

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

GUILHERME RODRIGUES DA SILVA MATTOS

**Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal-dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas**

SÃO PAULO  
2023



GUILHERME RODRIGUES DA SILVA MATTOS

**Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal-dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO  
2023

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 anuência de seu orientador.

São Paulo, 26 de junho de 2023

Assinatura do autor:

Guilherme R. da S. Mattos

Assinatura do orientador:

Luiz Carlos Bezerra Pinheiro

### Catálogo-na-publicação

Mattos, Guilherme Rodrigues da Silva

Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas / G. R. S. Mattos -- versão corr. -- São Paulo, 2023. 107 p.

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

1.Células solares 2.Vidro 3.Terras raras 4.Nanopartículas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

GUILHERME RODRIGUES DA SILVA MATTOS

**Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal-dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

SÃO PAULO  
2023

Nome: MATTOS, Guilherme Rodrigues da Silva

Título: Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal-dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 03/05/2023

Banca Examinadora

Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Roberto Koji Onmori

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Julgamento: Aprovado

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab pela orientação, dedicação e paciência ao longo do meu mestrado.

Ao Prof. Dr. Luis Arturo Gómez Malagón pelo uso do simulador solar e das instalações no laboratório do Instituto de Inovação Tecnológica da Universidade de Pernambuco (IIT/UPE).

À Profa. Dra. Olga de Castro Vilela do Centro de Energias Renováveis da Universidade Federal de Pernambuco (CER-UFPE) pela célula solar de multijunção usada nos experimentos.

Ao Me. José Augusto Martins Garcia, auxiliar docente do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À Me. Camila Dias da Silva Bordon pelo auxílio nas caracterizações ópticas realizadas.

Ao Lucas Vinícius Gusson da Silva pelo auxílio na produção das amostras de vidro utilizadas neste trabalho.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP) pelo uso dos equipamentos e das instalações do LTMFO.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Ao CNPq pelo financiamento concedido por meio da bolsa de mestrado.

Ao INCT/Fotônica do CNPq pela compra de materiais de consumo e equipamentos permanentes.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM) por ter disponibilizado suas instalações para as análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos amigos Me. Renato Mítio Gunji, Me. Daniel Kendji Kumada, Me. Marcos Vinicius de Moraes Nishimura, Me. Augusto Anselmo Amaro, Me. Luiz Murilo Marques Barreto e Thiago Vecchi Fernandes pela ajuda e companhia durante o meu mestrado.

A todos os amigos do LTMFO pelo apoio, trabalho e pelos momentos que passamos.

Por fim, aos meus pais e a minha família por todo o apoio e carinho.



“Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic.”

Arthur C. Clarke



## RESUMO

MATTOS, G. R. S. **Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal-dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

O presente estudo relata o aumento da eficiência da célula solar de multijunção usando, como camada de cobertura, vidros  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$  (com e sem  $\text{AgNO}_3$ ) e codopados com ambos os íons. A influência dos processos de conversão descendente e dos mecanismos de transferência de energia entre os íons de  $\text{Tb}^{3+}$  e de  $\text{Eu}^{3+}$  foram investigados usando diferentes concentrações de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Além disso, os efeitos plasmônicos das nanopartículas de Ag no aumento de eficiência da célula solar também foram estudados e comparados com aqueles promovidos por diferentes concentrações de dopante. As amostras foram produzidas usando o método de fusão, seguido de resfriamento rápido e tratamento térmico do vidro para redução das tensões internas. Foram realizadas caracterizações ópticas, para verificar a interferência dos íons de terras-raras e das nanopartículas nas emissões das amostras, e de microscopia eletrônica de transmissão para a identificação da forma e do tamanho das nanopartículas. Finalmente, as amostras foram colocadas sobre uma célula solar de multijunção que foi submetida à caracterização elétrica para comprovar, experimentalmente, a influência da adição das coberturas vítreas, a fim de determinar o aumento da eficiência do dispositivo fotovoltaico. Neste caso, uma célula solar de junção tripla de  $\text{InGaP-InGaAs-Ge}$ , com eficiência de conversão de energia de  $\sim 31,9\%$ , foi utilizada nos experimentos. A amostra dopada somente com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  promoveu o maior aumento de eficiência de  $14,1\%$ , em relação a célula solar sem a cobertura. Por outro lado, observou-se um aumento de  $12,9\%$  quando foi usado um vidro dopado com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{AgNO}_3$  como cobertura vítrea. Dentre as amostras codopadas, o aumento de eficiência da célula solar de  $10,3\%$  foi alcançado quando coberta pelo vidro preparado com a maior concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Nestes casos, as combinações das maiores intensidades de luminescência e transmitância resultaram na otimização do desempenho da célula solar. Este estudo mostra pela primeira vez a possibilidade de uso dos processos de conversão descendente, dos mecanismos de transferência de energia entre íons de terras-raras e dos efeitos das nanopartículas metálicas em vidros  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ , demonstrando que são promissores para otimizar a eficiência de células solares de multijunção.

Palavras-chave: Vidros germanato. Célula solar. Terra-rara. Európio. Térbio. Conversão descendente. Nanopartículas de prata.



## ABSTRACT

MATTOS, G. R. S. **Study of the efficiency of solar cells covered with metal-dielectric composites formed by glasses doped with rare-earth ions and crystalline nanoparticles.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

The present study reports the efficiency growth of the multijunction solar cell using, as cover layer,  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions (with and without  $\text{AgNO}_3$ ) and co-doped with both ions. The influence of down-conversion processes and energy transfer mechanisms between  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions were investigated using different concentrations of  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Furthermore, the plasmonic effects of Ag nanoparticles in increasing the efficiency of the solar cell were also studied and compared with those promoted by different doping concentrations. The samples were produced using the melt-quenching method, followed by heat treatment of the glass to reduce internal stresses. Optical characterizations were carried out to verify the interference of rare-earth ions and nanoparticles in the sample emissions, and transmission electron microscopy to identify the shape and size of the nanoparticles. Finally, the samples were placed on a multijunction solar cell that was submitted to electrical characterization to prove, experimentally, the influence of the addition of glass coverings, in order to determine the efficiency enhancement of the photovoltaic device. In this case, an InGaP-InGaAs-Ge triple junction solar cell, with energy conversion efficiency of ~31.9%, was used in the experiments. The sample doped only with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{AgNO}_3$  promoted the highest efficiency increase of 14.1%, with respect to the solar cell without the cover. On the other hand, an increase of 12.9% was observed when a glass doped with  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  and  $\text{AgNO}_3$  was used as a glass covering. Among the co-doped samples, solar cell efficiency increase of 10.3% was achieved when covered by the glass prepared with the highest concentration of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . In these cases, combinations of higher luminescence and transmittance intensities resulted in optimized solar cell performance. This study shows for the first time the possibility of using down-conversion processes, energy transfer mechanisms between rare-earth ions and the effects of metallic nanoparticles in  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  glasses, demonstrating that they are promising to optimize the efficiency of multijunction solar cells.

Keywords: Germanate glasses. Solar cell. Rare-earth. Europium. Terbium. Down-conversion. Silver nanoparticles.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Variação do volume específico com a temperatura. (a) Definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado) e (b) intervalo da transição vítrea ( $\beta$ : taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ ).....	32
Figura 2.2 – Determinação de $T_g$ por meio da técnica DTA .....	33
Figura 2.3 – Projeção da estrutura tipo quartzo- $\alpha$ (esquerda) e estrutura tipo rutilo (direita) no plano (001).....	35
Figura 2.4 – Diagrama do aparelho descrito por Becquerel .....	37
Figura 2.5 – Estrutura do c-Si dopado do tipo n e tipo p.....	39
Figura 2.6 – Ilustração do processo fotovoltaico em células solares.....	40
Figura 2.7 – Processo de produção para típicas células solares de c-Si comerciais.....	41
Figura 2.8 – Fase inicial do processo CZ; produção de c-Si .....	41
Figura 2.9 – Células solares mono-Si e p-Si e a seção transversal simplificada de uma célula solar mono-Si comercial .....	42
Figura 2.10 – Estrutura de uma célula fotovoltaica de junção tripla.....	43
Figura 2.11 – O espectro solar AM1.5 e as partes do espectro que podem, em teoria, ser utilizadas por: (a) células solares de Si; (b) células solares de multijunção.....	44
Figura 2.12 – Relação entre parâmetro de rede e <i>band gap</i> de compostos ternários e quaternários da família III-V .....	46
Figura 2.13 – Espectros de referência AM0 e AM1.5G.....	48
Figura 2.14 – Exemplo de curvas I-V (preto) e P-V (vermelho) de uma célula solar.....	50
Figura 2.15 – Caracterização elétrica (J-V) de uma célula solar sob condições de iluminação .....	51
Figura 2.16 – Representação diagramática da luminescência .....	54
Figura 2.17 – Esquema da oscilação dos plasmons de superfície em NPs metálicas.....	56
Figura 2.18 – Espectros de absorção óptica de NPs de Au com diferentes tamanhos .....	56
Figura 2.19 – Espectro solar AM1.5 (área azul) e a resposta espectral de células solares de c-Si (área verde).....	58
Figura 2.20 – Áreas do espectro aproveitadas com os processos de conversão descendente (área vermelha) e ascendente (área amarela), espectro solar AM1.5 (área azul) e a resposta espectral de células solares de c-Si (área verde).....	59
Figura 2.21 – Curvas de I-V para células solares nuas e cobertas com: (a) TZO e (b) TZNO. As linhas pontilhadas representam o ponto de potência máxima.....	62
Figura 2.22 – Espectros de emissão com excitação em 405 nm de vidros GP dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Au}_2\text{O}_3$ tratados termicamente durante 2 e 14 horas .....	62
Figura 2.23 – Distribuição de tamanhos das NPs de $\text{TiO}_2$ obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o vidro GP dopado com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2$ ; (b) resultado de difração de elétrons e os anéis que correspondem às reflexões dos planos cristalinos do $\text{TiO}_2$ na fase anatase .....	63

Figura 2.24 – As imagens de STEM mostram a distribuição espacial de (a) Te, (b) Ge, (c) Pb, (d) O, (e) Eu e (f) Ag na amostra TGP dopada com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$ (as cores são ilustrativas)	64
Figura 3.1 – Etapas utilizadas para produção dos vidros	66
Figura 3.2 – Forno usado na fusão dos reagentes	67
Figura 3.3 – Representação arranjo experimental para a caracterização do espectro de absorvância e transmitância	69
Figura 3.4 – Interações entre a luz e a amostra	69
Figura 3.5 – Representação do arranjo experimental para as medidas de emissão usando laser de 405 nm como fonte de excitação	70
Figura 3.6 – Representação do arranjo experimental para as medidas de emissão usando a lâmpada de Xe do fluorímetro como fonte de excitação em 377 nm	71
Figura 3.7 – MET utilizado na caracterização	72
Figura 3.8 – Simulador solar; teste com célula solar de referência	72
Figura 3.9 – Célula solar de multijunção utilizada	73
Figura 3.10 – Eficiência quântica externa da célula solar de multijunção utilizada	73
Figura 3.11 – Posicionamento da amostra sobre a célula solar	74
Figura 3.12 – Caracterização elétrica da célula solar de multijunção coberta por um vidro usando simulador solar como fonte de luz	74
Figura 4.1 – Espectros de absorção das amostras de vidro dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$	76
Figura 4.2 – Espectros de absorção das amostras de vidro dopadas com $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e $\text{AgNO}_3$	77
Figura 4.3 – Espectros de absorção das amostras de vidro codopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Tb}_4\text{O}_7$	77
Figura 4.4 – Espectros de transmitância das amostras de vidro dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$	78
Figura 4.5 – Espectros de transmitância das amostras de vidro dopadas com $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e $\text{AgNO}_3$	79
Figura 4.6 – Espectros de transmitância das amostras de vidro codopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Tb}_4\text{O}_7$	79
Figura 4.7 – Espectros de emissão das amostras de vidro dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$ (excitação em 405 nm)	80
Figura 4.8 – Diagrama de níveis de energia dos íons de $\text{Eu}^{3+}$	81
Figura 4.9 – Espectros de emissão das amostras de vidro dopadas com $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e $\text{AgNO}_3$ (excitação em 377 nm)	82
Figura 4.10 – Diagrama de níveis de energia dos íons de $\text{Tb}^{3+}$	82
Figura 4.11 – Espectros de emissão das amostras de vidro codopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (excitação em 377 nm)	83
Figura 4.12 – Diagrama de níveis de energia dos íons de $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$	83
Figura 4.13 – Imagens de MET da amostra de vidro com 1,0% de $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e 0,5% de $\text{AgNO}_3$	84

