, maior do que o sistema TZNO-1 para esta região. Isto demonstra que o sistema vítreo TZNO-1 possui uma janela de transmissão mais estendida em comprimentos de onda menores, quando comparado com o sistema TZO. Esta janela de transmissão mais estendida pode favorecer os resultados em alguns tipos de células solares, pois pode gerar menores perdas por absorção em situações em que o vidro seja usado como cobertura de células solares para aumento da eficiência.

4.1.1.2 Grupos dopados com Eu^{3+} e NPs de Ag

As caracterizações de absorbância para os grupos dopados com Eu^{3+} e NPs são apresentadas a seguir entre 360 até 800 nm. Nesta região do espectro eletromagnético encontram-se as bandas de absorção correspondentes às transições do Eu^{3+}, a partir do estado fundamental $^7F_0$ para os níveis $^5L_6$ (~390 nm), $^5D_3$ (~405 nm), $^5D_2$ (~465 nm) e $^5D_1$ (~535 nm).

A Figura 4.4 e Figura 4.5 apresentam os espectros de absorbância dos grupos de amostras TZO:Eu-Ag, e TZNO-2:Eu-Ag, respectivamente, com a identificação das respectivas bandas de absorção associadas às transições do Eu^{3+}, comprovando a incorporação do precursor Eu_2O_3 em sua forma trivalente.

Figura 4.4: Espectro de absorbância do grupo TZO:Eu-Ag com as transições eletrônicas do Eu^{3+} indicadas.

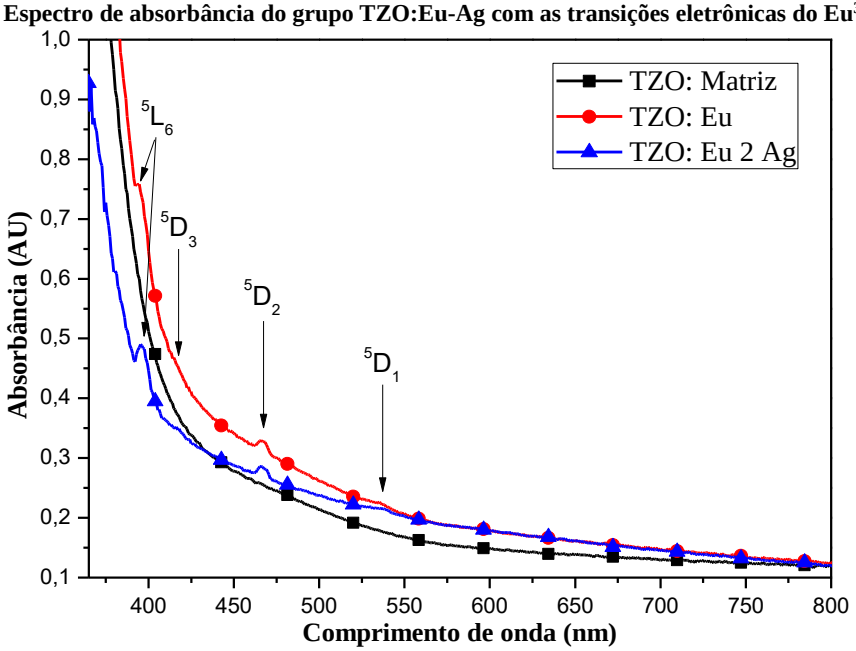
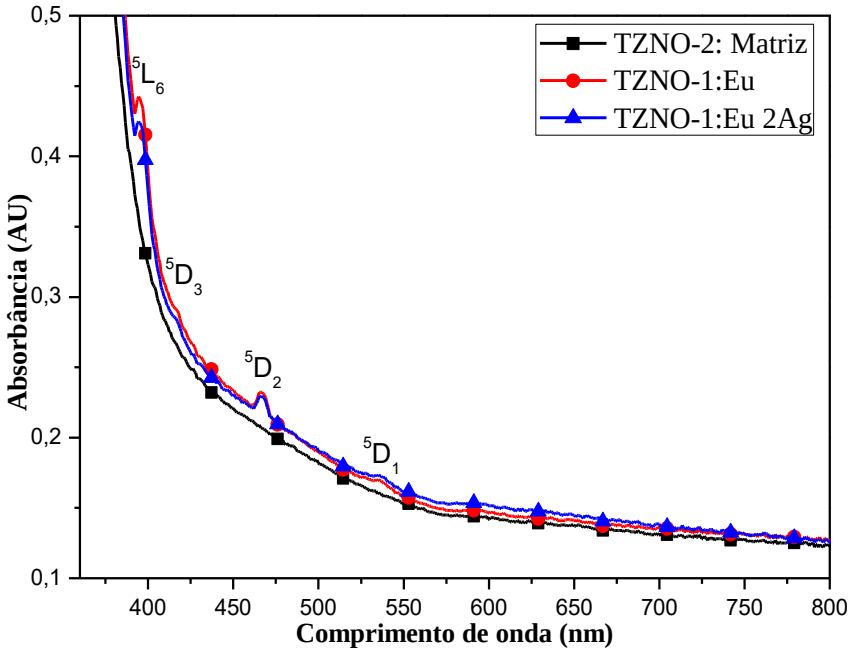
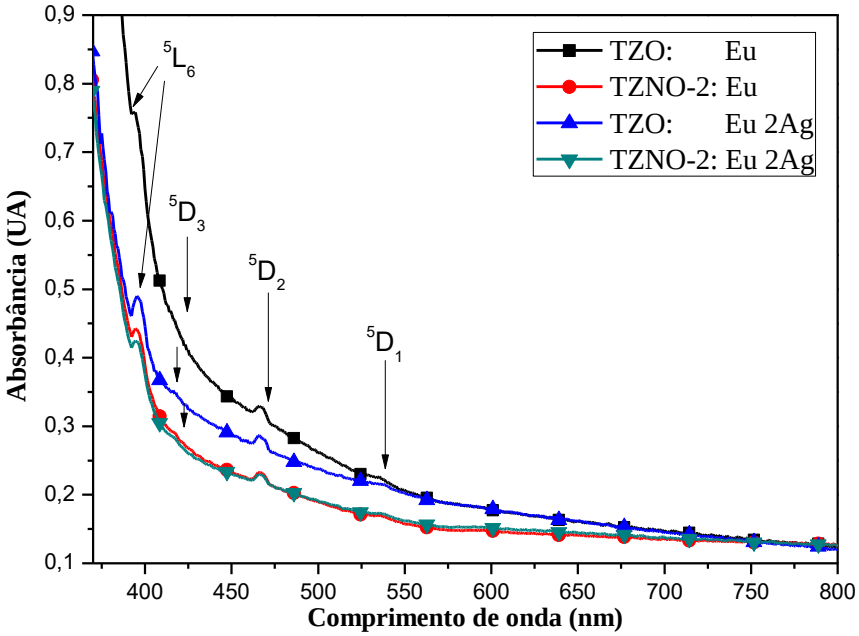


Figura 4.5: Espectro de absorbância do grupo TZNO-2:Eu-Ag com as transições eletrônicas do Eu^{3+} indicadas.



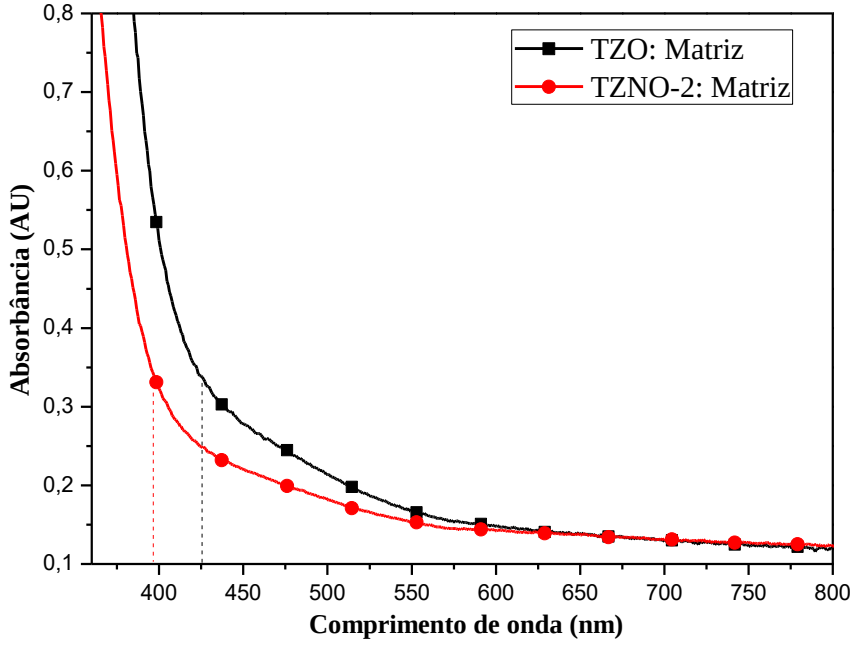
É possível observar na Figura 4.4, que a amostra TZO preparada com a adição de $AgNO_3$ apresentou uma janela de transmissão pouco maior em comprimentos de onda menores (400-500nm), associado a uma menor absorbância nesta região, quando comparada com as demais amostras TZO. Já para o grupo de amostras TZNO-2:Eu-Ag não é observada significativa diferença entre a janela de transmissão das amostras com e sem a adição de $AgNO_3$. Uma comparação direta entre cada sistema vítreo dopado é observado na Figura 4.6.

Figura 4.6: Comparação da absorbância entre os grupos TZO:Eu-Ag e TZNO-2:Eu-Ag.



Podemos notar que a área dos picos de absorção correspondentes aos íons de Eu^{3+} apresenta a mesma intensidade, ou seja, as concentrações dos íons incorporados são as mesmas para todas as amostras. É possível notar que há uma diferença nas janelas de transmissão dos sistemas vítreos estudados e das amostras preparadas com Eu_2O_3 e com $AgNO_3$. Esta diferença pode ser melhor analisada observando o gráfico da Figura 4.7, que traz os resultados obtidos apenas para as matrizes sem dopantes onde notamos que a amostra TZNO-2 apresenta menor absorção na região entre 350 - 500 nm.

Figura 4.7: Espectros de absorbância dos sistemas vítreos TZO e TZNO-2 sem dopantes.



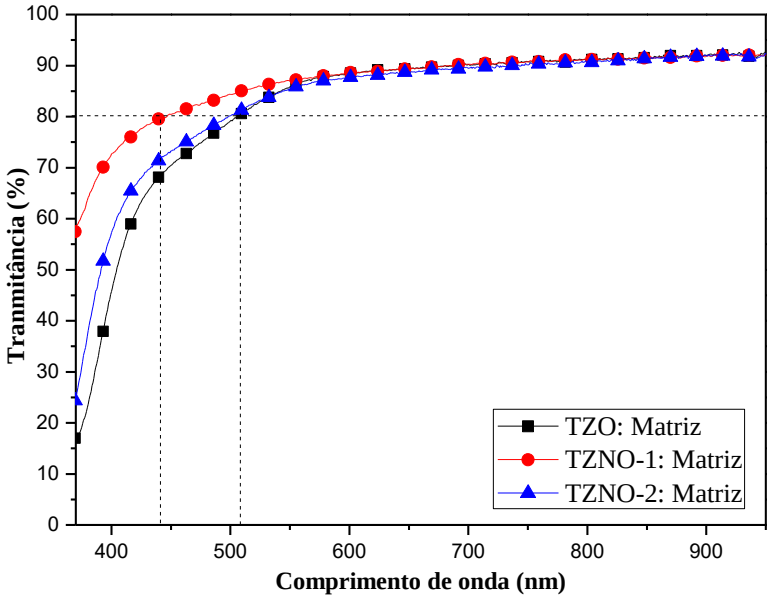
A menor absorção indica uma maior janela de transmissão; a maior janela de transmissão do sistema TZNO-2 pode representar um fator positivo na aplicação em células solares, podendo garantir melhores resultados de eficiência por conta da maior transparência. Isto será melhor discutido na sessão 4.3.3.

4.1.2 Espectros de Transmitância

Vidros com menor transmitância aplicados sobre células solares podem ocasionar redução da eficiência; a melhor condição é encontrada para vidros muito transparentes (com maior janela de transmissão possível) para que ao cobrirem a célula, tenham efeito similar ao de uma célula nua, sem cobertura. Por este motivo, avaliamos neste trabalho a transmitância das várias composições estudadas.

Desta forma, os espectros de transmitância foram caracterizados entre a região de 360 a 950 nm para cada amostra; nesta região do espectro está compreendida a resposta espectral das células solares típicas, fabricadas em c-Si. A Figura 4.8 apresenta os resultados de transmitância obtidos para as diferentes matrizes vítreas estudadas.

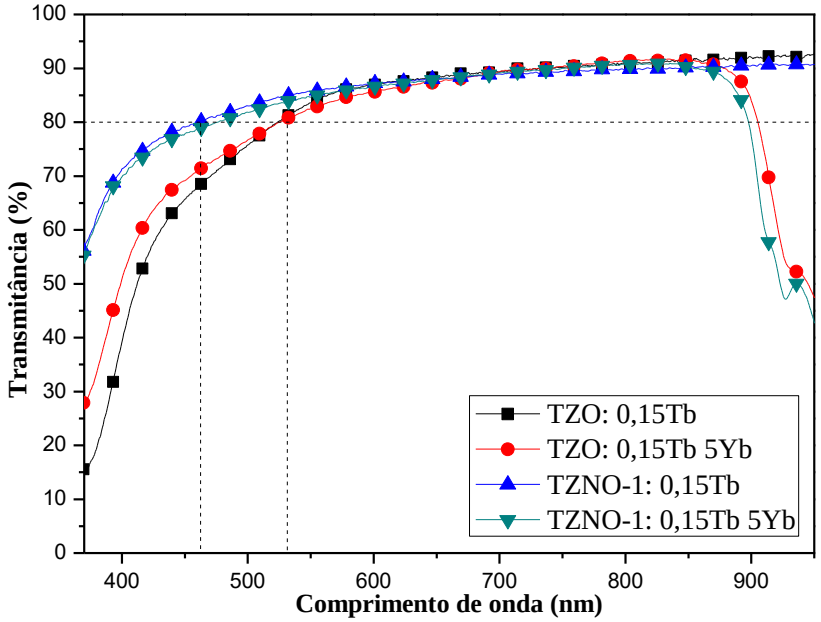
Figura 4.8: Espectros de Transmitância das matrizes vítreas estudadas.



A matriz TZNO-1 apresenta uma transmitância igual ou superior a 80% para comprimentos de onda maiores que ~445 nm, isto lhe confere uma maior transparência em comparação com as matrizes TZNO-2 e TZO, com transmitâncias superiores a 80% apenas para comprimentos de onda maiores que 505 nm. As matrizes dos sistemas TZO e a TZNO-2 não apresentaram uma diferença muito significativa, embora o sistema TZNO-2 apresente transmitância levemente superior. Ressalta-se ainda que, no intervalo de 360 a 550 nm a transmitância da matriz TZNO-1 é maior do que a das outras duas amostras.

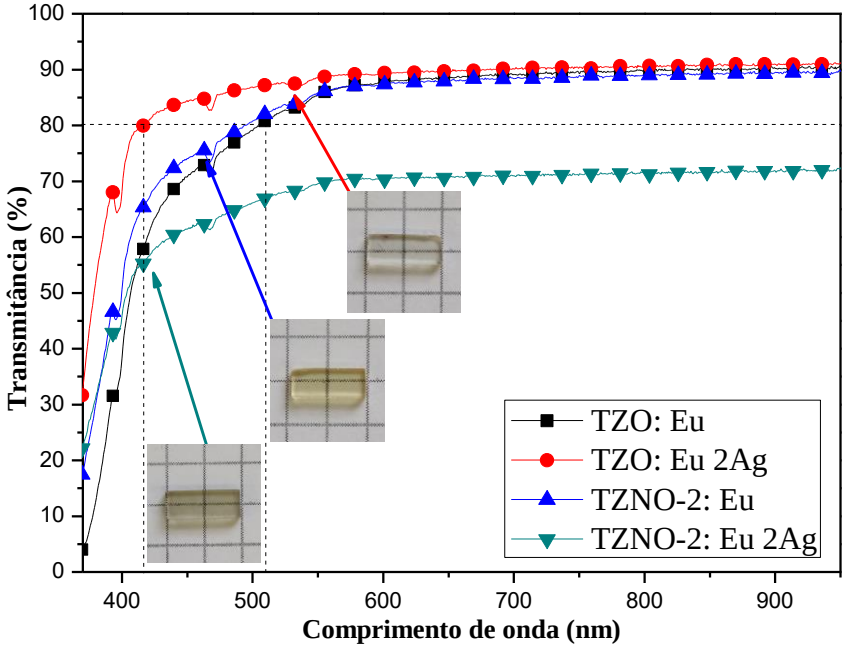
A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos com os grupos de amostras dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} em que, novamente, é vista uma maior transmitância para as amostras produzidas com o sistema vítreo TZNO-1. É visto também a redução na transmitância em 900 nm ocasionada pela absorção dos íons de Yb^{3+}.

Figura 4.9: Espectros de Transmitância das amostras dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+}.



A Figura 4.10 apresenta os resultados obtidos com as amostras dos grupos TZO:Eu-Ag e TZNO-2:Eu-Ag, dopados com Eu^{3+} e com NPs de Ag. Para demonstrar a coloração das amostras, foi inserido no gráfico a foto das amostras com maior diferença na transmitância.

Figura 4.10: Espectros de Transmitância das amostras dopadas com Eu3+ e NPs de Ag.