Figura 4.14 – Resultados de I-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$ .....	85
Figura 4.15 – Resultados de I-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e $\text{AgNO}_3$ .....	86
Figura 4.16 – Resultados de I-V para a célula coberta com amostras vítreas codopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .....	86
Figura 4.17 – Resultados de P-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$ .....	87
Figura 4.18 – Resultados de P-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e $\text{AgNO}_3$ .....	87
Figura 4.19 – Resultados de P-V para a célula coberta com amostras vítreas codopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .....	88
Figura 4.20 – Múltiplas refrações e reflexões de um raio incidente G atravessando um sistema com três meios .....	90
Figura 4.21 – Múltiplas refrações e reflexões durante a passagem de um raio incidente $\tau_{01}$ através de um sistema de duas camadas. Neste caso, $\tau_{01}$ foi usado apenas para representar o ponto inicial, mas não um valor real.....	91



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Energias vibracionais máximas, $h\nu_{max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), em vidros inorgânicos .....	34
Tabela 2.2 – Resumo dos melhores resultados do grupo LTMFO .....	64
Tabela 3.1 – Concentração de dopantes .....	66
Tabela 3.2 – Temperatura e tempo da fusão e do tratamento térmico dos vidros .....	66
Tabela 3.3 – Pureza dos reagentes utilizados .....	67
Tabela 4.1 – Parâmetros elétricos obtidos para a célula solar descoberta (nua) e coberta com as amostras vítreas .....	88



## LISTA DE ABREVIATURAS

AM	massa de ar
a-Si	silício amorfo
BSF	superfície traseira
CIGS	seleneto de cobre, índio e gálio
c-Si	silício cristalino
CZ	Czochralski
DTA	análise térmica diferencial
EQE	eficiência quântica externa
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
IR	infravermelho
LED	<i>light-emitting diode</i>
mc-Si	silício microcristalino
MET	microscópio eletrônico de transmissão
mono-Si	silício monocristalino
NP	nanopartícula
OLED	<i>organic light-emitting diode</i>
p-Si	silício policristalino
RPS	banda de ressonância de plasmon de superfície
STEM	microscopia eletrônica de transmissão por varredura
TR	terra-rara
UV	ultravioleta
VIS	visível



## LISTA DE SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CER-UFPE	Centro de Energias Renováveis da Universidade Federal de Pernambuco
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
IIT/UPE	Instituto de Inovação Tecnológica da Universidade de Pernambuco
INCT	Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

TZO	matriz vítrea TeO <sub>2</sub> -ZnO
TZNO	matriz vítrea TeO <sub>2</sub> -ZnO-Na <sub>2</sub> O
GP	matriz vítrea GeO <sub>2</sub> -PbO
TGP	matriz vítrea TeO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> -PbO
GPA	matriz vítrea GeO <sub>2</sub> -PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	porcentagem
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea (°C)
T <sub>x</sub>	temperatura de cristalização (°C)
L	líquido
LS	líquido super-resfriado
β	taxa de resfriamento
ΔV	diferença de volume específico (m <sup>3</sup> )
[T <sub>g</sub> ]	intervalo de transição vítrea (°C)
ΔT	diferença de temperatura (°C)
<i>t</i>	tempo (s)
<i>f(t)</i>	em função do tempo
<i>h</i>	constante de Planck
<i>v<sub>max</sub></i>	frequência máxima do fóton
cm	centímetro
e <sup>-</sup>	elétron
h <sup>+</sup>	lacuna
eV	elétron-volt
W	Watt
m	metro
nm	nanômetro
Å	angstrom
°C	graus Celsius
°	graus
K	graus Kelvin
I <sub>sc</sub>	corrente de curto-circuito (A)
V <sub>oc</sub>	tensão de circuito aberto (V)
I <sub>max</sub>	corrente de potência máxima (A)
V <sub>max</sub>	tensão de potência máxima (V)
P <sub>max</sub>	potência máxima de saída (W)
FF	fator de preenchimento
P <sub>in</sub>	potência de entrada (W)

PCE	eficiência de conversão de energia (%)
$\eta$	eficiência de conversão de energia (%)
I	corrente (A)
V	diferença de potencial/tensão (V)
P	potência (W)
I-V	corrente em função da tensão
P-V	potência em função da tensão
mA	miliampere
mW	miliwatt
$J_{sc}$	densidade de corrente máxima ou de curto-circuito ( $A/m^2$ )
J	densidade de corrente ( $A/m^2$ )
$I_{Sol}$	irradiância do sol ( $W/m^2$ )
A	área ( $m^2$ )
exc <sub>A</sub>	excitação do ativador/aceitador
em <sub>A</sub>	emissão do ativador/aceitador
exc <sub>S</sub>	excitação do sensibilizador/doador
em <sub>S</sub>	emissão do sensibilizador/doador
$\mu A$	microampere
u.a.	unidade arbitrária
$\Delta\eta$	diferença de eficiência de conversão de energia (%)
g	grama
$\mu m$	micrometro
mm	milímetro
kV	quilovolt
$n$	índice de refração
d	distância interplanar
G	irradiância ( $W/m^2$ )
$\alpha$	coeficiente de absorção
$\delta$	espessura
$\tau$	coeficiente de transmissão
$\rho$	coeficiente de reflexão
$\theta$	ângulo ( $^\circ$ )
$\hat{\tau}$	coeficiente de transmissão com intensidade normalizada
$\hat{\rho}$	coeficiente de reflexão com intensidade normalizada
$\tau_T$	coeficiente de transmissão total
$\rho_T$	coeficiente de reflexão total
$\bar{\tau}$	coeficiente de transmissão inversa
$\bar{\rho}$	coeficiente de reflexão inversa

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	31
2.1	VIDROS.....	31
2.1.1	Vidros de germanato .....	33
2.2	ENERGIA SOLAR .....	35
2.2.1	Célula solar.....	37
2.2.2	Funcionamento da célula solar .....	39
2.2.3	Célula solar de Si .....	40
2.2.4	Célula solar de multijunção.....	42
2.2.5	Simulador solar .....	47
2.2.6	Propriedades de caracterização de células solares .....	49
2.3	TERRAS-RARAS.....	52
2.3.1	Mecanismos de transferência de energia.....	53
2.3.2	Luminescência.....	54
2.4	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	55
2.4.1	Plasmons de superfície.....	55
2.5	O PAPEL DOS PROCESSOS DE CONVERSÃO DESCENDENTE E ASCENDENTE NA EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES .....	57
2.5.1	Estudos com vidros usados como cobertura em células solares .....	60
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	65
3.1	AMOSTRAS PRODUZIDAS.....	65
3.2	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	66
3.3	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS .....	68
3.3.1	Espectroscopia de absorbância e transmitância .....	68
3.3.2	Espectroscopia de luminescência .....	70
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	71
3.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CÉLULA SOLAR .....	72
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	75
4.1	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS .....	75
4.1.1	Espectros de absorbância .....	75
4.1.2	Espectros de transmitância.....	78
4.1.3	Espectros de luminescência .....	80
4.2	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	84
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CÉLULA SOLAR .....	85

4.4	USO DO ÓLEO PARA MINIMIZAR AS PERDAS POR REFLEXÃO .....	90
5	CONCLUSÕES.....	93
	PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES.....	95
	REFERÊNCIAS.....	97

## 1 INTRODUÇÃO

Fontes de energia consideradas inesgotáveis para os padrões humanos de utilização são consideradas fontes renováveis de energia. Podemos utilizá-las continuamente e nunca se acabam, pois sempre se renovam. Exemplos de energia como a hidrelétrica, a eólica, a oceânica, a geotérmica, a de biomassa e a solar, podem ser diretamente aproveitadas para aquecimento ou geração de eletricidade [1].

O Sol é a principal fonte de energia do nosso planeta. A superfície da Terra recebe anualmente uma quantidade de energia solar, nas formas de luz e calor, suficiente para suprir milhares de vezes as necessidades mundiais durante o mesmo período. Porém, apenas uma pequena parcela dessa energia é aproveitada [1].

Células fotovoltaicas, essencialmente, são dispositivos capazes de converter luz em energia elétrica. As fabricadas em Si monocristalino (mono-Si) têm, tipicamente, uma eficiência de conversão de energia entre 15 e 24% e a de Si policristalino (p-Si) entre 12 e 18%, aproximadamente [2,3]. A baixa eficiência está relacionada a vários fatores: 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, calor, correntes de fuga, entre outros. Contudo, o fator que gera a maior parte da perda de eficiência nestas células solares está relacionado com uma larga faixa de comprimentos de onda, emitidos pelo Sol, que não são absorvidos adequadamente pelo dispositivo e, assim, não contribuem para o processo fotovoltaico de geração de energia elétrica [4–7].

Diversos estudos foram propostos e tiveram como objetivo a diminuição de tais perdas. Algumas abordagens utilizam diferentes tipos de materiais durante a fabricação da célula solar, com diferentes níveis de energia de banda proibida (*band gap*) como, por exemplo, células solares de multicamada (multijunção). Outra abordagem é a utilização de processos de conversão de comprimentos de onda através de materiais luminescentes [4,5]. Assim, uma maneira de melhorar a eficiência de conversão neste sistema consistiria em utilizar um destes processos de conversão, chamado conversão descendente, onde fótons com energia elevada são convertidos em fótons de menor energia [6]. Este mecanismo pode proporcionar o aumento da eficiência de células solares, quando materiais, como o vidro, dopados com íons de terras-raras (TRs) são usados como cobertura sobre o dispositivo fotovoltaico. Além disso, a presença de nanopartículas (NPs) no vidro pode engrandecer a luminescência das TRs e também contribuir

no aumento da eficiência da célula solar. Muitos resultados do grupo abordaram esse tema com sucesso em matrizes com  $\text{GeO}_2$  [8–10].

Existem poucos estudos na literatura relacionados a utilização de vidros como cobertura em dispositivos fotovoltaicos com o intuito de aumentar a eficiência de conversão de energia do sistema. Na maioria dos casos, estudam o potencial do material para aumentar a eficiência dos dispositivos através de resultados espectroscópicos, sem realizar a caracterização elétrica para comprovar o aumento de seus desempenhos. Uma parte significativa dos trabalhos referentes a este tema são do nosso grupo do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), que fez uso das matrizes  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  (TZO),  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$  (TZNO),  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  (GP) e  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  (TGP). Este é, portanto, o primeiro trabalho que investiga o uso da matriz  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  (GPA) para a cobertura de células solares, sendo que foi motivado por resultados anteriores do grupo LTMFO, onde foi mostrada a influência de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na melhoria da resposta óptica de vidros dopados com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  [11] e também na possibilidade de aplicações em laser randômico com o mesmo dopante [12].

Este trabalho tem como objetivo a produção de amostras vítreas de GPA, dopadas com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  (com e sem NPs de Ag), dopadas com íons de  $\text{Tb}^{3+}$  (com e sem NPs de Ag), e codopadas com ambos os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$ , para serem utilizadas como cobertura em uma célula solar de multijunção. A influência dos processos de conversão descendente e dos mecanismos de transferência de energia (TE) entre os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$  serão investigadas usando diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , bem como os efeitos plasmônicos das NPs de Ag devido a dopagem com  $\text{AgNO}_3$ , e as propriedades de absorção e transmissão dos vidros. Serão feitas caracterizações elétricas para verificar os efeitos anteriormente mencionados e correlacioná-los com o desempenho do dispositivo fotovoltaico utilizado.

A produção e as caracterizações ópticas das amostras de vidro, do presente trabalho, foram feitas no LTMFO, da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP). Foram realizadas caracterizações de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) para a identificação da forma e do tamanho das NPs. As caracterizações elétricas sobre o dispositivo fotovoltaico foram feitas no laboratório do Instituto de Inovação Tecnológica da Universidade de Pernambuco (IIT/UPE).

O trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, a qual contém os principais conceitos que dão embasamento teórico para o presente estudo; o capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no decorrer da

pesquisa para o preparo e caracterização das amostras vítreas; os resultados e discussões obtidos são apresentados no capítulo 4; o capítulo 5 expõe as conclusões.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 VIDROS

A definição rigorosa do vidro enfrenta várias controvérsias; não há uma definição que seja unânime na literatura. Sabe-se que todos os vidros encontrados até hoje compartilham duas características comuns. Os vidros não tem um arranjo atômico periódico de longo alcance e cada vidro exibe um comportamento de transformação dependente do tempo. Esse comportamento ocorre em uma faixa de temperatura conhecida como região de transição vítrea [13]. Tendo em vista essa discussão, uma das definições, segundo Shelby (2005, p. 3), descreve o vidro como

[...] um sólido amorfo completamente desprovido de estrutura atômica periódica de longo alcance e exibindo uma região de comportamento de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe o fenômeno de transição vítrea é um vidro.

Além da definição anterior, é cabível destacar que o estado vítreo se encontra numa condição metaestável, ou seja, que pode espontaneamente cristalizar [13]. Há inclusive controversas no que se refere a definição do vidro como sendo um sólido totalmente amorfo.

Contudo, Zanotto e Mauro (2017, p. 490) reportaram, recentemente, que “o vidro é um estado de não-equilíbrio e não cristalino da matéria que parece sólido em uma escala de tempo curta, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido”. Segundo eles esta é uma descrição intuitiva para o público em geral e jovens estudantes [14]. Ainda de acordo com eles, uma descrição alternativa, mais elaborada, que esclarece as suas propriedades gerais, é que

O vidro é um estado de matéria condensado não cristalino e não equilibrado que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de líquido super-resfriado. Seu destino final é solidificar, ou seja, cristalizar.

Esta última definição é direcionada aos que têm conhecimento sobre o fenômeno de transição vítrea [14].

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado no processo de produção do vidro, ou mesmo em uma caracterização posterior. Tomando em conta o material fundido, ou seja, no seu estado líquido e decrescendo gradativamente a temperatura, chega-se à temperatura de cristalização ( $T_x$ ). Neste ponto, podem ocorrer dois fenômenos distintos: o material pode se cristalizar, passando por uma descontinuidade no volume específico que geralmente está associada a uma contração, ou pode passar a um estado de líquido super-resfriado sem ocorrer descontinuidade ao chegar à  $T_x$ . No

último caso, o líquido super-resfriado mantém a taxa de contração no volume do líquido inicial. À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade e, à uma determinada temperatura  $T_g$ , ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e, em virtude disso,  $T_g$  é definida como a temperatura de transição vítrea. O processo descrito pode ser visto na Figura 2.1a [15].

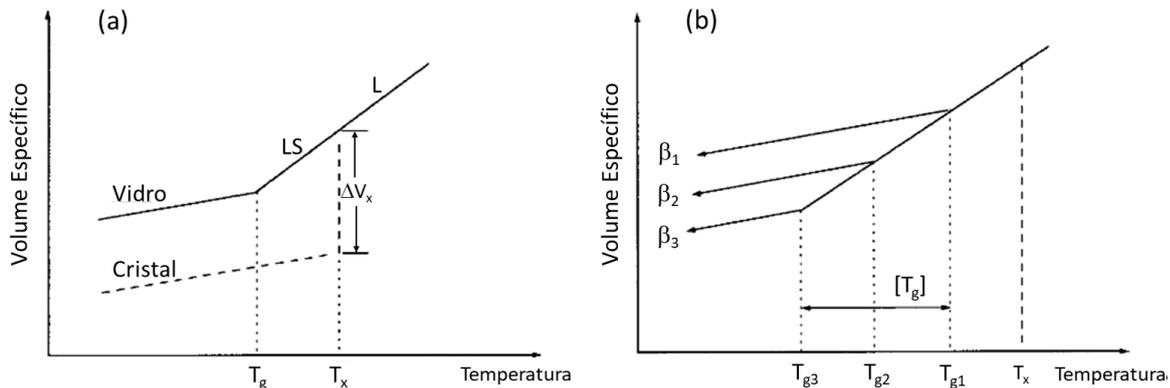


Figura 2.1 – Variação do volume específico com a temperatura. (a) Definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado) e (b) intervalo da transição vítrea ( $\beta$ : taxa de resfriamento onde  $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ )

Fonte: Adaptado de Araújo (1997).

Ao contrário do que ocorre com a  $T_x$  à pressão constante, a posição de  $T_g$  varia com a taxa de resfriamento ( $\beta$ ). Um rápido resfriamento desloca a  $T_g$  para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento desloca  $T_g$  para baixas temperaturas. Por esta razão, em muitos casos, é preferível substituir  $T_g$  por um intervalo de transição vítrea  $[T_g]$  delimitado para valores de  $T_g$  a alta e baixa taxa de resfriamento, conforme é mostrado na Figura 2.1b [15].

Por fim, a temperatura  $T_g$  pode ser obtida em laboratório por meio da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*) (Figura 2.2) [16]. A técnica fundamenta-se no registro da diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra e um material inerte como referência, geralmente  $Al_2O_3$  calcinado, quando ambos estão sujeitos a uma variação linear da temperatura com o tempo ( $t$ ). Com o aquecimento da amostra um efeito endotérmico é observado. A temperatura  $T_g$  corresponde então ao ponto de inflexão na curva  $\Delta T = f(t)$  [13,15].

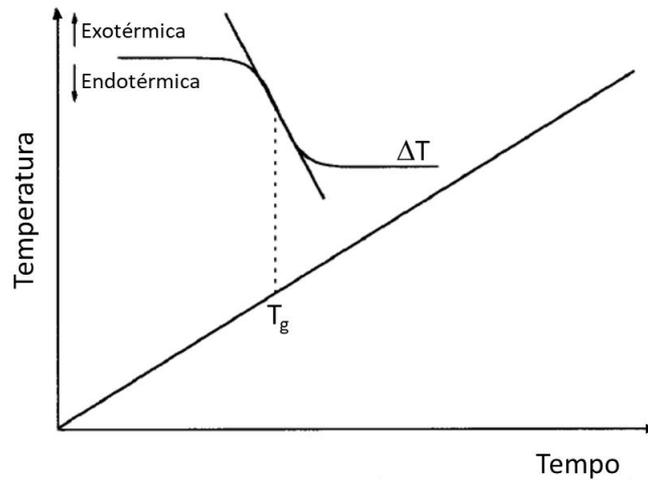


Figura 2.2 – Determinação de  $T_g$  por meio da técnica DTA

Fonte: Adaptado de Vogel *et al.* (1989).

### 2.1.1 Vidros de germanato

Nos vidros, a luminescência de terras-raras (TRs) tem, em geral, eficiências quânticas mais altas do que a luminescência dos íons de orbitais 3d e 4d. Isso se deve ao fato de que os orbitais 4f estão bastante isolados do meio circundante. A eficiência quântica da luminescência é definida como o número de fótons emitidos dividido pelo número de fótons absorvidos e, na maioria dos casos, é igual à razão entre o tempo de vida medido e o tempo de vida radiativo de um determinado nível [17]. Neste caso, a transferência radiativa consiste na absorção da luz emitida por uma molécula doadora ou íon pela espécie aceitadora. Para que tal transferência ocorra, a emissão do doador deve coincidir com a absorção do aceitador. Essas transferências podem ser importantes para aumentar a eficiência de bombeamento de lasers que utilizam vidros e concentradores solares luminescentes, por exemplo [17,18].

Os níveis eletrônicos excitados de TRs em sólidos como o vidro decaem de forma não radiativa por vibrações na rede (fônons). Quando a lacuna de energia entre o nível excitado e o próximo nível eletrônico inferior é maior do que a energia do fônons, vários fônons são emitidos na rede para preencher a lacuna de energia. Foi reconhecido que os fônons mais energéticos são responsáveis pela degradação (decaimento) não radiativa, uma vez que tal processo pode conservar energia de ordem mais baixa. Nos vidros, os fônons mais energéticos são formados pelas vibrações de alongamento dos poliedros da rede do vidro, onde foi comprovado que essas vibrações distintas estão ativas em um processo multifônico, ao contrário dos fônons menos energéticos formados pela ligação entre a TR e seus ligantes circundantes. Entretanto, esses

fônons menos energéticos podem participar nos casos em que a lacuna de energia não é totalmente preenchida pelos fônons de alta energia [17].

O relaxamento multifônico ocorre por uma criação simultânea de vários fônons, que são suficientes para igualar a energia da transição entre o nível excitado e o nível inferior seguinte [19]. Uma vez que a probabilidade de decaimento multifônico diminui exponencialmente com o número de fônons necessários [20], é desejável utilizar dopantes formados por íons de TRs em matrizes que possuam baixas energias vibracionais. Nos vidros, os fônons de maior energia são os estiramentos dos ânions contra os cátions formadores do vidro, cuja frequência varia com a composição do vidro [19]. As energias vibracionais máximas ( $h\nu_{max}$ ) em vários tipos de vidros estão listadas na Tabela 2.1 [21].

<b>Vidros</b>	<b><math>h\nu_{max}</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>
Borato	1400
Fosfato	1100
Silicato	1000–1100
Germanato	800–975
Telurito	600–850
Fluoreto	500–600
Calcogeneto	200–300
Brometo	175–190
Iodeto	160

Tabela 2.1 – Energias vibracionais máximas,  $h\nu_{max}$  (cm<sup>-1</sup>), em vidros inorgânicos  
Fonte: Adaptado de Richards (2006).

Uma vez que, para atingir o mesmo *gap* de energia, é necessário um maior número de fônons nos vidros de fluoreto e de calcogeneto, os relaxamentos não radiativos são, em iguais circunstâncias, os menores em relação aos vidros apresentados na Tabela 2.1 [17].

A baixa energia de modos vibracionais, possibilita baixas taxas de transições não radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos aos íons trivalentes das TRs possibilitando, assim, uma maior probabilidade de luminescência das TRs a partir de níveis de energia adicionais [22]. A baixa energia de fônons também possibilita uma extensão da janela de transmitância na região do infravermelho (IR, do inglês *infrared*) médio, conferindo aos germanatos uma elevada transparência nas regiões dos comprimentos de onda do visível até o

IR médio [23]. Estes aspectos são de vital importância para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, que absorvem o espectro eletromagnético emitido pelo sol.

Nos germanatos, além da modificação vítrea, o  $\text{GeO}_2$  cristalino existe em temperaturas e pressões ambientes como um de seus dois polimorfos (Figura 2.3) [24]: uma estrutura trigonal (hexagonal) semelhante a quartzo- $\alpha$  [25] ou uma estrutura tetragonal semelhante ao rutilo [26].

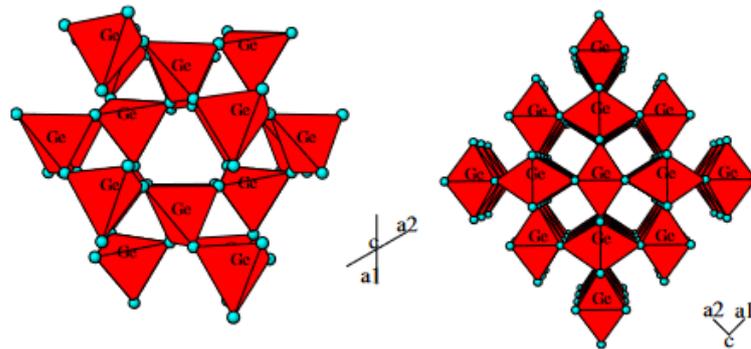


Figura 2.3 – Projeção da estrutura tipo quartzo- $\alpha$  (esquerda) e estrutura tipo rutilo (direita) no plano (001)  
Fonte: Micoulat, Cormier e Henderson (2006).

Na fase trigonal, o número de coordenação do Ge é 4 e na fase tetragonal o número de coordenação do Ge é 6 [27]. A partir de estudos de difração de raios X [28,29], difração de nêutrons [30,31], difração de nêutrons e de raios X combinados [32] e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [33], concluiu-se que a coordenação do Ge no  $\text{GeO}_2$  vítreo é quádrupla e corresponde, mais ou menos, com a coordenação na modificação trigonal. Isso sugere uma estrutura de rede aleatória tridimensional consistindo de tetraedros  $\text{GeO}_4$  conectados ao  $\text{GeO}_2$  vítreo [27].

Contudo, como principais propriedades, os vidros germanatos possuem: baixa energia de fônon ( $800 \sim 975 \text{ cm}^{-1}$ ), larga janela de transmissão ( $400 \sim 4500 \text{ nm}$ ), alto índice de refração ( $1,8 \sim 2,3$ ) associado a elevada massa atômica dos elementos e a alta polarizabilidade, boa estabilidade química, térmica e mecânica, baixo ponto de fusão em comparação aos silicatos, baixa temperatura de transição vítrea e boa solubilidade de íons de TRs [34–36]. Devido a estas propriedades, os vidros de germanato possuem diversas aplicações em dispositivos ópticos, lasers, fibras ópticas, dispositivos fotônicos, eletroquímicos e optoeletrônicos.

## 2.2 ENERGIA SOLAR

A produção de energia sustentável baseada na captura e conversão da radiação solar em formas utilizáveis como calor ou eletricidade, e armazenamento da energia adquirida ganha

mais importância a cada ano, pois poderá ser a única fonte renovável capaz de gerar energia suficiente para atender a longo prazo a demanda de energia mundial [37,38]. As células fotovoltaicas são tão atraentes que podem capturar a luz solar e convertê-la em eletricidade de maneira limpa e sustentável. São dispositivos contendo semicondutores que exibem o efeito fotovoltaico, ou seja, são capazes de coletar e converter fótons de radiação solar em energia elétrica que fica prontamente disponível para suprir uma carga ou, quando produzida em excesso, para ser armazenada para usos futuros [39,40].

Em escala nacional, a justificativa para promover a adoção da tecnologia fotovoltaica é por esta ser fundamental para a segurança energética, tecnologia estratégica e crescimento econômico de longo prazo [41]. Como fonte de geração distribuída, essa tecnologia atua como uma rede (muito parecida com a internet), e diferente da grade de energia convencional. Portanto, é muito menos suscetível a quedas de energia em grande escala causadas por desastres naturais (por exemplo: inundações, tempestades, etc.) A energia solar também pode mitigar a dependência de fontes estrangeiras de energia e, assim, reduzir a necessidade de ações militares [39]. Finalmente, fornece benefícios para a economia nacional devido à mão de obra da indústria fotovoltaica e à eliminação das importações de *commodities* energéticas [42–44].