Neste caso, é vista uma transmitância pouco maior para a amostra TZNO-2:Eu em comparação com a amostra TZO:Eu, embora ambas apresentem a transmissão acima de 80% para comprimentos de onda superiores a ~505 nm. Entretanto, comparando as amostras TZO-Eu, com e sem Ag, notamos que a introdução de $AgNO_3$ causou aumento da transmitância; a amostra TZO:Eu-2Ag, atinge transmitância de 80% para comprimentos de onda superiores a ~420 nm, enquanto que para a amostra TZO:Eu este valor é de 70 % neste comprimento de onda.

Já a amostra TZNO-2:Eu-2Ag apresentou uma diminuição em sua transmitância em todos os comprimentos de onda estudados e sua transmitância não ultrapassou o valor de 70% em toda a região do espectro observado (360-950 nm). Neste caso, a introdução $AgNO_3$ causou redução da transmitância do sistema TZNO-1.

Analisando todos os resultados de transmitância e absorbância obtidos e levando em consideração o que foi dito no início desta seção, é possível supor que o grupo TZNO-1:Yb-Tb colocado sobre dispositivos fotovoltaicos deve apresentar resultados de eficiência maiores que o grupo TZO:Yb-Tb. Isto foi confirmado nos resultados a frente.

Já para o grupo TZO:Eu-Ag a amostra preparada com 2% de $AgNO_3$, deve ocasionar resultado de eficiência em dispositivo fotovoltaico significativamente maior, em função de sua maior transmitância em relação a amostra TZO:Eu. Novamente isto se confirmou, nos resultados a frente.

Da mesma forma a amostra TZNO-2:Eu-2Ag possivelmente deve ocasionar resultados de eficiência na célula solar significativamente menores quando usada como cobertura, uma vez que sua taxa de transmitância, em 505 nm, é significativamente reduzida em relação as demais amostras, atingindo 66%, o que limita assim a intensidade de luz que atingirá o dispositivo fotovoltaico.

Vale citar que, não só a transmitância da amostra influenciará os resultados de eficiência de conversão de energia do dispositivo, mas também a relação da transmitância com a resposta espectral do dispositivo fotovoltaico.

Todas estas considerações serão discutidas de forma mais ampla na seção 4.3.3 em que são apresentados os resultados obtidos usando estas amostras para recobrir as células solares.

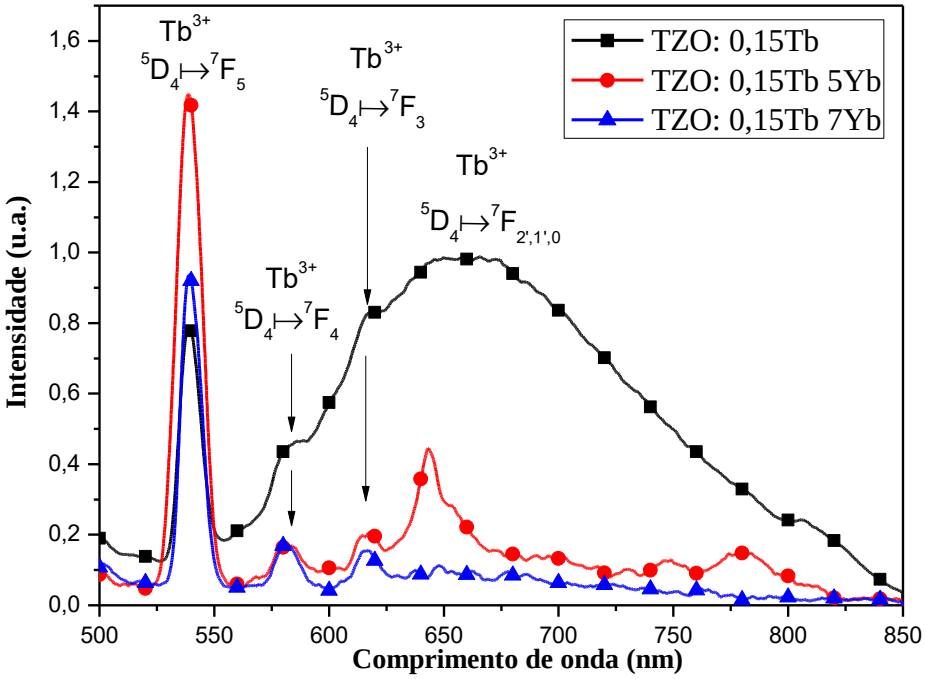
4.1.3 Espectros de Emissão

Para estudar os processos de conversão descendente dos vidros produzidos foi utilizado um laser com comprimento de onda de 473 nm para excitar os íons de terras raras. As regiões de interesse observadas durante a caracterização da luminescência estão compreendidas no intervalo de 500 a 850 nm, e de 900 a 1100 nm. O primeiro intervalo foi detectado com uma fotomultiplicadora e o segundo com um detector de germânio.

4.1.3.1 Grupos dopados com Tb e Yb

A Figura 4.11 apresenta os resultados de luminescência do grupo TZO:Yb-Tb no intervalo entre 500 a 850 nm, com a identificação das transições eletrônicas dos íons de terra rara. Nesta figura os valores de intensidade (em unidade arbitraria) foram normalizados em relação a amostra preparada apenas com Tb^{3+}.

Figura 4.11: Espectro de luminescência entre 500 a 850 nm do grupo TZO:Yb-Tb com excitação em 473 nm.



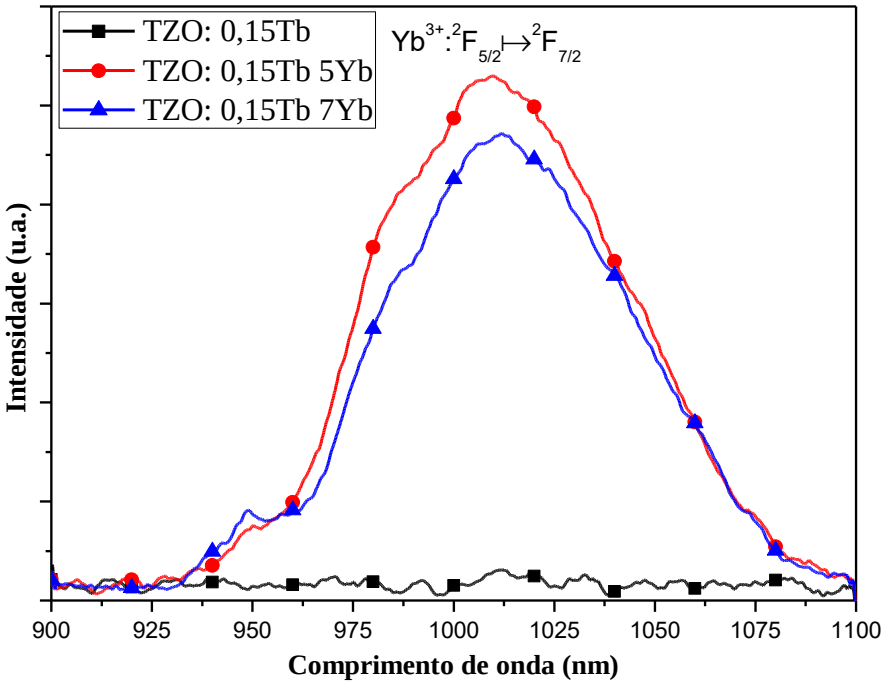
A amostra TZO:0,15Tb apresentou uma emissão de banda larga que se estende entre os comprimentos de onda de 560 até 850 nm que encobre as emissões do Tb^{3+}; a emissão em 540 nm correspondente a transição eletrônica $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ tem maior intensidade.

Entretanto, para as amostras co-dopadas, contendo íons de Tb^{3+} e Yb^{3+}, esta emissão de banda larga diminuiu de intensidade consideravelmente. Nestes casos as emissões do Tb^{3+} são mais definidas, muito provavelmente pela transferência de energia do Yb para Tb. Ressalta-se ainda a emissão em 540 nm, que é mais intensa para as amostras co-dopadas, atingindo um

aumento de até 85% para a amostra dopada com 5% de Yb_2O_3, que também tem emissão maior no intervalo de 560 a 850 nm. Este aumento pode estar associado a um possível mecanismo de relaxação cruzada entre os níveis superiores do Yb^{3+} e do Tb^{3+} [60,61,62].

Na Figura 4.12 é apresentado o espectro da luminescência do grupo TZO:Yb-Tb entre os comprimentos de 900 a 1100 nm com a identificação das transições eletrônicas dos íons de terra rara Yb^{3+}.

Figura 4.12: Espectro de luminescência entre 900 a 1100 nm do grupo TZO:Yb-Tb com excitação em 473 nm.



Como esperado, a luminescência centrada em 1010 nm só é observada para as amostras preparadas com Yb_2O_3, pois corresponde a luminescência da transição eletrônica $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons de Yb^{3+}, decorrente da transferência de energia do Tb^{3+} para Yb^{3+}. Entretanto a amostra produzida com maior concentração de Yb_2O_3 (7% em peso) apresenta luminescência similar a observada para a amostra dopada com 5% em peso de Yb_2O_3. Isto pode indicar uma possível saturação da emissão do Yb^{3+} próximo de 7% de Yb_2O_3, enquanto se mantem a concentração de Tb_2O_5 em 0,15% (% em peso).

A Figura 4.13 e Figura 4.14 apresentam os resultados de luminescência do grupo TZNO-1:Yb-Tb entre os comprimentos de onda de 500 a 850 nm e 900 a 1100, respectivamente, com a identificação das transições eletrônicas dos íons de terra rara.

Figura 4.13: Espectro de luminescência entre 500 a 850 nm do grupo TZNO-1:Yb-Tb com excitação em 473 nm.

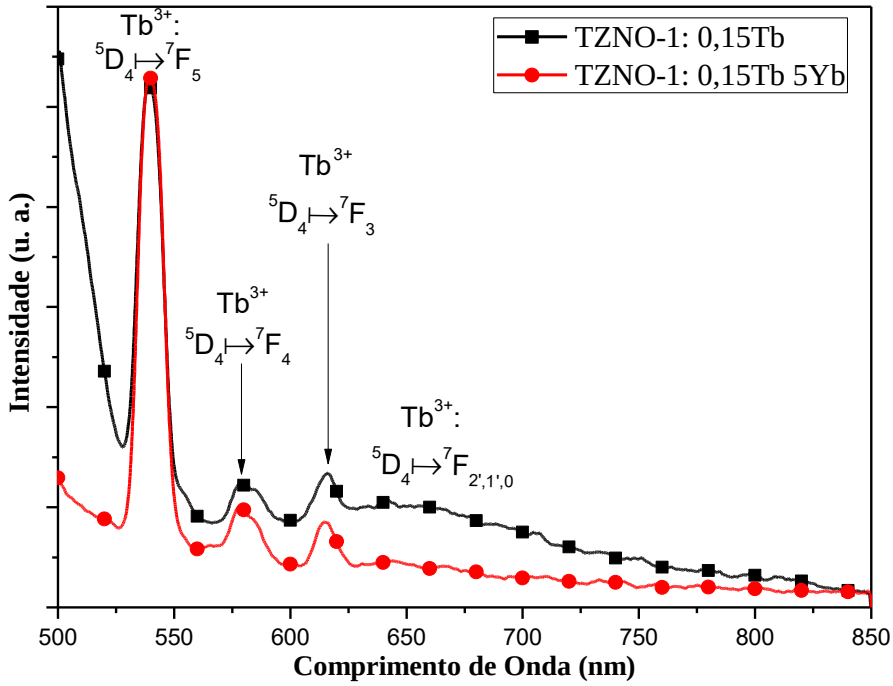
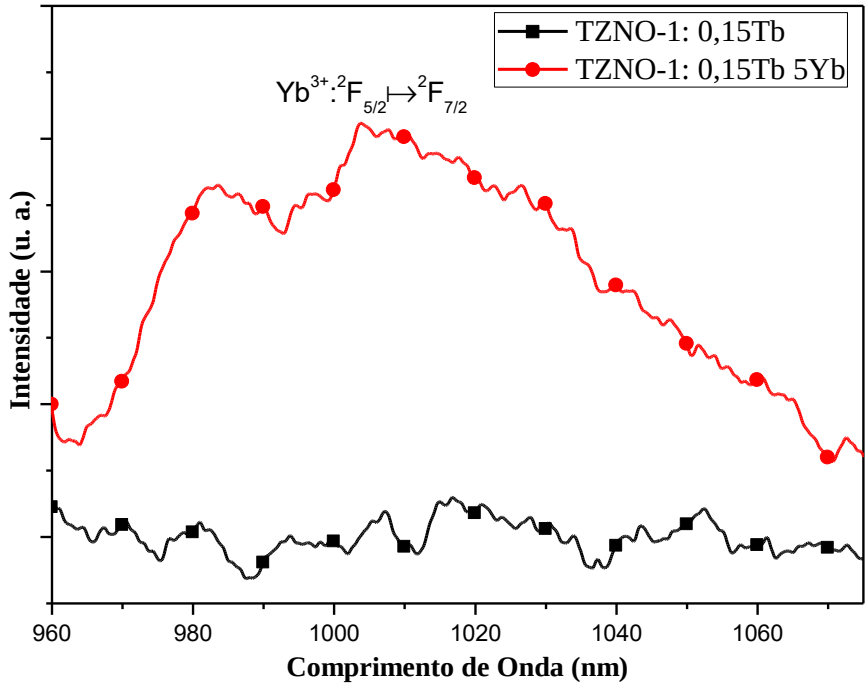


Figura 4.14: Espectro de luminescência entre 960 a 1075 nm do grupo TZNO-1:Yb-Tb com excitação em 473 nm.

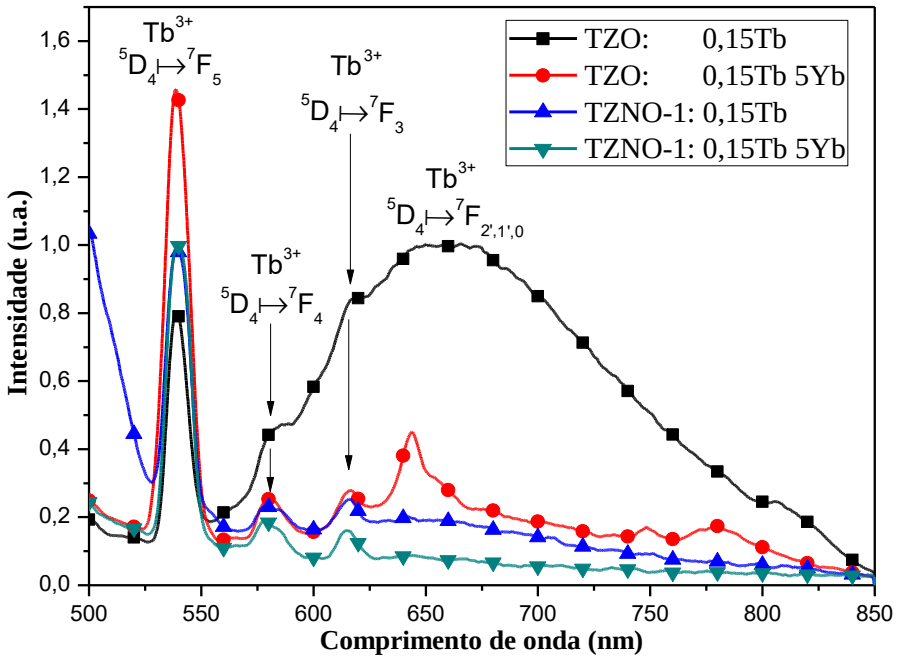


Podemos observar na Figura 4.13 que amostra dopada com apenas 0,15% em peso de Tb_2O_3 possui as bandas de emissão do Tb^{3+} em 580 e 625 nm bem definidas, mas também tem a banda larga de emissão entre os comprimentos de onda de 560 a 850 nm de menor intensidade que no caso do grupo TZO. Já para a amostra dopada com íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} esta banda larga tem sua intensidade reduzida.

A luminescência centrada em 1010 nm (Figura 4.14) somente é observada para a amostra dopada íons de Yb^{3+}, pois se trata da luminescência referente à transição $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons de Yb^{3+} decorrente da transferência de energia do Tb^{3+} para Yb^{3+}; o pico centrado em aproximadamente 946 nm observado em ambas as amostras, corresponde a um harmônico do laser de excitação em 473 nm.

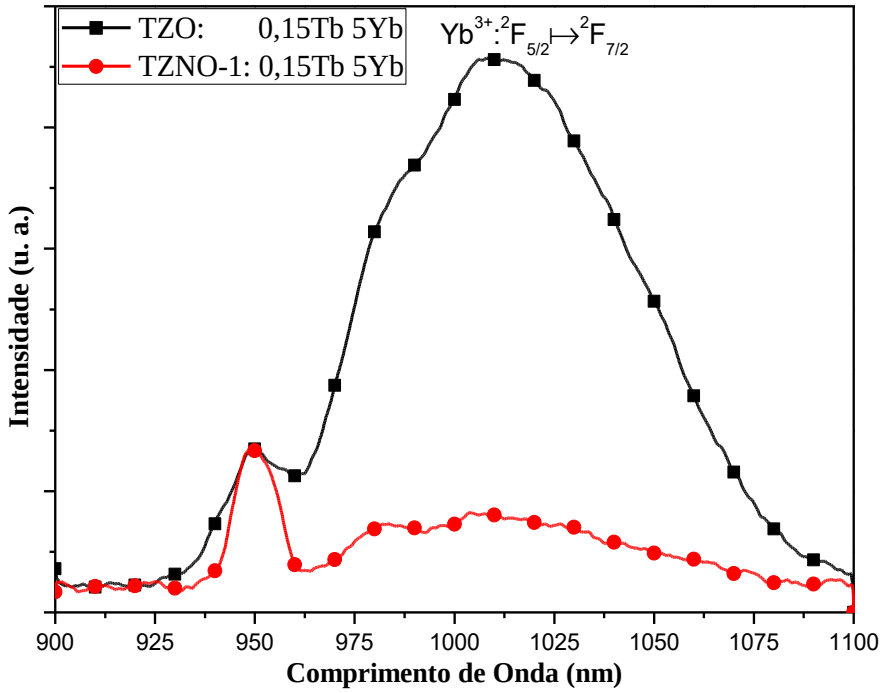
Uma comparação entre os dois sistemas vítreos pode ser observada na Figura 4.15, no intervalo de 500 a 850 nm. Nesta figura os valores de intensidade (em unidade arbitraria) foram normalizados em relação a amostra preparada apenas com Tb^{3+}.

Figura 4.15: Comparação entre a luminescência dos grupos TZNO-1:Yb-Tb e TZO:Yb-Tb em 500 a 850 nm com excitação em 473 nm.



É observado que as emissões do Tb^{3+} para a amostra sem Yb^{3+}, são mais definidas na região entre 550 e 650 nm para as amostras do sistema TZNO-1, em decorrência da intensa banda larga observada no sistema TZO. Para o caso das amostras codopadas, observamos que para o sistema TZO as emissões do Tb^{3+} são mais intensas do que as do sistema TZNO-1. Isto também ocorre para a emissão do Yb^{3+} em 1010 nm, como pode ser visto na Figura 4.16.

Figura 4.16: Comparação entre a luminescência dos grupos TZNO-1:Yb-Tb e TZO:Yb-Tb em 900 a 1100 nm.



Para o sistema TZO a intensidade de luminescência em 1010 nm é 10 vezes maior do que a da amostra TZNO-1 demonstrando a influência do hospedeiro, ou ambiente químico (sistema vítreo) sobre a luminescência dos íons de terras raras.

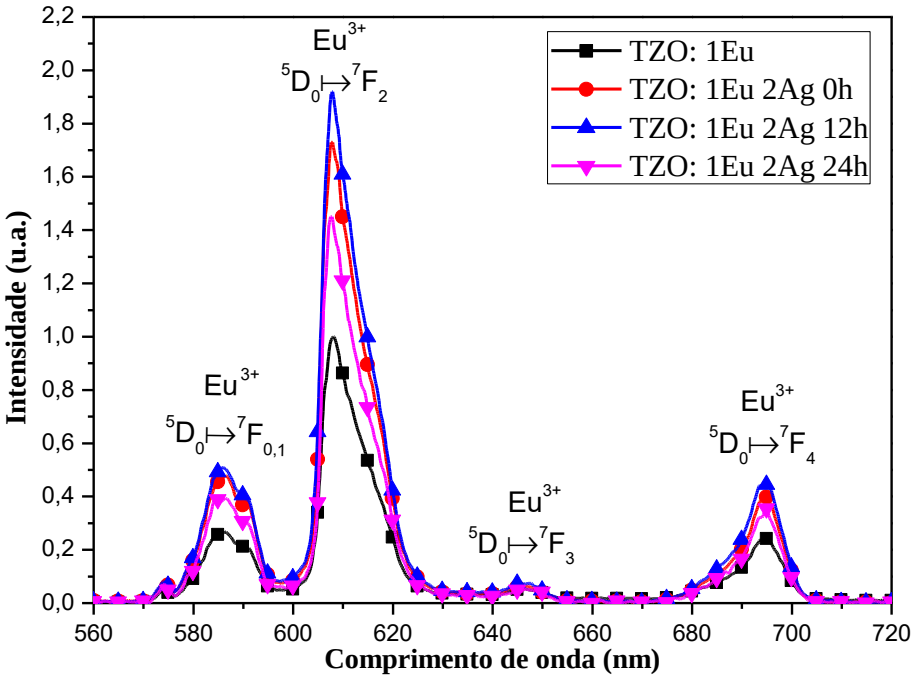
Os resultados apresentados indicam que o sistema vítreo TZO incorpora melhor os íons de terra rara, resultando em maiores emissões. Uma maior intensidade de luminescência pode ser favorável para incrementar a eficiência de células solares, pois mais fótons estão sendo emitidos em comprimentos de onda que podem ser aproveitados de forma otimizada pelo dispositivo fotovoltaico. Entretanto, a janela de transmissão maior do sistema TZNO-1 observada na sessão 4.1.2 pode favorecer as células solares, mesmo que a luminescência seja menor. Estes aspectos vão ser comprovados e discutidos na apresentação dos resultados de caracterização elétrica realizada com dispositivo fotovoltaico na sessão 4.3.3.

4.1.3.2 Grupos dopados com Eu e Ag

Para os vidros dopados com Eu^{3+}, a região espectral de interesse observada durante a caracterização da luminescência corresponde ao intervalo de 560 a 750 nm, que compreende as transições eletrônicas do Eu^{3+}: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (~580 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~590 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~610 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (~650 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (~695 nm).

A Figura 4.17 apresenta as luminescências observadas para o grupo TZO:Eu-Ag, com a identificação de cada transição eletrônica do Eu^{3+}. Nesta figura os valores de intensidade (em unidade arbitraria) foram normalizados em relação a amostra TZO preparada apenas com Eu^{3+}.

Figura 4.17: Espectro de luminescência entre 560 a 720 nm do grupo TZO:Eu-Ag com excitação de 473 nm.

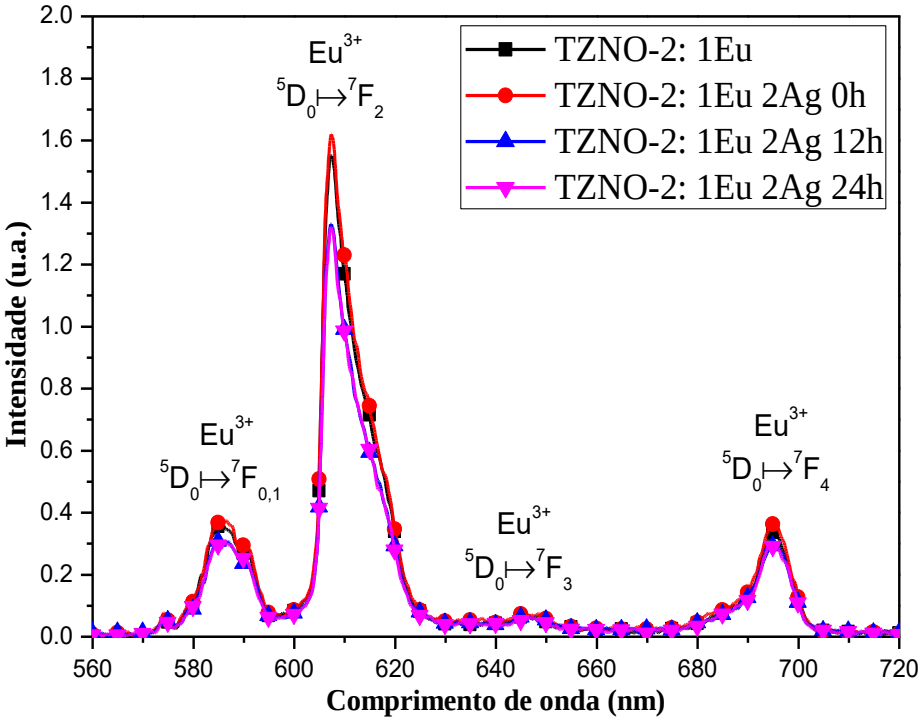


Estes resultados demonstram que a introdução de $AgNO_3$ causou aumento próximo de ~100% da emissão do Eu^{3+} na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+}, para tratamento de 12h, quando comparado com a amostra sem a adição de $AgNO_3$. Com o tratamento de 24 horas há redução da emissão, mas em comparação com a amostra preparada sem $AgNO_3$, ainda é visto um aumento de 40 %. Provavelmente houve diminuição de luminescência, pois a concentração de nanopartículas deve ter aumentado com o crescimento do tempo de tratamento térmico, acarretando na diminuição da distância entre as nanopartículas e os íons de terras-raras, favorecendo assim, a transferência de energia dos íons para as NPs de Ag, com subsequente transferência a matriz e emissão de fônons, conforme informado na literatura [51].

Já o aumento da luminescência pode ser justificado devido a dois fatores: o aumento do campo local em torno das nanopartículas de prata, que aumenta a densidade de excitação local em torno dos íons de terras raras juntamente com a transferência de energia das nanopartículas para os íons de terras-raras dada a proximidade entre as frequências do laser de excitação e a dos plasmons da prata [51]. Assim temos os dois efeitos presentes que atuam de forma a aumentar a luminescência dos íons de Eu^{3+}.

Entretanto estes dois efeitos não foram vistos para o sistema vítreo TZNO-2, em que a inclusão de 2% em peso de $AgNO_3$ não influenciou positivamente as luminescências do Eu^{3+}, como pode ser visto na Figura 4.18. Nesta figura os valores de intensidade (em unidade arbitraria) foram normalizados em relação a amostra TZO preparada apenas com Eu^{3+}.

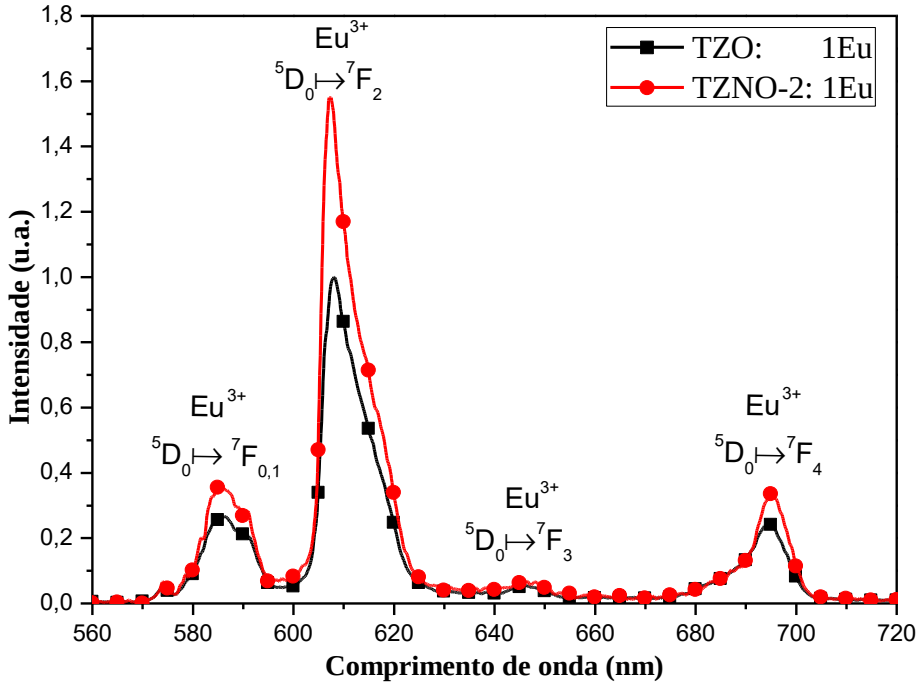
Figura 4.18: Espectro de luminescência entre 560 a 720 nm do grupo TZNO-2:Eu-Ag



Nas amostras tratadas por 12 e 24 horas foi visto uma redução na intensidade das bandas de emissão em 15%. Possivelmente o tratamento de nucleação pode ter aumentado a concentração e tamanho das nanopartículas de prata, acarretando a diminuição das distâncias entre as nanopartículas e os íons de terra-rara, favorecendo assim as interações multipolares em decorrência da transferência de energia dos íons para as nanopartículas metálicas conforme explicado anteriormente [51].

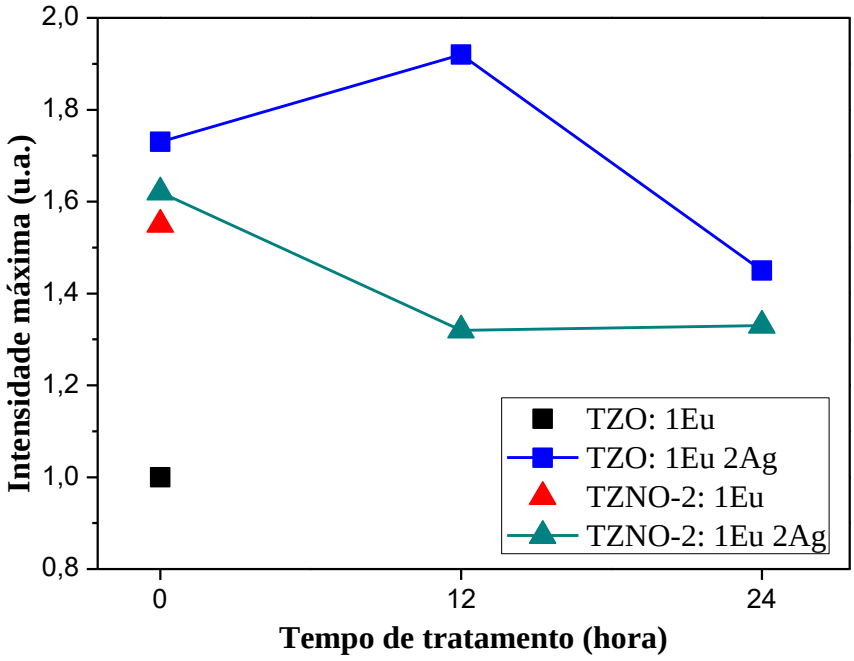
Entretanto observa-se que a intensidade das luminescências do Eu^{3+} na amostra sem $AgNO_3$ é mais intensa no sistema vítreo TZNO-2, do que no sistema TZO, como pode ser visto na comparação apresentada na Figura 4.19. É possível observar uma luminescência 55% dos íons de Eu^{3+} maior no sistema TNZO-2, em comparação com o sistema TZO preparada na mesma condição. Nesta figura os valores de intensidade (em unidade arbitraria) foram normalizados em relação a amostra TZO preparada apenas com Eu^{3+}.

Figura 4.19: Comparação entre a luminescência obtida para as amostras TZO e TZNO-2 dopada com 1% de Eu_2O_3.



Ressalta-se que para as amostras dopadas também com $AgNO_3$, é o sistema TZO que apresenta aumento da luminescência dos íons de Eu^{3+}, enquanto o sistema TZNO-2 apresenta redução. Esta situação pode ser observada com a Figura 4.20: Intensidade máxima obtida para cada amostra dos grupos TZO:Eu-Ag e TZNO-2:Eu-Ag., que apresenta o valor das intensidades máximas obtidas no pico de emissão em ~610 nm, em função da variação do tempo de tratamento térmico usados para nucleação das NPs de Ag (utilizando como referência o valor obtido com a amostra TZO preparada apenas com Eu^{3+} normalizada).

Figura 4.20: Intensidade máxima obtida para cada amostra dos grupos TZO:Eu-Ag e TZNO-2:Eu-Ag.



Em resumo, a maior intensidade das luminescências do Eu^{3+} foi obtida para o vidro TZO:1Eu2Ag tratada por 12 horas. A presença de $AgNO_3$ favoreceu as emissões do Eu^{3+} no sistema vítreo TZO. Isto demonstra a influência do hospedeiro ou ambiente químico (sistema vítreo) no comportamento das NPs de Ag. Para as amostras dopadas apenas com Eu_2O_3, a maior luminescência foi obtida com o sistema TZNO-2, demonstrando também a influência do hospedeiro sobre as taxas radiativas dos íons de terra rara.

Considerando estes resultados juntamente com os de absorbância e transmitância espera-se que melhor desempenho de eficiência na célula solar coberta se dará usando como cobertura as amostras vítreas TZNO-2:1Eu e TZO:1Eu2Ag em função dos aspectos já apontados como alta luminescência e larga janela de transmissão. Novamente, na sessão 4.3.3, isto será discutido a partir dos resultados de caracterização elétrica realizadas.

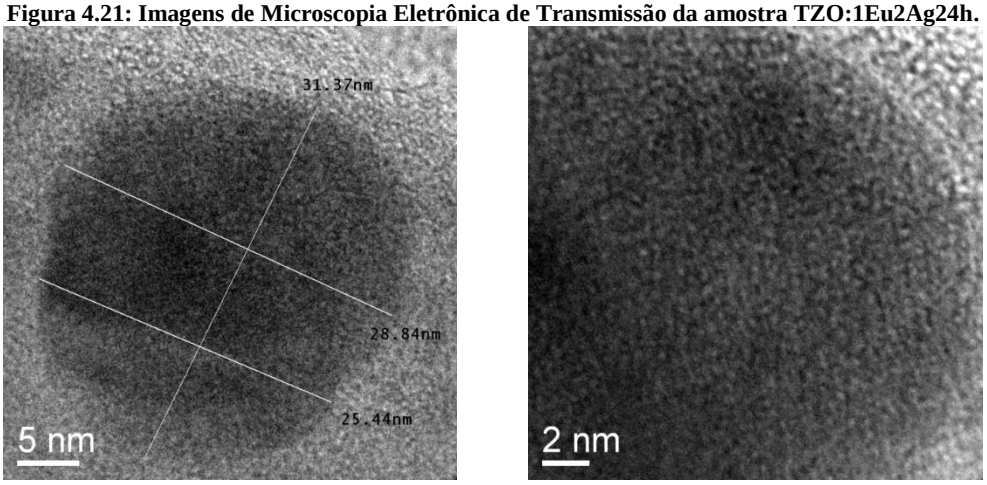
4.2 Imagens de Microscopia

Para as amostras com NPs de Ag foram feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com a finalidade de observar suas morfologias, tamanho e distribuição em cada sistema vítreo distinto (TZO e TZNO-2). Essa técnica permite analisar as NPs menores (de até 100nm). Entretanto devido à formação de grandes aglomerados observados no sistema TZNO-2, foram feitas análises com um microscópio óptico, que permitiram identificar a presença de outras estruturas maiores.