A produção de energia fotovoltaica pode ajudar a autossuficiência individual. Pela própria natureza da tecnologia fotovoltaica, é um sistema de energia distribuída. Assim, a energia pode ser gerada onde é consumida. O consumidor também evita ser coagido a adquirir energia de um fornecedor. Essa capacidade de produzir o próprio poder permite maior liberdade pessoal, preservando todas as comodidades da vida moderna [39].

O benefício da geração de energia fotovoltaica para a saúde da população atual, mas mais importante para as gerações futuras, é claro. Devido à compensação da poluição do ar (emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e partículas) da eletricidade produzida pelo carvão, há benefícios imediatos para a saúde, como a redução da mortalidade prematura por doenças respiratórias e bronquite crônica. A redução dos poluentes do ar também ajuda no controle de doenças menos graves, como a redução dos sintomas de asma, sintomas respiratórios inferiores agudos e de dias de atividade restrita (dias no hospital) [45].

Contudo, a energia fotovoltaica é verdadeiramente um método sustentável e amigo do ambiente de produção de energia. Não produz emissões atmosféricas ou resíduos radioativos durante o uso. Portanto, quando substitui a produção de energia de combustível fóssil, por exemplo, reduz a poluição do ar que produz chuva ácida, danos ao solo e doenças respiratórias humanas. A produção de energia elétrica fotovoltaica também não libera gases de efeito estufa,

como o  $\text{CO}_2$ , por isso ajudará a compensar as emissões que contribuem para o aquecimento global [39].

### 2.2.1 Célula solar

Uma célula fotovoltaica ou célula solar é um dispositivo elétrico que converte luz diretamente em eletricidade por efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico é definido como a produção ou mudança de potencial entre dois eletrodos separados por um eletrólito adequado ou outra substância quando os eletrodos são iluminados de forma assimétrica [46]. Também era chamado de “efeito Becquerel” em homenagem ao seu descobridor, Becquerel [47]. Em 1839, Alexandre Edmond Becquerel observou que uma corrente elétrica era produzida quando ele iluminava um dos dois eletrodos semelhantes de haleto de platina, ouro, latão ou prata imersos em ácido diluído. Em seu experimento (Figura 2.4), observou-se que uma corrente elétrica era produzida na iluminação de um sistema constituído por eletrodos de platina revestidos com  $\text{AgCl}$  ou  $\text{AgBr}$  onde cada eletrodo estava imerso em dois líquidos estratificados que continham duas substâncias que reagiam entre si sob a influência da luz; esta foi considerada por Lange como a data de nascimento dos fotoelementos [48,49]. Este efeito está intimamente relacionado ao efeito fotoelétrico, onde é criada a excitação de um elétron ou outro portador de carga para um estado de energia mais alto quando a luz é absorvida [50].

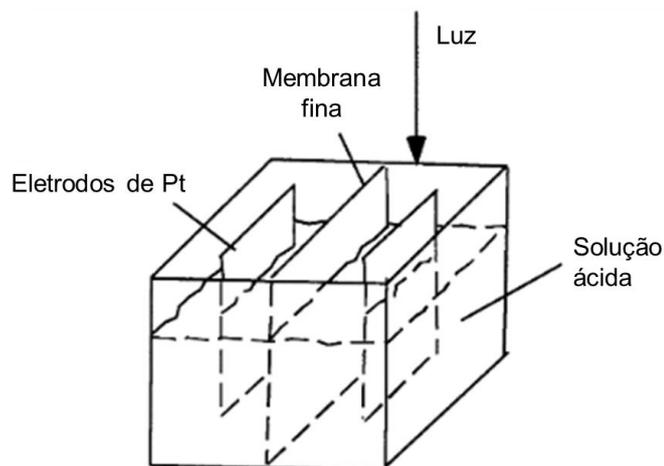


Figura 2.4 – Diagrama do aparelho descrito por Becquerel  
Fonte: Adaptado de Becquerel (1839).

Seguindo o racicínio, uma célula fotovoltaica consiste tipicamente em uma junção p-n, onde a iluminação do material cria uma corrente elétrica com os elétrons excitados e, então, as lacunas restantes são varridas em diferentes direções pelo campo elétrico embutido na região

de depleção. No contexto da conversão de energia solar em energia elétrica usando uma célula solar, pesquisas intensas levaram ao desenvolvimento de categorias distintas de células solares, como células solares de Si, células solares de filme fino, células solares de multijunção, células solares de pontos quânticos (*quantum dots*), células solares orgânicas/poliméricas, etc. [50].

As gerações de diferentes células solares fotovoltaicas descrevem fundamentalmente os estágios de sua evolução até a data. Existem quatro categorias principais desde as últimas décadas, quando as células solares foram inventadas e essas categorias são conhecidas como gerações de tecnologias de células fotovoltaicas [51].

A primeira geração é formada por Si monocristalino (mono-Si) e Si policristalino (p-Si), juntamente com o GaAs. Na segunda geração, houve a continuação do desenvolvimento das tecnologias de células fotovoltaicas de primeira geração, em conjunto com os desenvolvimentos de células solares de filmes finos de Si microcristalino (mc-Si) e Si amorfo (a-Si), seleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio/sulfeto de cádmio (CdTe/CdS). As tecnologias fotovoltaicas baseadas em filmes nanocristalinos, GaAs/GaInP que são os pontos quânticos ativos (*active quantum dots*), células solares sensibilizadas por corantes, células solares baseadas em polímeros orgânicos, entre outras, estão incluídas na terceira geração. Por fim, a quarta geração onde se tem a baixa flexibilidade e/ou baixo custo dos polímeros de filme fino, juntamente com a firmeza de nanoestruturas inorgânicas inovadoras, como óxidos metálicos e nanopartículas metálicas ou nanomateriais de base orgânica, como grafeno, nanotubos de carbono e derivados de grafeno, sendo que esta última categoria geralmente é denominada como “inorgânicos-em-orgânicos” [51].

Ambos os materiais sólidos e líquidos são usados em células solares. Homojunção, heterojunção, metal-semicondutor e algumas células solares sensibilizadas por corante usam estruturas totalmente sólidas, enquanto semicondutores líquidos e muitas células sensibilizadas por corante usam estruturas sólido-líquido. Esses materiais podem ser inorgânicos ou orgânicos [52].

Os sólidos usados em energia fotovoltaica podem ser amplamente classificados como monocristalinos, policristalinos ou amorfos. Podem ser metais, semicondutores, isolantes e eletrólitos sólidos [52].

## 2.2.2 Funcionamento da célula solar

Utilizando o Si cristalino (c-Si) como exemplo, um átomo de Si tem a capacidade de realizar até 4 ligações covalentes. Ao adicionar, em sua estrutura cristalina, átomos de elementos químicos com capacidade de realizar 5 ligações covalentes (elementos da família 5A), uma das ligações químicas deste átomo não será formada, fazendo com que surja uma carga negativa (elétrons –  $e^-$ ) na estrutura, denominando-o como um material do tipo n. Porém, se o elemento dopante na estrutura cristalina do Si tiver a capacidade de realizar apenas 3 ligações covalentes, um dos átomos de Si não fará todas as ligações necessárias para se estabilizar e fará com que surjam cargas positivas (lacunas –  $h^+$ ) em sua estrutura. Neste caso, o material semiconductor é denominado como um material do tipo p [53,54]. A Figura 2.5 mostra uma representação da estrutura do c-Si dopado do tipo n e tipo p.

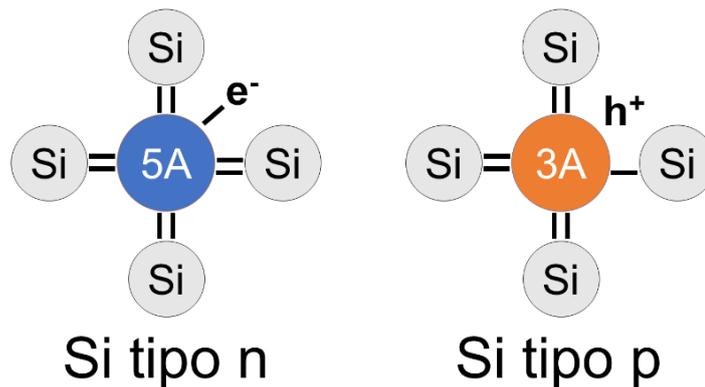


Figura 2.5 – Estrutura do c-Si dopado do tipo n e tipo p

Quando é colocado um material do tipo p ao lado de um material do tipo n é formada uma junção p-n. Na região de interface entre os materiais, há cargas em excesso de cada tipo que 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 migrar para o material tipo p e vice-versa, pois a região de depleção representa uma barreira de potencial que precisa ser superada para que ocorra a passagem de corrente elétrica. Entretanto, o efeito fotovoltaico se torna possível nestas condições [53–55].

Quando luz é incidida sobre uma junção p-n, cargas elétricas formadas por pares elétron-lacuna são criadas no material semiconductor, 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 os contatos. Este efeito é denominado efeito fotovoltaico. Nestas condições, se os contatos

elétricos forem conectados por um material condutor, ocorre a passagem de uma corrente elétrica. É o acúmulo 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 [53–55]. A Figura 2.6 ilustra os mecanismos anteriormente descritos.

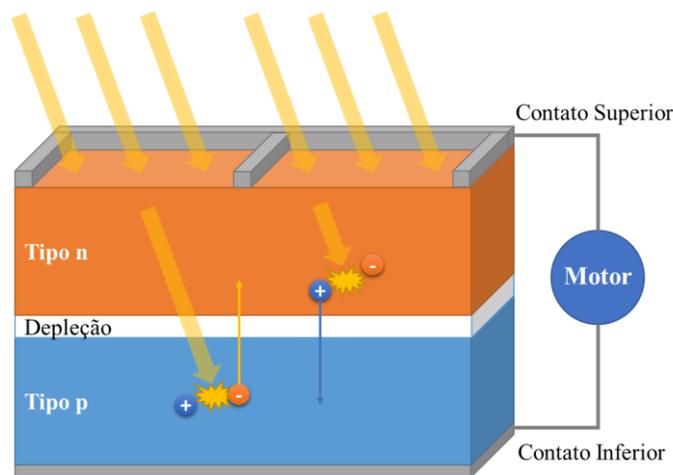


Figura 2.6 – Ilustração do processo fotovoltaico em células solares  
Fonte: Adaptado de Garcia (2018).

### 2.2.3 Célula solar de Si

A célula fotovoltaica de Si cristalino (c-Si) é um dos muitos dispositivos semicondutores à base de Si. A célula fotovoltaica é essencialmente um diodo com estrutura semicondutora, e nos seus primeiros anos de produção, muitas tecnologias para células de c-Si foram propostas com base em dispositivos semicondutores de Si. A sinergia de tecnologias e equipamentos desenvolvidos para outros dispositivos, como circuitos integrados e os tipos diferentes de aplicações de semicondutores de Si, como aqueles desenvolvidos para células solares apoiaram o progresso em ambos os campos. Tecnologias de processo, como fotolitografia, ajudaram a aumentar a eficiência de conversão de energia em células solares, e tecnologias de produção em massa, como fatiamento de lingotes de Si desenvolvidos para a indústria fotovoltaica, também foram prontamente aplicáveis a outros dispositivos semicondutores à base de Si [56].

As células fotovoltaicas de c-Si são as células solares mais populares no mercado e também fornecem as mais altas eficiências de conversão de energia em relação a todas as células e módulos solares comerciais. As células padrão são produzidas usando um dos dois substratos de Si tipo p dopados com boro: Si monocristalino (mono-Si) e Si policristalino (p-Si) [56]. As células solares de mono-Si são produzidas a partir de substratos de *wafers* de Si pseudo-

quadrados cortados de lingotes de colunas crescidas pelo processo Czochralski (CZ) (Figura 2.7) [57]. As células de p-Si, por outro lado, são feitas de substratos quadrados de Si cortados de lingotes policristalinos crescidos em cadinhos de quartzo [56].

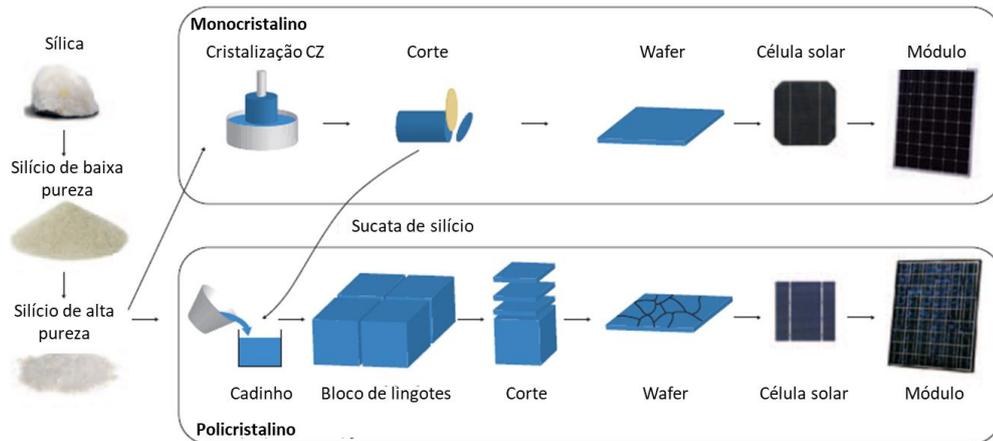


Figura 2.7 – Processo de produção para típicas células solares de c-Si comerciais  
Fonte: Adaptado de © Sharp Corporation (2010).