4.2.1 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão

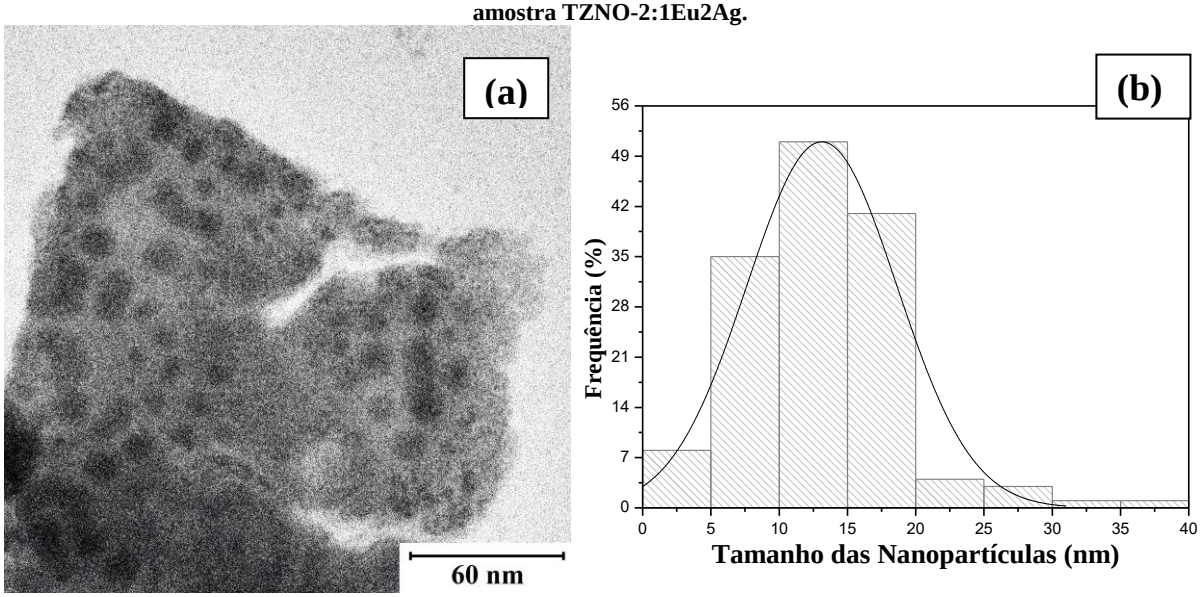
A Figura 4.21 apresenta duas imagens de MET obtidas com amostra TZO:1Eu2Ag tratada por 24 horas, onde observamos NPs com diâmetro aproximado de 30 nm.

Figura 4.21: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra TZO:1Eu2Ag24h.



Já a Figura 4.22a apresenta uma imagem de MET da amostra TZNO-2:1Eu2Ag tratada por 24 horas, na Figura 4.22b é mostrado o histograma com a distribuição de tamanho das NPs mostrando assim a presença de NPs esféricas com um diâmetro médio de 13 nm.

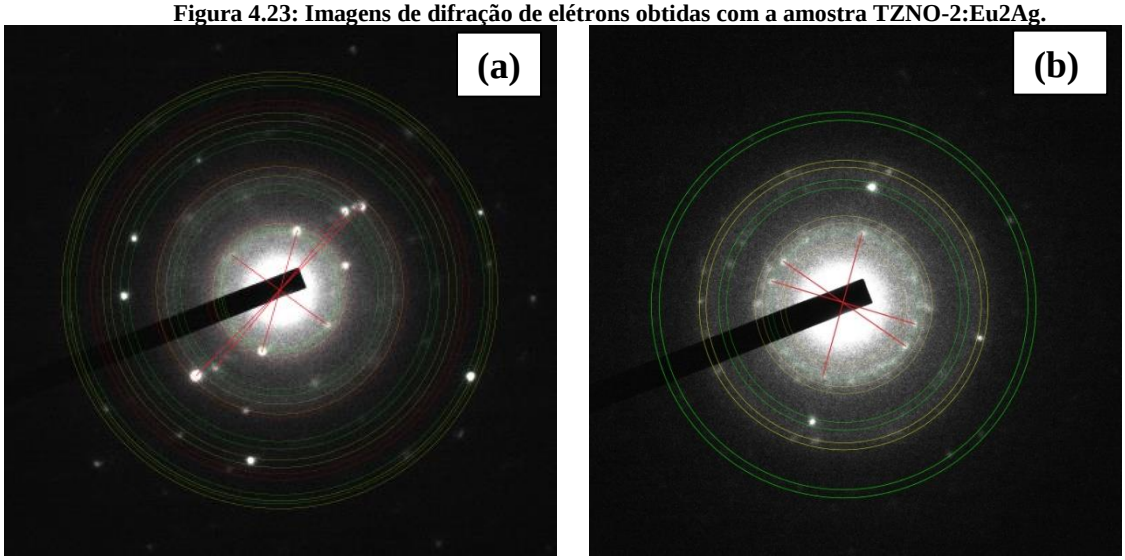
Figura 4.22: (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão e (b) histograma de distribuição de NPs da amostra TZNO-2:1Eu2Ag.



4.2.1.1 Imagens de Difração de Elétrons

Durante a microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas imagens de difração de elétrons da amostra vítrea TZNO-2:1Eu2Ag que são apresentadas na Figura 4.23. Foram observados alguns anéis característicos de estruturas amorfas, mas também foram observados pontos de difração correspondentes as distâncias interplacares de cristais presentes na amostra vítrea.

Figura 4.23: Imagens de difração de elétrons obtidas com a amostra TZNO-2:Eu2Ag.



As distâncias obtidas foram comparadas com padrões de fichas cristalográficas da literatura, para identificar o cristal formado na amostra e comprovar a presença de nanopartículas de prata. A Tabela 4.1 traz a comparação das distâncias interplanares obtidas por meio das imagens de difração de elétrons com as distâncias encontradas na literatura. Foi possível comprovar que correspondem a estrutura cristalina da prata cúbica de face centrada (2 0 0).

Tabela 4.1: Distâncias interplanares obtidas com a amostra TZNO-2:Eu2Ag comparada com as do cristal de Ag

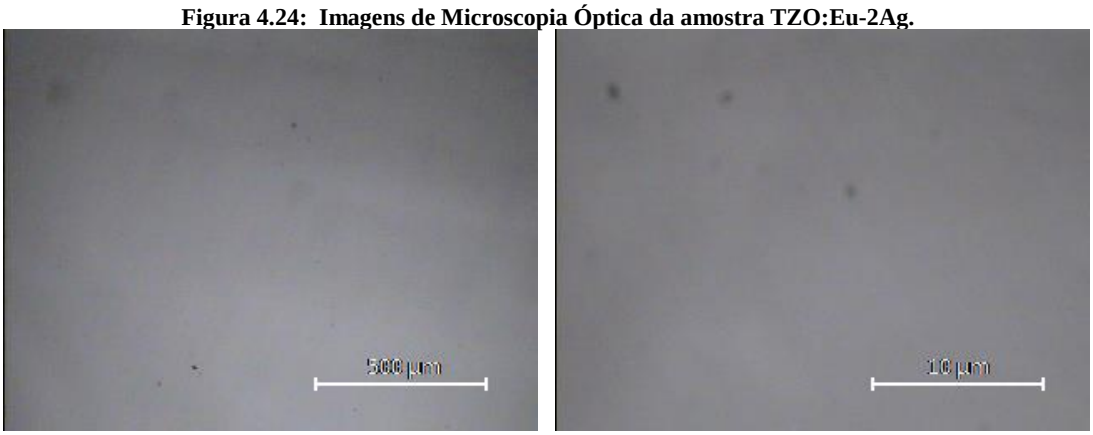
Experimental (a)		Padrão do Cristal Ag	
d (Å)	Erro (±Å)	d (Å)	int (%)
2,329	0,1070	2,359	100,00
2,070	0,0651	2,043	50,07
1,422	0,0384	1,445	34,61
1,232	0,0357	1,232	40,76
1,172	0,0208	1,18	11,71
0,941	0,0168	0,938	15,66
0,843	0,0135	0,834	10,29
0,785	0,0091	0,786	8,31
0,700	0,0104	0,691	10,37
0,683	0,0087	0,681	4,93
0,648	0,0040	0,646	4,07
0,623	0,0091	0,623	3,57
0,552	0,0145	0,546	4,54
0,540	0,0052	0,532	4,18
0,493	0,0043	0,496	1,62
0,457	0,0044	0,457	1,17
0,404	0,0027	0,401	1,46

Experimental (b)		Padrão do Cristal Ag	
d (Å)	Erro (±Å)	d (A)	int (%)
2,347	0,0583	2,359	100,00
2,041	0,0560	2,043	50,07
1,436	0,0328	1,445	34,61
1,232	0,0216	1,232	40,76
1,006	0,0115	1,022	5,32
0,945	0,0149	0,938	15,66
0,922	0,0142	0,914	14,29
0,831	0,0115	0,834	10,29
0,731	0,0133	0,722	3,05

4.2.2 Imagens de Microscopia Óptica

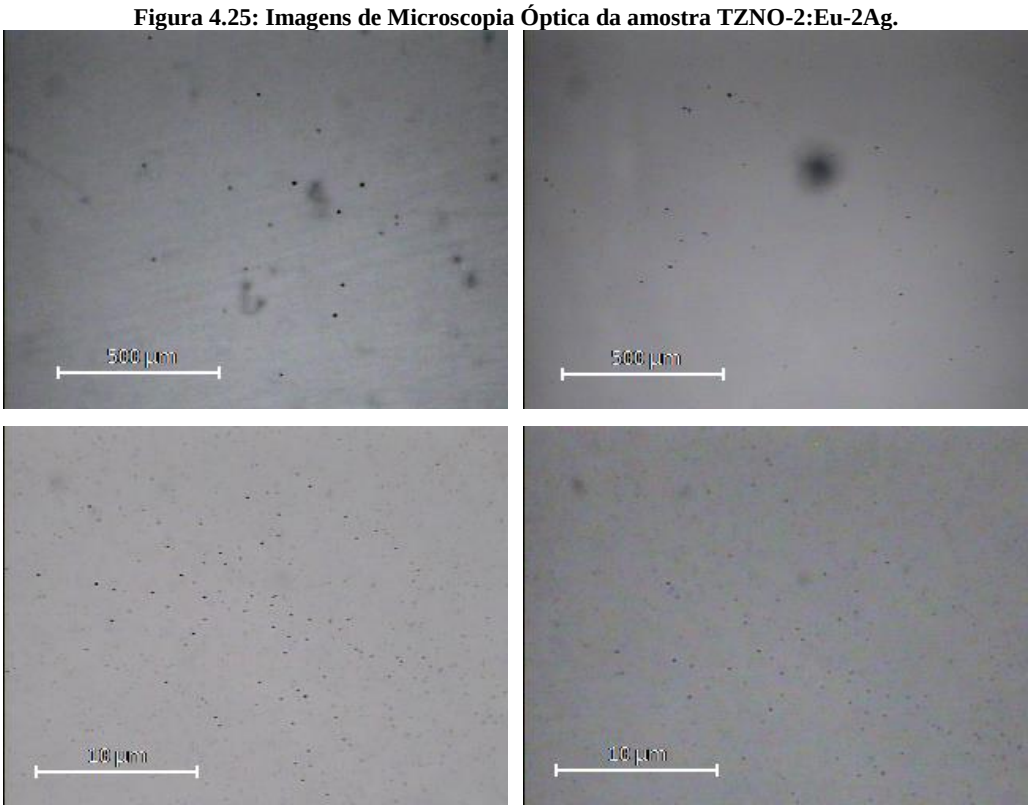
A seguir, na Figura 4.24 são apresentadas as imagens obtidas com o microscópio óptico para a amostra TZO:Eu-2Ag tratada por 24h.

Figura 4.24: Imagens de Microscopia Óptica da amostra TZO:Eu-2Ag.



Para a amostra TZO:Eu-2Ag não foi vista uma grande concentração de particulados maiores, apenas algumas partículas isoladas com diâmetro aproximado de 20 µm. A Figura 4.25 mostra as imagens obtidas para a amostra TZNO-2:Eu-2Ag tratada por 24h.

Figura 4.25: Imagens de Microscopia Óptica da amostra TZNO-2:Eu-2Ag.



Para a amostra TZNO-2:Eu-2Ag é vista uma grande concentração de particulados com tamanhos diversos entre 20 µm até 200 nm. A grande concentração de particulados maiores, possivelmente pode ser a responsável pela diminuição da transmitância deste vidro, conforme foi visto na seção 4.1.2, pois particulados com estes tamanhos se comportam como centros espalhadores de luz no interior da amostra vítrea, dificultando a passagem de luz através da amostra.

4.3 Caracterização Elétrica em Células Solares

Foram feitas caracterizações elétricas com 3 diferentes dispositivos fotovoltaicos; os grupos TZO:Yb-Tb e TZO:Eu-Ag foram caracterizados com os dispositivos BPW34 (de c-Si), FGAP71 (de GaP) e CSiUSP (de c-Si), enquanto os grupos TZNO-1:Yb-Tb e TZNO-2:Eu-Ag foram caracterizados apenas com o dispositivo CSiUSP (de c-Si). Com o dispositivo CSiUSP foram feitas caracterizações com e sem a utilização de óleo na interface, com exceção do grupo TZNO-1:Yb-Tb que se deteriorou, por conta de seu caráter hidroscópico, impossibilitando as caracterizações com o óleo.

4.3.1 Caracterização Elétrica com o dispositivo BPW34

Os resultados de corrente e de potência em função da diferença de potencial (IxV e PxV, respectivamente) para o grupo de amostras TZO:Yb-Tb usados como cobertura sobre o dispositivo BPW34, são apresentados nos gráficos da Figura 4.26. Com base nestes resultados foram extraídos os parâmetros elétricos que são mostrados na Tabela 4.2, onde Δη* representa a variação da eficiência em relação a matriz TZO.

Figura 4.26: Resultados de IxV (a) e PxV (b) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb recobrindo o dispositivo BPW34.

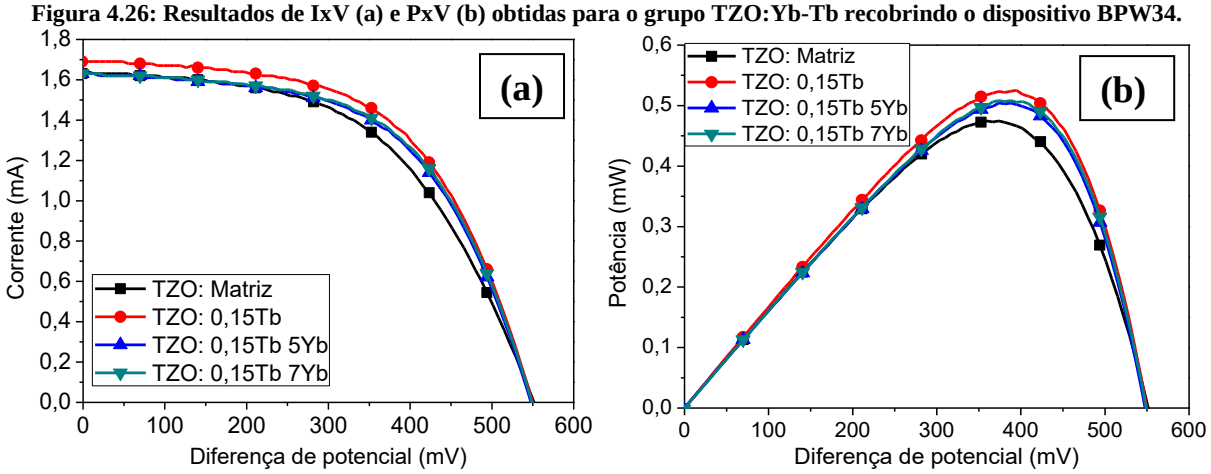


Tabela 4.2: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb usado como cobertura no dispositivo BPW34.

Parâmetros	TZO: Matriz	TZO:0,15Tb	TZO:0,15Tb 5Yb	TZO:0,15Tb 7Yb
I_{cc} (mA)	1,648	1,701	1,634	1,633
V_{co} (mV)	557,57	550,48	550,48	550,48
I_{max} (mA)	1,27	1,33	1,35	1,36
V_{max} (mV)	373,86	395,00	373,86	373,86
P_{max} (μW)	474,802	525,35	505,00	508,00
FF (%)	51,67	56,11	56,11	56,56
η (%)	5,276	5,837	5,608	5,649
Δη*(%)	0,00	10,65	6,30	7,09

As eficiências obtidas no dispositivo para cada caso demonstram que os dopantes adicionados ao sistema vítreo TZO promoveram aumento da eficiência, quando comparado com os resultados obtidos para a amostra TZO produzida sem dopantes. A maior eficiência é observada com a amostra TZO:0,15Tb, cujo resultado foi 10,65% maior do que a da amostra preparada sem dopante, ou seja, a matriz TZO.