O princípio básico da extração de monocristais pelo método de CZ é mostrado na Figura 2.8 [58]. O material fundido é mantido em um cadinho, onde um cristal semente é inicialmente mergulhado no fundido e, na sequência, é lentamente retirado, verticalmente, pela superfície do material fundido, por meio do qual o Si líquido cristaliza devido a semente [56]. Este método recebeu o nome de Jan Czochralski que o estabeleceu em 1916 para determinar a velocidade de cristalização de metais [59].

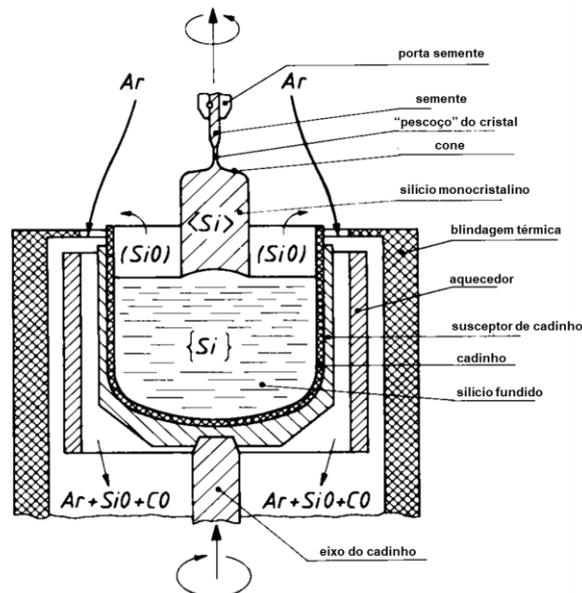


Figura 2.8 – Fase inicial do processo CZ; produção de c-Si  
Fonte: Adaptado de Zulehner (1983).

A Figura 2.9 mostra exemplos de dispositivos mono-Si e p-Si e a estrutura comum de uma célula solar de c-Si [57]. A superfície frontal da célula solar é coberta com estruturas de pirâmide de tamanho micrométrico (superfície texturizada) para reduzir a perda por reflexão da luz incidente. Geralmente, um revestimento antirreflexo de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) ou óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) é sobreposto na superfície de Si texturizada para reduzir ainda mais a perda por reflexão. As células solares de c-Si têm regiões n+ (produtoras de elétrons) altamente dopadas com fósforo na superfície superior de substratos tipo p dopados com boro (aceitadores de elétrons) para formar junções p-n. As regiões de campo p+ são formadas na superfície inferior (BSF, do inglês *back-surface field*) do substrato de Si para suprimir a recombinação de portadores minoritários (elétrons foto gerados). Essas regiões são geralmente formadas pela queima de pasta de alumínio serigrafada em um forno de esteira. Os portadores (elétrons) gerados nas camadas de massa e difusão de Si são coletados por contatos de prata (eletrodos) formados nas superfícies superior e inferior do Si [56].

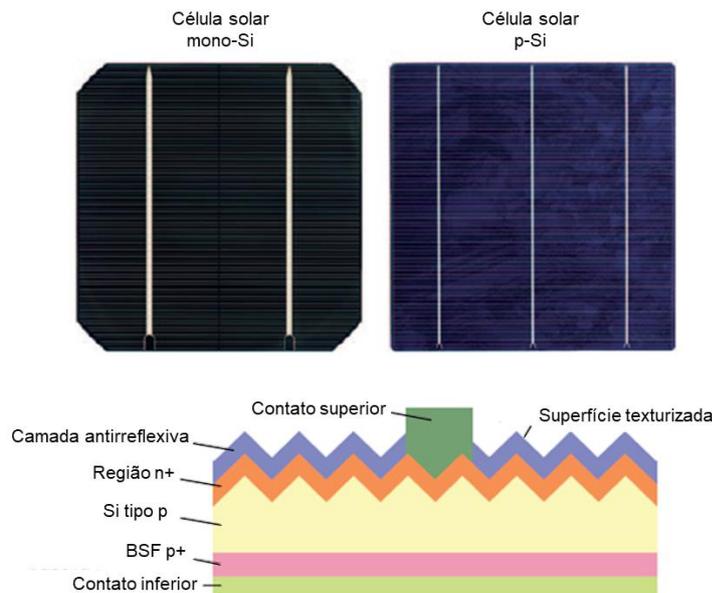


Figura 2.9 – Células solares mono-Si e p-Si e a seção transversal simplificada de uma célula solar mono-Si comercial

Fonte: Adaptado de © Sharp Corporation (2010).

#### 2.2.4 Célula solar de multijunção

A fim de superar limitações como absorção de luz, espessura da camada absorvedora e instabilidade dos dispositivos, as abordagens de multijunção foram adotadas. Células solares de multijunção baseadas em materiais das famílias III-V da tabela periódica ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{AlInP}$ ,  $\text{AlGaInP}$ ,  $\text{GaInP}$ ,  $\text{InP}$ , etc.) mostram alta eficiência, superior a 35% [60]. Seus *band gaps*

abrangem uma ampla faixa espectral, onde a maioria tem estrutura eletrônica direta, implicando em um alto coeficiente de absorção, e suas estruturas complexas podem ser cultivadas com qualidade cristalina e optoeletrônica extremamente altas por técnicas de crescimento de alto volume [61–65]. Atualmente, o GaAs é frequentemente usado em células solares de multijunção com outros materiais [60].

Empilhar uma variedade de células solares compostas de diferentes semicondutores III-V contendo múltiplas junções p-n com *band gaps* de tamanhos distintos, permite que a célula solar absorva uma faixa espectral mais ampla e, assim, aumente a eficiência geral da célula [50]. Para obter um empilhamento eficiente da célula solar, o material com o *band gap* maior deve ser colocado no topo; *band gaps* sucessivamente menores são colocados para formar as camadas seguintes. Isso permite que comprimentos de onda de luz correspondentes a *band gaps* menores passem pela célula até que o material adequado seja alcançado [66]. Uma célula solar contendo uma variedade de *band gaps* permitirá que uma proporção maior do espectro solar seja absorvida pela célula [50].

A Figura 2.10 mostra uma célula solar de junção tripla composta por InGaP, InGaAs e Ge [67]. Existem seis tipos importantes de camadas: junções p-n, camadas de superfície inferior (BSF, do inglês *back-surface field*), camadas de janela, junções de túnel, revestimento antirreflexo e contatos metálicos [50].

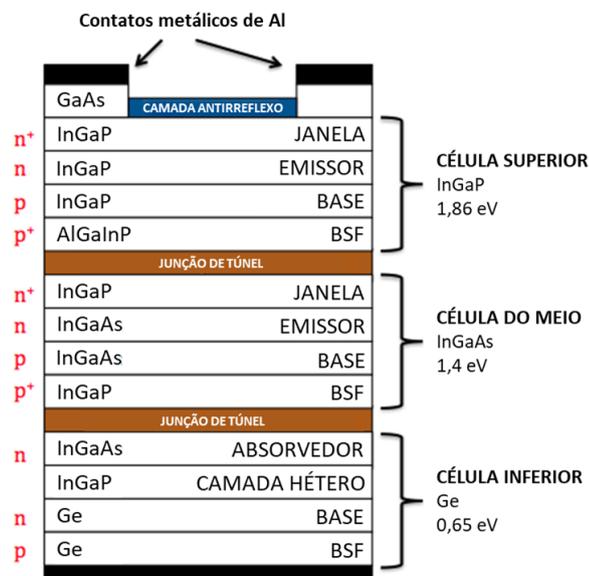


Figura 2.10 – Estrutura de uma célula fotovoltaica de junção tripla  
Fonte: Adaptado de Ncouniot (2010).

Camadas inativas, como camadas de passivação frontal e traseira, dentro da estrutura devem estar presentes com *band gaps* maiores, para ajudar a diminuir a recombinação. As

junções de túnel são essenciais para interconectar cada subcélula no dispositivo na polarização direta e reversa (*forward/backward bias*), as camadas de janela para reduzir a recombinação de superfície e um BSF para reduzir a dispersão de portadores em direção à junção de túnel [68].

O transporte de elétrons entre as camadas ocorre usando uma junção de túnel, que é um conjunto de camadas altamente dopadas, produzindo uma barreira de potencial efetiva para ambos os portadores minoritários. A alta dopagem é necessária para que se tenha uma região de depleção fina, promovendo o tunelamento através da junção e minimizando as perdas ópticas. Geralmente, os elementos usados como dopantes do tipo n são S, Se, Te, Sn, Si, C, Ge e os dopantes do tipo p são Zn, Be, Mg, Cd, Si, C, Ge [62]. Por fim, o revestimento antirreflexo normalmente é formado por uma camada dupla dielétrica, como  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  ou  $\text{ZnS}/\text{MgF}_2$ , cujas características de refletividade espectral são projetadas para reduzir a refletância [69].

A limitação fundamental no rendimento de uma célula solar convencional de uma junção é o *gap* de energia, diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência. Os fótons com energia maior que a do *gap* têm o excesso de energia transformado em calor, enquanto aqueles com energia inferior não são absorvidos e sua energia é perdida. O conceito de multijunção é uma maneira de dividir o espectro solar em regiões, de forma que a radiação de cada parte seja absorvida em uma das junções, na que tenha o *gap* de energia mais adequado à absorção daquela parcela do espectro solar de acordo com a Figura 2.11 [70]. Assim, os materiais que compõem uma célula multijunção têm uma variedade de *band gaps*, que resulta na absorção de uma maior parte do espectro solar, levando a maiores eficiências [50].

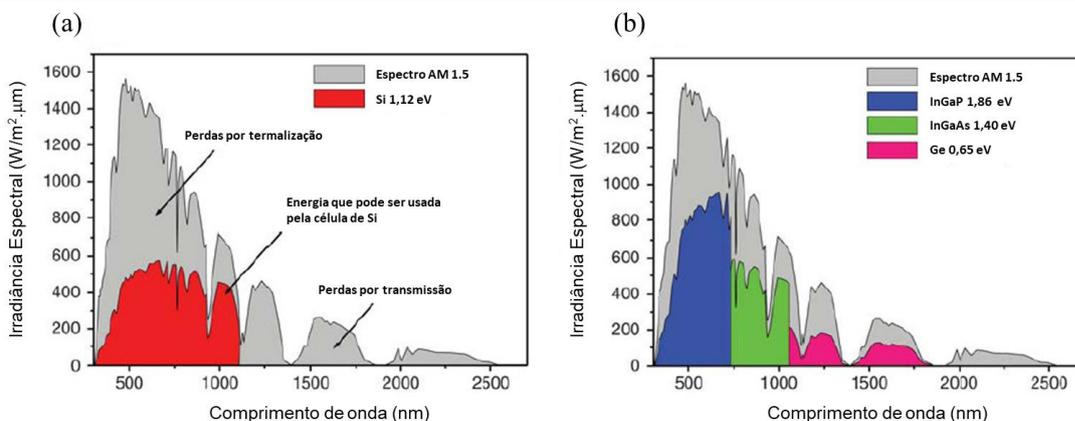


Figura 2.11 – O espectro solar AM1.5 e as partes do espectro que podem, em teoria, ser utilizadas por: (a) células solares de Si; (b) células solares de multijunção

Fonte: Adaptado de Román (2004).

Para otimizar a eficiência de conversão de uma célula fotovoltaica, a célula solar deve absorver o máximo possível do espectro e, portanto, os *band gaps* devem cobrir uma ampla faixa. Além disso, os *band gaps* das camadas adjacentes devem diferir o mínimo possível, pois a quantidade de excesso de energia da luz convertida em calor é igual à diferença entre a energia do fóton e o *band gap* do material absorvente [71]. No entanto, esse ajuste em *band gaps* deve ser feito em conjunto com restrições dos parâmetros de rede [72].