Este aumento da eficiência está possivelmente associado aos processos de luminescência de conversão descendente dos íons de Tb^{3+}, que estão presentes na amostra. Entretanto, as amostras dopadas com Yb^{3+} apresentaram um menor aumento da eficiência. Este menor desempenho pode estar relacionado com a banda de absorção do Yb^{3+} localizada em 980

nm, já que se encontra na região de alta eficiência de resposta espectral de dispositivos fabricados em Si, que compreende o intervalo de 430 a 1100 nm, diminuindo a intensidade de luz que atingiria a célula solar em 980 nm e, consequentemente, reduzindo o desempenho final do dispositivo.

As curvas IxV e PxV obtidas no dispositivo BPW34 coberto com o grupo de amostras TZO:Eu-Ag são apresentados na Figura 4.27, e os parâmetros elétricos estão na Tabela 4.3.

Figura 4.27: Resultados de IxV (direita) e PxV (esquerda) obtidas com o grupo TZO:Eu-Ag recobrindo o BPW32.

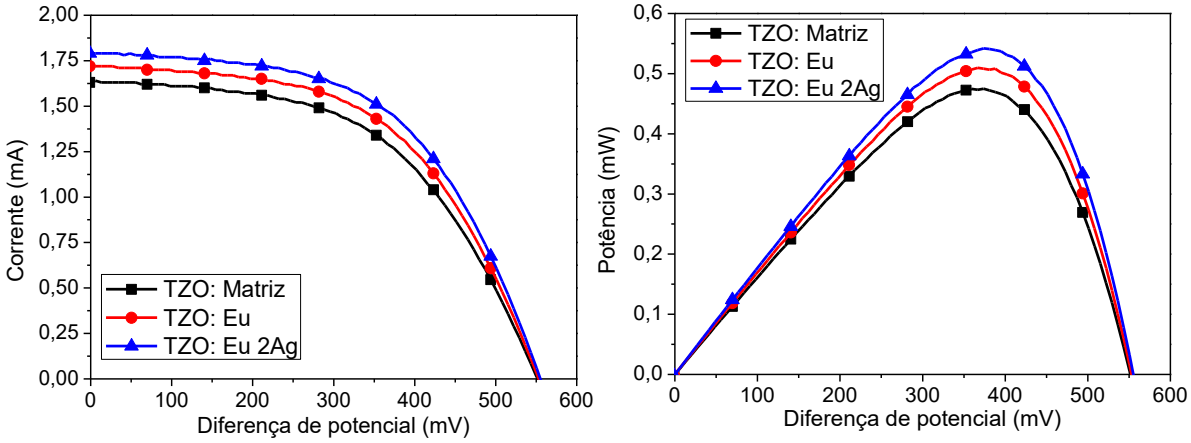


Tabela 4.3: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag usado como cobertura no dispositivo BPW34.

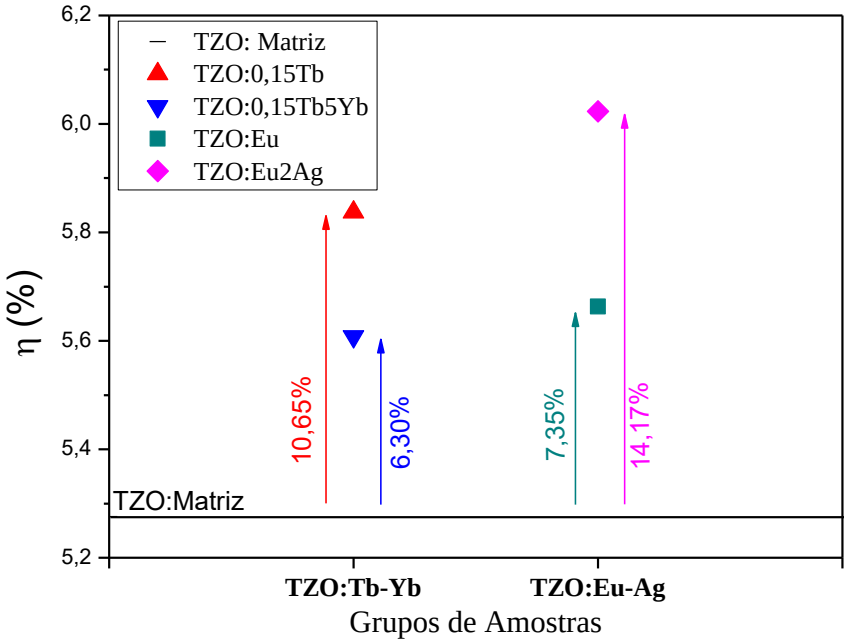
Parâmetros	TZO: Matriz	TZO:Eu	TZO:Eu 2Ag 0h
I_{cc} (mA)	1,65	1,73	1,80
V_{co} (mV)	557,57	557,57	557,57
I_{max} (mA)	1,27	1,39	1,45
V_{max} (mV)	373,86	366,69	373,86
P_{max} (µW)	474,8	509,7	542,0
FF (%)	51,67	52,84	53,95
η (%)	5,276	5,663	6,023
Δη*(%)	0,00	7,35	14,17

Os resultados obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag demonstram que a luminescência dos íons de Eu^{3+} contribuíram para uma melhoria da eficiência do dispositivo BPW34. O aumento da eficiência obtido para a amostra preparada com $AgNO_3$ (14,17%) foi significativamente maior do que o obtido com a amostra dopada apenas com Eu^{3+}. Isto indica que o aumento da luminescência do Eu^{3+} observado na presença de nanopartículas de prata (relatado na sessão 4.1.2.3) contribuiu para um maior aumento da eficiência do dispositivo fotovoltaico.

Uma comparação direta entre os resultados obtidos no dispositivo BPW34 para os dois grupos de amostras, pode ser visto na Figura 4.28, em que é apresentada a variação da eficiência para cada conjunto através de setas indicativas para cada amostra. Observa-se que o melhor

resultado sobre o dispositivo BPW34 foi obtido para a amostra TZO:Eu2Ag, seguida pela amostra TZO:0,15Tb.

Figura 4.28: Comparação entre as eficiências obtidas no dispositivo BPW34 para cada grupo de amostras TZO.



Vale ressaltar que para todos os experimentos realizados com o dispositivo BPW34, não foi utilizado o óleo para acoplamento óptico entre a célula e o vidro. Sendo assim, todos os resultados obtidos com as amostras vítreas cobrindo a célula são inferiores aos obtidos com a célula solar sem a cobertura. Isto ocorre por conta da interface de ar formada entre o dispositivo e a amostra, cujo índice de difração é igual a 1 (um), fazendo com que grande parte da luz proveniente do simulador solar seja espalhada e refletida.

Desta forma, a mudança da eficiência $\Delta\eta^*$ é calculada em relação aos resultados de eficiência obtidos usando como cobertura a matriz vítrea sem dopantes. A matriz vítrea sem dopantes apresenta as mesmas reduções geradas pela interface entre a célula solar e as amostras, mas por não possuir os elementos dopantes é possível estudar a diferença em relação a inclusão dos dopantes.

4.3.2 Caracterização Elétrica com o dispositivo FGAP71

Os resultados de IxV e PxV para o grupo de amostras TZO:Yb-Tb usadas sobre o dispositivo FGAP71 são apresentadas nos gráficos da Figura 4.29. Os parâmetros elétricos obtidos a partir destes resultados estão na Tabela 4.4.

Figura 4.29: Resultados de IxV (Direita) e PxV (esquerda) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb recobrindo o dispositivo FGAP71.

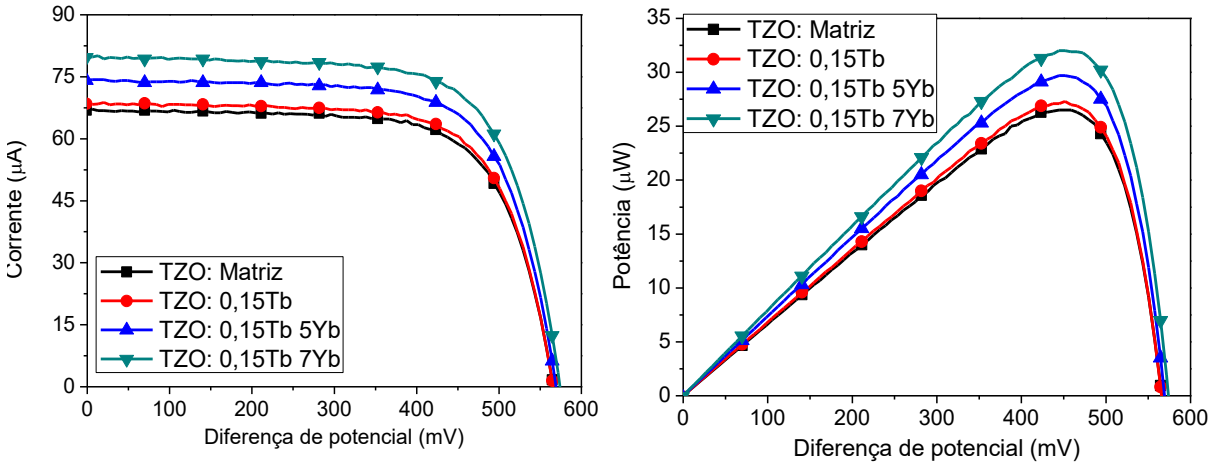


Tabela 4.4: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb usado como cobertura no dispositivo FGAP71.

Parâmetros	TZO: Matriz	TZO:0,15Tb	TZO:0,15Tb5Yb	TZO:0,15Tb7Yb
I_{cc} (μA)	67,06	68,67	74,30	79,87
V_{co} (mV)	571,71	571,71	571,71	578,76
I_{max} (μA)	57,81	60,49	65,80	70,96
V_{max} (mV)	458,65	451,54	451,54	451,54
P_{max} (μW)	26,52	27,31	29,71	32,04
FF (%)	69,16	69,58	69,95	69,31
η (%)	0,552	0,569	0,619	0,668
Δη* (%)	0,00	3,01	12,05	20,83

Pelos resultados obtidos, notamos que a amostra que proporcionou o maior aumento de eficiência foi a TZO:0,15Tb7Yb. A adição dos íons de Yb^{3+} contribuiu para o aumento do desempenho do dispositivo. Este efeito é justamente contrário ao observado com o dispositivo BPW34, para o qual a maior eficiência foi obtida com a amostra preparada somente com Tb^{3+}. Essas diferenças entre os resultados obtidos para cada dispositivo relacionam-se às diferenças da banda proibida do material usado para a fabricação de cada um, que determina a região do espectro ativa para cada dispositivo.

Dispositivos fotovoltaicos fabricados em GaP possuem um nível de banda proibida de 2,26 eV, e a região ativa da resposta espectral está no intervalo de 150 a 550 nm, enquanto o do dispositivo BPW32 está no intervalo 430-1100nm e portanto abrange a absorção do Yb^{3+} em 980 nm. Então, no caso em questão, as absorções dos íons de Yb^{3+} em 980 nm não causam redução na eficiência, pelo fato de a região ativa da célula não abranger este comprimento de onda.

Os resultados de IxV e PxV obtidos no dispositivo FGAP71 com o grupo de amostras TZO:Eu-Ag são os apresentados na Figura 4.30, e os parâmetros elétricos obtidos estão na Tabela 4.5.

Figura 4.30: Resultados de IxV (direita) e PxV (esquerda) obtidas com o grupo TZO:Eu-Ag recobrindo o FGAP71.

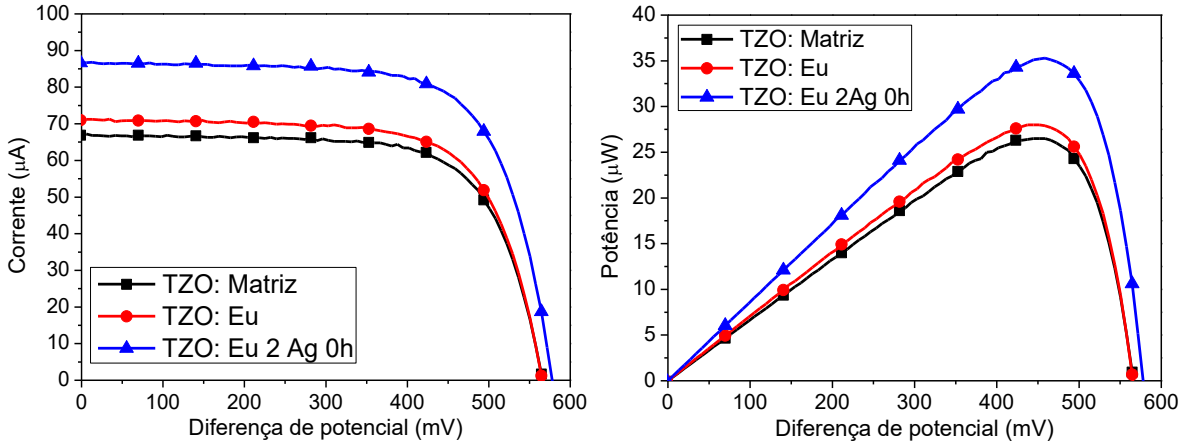


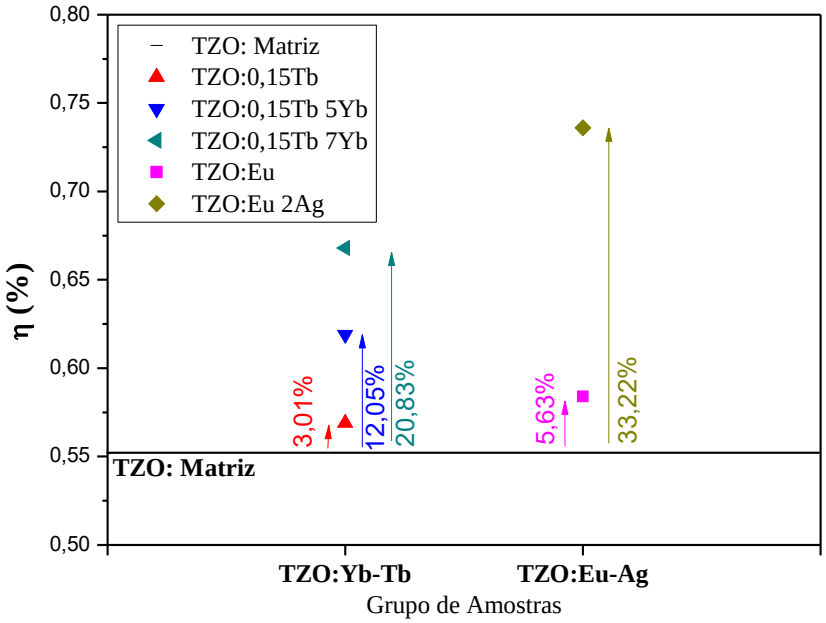
Tabela 4.5: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag usado como cobertura no dispositivo FGAP71.

Parâmetros	TZO: Matriz	TZO: Eu	TZO: Eu 2Ag
I_{cc} (μA)	67,064	71,24	86,76
V_{co} (mV)	571,71	571,71	578,76
I_{max} (μA)	57,81	63,02	77,02
V_{max} (mV)	458,65	444,47	458,65
P_{max} (μW)	26,52	28,01	35,32
FF (%)	69,16	68,77	70,35
η (%)	0,552	0,584	0,736
Δη* (%)	0,00	5,63	33,22

O aumento relativo da eficiência observado para a amostra TZO:Eu em 5,63% pode ser atribuído aos processos luminescentes de DS dos íons de Eu^{3+}. Já o aumento relativo da eficiência em 33,22%, muito provavelmente está relacionado ao aumento da luminescência dos íons de Eu^{3+} devido à presença das NPs de Ag, pelos motivos já explicados anteriormente.

Uma comparação entre os dois conjuntos produzindos com o sistema vítreo TZO demonstrou que o grupo de amostras TZO:Eu-Ag, dopado com íons de Eu^{3+} promoveu maiores eficiências no dispositivo FGAP71. Isto indica que a luminescência do Eu^{3+} pode ser mais apropriada para promover a eficiência de dispositivos fabricados com fosfeto de gálio, pois suas luminescências estão localizados mais próximas do nível de banda proibida do material, em comparação com a luminescência do Tb^{3+}. Para facilitar essa comparação, a Figura 4.31 apresenta os valores obtidos para as variações das eficiências no dispositivo FGAP71 para cada amostra dos grupos TZO:Yb-Tb e TZO:Eu-Ag.

Figura 4.31: Comparação de eficiência obtida no dispositivo FGAP71 para os dois grupos de amostra TZO.



Assim como para o dispositivo BPW34, o melhor resultado de eficiência sobre o dispositivo FGaP71 foi observado com a amostra TZO:Eu2Ag que contêm NPs de Ag, demonstrando que os processos luminescentes do Eu^{3+} associados a NPs de Ag foram mais vantajosos para os dois tipos de células solares. O segundo melhor resultado foi obtido com a amostra TZO:0,15Tb7Yb, demonstrando que embora os íons de Yb^{3+} não tenham contribuído muito para o aumento da eficiência do dispositivo fabricado em Si, para o caso de células fabricadas em outros materiais, como o GaP, isto não se aplicou; assim o processo de transferência de energia do Yb^{3+} para o Tb^{3+} pode ser proveitoso para promover o aumento da eficiência.

Novamente é possível ressaltar que todos os resultados apresentados até o momento são inferiores aos do dispositivo sem cobertura, e, por esta razão a variação da eficiência é determinada em relação aos resultados obtidos com a matriz TZO sem dopantes.

4.3.3 Caracterização Elétrica com o dispositivo CSiUSP

Com o dispositivo CSiUSP fabricado em Si foram realizadas medidas elétricas com e sem óleo de acoplamento na interface entre as amostras e o dispositivo, para eliminar as perdas por reflexão na camada de ar formada. Assim sendo, para cada grupo de amostra são apresentados dois grupos de resultados, com e sem a utilização do óleo, com exceção apenas para o grupo TZNO-1, cuja qualidade óptica ficou comprometida, nos impedindo de medi-las com a utilização do óleo.

Nestes experimentos foram coletadas múltiplas respostas elétricas da célula solar CSiUSP para cada caso, que permitiu calcular uma incerteza baseada no desvio padrão dos resultados. Isto demonstrou que a variação máxima dos resultados durante o experimento não ultrapassou a faixa de ±3% do valor efetivo para os casos mais extremos, permanecendo abaixo de 1% na maioria dos casos. Isto representa uma boa confiabilidade dos resultados e do experimento.

Desta forma, a Figura 4.32 apresenta os resultados elétricos obtidos no dispositivo CSiUSP com o grupo de amostras TZO:Yb-Tb sem a utilização do óleo de acoplamento óptico e com a utilização do mesmo na Figura 4.33. Os parâmetros elétricos obtidos, sem e com a utilização do óleo são apresentados nas Tabela 4.6 e Tabela 4.7, respectivamente. Para todas as medidas feitas com o referido óleo, a variação da eficiência (Δη) será determinada em relação a célula sem cobertura, e não mais em relação a amostra sem dopante, representando um aumento real sobre a eficiência final da célula.

Figura 4.32: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

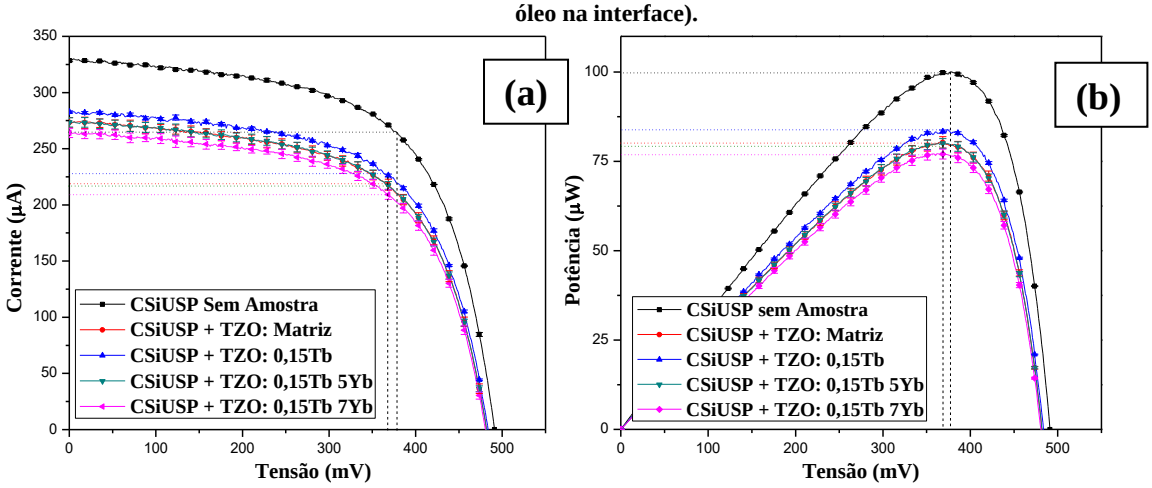


Tabela 4.6: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZO: Matriz	TZO: 0,15Tb	TZO: 0,15Tb 5Yb	TZO: 0,15Tb 7Yb
I_{cc} (µA)	329,232	273,557	282,566	273,318	263,631
V_{co} (mV)	494,59	484,00	484,00	482,93	481,68
I_{pmax} (µA)	265,562	219,712	224,377	217,76	212,87
V_{pmax} (mV)	376,56	366,05	374,16	367,18	362,49
P_{max} (µW)	100,00	80,425	83,953	79,957	77,163
FF (%)	61,41	60,74	61,39	60,58	60,77
η (%)	10,00±0,03	8,04±0,16	8,39±0,04	7,99±0,13	7,71±0,14
Δη* (%)	-	0,00±1,99	4,39±0,5	-0,58±1,66	-4,06±1,81

Figura 4.33: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface).

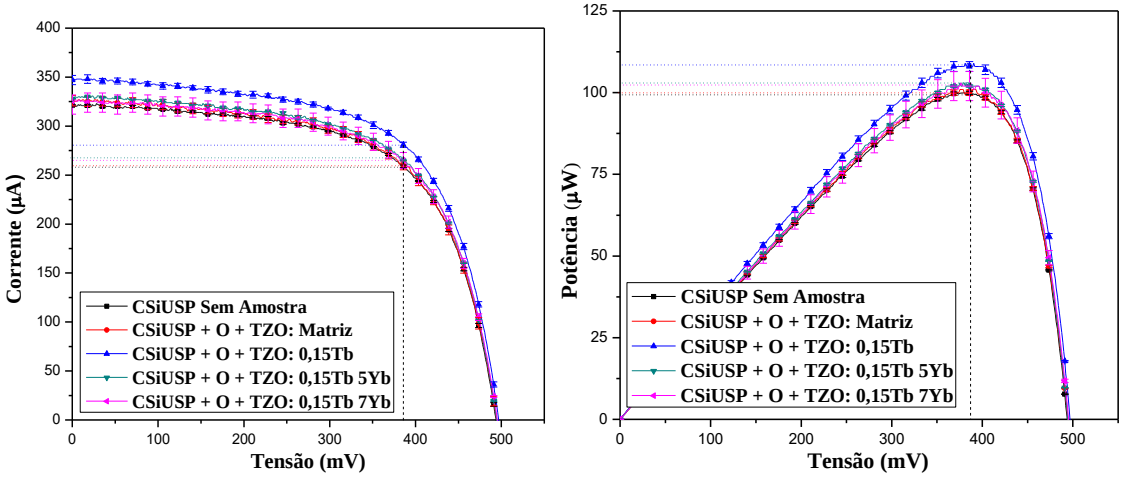


Tabela 4.7: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZO: Matriz	TZO: 0,15Tb	TZO: 0,15Tb 5Yb	TZO: 0,15Tb 7Yb
I_{cc} (µA)	321,119	325,726	347,575	329,326	325,415
V_{co} (mV)	494,59	494,59	498,07	495,73	496,85
I_{pmax} (µA)	263,158	257,742	283,746	273,921	265,973
V_{pmax} (mV)	380,00	392,92	383,54	375,39	384,75
P_{max} (µW)	100,00	101,272	108,828	102,827	102,333
FF (%)	62,96	62,86	62,86	62,98	63,29
η (%)	10,00±0,05	10,12±0,08	10,88±0,15	10,28±0,03	10,23±0,45
Δη (%)	0,00±0,51	1,27±0,84	8,83±1,39	2,83±0,32	2,33±4,37

Os resultados obtidos com o dispositivo CSiUSP mostram um comportamento semelhante aos apresentados com o dispositivo BPW34 também fabricado em Si (apresentados na sessão 4.3.1), em que o melhor resultado de eficiência foi observado para a amostra dopada apenas com íons de Tb^{3+}. As causas do aumento da eficiência na presença de íons de Tb^{3+} e da sua redução (Δη), para as amostras contendo íons de Yb^{3+} são decorrentes da correlação entre as bandas de absorção e emissão dos íons de terras raras e a resposta espectral dos dispositivos fabricados em Si, conforme já relatado na sessão 4.3.1.

Entretanto, para o experimento com o dispositivo CSiUSP foi possível observar os efeitos da eliminação das perdas por reflexão com a utilização do óleo para acoplamento óptico. A eficiência do dispositivo CSiUSP coberto com a matriz TZO sem dopantes e usando o óleo de acoplamento resultou em uma eficiência muito próxima da obtida no dispositivo CSiUSP, sem qualquer amostra sobre ele. Por outro lado, na ausência do óleo na interface, as eficiências de CSiUSP coberto com a matriz TZO sem dopantes e a de CSiUSP sem qualquer amostra sobre ele, não são comparáveis e há redução de 10% para ~8% no dispositivo. Isto demonstra

a eficácia do óleo para acoplamento óptico na redução as perdas geradas na interface entre a célula e as amostras vítreas.

Outro aspecto observado na comparação dos resultados obtidos com e sem o uso do óleo na interface refere-se aos valores de Δη* e Δη; o aumento da eficiência é sempre maior para situações que fazem uso do óleo. Isto indica que reduzir as perdas na interface favorece também o aumento da eficiência, possivelmente por permitir que mais fótons emitidos pelos íons de terras raras alcancem o dispositivo fotovoltaico. Sem o uso do óleo, as luminescências de tais íons podem ser refletidas na interface comprometendo assim a eficiência da célula solar.

A Figura 4.34 apresenta os resultados obtidos com o dispositivo CSiUSP para o grupo TZNO-1:Yb-Tb sem a utilização do óleo na interface. Os parâmetros elétricos obtidos são apresentados na Tabela 4.8. As amostras do grupo TZNO-1:Yb-Tb produzidas com a matriz vítrea TZNO-1 apresentaram instabilidade química e ficaram opacas com o decorrer do tempo, impossibilitando a caracterização com a utilização do óleo de acoplamento; por esta razão não serão apresentados resultados com a utilização do óleo para este grupo de amostras.

Figura 4.34: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZNO-1:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

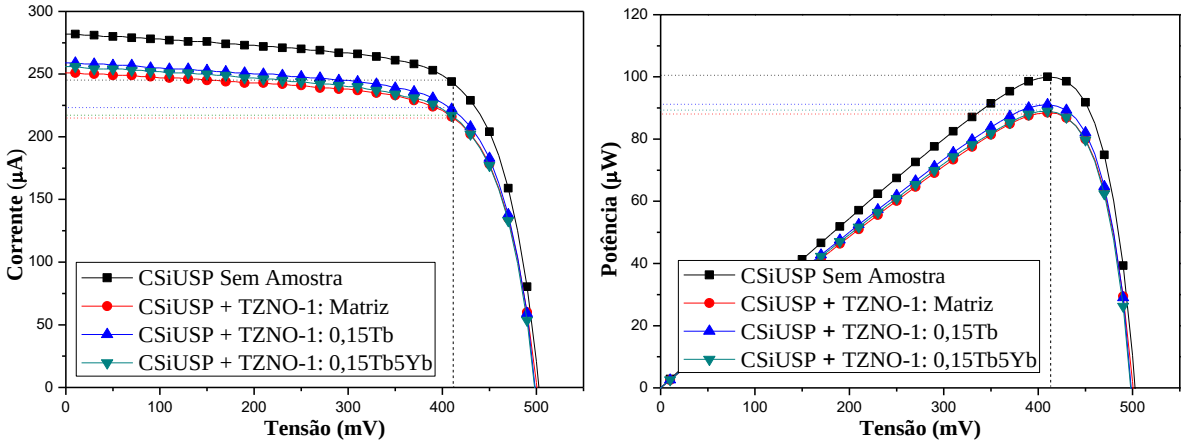


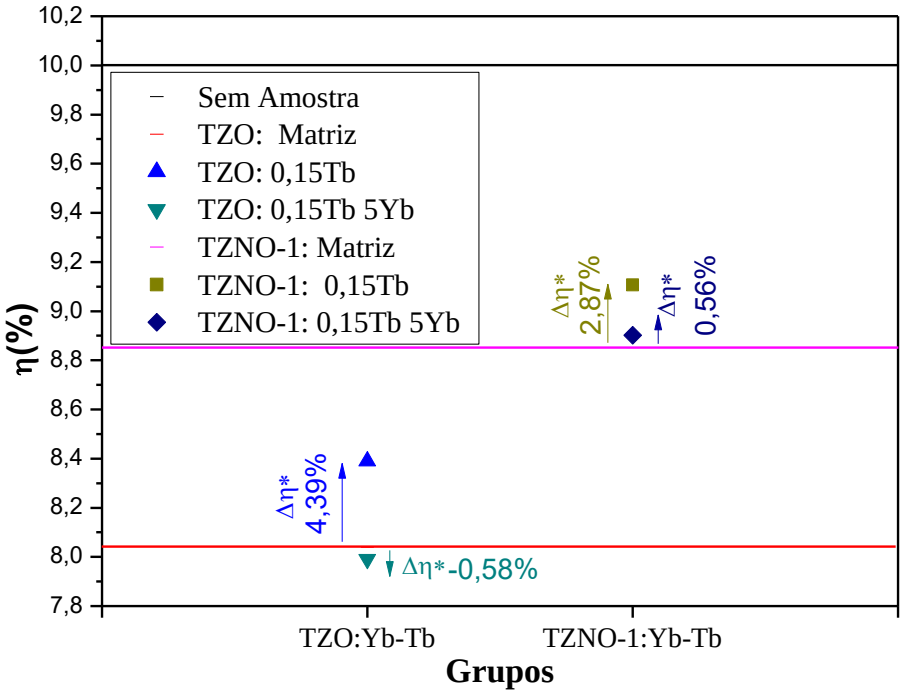
Tabela 4.8: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZNO-1:Yb-Tb cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZNO-1: Matriz	TZNO-1: 0,15Tb	TZNO-1: 0,15Tb 5Yb
I_{cc} (μA)	284,64	253,78	261,41	258,37
V_{co} (mV)	510	500	500	500
I_{max} (μA)	243,90	215,91	222,11	217,13
V_{max} (mV)	410	410	410	410
P_{max} (μW)	100	88,52	91,07	89,02
FF (%)	68,89	69,76	69,67	68,91
η (%)	10,00	8,852	9,107	8,902
Δη* (%)	-	0,00	2,87	0,56

Como visto para o grupo produzido com o sistema vítreo TZO, o melhor resultado de eficiência no dispositivo CSiUSP foi observado com a amostra dopada apenas com íons de Tb^{3+} (TZNO-1:0,15Tb), enquanto que a amostra TZNO-1:0,15Tb5Yb contendo íons de Yb^{3+} apresentou uma eficiência muito próxima da obtida com a matriz TZNO-1 sem dopante, reproduzindo o que foi visto anteriormente com dispositivo fabricado em Si.

Entretanto, vale destacar que os valores da eficiência obtidos com todas as amostras do grupo TZNO-1:Yb-Tb foram maiores do que os obtidos com o grupo TZO:Yb-Tb, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.35, que mostra os valores de eficiência obtidos para cada amostra dos dois grupos citados.

Figura 4.35: Comparação de eficiência obtida no dispositivo CSiUSP sem óleo com dois grupos de amostras sem óleo.



Os maiores resultados de Δη* são observados para as amostras do grupo TZO:Yb-Tb, (que tem maior luminescência, conforme mostrado anteriormente), enquanto os maiores valores efetivo de eficiência foram observados para as amostras do grupo TZNO-1:Yb-Tb que apresentam as maiores transmitâncias. Os maiores valores de eficiência obtidos com o grupo TZNO-1:Yb-Tb podem estar relacionados, não somente a diferença de transmitância entre os dois sistemas vítreos, mas também com a diferenças entre o índice de refração de cada sistema, ocasionando em maiores ou menores perda na interface de acordo com a mudança brusca de índices de refração.

Nas Figura 4.36 e Figura 4.37 são apresentados os resultados elétricos do dispositivo CSiUSP com o grupo TZO:Eu-Ag obtidos sem e com a utilização do óleo, respectivamente. Os

parâmetros elétricos obtidos sem e com a utilização do óleo são apresentados nas Tabela 4.9 e Tabela 4.10.

Figura 4.36: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

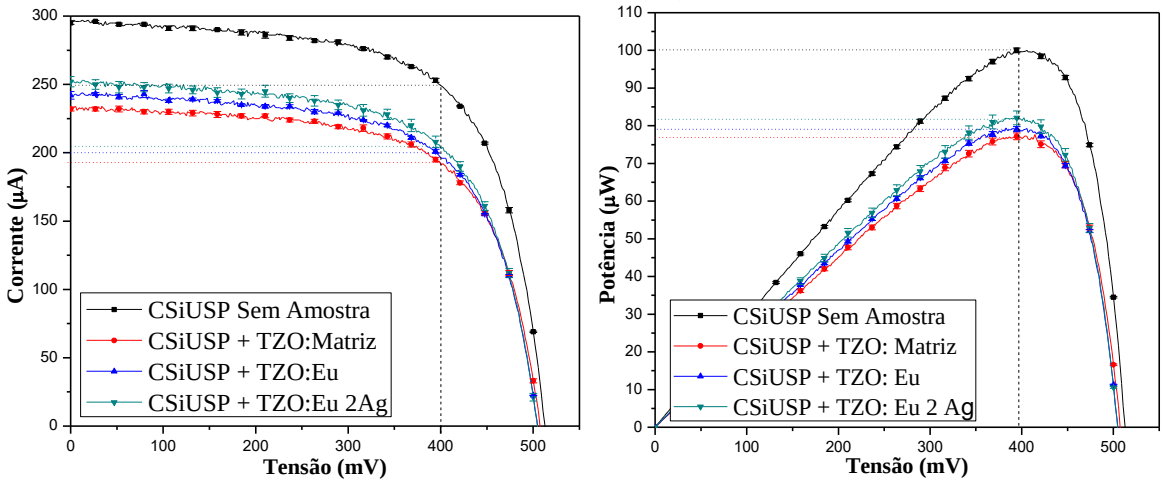


Tabela 4.9: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZO: Matriz	TZO: Eu	TZO: Eu 2Ag
I_{cc} (µA)	295,93	232,30	242,45	251,83
V_{co} (mV)	514,3756	508,95	505,4878	505,4878
I_{max} (µA)	253,36	187,42	207,46	204,00
V_{max} (mV)	394,69	414.49	382,80	402,33
P_{max} (µW)	100,0	77,68	79,41	82,08
FF (%)	65,69	65,71	64,80	64,47
η (%)	10,00±0,06	7,768±0,09	7,941±0,07	8,208±0,18
Δη* (%)	-	0,00±1,2	2,23±0,83	5,65±2,25

Figura 4.37: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface).