Em geral, as células solares de multijunção III-V são montadas através de uma pilha monolítica epitaxial, com cada subcélula de material semicondutor diferente conectada por junções de túnel. Para permitir o crescimento ordenado dos cristais, cada material usado deve ter parâmetros de rede cristalina compatíveis para criar dispositivos com correspondência de rede [73]. Para produzir transparência óptica e máxima condutividade de corrente em células solares de multijunção monolíticas, onde diferentes camadas de semicondutores são cultivadas diretamente sobre as outras camadas usando o mesmo substrato, todas as camadas devem ter estrutura cristalina semelhante. O parâmetro de rede descreve o espaçamento das localizações dos átomos em uma estrutura cristalina. Dessa forma, a incompatibilidade nos parâmetros da rede cristalina de diferentes camadas cria deslocamentos na rede que pode ocasionar a degradação das propriedades eletrônicas, ou seja, pode deteriorar significativamente a eficiência da célula solar [73,74]. O NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) mostrou que uma incompatibilidade de rede tão pequena quanto 0,01% diminui significativamente a corrente produzida pela célula solar [72].

Os parâmetros de rede e energias de *band gap* dos materiais semicondutores mais comuns são mostradas na Figura 2.12. As linhas entre diferentes materiais representam semicondutores que podem ser criados pela combinação de diferentes quantidades dos dois materiais. Ge, GaAs e AlAs têm aproximadamente o mesmo parâmetro de rede com diferentes *band gaps*, e as composições desses materiais são atualmente usadas para criar células solares de junção tripla de alta eficiência [62].

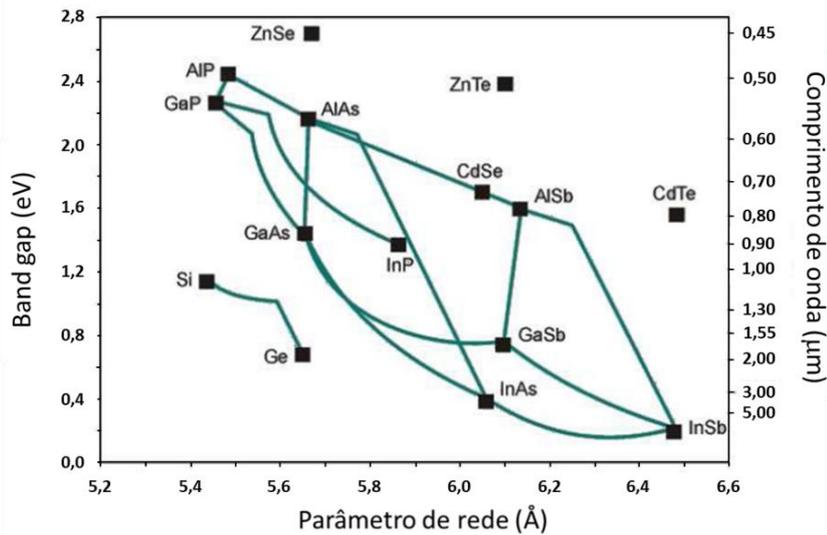


Figura 2.12 – Relação entre parâmetro de rede e *band gap* de compostos ternários e quaternários da família III-V  
Fonte: Adaptado de Román (2004).

Depois que os materiais são selecionados com *band gaps* e parâmetros de rede desejados, a espessura de cada camada deve ser determinada com base na constante de absorção do material e no número de fótons incidentes com uma determinada energia, para que cada camada gere a mesma fotocorrente [69].

As células solares de multijunção III-V são usadas em diferentes aplicações. Os mais proeminentes são satélites e veículos espaciais, bem como em sistemas concentradores terrestres [75].

Devido aos custos comparativamente altos por Watt, o único mercado de entrada possível para células solares III-V eram as aplicações espaciais [76]. O desenvolvimento de células solares espaciais é conduzido pelas necessidades específicas em relação à sua aplicação. A primeira exigência é a alta confiabilidade, pois reparos são quase impossíveis no espaço. Assim, as células espaciais passam por testes intensivos. Uma segunda demanda é uma alta potência combinada com baixo peso. Isso implica que células com custo elevado (em comparação com aplicações terrestres) podem ser usadas desde que a eficiência seja alta. Em terceiro e último lugar, a célula deve resistir ao ambiente hostil de partículas de alta energia [77]. Eventualmente, descobriu-se que as células solares de GaAs, por exemplo, são mais resistentes à radiação do que as células solares feitas de Si [76]. Essas três demandas são atendidas quando células solares multijunção baseadas em semicondutores III-V são usadas [77].

O uso de células solares de multijunção III-V em módulos fotovoltaicos na Terra seria atualmente muito caro [75]. No entanto, a dispendiosa área da célula solar pode ser reduzida

usando espelhos ou lentes que concentram a luz solar por um fator de 50 a 1000, reduzindo assim o custo do sistema ao reduzir a área das células pelo mesmo fator que a concentração de luz [78]. Na última década, várias empresas implementaram essa ideia colocando células solares de multijunção III-V em sistemas concentradores terrestres que permitem uma redução significativa da área necessária da célula solar e também leva a maiores eficiências de conversão elétrica [75].

Além de seu uso no espaço e em sistemas de concentradores terrestres, as células solares III-V também são usadas em várias aplicações de nicho. Uma delas é a termofotovoltaica. Em tais sistemas, a luz de um emissor diferente do sol é convertida em eletricidade por células fotovoltaicas [75]. O emissor pode ser uma chama ou um material que é aquecido a uma temperatura entre 1000°C e 1500°C [79] pelo sol ou pela queima de combustível [75]. Como o espectro emitido é deslocado para comprimentos de onda mais longos em comparação com o espectro do sol, essas células fotovoltaicas requerem um absorvedor de *band gap* bastante pequeno. Materiais como Ge, GaSb ou InGaAs(Sb) são adequados. Com isso, pode permitir o uso de calor residual industrial para geração de eletricidade e oferecer vantagens como alta densidade de potência e potencial baixo custo [75,80].

### 2.2.5 Simulador solar

A expansão da produção de painéis solares requer testes de seus parâmetros em condições próximas às condições reais de operação. O teste de painéis solares é realizado sob luz solar natural em espaço aberto ou em condições de laboratório fechado usando um simulador de radiação solar [81]. No primeiro caso, a problemática principal é a criação das mesmas condições para testar painéis solares, incluindo a intensidade e distribuição espectral da radiação solar, localização geográfica, condições climáticas e meteorológicas, composição atmosférica, mudança de altitude, tempo e períodos sazonais. A segunda opção é mais eficiente devido à simplicidade, reprodutibilidade e confiabilidade das medições, mas requer o desenvolvimento de um simulador solar que possa atender a todos os requisitos [82].

Existem várias organizações que fornecem requisitos de desempenho e parâmetros usados para classificar simuladores solares pulsados e de estado estacionário destinados a testes internos de dispositivos fotovoltaicos [83]. Os mais importantes deles são o padrão da *American Society for Testing and Materials* (ASTM E927-10) e *International Electrotechnical Commission* (IEC 60904-9) [84,85]. Estes impõem uma série de requisitos aos sistemas de simulação solar [86], tais como: densidade, uniformidade e estabilidade do feixe de saída,

distribuição de energia espectral e angular do Sol no espaço (AM0, irradiância total de 1366,1 W/m<sup>2</sup> [87]) e em condições terrestres (AM1.5G – Global, ângulo zenital solar de 48,19° e irradiação com densidade de potência integrada de 1000,4 W/m<sup>2</sup> [88]), como é mostrado na Figura 2.13. O espectro solar real difere de uma radiação de corpo negro a 5800 K. Ao passar pela atmosfera da Terra, a radiação solar direta é atenuada pela dispersão e absorção por moléculas gasosas (ou seja, nitrogênio, oxigênio, aerossóis e vapor de água) [89]. Portanto, um coeficiente de massa de ar (AM, do inglês *air mass*) foi definido para caracterizar o espectro solar após a radiação solar ter viajado pela atmosfera [90].

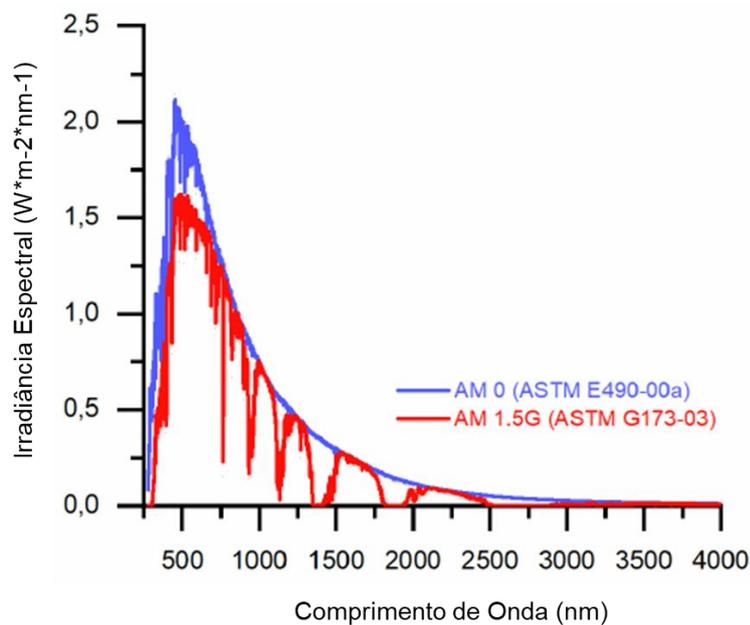


Figura 2.13 – Espectros de referência AM0 e AM1.5G  
 Fonte: Adaptado de ASTM *Internacional* (2012, 2014).

Portanto, há uma tarefa associada à necessidade de desenvolver simuladores solares de alta qualidade que recriem com mais precisão a distribuição espectral da energia da radiação do Sol em condições terrestres [91].

Na pesquisa acadêmica e comercial, os simuladores solares são projetados para atender a esses padrões de espectro solar. Para atingir esses padrões em geral, as fontes de luz são selecionadas e usadas dependendo da finalidade de uso e do tipo de simulador solar [91].

A fonte de luz de lâmpada de Xe, de arco curto e arco longo, é a mais usada, enquanto que lâmpadas de arco de carbono, lâmpada de arco de iodetos metálicos e lâmpada halógena de quartzo tungstênio também são usadas em alguns simuladores solares [92]. Agora, o LED é a

fonte de luz preferida em comparação com a fonte de luz tradicional porque tem mais vantagens, como compactação, custo-benefício e consumo de energia [93].

### 2.2.6 Propriedades de caracterização de células solares

Os parâmetros de caracterização de dispositivos fotovoltaicos são:

- a) corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ , do inglês *short circuit current*) – corresponde ao valor de corrente obtido na célula solar com circuito fechado e carga nula;
- b) tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ , do inglês *open circuit voltage*) – refere-se ao valor de tensão obtido na célula solar em circuito aberto;
- d) corrente de potência máxima ( $I_{max}$ ) – equivale ao valor de corrente obtido para a potência máxima;
- e) tensão de potência máxima ( $V_{max}$ ) – diz respeito ao valor de tensão obtido para a potência máxima;
- c) potência máxima de saída ( $P_{max}$ ) – representa numericamente a maior área do retângulo com dimensões  $I_{max}$  e  $V_{max}$ ;
- a) fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*) – confere ao preenchimento da potência máxima em relação aos pontos  $I_{sc}$  e  $V_{oc}$  (representado com linhas pontilhadas na Figura 2.14);
- g) potência de entrada ( $P_{in}$ ) – refere-se à potência luminosa incidida sobre a área superficial da célula solar;
- h) eficiência de conversão de energia (PCE, do inglês *power conversion efficiency*, ou  $\eta$ ) – é a eficiência de conversão de energia luminosa em corrente elétrica.

O gráfico da Figura 2.14 exemplifica os resultados que podem ser obtidos a partir da caracterização elétrica de uma célula solar. São mostradas as curvas de corrente e de potência em função das diferenças de potencial obtidas (I-V e P-V), e os respectivos parâmetros elétricos.

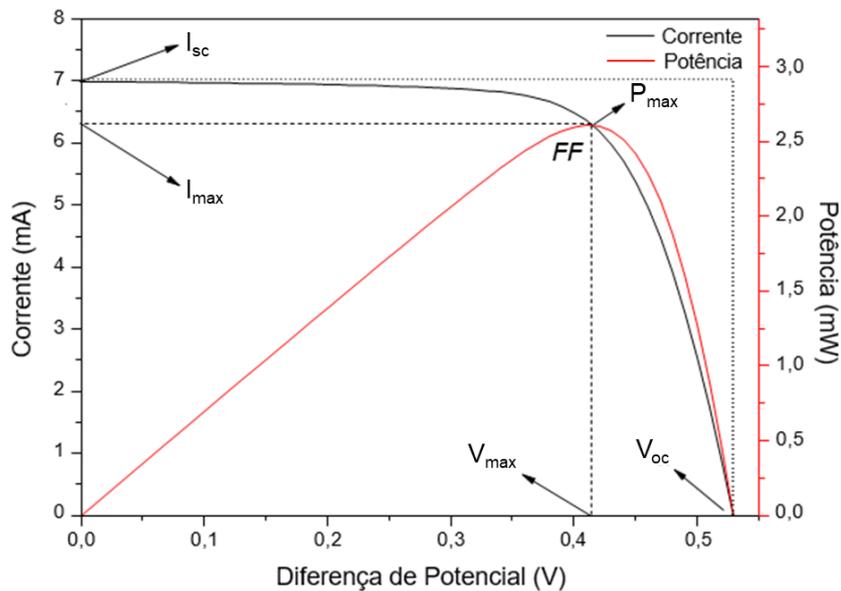


Figura 2.14 – Exemplo de curvas I-V (preto) e P-V (vermelho) de uma célula solar  
 Fonte: Adaptado de Garcia (2018).

O  $I_{sc}$  de uma célula fotovoltaica é o valor máximo de corrente que ela pode fornecer sem danificar sua própria construção. Os terminais de uma célula solar devem ser curto-circuitados para a medição de  $I_{sc}$  a fim de gerar a saída máxima. A densidade de corrente máxima ou de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) é definida pela razão entre o valor de  $I_{sc}$  pela área da superfície da célula [94], onde:

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A}$$

Um material semicondutor ativo com alta mobilidade de portadores e alto coeficiente de absorção óptica é essencial para alcançar um valor real de  $I_{sc}$  [94].

A fotovoltagem gerada com terminais de circuito aberto da célula fotovoltaica é denominada como  $V_{oc}$ . O  $V_{oc}$  depende principalmente do processo adotado de fabricação da célula fotovoltaica e da temperatura, porém, não sofre influência da intensidade da luz incidente e da área da superfície da célula exposta à luz solar. Mais comumente, o  $V_{oc}$  de células solares foi observado entre 0,5 e 0,6 V [94].

As características de densidade de corrente por tensão (J-V) de uma célula fotovoltaica típica são mostradas na Figura 2.15, sob certas condições de iluminação. Pode-se ver pela curva característica que sob condição de iluminação, a curva J-V passa do quarto quadrante em que a tensão é positiva e a densidade de corrente é negativa, ou seja, o produto dessas grandezas é a potência que também é negativa e, portanto, pode se concluir que a partir deste ponto o dispositivo pode fornecer a energia elétrica. Um ponto pode ser obtido no quarto quadrante nas

características J-V em que a potência de saída seria máxima ( $P_{max}$ ). A tensão e a corrente correspondentes a este ponto de potência máxima são  $V_{max}$  e  $I_{max}$ . Para maximizar a potência nas características J-V, a forma da curva no quarto quadrante é muito crítica e, portanto, uma área retangular é considerada em relação aos  $V_{max}$  e  $I_{max}$ . Esta área deve ser maior quando os valores de  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  se assemelham a outra área retangular [94].

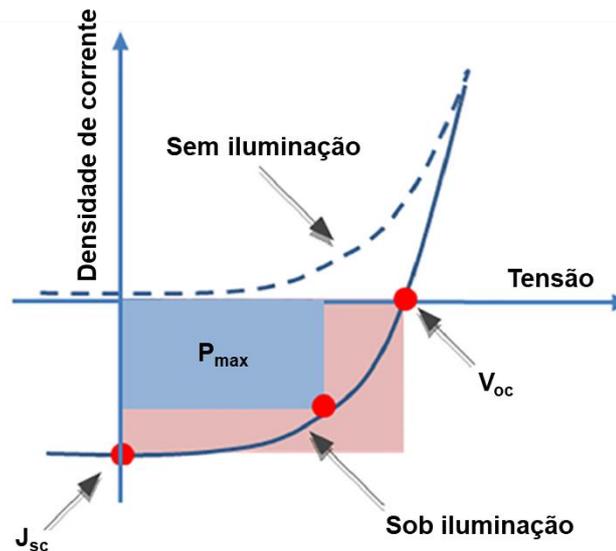


Figura 2.15 – Caracterização elétrica (J-V) de uma célula solar sob condições de iluminação  
Fonte: Adaptado de Singh, Goyal e Kumar (2021).

FF é usado para a medição da forma da curva J-V no quarto quadrante, sendo que FF é a razão dessas duas áreas mencionadas [94]. Assim:

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Por fim, o PCE ou  $\eta$  é o fator mais enfatizado de todas as células solares. Pode ser definida como a razão entre a potência elétrica de saída e a potência óptica incidente na célula solar em porcentagem. Na condição de teste padrão, ou seja, quando a irradiação solar é de  $1000 \text{ W/m}^2$  e a temperatura é de  $25^\circ\text{C}$ , a potência fornecida por uma célula fotovoltaica específica é sempre máxima [95,96]. O ponto de potência máxima sempre ocorre na curva I-V para qualquer célula fotovoltaica. Este ponto é marcado como  $P_{max}$  nas curvas I-V [94]. O PCE de uma célula solar pode ser definido como:

$$PCE (\eta) = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100$$

A potência de entrada ( $P_{in}$ ) é dada por:

$$P_{in} = I_{Sol} \times A$$

Onde:

- a)  $I_{\text{Sol}}$  é a irradiância do sol (aproximadamente  $1000\text{W/m}^2$ , de acordo com o AM 1.5);
- b)  $A$  é a área superficial da célula solar.

### 2.3 TERRAS-RARAS

As terras-raras (TRs) correspondem aos elementos do lantânio (La,  $Z = 57$ ) ao lutécio (Lu,  $Z = 71$ ), entre os quais se incluem o ítrio (Y,  $Z = 39$ ) e o escândio (Sc,  $Z = 21$ ). Mas, segundo recomendações da comissão de nomenclatura em química inorgânica da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e TRs, quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y [97].

As TRs são empregadas em diversas aplicações em diferentes áreas, como catalisadores automotivos (tratamento de emissões), craquelamento de petróleo, fabricação de lasers, fibras ópticas, ímãs, etc. No âmbito de pesquisas, as TRs têm sido aplicadas em óptica não linear, plasmônica, aplicações de holografia, áreas de telecomunicações, aplicações médicas, aplicações militares, dispositivos eletroluminescentes (OLEDs) e mais recentemente na geração de energia [97–99].

Materiais dopados com íons de TRs podem apresentar características luminescentes interessantes para diversas aplicações. Em materiais como vidros e cristais, as TRs geralmente são incorporadas em sua forma iônica trivalente, mas pode-se citar que em condições particulares, elas também podem ser encontradas em suas formas bivalentes ou tetravalentes [55].

A motivação para o uso de TRs é que essa família de elementos luminesce em uma ampla faixa, desde o infravermelho próximo, passando pelo visível até o ultravioleta (UV). Suas transições ópticas envolvem orbitais 4f, que são bem protegidos de seu ambiente local pelos orbitais externos  $5s^2$  e  $5p^6$  completamente preenchidos. As transições entre os diferentes níveis de f são proibidas por paridade e, portanto, os coeficientes de absorção são baixos (tipicamente alguns  $\text{cm}^{-1}$ ) e as taxas de emissão lentas resultam em emissões de longa duração [21].

As propriedades características dos íons de TRs são atribuídas à presença no íon de uma camada 4f profunda que não está totalmente preenchida. Os elétrons dessa camada são blindados pelas camadas externas de elétrons e, como resultado, dão origem a vários níveis de energia discretos. Como a presença da rede cristalina pouco afeta as posições desses níveis, há uma grande semelhança entre o diagrama de níveis de energia do íon livre e o do íon incorporado [100,101].

Para o caso do íon de  $Tb^{3+}$ , a excitação nas bandas de absorção 4f-5d é seguida pela emissão verde. Como resultado da absorção da radiação UV, o íon é elevado ao estado  $4f^75d$ ; ele então decai passo a passo deste estado para o estado  $^5D_3$  ou  $^5D_4$ , ou ambos, entregando os fônons à rede. Devido à grande distância entre esses estados e os níveis  $^7F$ , o processo cessa e o íon retorna ao estado fundamental emitindo radiação. Embora a posição das bandas de absorção e excitação 4f-5d dependa em grande parte da natureza da rede, a emissão (verde) não. Isso, é claro, porque a emissão é a consequência de uma transição entre os níveis 4f (em princípio uma transição estritamente proibida para radiação de dipolo elétrico) [100]. O íon de  $Tb^{3+}$  também é conhecido por sua absorção relativamente grande dentre os íons de TRs e alta emissão no verde e, portanto, é um bom candidato para sensibilizar o íon de  $Eu^{3+}$  [102].

Já o íon de  $Eu^{3+}$  apresenta absorção óptica causada por uma transição para um estado de transferência de carga. Essas transições também correspondem às transições ópticas permitidas. Ao contrário das transições 4f-5d, no entanto, não há divisão distinta nos espectros de absorção. No processo de emissão do íon  $Eu^{3+}$  o nível de transferência de carga não desempenha nenhum papel, uma vez que o íon decai do nível de transferência de carga através de um número de níveis 4f para os níveis  $^5D$ , a partir dos quais o estado fundamental é alcançado pela emissão de radiação [100].

### 2.3.1 Mecanismos de transferência de energia

O termo transferência de energia (TE) é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química (átomo, molécula, íon, radical) para outra, igual ou diferente, ou entre grupos de uma mesma molécula [103]. Este fenômeno comumente constitui uma parte de processos mais complexos, tais como fluorescência etc. [104,105]. Assim, a compreensão do modo como se dá a TE e quais são as variáveis que a descrevem em cada circunstância é importante para a elucidação de fenômenos que abrangem desde os vários tipos de luminescência até fotossíntese [106].

Tratando-se da TE, há fundamentalmente dois processos, denominados radiativo e não radiativo. O processo radiativo consiste em duas etapas consecutivas: a emissão de radiação por parte do sensibilizador (doador) e a posterior absorção desta radiação por parte do ativador (aceitador) [106].

Sendo assim, os íons de  $Tb^{3+}$  são eficientes sensibilizadores para os íons de  $Eu^{3+}$  em vidros, dando importante contribuição para a emissão no vermelho [107]. A interação dipolo-dipolo elétrico é o mecanismo dominante nos processos de TE de  $Tb^{3+}$ - $Eu^{3+}$  [102]. Estes

processos de TE são possíveis, pois algumas bandas de emissão do doador ( $Tb^{3+}$ ) se sobrepõem parcialmente à bandas de absorção do aceitador ( $Eu^{3+}$ ). Além disso, esta situação já foi observada com sucesso para outros sistemas, onde os íons  $Eu^{3+}$  atuaram como aceitadores de íons de  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  ou  $Sm^{3+}$  [108–111].

### 2.3.2 Luminescência

Os processos físicos envolvidos no fenômeno da luminescência característica são apresentados esquematicamente na Figura 2.16 [112]. Esta mostra parte de um cristal M no qual estão incorporados dois tipos de íons estranhos ou grupos iônicos (centros). Assumi-se que a rede hospedeira não absorve radiação. O ativador A pode absorver radiação ( $exc_A$ ) e ser elevado a um estado excitado como resultado da radiação absorvida. Esta excitação é seguida pela emissão ( $em_A$ ) e/ou pela dissipação de calor, quando A retorna ao estado fundamental. O primeiro caso é referido como luminescência e, por isso, o centro envolvido também pode ser chamado de ativador ou aceitador [100].

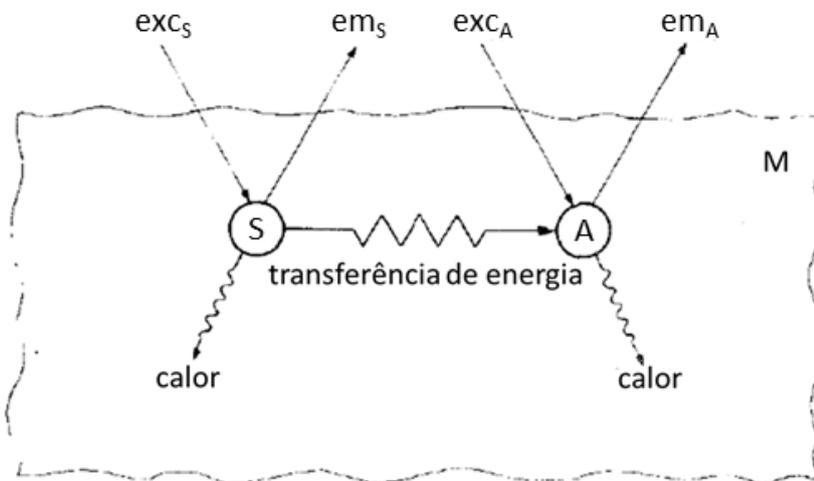


Figura 2.16 – Representação diagramática da luminescência  
Fonte: Adaptado de Blasse e Bril (1970).

Também é possível excitar A por meios indiretos. Se, por exemplo, queremos excitar o hospedeiro com determinada energia de excitação, e se A não absorve essa radiação, a excitação pode, no entanto, ocorrer através do centro sensibilizador S que absorve essa radiação. Em alguns casos, a própria rede hospedeira desempenha o papel de A. O centro excitado S pode retornar ao estado fundamental de três maneiras: por radiação, pela dissipação da energia de excitação na forma de calor e pela transferência da energia de excitação para A. Neste último

caso, a energia de excitação absorvida por S, ou parte dela, é emitida por A. S é então muitas vezes referido como um sensibilizador ou doador da luminescência de A, embora ele também possa atuar como um ativador [100].