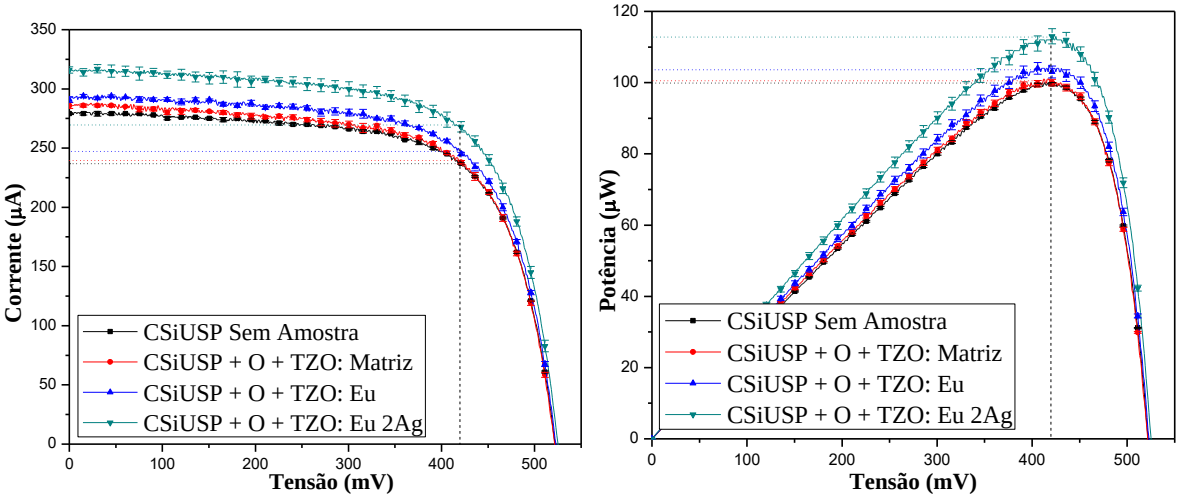


Tabela 4.10: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZO: Matriz	TZO: Eu	TZO: Eu 2Ag
I_{cc} (µA)	279,59	285,99	292,38	315,47
V_{co} (mV)	522,89	522,01	522,89	526,03
I_{max} (µA)	239,85	242,31	250,16	265,25
V_{max} (mV)	416,93	415,92	417,91	424,92
P_{max} (µW)	100,00	100,78	104,55	112,71
FF (%)	68,40	67,50	68,38	67,92
η (%)	10,00±0,04	10,07±0,09	10,45±0,27	11,27±0,21
Δη (%)	0±0,44	0,78±0,94	4,55±1,60	12,71±1,90

O melhor resultado de eficiência no dispositivo CSiUSP foi obtido com a amostra TZO:Eu2Ag, preparada com Eu_2O_3 e 2% de $AgNO_3$, apresentando uma diferença na eficiência em relação a célula sem amostra (Δη) de mais de 12%, quando foi utilizado o óleo, confirmam os resultados com o dispositivo BPW32. Os resultados obtidos sem a utilização do óleo demonstram um comportamento relativamente parecido, já que o maior aumento da eficiência ocorre para a amostra preparada com Ag. Novamente, isto comprova a confiabilidade da utilização do óleo na interface, uma vez que a diferença entre os valores obtidos de Δη e o Δη* possivelmente estão relacionados às perdas que ocorrem na interface, entre a amostra vítrea e o dispositivo fotovoltaico.

Sobre este mesmo dispositivo foram colocadas as amostras do grupo TZNO-2:Eu-Ag, que estão nas Figura 4.38 e Figura 4.39 que apresentam os resultados elétricos obtidos sem e com a utilização do óleo na interface, respectivamente. Os parâmetros elétricos obtidos são apresentados para cada caso nas Tabela 4.11 e Tabela 4.12 sem e com óleo.

Figura 4.38: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

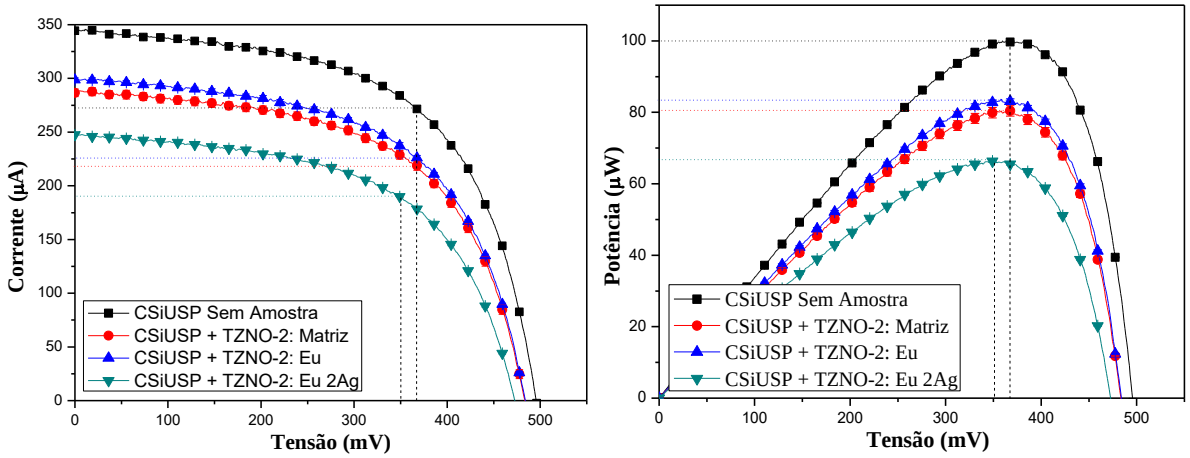


Tabela 4.11: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (sem óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZNO-2: Matriz	TZNO-2: Eu	TZNO-2: Eu 2Ag
Icc (µA)	344,41	287,87	298,83	247,62
Vco (mV)	496,25	485,9	484,94	473,12
Imax (µA)	270,12	218,65	233,51	189,84
Vmax (mV)	370,20	367,52	358,3	349,04
Pmax (µW)	100,00	80,35	83,67	66,26
FF (%)	58,51	57,45	57,73	56,56
η (%)	10,00±0,03	8,03±0,15	8,36±0,07	6,62±0,02
Δη* (%)	-	0,00±1,81	4,12±0,82	-17,54±0,37

Figura 4.39: Resultados de I.V (a) e P.V (b) obtidas para o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface).

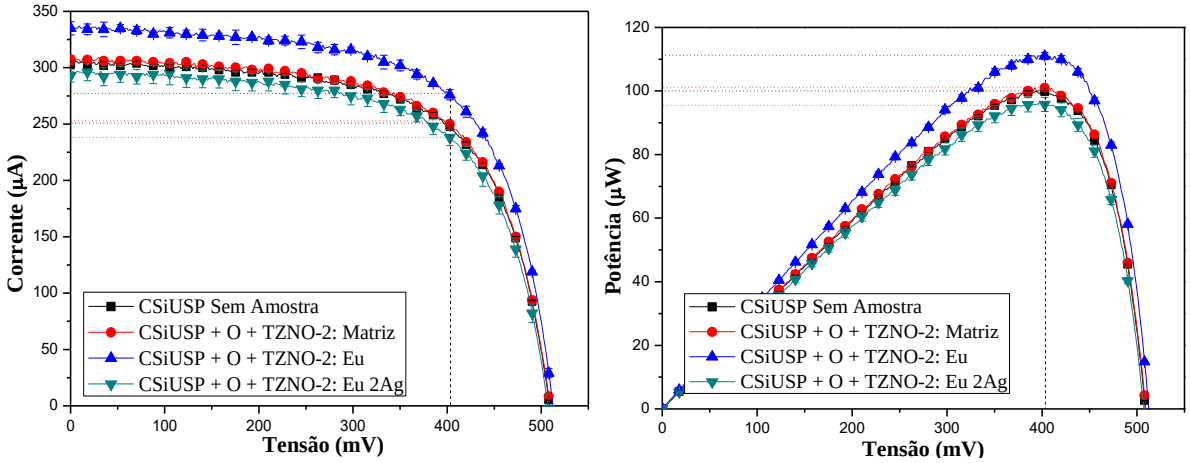


Tabela 4.12: Parâmetros elétricos obtidos com o grupo TZNO-2:Eu-Ag cobrindo o dispositivo CSiUSP (com óleo na interface).

Parâmetros	Sem Amostra	TZNO-2: Matriz	TZNO-2: Eu	TZNO-2: Eu 2Ag
I_{cc} (µA)	304,45	306,94	335,56	295,82
V_{co} (mV)	509,56	509,56	514,81	507,81
I_{max} (µA)	253,77	250,18	277,32	242,57
V_{max} (mV)	394,06	402,81	401,06	397,56
P_{max} (µW)	100,00	100,77	111,22	96,43
***FF* (%)**	64,46	64,43	64,38	64,20
η (%)	10,00±0,04	10,08±0,05	11,12±0,12	9,64±0,23
Δη (%)	0,00±0,42	0,78±0,53	11,22±1,05	-3,56±1,34

Os resultados obtidos com o grupo TZNO-2: Eu-Ag se diferenciaram dos obtidos com o grupo TZO:Eu-Ag, pois a presença de Ag na matriz TZNO-2 causou uma redução na

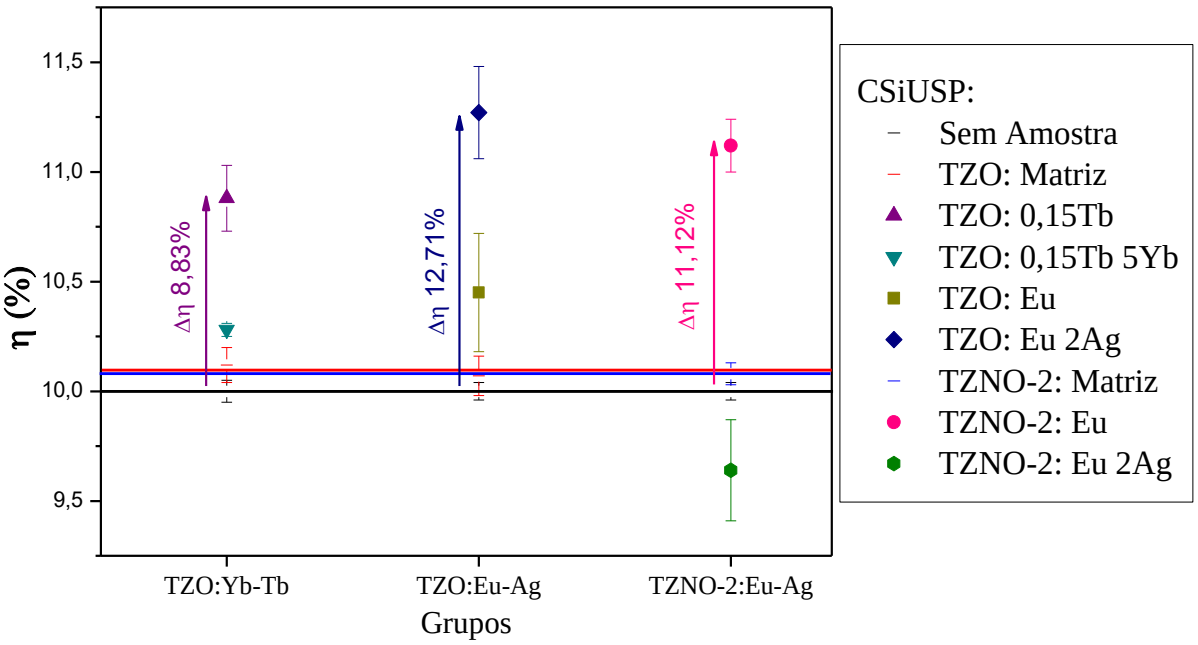
eficiência do dispositivo CSiUSP (na presença e ausência do óleo), ao contrário do que ocorre para a matriz TZO.

É possível relacionar estes resultados de Δη e Δη*, com a transmitância reduzida observada para amostra TZNO-2Eu2Ag na sessão 4.1.2, que pode estar limitando a quantidade de luz que atinge o dispositivo fotovoltaico e a diminuição da emissão observada nos resultados de luminescência também pode estar contribuindo.

Para a amostra TZNO-2:Eu preparada sem $AgNO_3$, foi obtido um aumento considerável na eficiência do dispositivo, principalmente com a utilização do óleo na interface para o qual o aumento da eficiência foi de 11,22%, quando comparado com dispositivo CSiUSP sem nenhuma amostra vítrea. Tal fato deve estar relacionado com a maior luminescência observada para esta amostra vítrea sem a presença de NPs de Ag.

De qualquer forma, os resultados dos dois sistemas vítreos dopados com Eu^{3+} comprovam a eficiência da utilização dos íons de Eu^{3+}, para otimizar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos fabricados em Si. Os valores de Δη foram maiores para as amostras vítreas dopadas com íons de Eu^{3+}, do que para as amostras dopadas com íons de Tb^{3+} ou codopadas com Tb^{3+} e Yb $^{3+}$. Isto pode ser visto na comparação das eficiências obtidas para cada grupo com a utilização do óleo na interface, apresentada na Figura 4.40.

Figura 4.40: Eficiência obtida para cada grupo estudado com a utilização do óleo na interface.



Na comparação da Figura 4.40 é fácil observar que o melhor resultado de eficiência dentre todas as amostras vítreas estudadas, foi obtido com a amostra TZO: Eu2Ag, que apresentou Δη de 12,71%, seguido pela amostra TZNO-2: Eu com Δη de 11,12%. A eficiência

obtida com a amostra TZO:0,15Tb, também deve ser destacada, para qual foi obtido $\Delta\eta$ de 8,83%, demonstrando que íons de Tb^{3+}, também são promissores para otimizar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos fabricados em Si, abrindo novas perspectivas para mais estudos com sistemas vítreos que façam uso de diferentes concentrações de Tb^{3+}.

O aumento da eficiência na presença de nanopartículas metálicas está correlacionado com o aumento da luminescência, que é decorrente do aumento do campo local que aumenta a densidade de excitação em torno dos íons de terras raras juntamente com a transferência de energia das nanopartículas metálicas para os íons de terras raras em decorrência da proximidade entre as frequências de excitação e a do plasmon da prata

Vale ressaltar que, durante as caracterizações elétricas ao utilizar o óleo na interface foi obtida uma pequena diferença na eficiência do dispositivo CSiUSP, quando estava coberto com as matrizes TZO e TZNO-2 sem dopantes. Esta diferença pode ter sido ocasionada pela irregularidade do óleo colocado na interface dispositivo/vidro. Entretanto, esta diferença na maioria dos casos não ultrapassou 1% relativo a eficiência obtida no dispositivo sem nenhuma amostra, representando assim um erro sistemático ocasionado pela metodologia adotada.

5 CONCLUSÃO

Por meio deste estudo é possível afirmar que os objetivos da proposta foram atingidos, foi possível estudar a influência de diferentes materiais, quando usados como cobertura de diferentes células solares com desempenhos distintos. Nos casos estudados, o mecanismo de conversão descendente dos íons de terras raras desempenhou papel relevante somado ao efeito de NPs metálicas, para aumentar a eficiência de células solares.

O aumento da eficiência na presença de nanopartículas metálicas está correlacionado com o aumento da luminescência, que por sua vez, é decorrente do aumento do campo local, que aumenta a densidade de excitação total em torno dos íons de terras raras juntamente com a transferência de energia das nanopartículas metálicas para os íons de terras raras em decorrência da proximidade entre as frequências de excitação e a do plasmon da prata.

As caracterizações ópticas permitiram correlacionar as variações das eficiências em função da transmitância e luminescência das amostras. Através dos resultados de absorbância e transmitância ópticas foi possível concluir que o sistema TZO incorpora melhor os íons das terras raras estudas que os sistemas TZNO-1 e TZNO-2. Foi observado que o sistema TZNO-1 possui a maior janela de transmitância entre os sistemas estudados, isto favoreceu os resultados elétricos sobre células solares de c-Si. Entretanto o sistema TZNO-1 se mostrou instável ao longo do tempo, devido à elevada concentração de sódio em sua estrutura, isto impossibilita a sua utilização. Os sistemas TZO e TZNO-2 se mantiveram estáveis, o que os torna promissores para a aplicação final, diretamente em painéis solares.

Em relação à incorporação de NPs de Ag, o sistema TZO se mostrou o mais promissor, no qual a intensidade da luminescência dos íons de Eu^{3+} é aumentada em ~100%. Tal fato foi observado nas 3 células estudadas em diferentes condições, demonstrando a viabilidade da utilização de NPs de Ag em camadas luminescentes para melhorar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

O sistema TZNO-2 codopado com NPs de Ag apresentou pequenas devitrificações, formando uma grande dispersão de microcristais, que reduziram a transmitância total do vidro em 20% assim como a luminescência dos íons de Eu^{3+} em 15%. Entretanto, com o sistema vítreo TZNO-2 foi observada maior luminescência dos íons de Eu^{3+} na ausência de NPs de Ag. Quando comparado com o sistema TZO sem Ag o sistema TZNO-2 obteve maiores aumentos da eficiência do dispositivo fotovoltaico, demonstrando possibilidade de uso em células solares que queiram aproveitar as propriedades luminescentes dos íons de Eu^{3+}, para melhorar a eficiência de conversão de energia sem a utilização de NPs de Ag.

Quanto às amostras preparadas com íons de Tb^{3+} e Yb^{3+}, o sistema TZO foi o que apresentou maior luminescência, e este aspecto ocasionou maiores aumentos relativos na eficiência da célula solar, em relação ao sistema TZNO-1. Entretanto, os maiores valores efetivos de eficiência na célula solar de Si sem o uso do óleo na interface foram obtidos com as amostras do sistema TZNO-1, que apresentaram maior transmitância.

Com o dispositivo fotovoltaico BPW34 fabricado em c-Si, foi possível concluir que a utilização de íons de Eu^{3+} em conjunto com NPs de Ag promoveu maior aumento na eficiência de células solares fabricadas em c-Si, do que a combinação de íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} estudada.

Com o dispositivo FGAP71 fabricado em GaP, foi possível demonstrar que o material de fabricação do dispositivo fotovoltaico influencia diretamente na influência que íons de terras raras vão ter sobre a eficiência de conversão de energia. Visto que o maior aumento na eficiência foi obtido com o vidro dopado com íons de Eu^{3+} e NPs de Ag; mas o segundo melhor resultado foi obtido com o vidro contendo íons de Tb^{3+} e Yb^{3+}, que apresentou um aumento na eficiência bem superior que o mesmo vidro dopado apenas com íons de Eu^{3+}.

Com o dispositivo CiUSP (em c-Si), em que foi usado o óleo, destacamos os melhores resultados no aumento da eficiência de conversão de energia para a amostra TZO Eu2Ag (+12,71% $\Delta\eta$), seguida das amostras TZNO-2:Eu (+11,12% $\Delta\eta$) e TZO:0,15 Tb (+8,83% $\Delta\eta$). Ressalta-se a questão do uso do óleo para acoplamento colocado na interface, entre o dispositivo e o vidro de cobertura que representou uma forma eficaz de eliminar as perdas de luz por reflexão na camada de ar entre a célula e o dispositivo.

O conjunto dos resultados demonstrou que a mudança na eficiência dos diferentes dispositivos fotovoltaicos estudados, está associada aos processos luminescentes dos íons de terras raras incorporados nas matrizes vítreas. Também foi possível demonstrar que os materiais vítreos de teluretos dopados com íons de terras raras são candidatos potenciais para aplicações como cobertura de células solares, para aumentar a eficiência de conversão de energia elétrica. É importante citar que não há na literatura trabalhos que demonstrem a possibilidade de melhorar a eficiência de célula solares com a utilização de vidros de cobertura contendo NPs de Ag associadas com íons de terras raras e as matrizes estudadas neste trabalho.

Para uma continuidade deste trabalho é proposto: estudar concentrações maiores de íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} e observar se o aumento na concentração se reflete em um aumento na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos; estudar o efeito de outros sistemas vítreos; estudar a possibilidade do uso do material telureto dopado na forma de filme fino diretamente sobre o dispositivo fotovoltaico.

6 PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

Garcia, J. A. M.; Bontempo, L.; Gomez-Malagon, L. A.; Kassab, L. R. P.; Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu3+ and silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 88, p. 155-160, 2019.

B. C. Lima; L. A. Gómez-Malagón; A. S. L. Gomes; J. A. M. Garcia; L. R. P. Kassab; Plasmon-Assisted Efficiency Enhancement of Eu3+-Doped Tellurite Glass-Covered Solar Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 12, p. 6750-6755, 2017.

Luciano de A. Florêncio; Luis A. Gómez-Malagón; Bismarck C. Lima; Anderson S.L. Gomes; J.A. M. Garcia; Luciana R.P. Kassab. Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb-doped tellurite glass. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 468-475, 2016.

J. A. M. Garcia; L. R. P. Kassab; Roberto K. Onmori; B. C. Lima; L. A. Gómez-Malagón; A. S. L. Gomes; Influence of gold nanoparticles on Eu3+ doped GeO 2-Bi_2 O_3 glasses covered Silicon solar cell. In: **Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2016 31st Symposium on**. IEEE, p. 1-3, 2016.

7 REFERÊNCIAS

1. CHOUBEY, P. C.; OUDHIA, A.; DEWANGAN, R. A review: Solar cell current scenario and future trends. **Recent Research in Science and Technology**, v. 4, p. 8, 2012.
2. SARK, W. V.; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticules. **CIER-E-2012-8**, p. 1-28, 2012.
3. TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 7, p. 4117-4122, 2002.
4. BADESCU, V. et al. Improved model for solar cells with down-conversion and down-shifting of high-energy photons. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 2, p. 341, 2007.
5. WANG, H.-Q. et al. Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications. **Advanced Materials**, v. 23, n. 22-23, p. 2675-2680, 2011.
6. TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 3, p. 1668-1674, 2002.
7. KOECHNER, W. **Solid State Engineering**. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
8. CAMILO, M. E. et al. Influence of silver nanoparticles on the infrared-to-visible frequency upconversion in Tm3+/Er3+/Yb3+ doped GeO2-PbO glass. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 15, p. 153507, 2013.
9. BONFIM JUNIOR, F. A. et al. Infrared-to-visible upconversion in Yb 3+/Er 3+ co-doped PbO–GeO 2 glass with silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44, p. 2598-2601, 2010.
10. CAMILO, M. E. et al. White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho 3+/Tm 3+/Yb 3+ doped GeO 2–PbO glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 155-158, 2015.
11. VAN DER ENDE, B. M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 47, p. 11081-11095, 2009.
12. SILVA, D. M. et al. Influence of gold nanoparticles on the 1.53 µm optical gain in Er 3+/Yb 3+: PbO-GeO 2 RIB waveguides. **Optics express**, v. 22, n. 13, p. 16424-16430, 2014.
13. BELL, M. J. V. et al. Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass. **JOSA B**, v. 31, n. 7, p. 1590-1594, 2014.
14. KASSAB, L. R.; DA SILVA, D. S.; & DE ARAÚJO, C. B. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu 3+ doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113506, 2010.
15. ASSUMPÇÃO, T. A. A.; SILVA, D. M.; ARAUJO, C. B. Frequency upconversion properties of Ag: TeO 2–ZnO nanocomposites codoped with Yb 3+ and Tm 3+ ions. **pplied Physics B: Lasers and Optics**, v. 104, n. 4, p. 1029-1034, 2011.
16. GHOSHAL, S. K. et al. Gold nanoparticles assisted surface enhanced Raman scattering and luminescence of Er 3+ doped zinc–sodium tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 159, p. 265-273, 2015.

17. HOLLOWAY, D. G. **The Physical properties of Glass**. London: Wykeham Publications, 1973.
18. SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. UK: Royal Society of Chemistry, 2005.
19. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros**. Edição especial. ed. [S.l.]: Química Nova na Escola, 2001.
20. PAUL, A. **Chemistry of Glass**. New York: Chaoman and Hall, 1982.
21. ZACHARIASEN, H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
22. GOLDSCHMIDT, V. M. Crystal structure and chemical constitution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 25, p. 253-283, 1929.
23. PLUMAT, E. La formacion de systemes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins. **Silicates Industriels**, v. 1, p. 5-13, 1967.
24. DUMBAUGH, W. H.; LAPP, J. C. Heavy-Metal Oxide Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 9, p. 2315-2326, 1992.
25. GOLIS, E. P. et al. Investigations of tellurite glasses for optoelectronics devices. **Optica Applicata**, v. 38, n. 1, p. 163, 2008.
26. TAGIARA, N. S. et al. Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO2 glass and zinc-tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, p. 116-125, 2017.
27. EL-MALLAWANY, R. A. **Tellurite glasses handbook:** physical properties and data. [S.l.]: CRC press, 2016.
28. KOZHUKHAROV, V. et al. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 771-777, 1986.
29. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical materials**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
30. IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B. Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos 20Li2O-80TeO2. **Cerâmica**, p. 325-333, 2007.
31. SIDEK, H. A. A. et al. Synthesis and optical properties of ZnO-TeO 2 glass system. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 8, p. 1489, 2009.
32. WEBER, M. J. Science and technology of laser glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 123, n. 1-3, p. 208-222, 1990.
33. UPENDER, G.; SATHE, V. G.; MOULI, V. C. Raman spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 5, p. 1269-1273, 2010.
34. HONMA, T. et al. Thermo-Optic Properties and Electronic Polarizability in Alkali Tellurite Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3223-3229, 2010.
35. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
36. ROCIO, M. A. R. et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 35, p. 369-420, Março 2012.
37. HUMPHRIES, M. **Rare earth elements:** The global supply chain. [S.l.]: Congressional Research Service, v. 16, 2013.
38. DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quimica Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

39. BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J.; FERRARI, M. Preface: Photoluminescence in rare earths: Photonic materials and devices. **Optical Materials**, v. 41, p. 1-2, 2015.
40. DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied optics**, v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963.
41. RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar energy materials and solar cells**, v. 90, n. 9, p. 1189-1207, 2006.
42. BABU, A. M. et al. Optical properties of Eu 3+ ions in lead tungstate tellurite glasses. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 3, p. 574-578, 2011.
43. AWANG, N. J.; AZIZ, M.; YUSOFF, A. R. M. Preparation and Characterization of Single and Binary Metal Oxide Based on Zinc Oxide For Solar Cell Application. **Solid State Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 103-115, 2009.
44. HOU, X. et al. Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb 3+/Yb 3+ co-doped tellurite glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 27-30, 2013.
45. LIU, X. E. A. Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb3+–Yb3+ codoped lanthanum borogermanate glasses. **Applied Physics B**, v. 579, p. 27-30, 2009.
46. BRONGERSMA, M. L.; KIK, P. G. **Surface plasmon nanophotonics**. [S.l.]: [s.n.], 2007.
47. SCHULLER, J. A. et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. **Nature materials**, v. 9, n. 3, p. 193-204, 2010.
48. MOCK, J. J. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755-6759, 2002.
49. JIMENEZ, J. A. et al. Optical characterization of Ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass. **Journal of electronic materials**, v. 36, n. 7, p. 812-820, 2007.
50. DA SILVA, D. M. **Fabricação e Caracterização de guias de onda baseadas em filmes finos e vidros de óxidos de metal pesado dopados com Er3+ e Yb3+ e contendo nanopartículas metálicas para aplicação em dispositivos fotônicos**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 214. 2012.
51. PRASAD, P. N. Nanophotonics. New Jersey: Hoboken, 2004.
52. MAIER, S. A. **Plasmonics:** fundamentals and applications. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
53. ANGER, P.; BHARADWAJ, P.; NOVOTNY, L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. **Physical review letters**, v. 96, n. 11, p. 113002, 2006.
54. PILLONNET, A. et al. Coupling distance between Eu3+ emitters and Ag nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 15, p. 153115, 2012.
55. AMJAD, R. J. et al. Surface enhanced Raman scattering and plasmon enhanced fluorescence in zinc-tellurite glass. **Optics Express**, v. 21, n. 12, p. 14282-14290, 2013.
56. SOM, T.; KARMAKAR, B. Nanosilver enhanced upconversion fluorescence of erbium ions in Er 3+: Ag-antimony glass nanocomposites. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, p. 013102, 2009.
57. VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Jonas Rafael. Energia solar fotovoltaica:** conceitos e aplicações. São Paulo: Érica, 2012.
58. STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. **Solid state electronic devices**. New Jersey: Prentice Hall, v. 4, 2000.
59. SHALAV, A.; RICHARDS, B. S.; GREEN, M. A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 9, p. 829-842, 2007.

60. DAY, J.; SENTHILARASU, S.; MALLICK, T. K. Improving spectral modification for applications in solar cells: a review. **Renewable Energy**, 2018.
61. RIVERA, V. A. G. et al. Plasmon-photon conversion to near-infrared emission from Yb 3+:(Au/Ag-nanoparticles) in tungsten-tellurite glasses. **Scientific reports**, v. 6, p. 18464, 2016.
62. ZHOU, X. et al. Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb 3+/Yb 3+ co-doped tellurite glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 27-30, 2013.
63. ZHOU, X. et al. An Efficient Dual-Mode Solar Spectral Modification for c-Si Solar Cells in Tm3+/Yb3+ Codoped Tellurite Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 7, p. 2300-2305, 2016.
64. DUMONT, L. et al. an efficient down-conversion layer compatible with a silicon solar cell process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 145, p. 84-92, 2016.
65. GONZÁLEZ-PÉREZ, S. et al. Luminescent polymeric film containing an Eu (III) complex acting as UV protector and down-converter for Si-based solar cells and modules. **Surface and Coatings Technology**, v. 271, p. 106-111, 2015.
66. FLORÊNCIO, L. D. A. et al. Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb-doped tellurite glass. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 468-475, 2016.
67. YAO, N. et al. Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells with down conversion material ZnO: Eu3+, Dy3+. **Journal of Power Sources**, v. 267, p. 405-410, 2014.
68. HOU, X. et al. High-performance perovskite solar cells by incorporating a ZnGa2O4: Eu3+ nanophosphor in the mesoporous TiO2 layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 149, p. 121-127, 2016.
69. HUNG, W.-B.; CHEN, T.-M. Efficiency enhancement of silicon solar cells through a downshifting and antireflective oxysulfide phosphor layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 133, p. 39-47, 2015.
70. HO, W. J. et al. Performance enhancement of planar silicon solar cells through utilization of two luminescent down-shifting Eu-doped phosphor species. **Thin Solid Films**, v. 618, p. 141-145, 2016.
71. MAALEJ, O. et al. Visible to near-infrared down-shifting in Tm3+ doped fluoride glasses for solar cells efficiency enhancement. **Optical Materials**, v. 60, p. 235-239, 2016.
72. UEKERT, T. et al. Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 155, p. 1-8, 2016.
73. HODGSON, S. D. et al. The impact of quantum dot concentration on the optical properties of QD/PMMA luminescent down-shifting films applied to CdTe photovoltaic devices. **Nano Energy**, v. 4, p. 1-6, 2014.
74. SONG, P.; ZHANG, C.; ZHU, P. Eu3+-Mn2+-doped bi-functional glasses with solar photon downshifting: Application to CdS/CdTe solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 14-19, 2016.
75. ROSS, D. et al. The impact of luminescent down shifting on the performance of CdTe photovoltaics: impact of the module vintage. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 4, n. 1, p. 457-464, 2014.
76. PAREL, T. S.; DANOS, L.; MARKVART, T. Application of concentrating luminescent down-shifting structures to CdS/CdTe solar cells with poor short wavelength response. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 140, p. 306-311, 2015.

77. WANG, C. et al. Long Afterglow SrAl2O4: Eu2+, Dy3+ Phosphors as Luminescent Down-Shifting Layer for Crystalline Silicon Solar Cells. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 4, p. 722-727, 2015.
78. SONG, P.; ZHANG, C.; ZHU, P. Research phosphate glass in combination with Eu/Tb elements on turning sunlight into red/green light as photovoltaic precursors. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 51, n. 6, 2015. ISSN 1-5.
79. CHEN, J. Y. et al. Efficiency improvement of Si solar cells using metal-enhanced nanophosphor fluorescence. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 168-174, 2014.
80. HO, W. J. et al. Improving efficiency of silicon solar cells using europium-doped silicate-phosphor layer by spin-on film coating. **Applied Surface Science**, v. 365, p. 120-124, 2016.
81. WU, J. et al. Dual functions of YF3: Eu3+ for improving photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Scientific reports**, v. 3, p. 2058, 2013.
82. AHMED, H.; DORAN, J.; MCCORMACK, S. J. Increased short-circuit current density and external quantum efficiency of silicon and dye sensitised solar cells through plasmonic luminescent down-shifting layers. **Solar Energy**, v. 126, p. 146-155, 2016.
83. QINGBEI, L. E. A. Preparation of Gd2O3:Eu3+ Downconversion Luminescent Material and its Application in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 28-29, p. 3114–3118, 2011.
84. DE ASSUMPÇÃO, T. A. A. **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. [S.l.], p. 114. 2010.
85. ZHOU, X. et al. ZHOU, Xianju et al. Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb 3+/Yb 3+ co-doped tellurite glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 27-30, 2013.
86. KASSAB, L. R. et al. Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu 3+ doped GeO 2–Bi 2 O 3 glasses. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 10, p. 101912, 2009.
87. GARCIA, J. A. M. et al. **Influence of gold nanoparticles on Eu 3+ doped GeO 2-Bi 2 O 3 glasses covered Silicon solar cell**. Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2016 31st Symposium. [S.l.]: IEEE. 2016. p. 1-3.
88. MARGARYAN, A.; PILIAVIN, M. A. **Germanate glasses:** structure, spectroscopy, and properties. [S.l.]: Artech House Publishers, 1993.
89. TERRA, I. A. A. et al. Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb3+–Yb3+ co-doped ZrO2 nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 7, p. 073105, 2013.
90. TERRA, I. A. A. et al. Down-conversion process in Tb 3+–Yb 3+ co-doped Calibo glasses. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 7, p. 1678-1682, 2012.
91. DUAN, Q. et al. Quantum cutting mechanism in NaYF 4: Tb 3+, Yb 3+. **Optics letters**, v. 37, n. 4, p. 521-523, 2012.
92. DE LA MORA, M. B. et al. Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 165, p. 59-71, 2017.