A luminescência estimulada pela absorção de radiação é denominada fotoluminescência, a qual se divide em fluorescência e fosforescência. O fenômeno luminescente é definido como a radiação emitida por espécies químicas quando elas sofrem uma transição radiativa de um nível de energia excitado para outro nível de menor energia. Isto é decorrente da interação entre a matéria com a radiação eletromagnética na região do visível e do ultravioleta [113,114].

## 2.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Devido às características únicas relacionadas com a interação da luz e a oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução, as nanopartículas metálicas têm sido objeto de diversos estudos [115]. Este campo de estudo recebe o nome de plasmônica e possui muitas aplicações práticas, tais como, marcadores biológicos, nanoesferas para tratamento de doença como o câncer e diversas aplicações em fotônica [115–118]. O interesse deste trabalho está nas aplicações fotônicas.

### 2.4.1 Plasmons de superfície

Vários modelos teóricos foram propostos para descrever as propriedades ópticas de materiais contendo nanopartículas (NPs) metálicas. Todavia, o mais utilizado ainda é o modelo clássico de Mie. Neste modelo, a interação das NPs metálicas com a radiação eletromagnética ocasiona a oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução situados na superfície das NPs, denominada plasmon de superfície, que induz o surgimento de um momento de dipolo [115,119]. Isso é esquematicamente ilustrado na Figura 2.17. Quando a nuvem de elétrons é deslocada em relação aos núcleos, uma força restauradora surge da atração de Coulomb entre os elétrons e núcleos que resulta na oscilação da nuvem de elétrons em relação à estrutura nuclear, produzindo uma banda de ressonância plasmônica (banda de plasmon) [115,119].

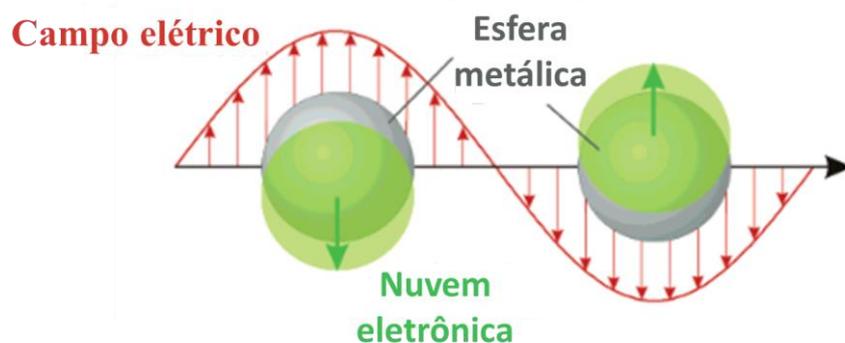


Figura 2.17 – Esquema da oscilação dos plasmons de superfície em NPs metálicas  
 Fonte: Adaptado de Kelly *et al.* (2003).

Normalmente, quando os plasmons de superfície são excitados com radiação eletromagnética externa correspondente à sua frequência de ressonância, há o surgimento de uma banda de absorção ou de ressonância de plasmon de superfície (RPS) em resposta ao campo eletromagnético da radiação incidente [115].

O comprimento de onda do pico de absorção máximo devido à banda de absorção do plasmon de superfície depende do tamanho e da forma dos nanocristais, bem como do ambiente dielétrico que envolve as partículas e do tipo de metal [120]. A Figura 2.18 ilustra essas características para uma série de NPs de Au de diferentes tamanhos.

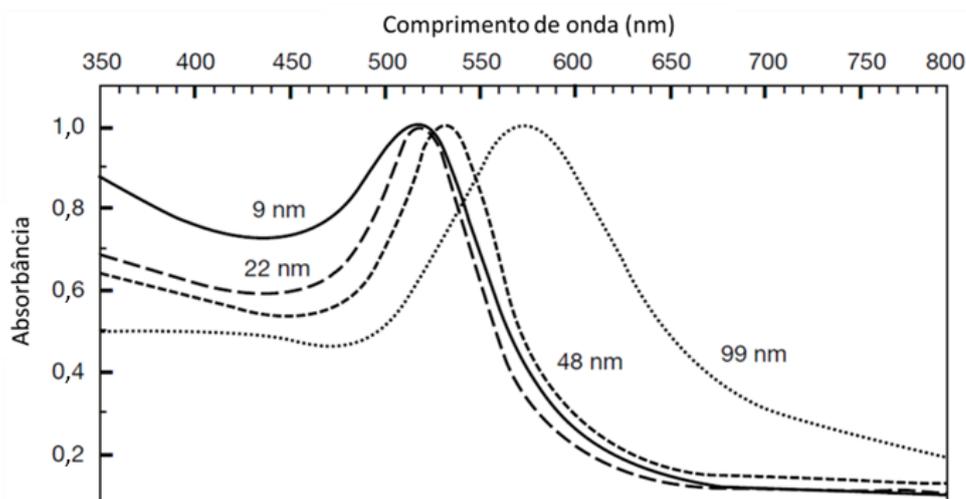


Figura 2.18 – Espectros de absorção óptica de NPs de Au com diferentes tamanhos  
 Fonte: Adaptado de Link e El-Sayed (1999).

Entre os efeitos que podem influenciar a emissão dos íons de terras-raras (TRs), estão o aumento do campo local na proximidade das NPs metálicas, a transferência de energia (TE) e o aumento das taxas radiativas, descritos a seguir [115,121–124]:

- a) aumento do campo local – o aumento do campo local na vizinhança dos íons de TRs, devido à presença das NPs metálicas, aumenta a densidade de íons excitados e concentra a densidade de excitação local ao redor dos íons, aumentando a emissão luminescente. Para distâncias entre 5 e 20 nm, o aumento da luminescência pode ser favorecido;
- b) TE entre as NPs e os íons de TRs – esta interação pode introduzir um canal adicional de decaimento não-radiativo, que depende da distância entre o íon e a NP. Íons mais próximos do que 5 nm da superfície das NPs têm geralmente sua luminescência diminuída;
- c) aumento da taxa radiativa – a interação entre o íon de TR e uma nanoestrutura metálica pode aumentar a taxa de decaimento radiativo intrínseco do íon de TR.

Cabe acrescentar que o maior aumento da luminescência ocorre quando os comprimentos de onda de excitação, de RPS e de emissão dos íons de TRs estiverem próximos [115].

## 2.5 O PAPEL DOS PROCESSOS DE CONVERSÃO DESCENDENTE E ASCENDENTE NA EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES

Perdas de eficiência relacionadas com a energia dos fótons incidentes ocorre em todos os tipos de células solares. Enquanto que o espectro de radiação solar compreende uma larga faixa de comprimentos de onda, as células solares convencionais limitam-se a absorver fótons de uma pequena região deste espectro [5].

A Figura 2.19 apresenta o espectro solar AM1.5 em azul, enquanto que a área em verde representa a absorção de uma célula solar convencional de Si cristalino (c-Si) com o seu nível de banda proibida (*band gap*) identificado com a linha vermelha (~1100 nm – 1,12 eV) [4]. Pode-se observar que a absorção do material semiconductor não é a mesma para todos os comprimentos de onda do espectro solar, pois a resposta espectral é diferente para cada comprimento de onda. Assim, não há combinação perfeita entre o espectro solar e absorção da célula fotovoltaica. A resposta espectral corresponde a região do espectro ativa na geração de pares elétron-lacuna e depende fortemente das características do material semiconductor empregado na célula solar [4,5].

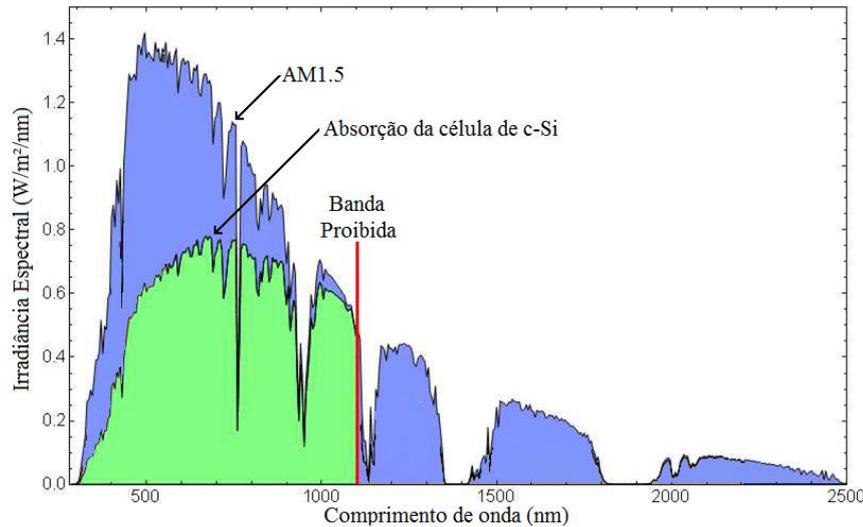


Figura 2.19 – Espectro solar AM1.5 (área azul) e a resposta espectral de células solares de c-Si (área verde)  
 Fonte: Adaptado de van Sark, Meijerink e Schropp (2012), modificação da ilustração de F. Rabouw, Utrecht University.

Devido a estes efeitos, células solares comerciais de c-Si têm apresentado eficiência de conversão média em torno de ~20% [2,3]. Neste caso, isto significa que, no máximo, ~20% da potência ( $P_m$ ) máxima emitida pelo Sol de  $1000 \text{ W/m}^2$  pode ser convertida em energia elétrica.

Este obstáculo motivou diversas pesquisas na busca de novas tecnologias para a otimização do processo fotovoltaico, ampliando a resposta espectral de células solares e, com isso, aumentar a sua eficiência de geração elétrica. Assim sendo, materiais dopados com íons de terras-raras (TRs) que possuem propriedades luminescentes possibilitam esta otimização [125].

Contudo, os processos de conversão descendente (*down-conversion*) podem ser usados para converter fótons com comprimentos de onda menores (alta energia) em dois ou mais fótons de comprimentos de onda maiores (baixa energia), que passam a ser absorvidos pelo material semiconductor da célula solar [4,125]. Por sua vez, os processos de conversão ascendente (*up-conversion*) transformam parcialmente os fótons com energia inferior ao *band gap* transmitidos pela célula solar em fótons de alta energia [126]. A Figura 2.20 ilustra a área do espectro solar que seria usada por meio dos processos de conversão descendente (na cor vermelha) e ascendente (na cor amarela). Cabe ressaltar que estes processos podem ser otimizados pela presença de nanopartículas metálicas e dielétricas.

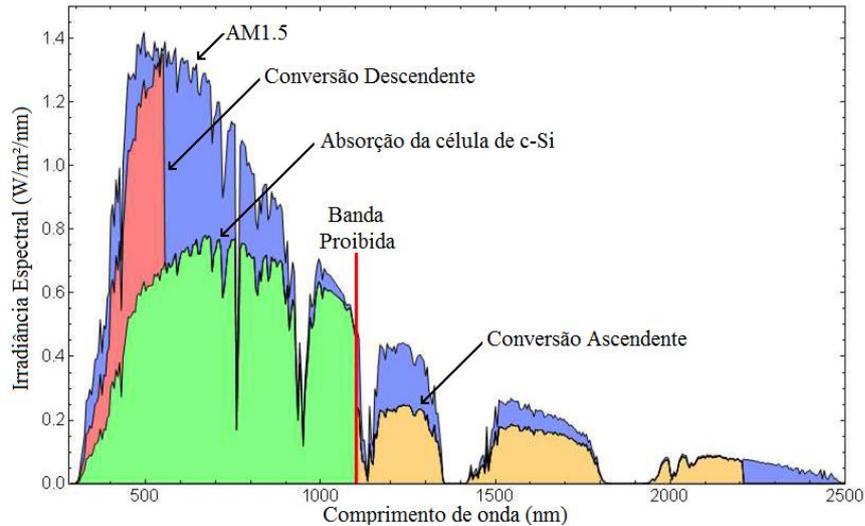


Figura 2.20 – Áreas do espectro aproveitadas com os processos de conversão descendente (área vermelha) e ascendente (área amarela), espectro solar AM1.5 (área azul) e a resposta espectral de células solares de c-Si (área verde)

Fonte: Adaptado de van Sark, Meijerink e Schropp (2012), modificação da ilustração de F. Rabouw, Utrecht University.

O processo de conversão descendente consiste, basicamente, na absorção de um fóton de maior energia, através dos níveis incompletos do íon de TR, e na emissão de um ou mais fótons com menor energia em relação ao primeiro absorvido, quando este retorna ao seu nível fundamental [21,99,127]. Um dos mecanismos de conversão descendente presente em alguns íons de TRs é o *down-shifting* (“deslocamento para baixo” na tradução livre), onde um fóton de alta energia é absorvido e parte desta energia é dissipada de forma não radiativa, por exemplo, através de efeitos vibracionais de decaimento multifônon. Isto faz com que, ao retornar ao nível fundamental, o fóton emitido tenha menor energia do que o fóton primeiramente absorvido. Este mecanismo tem como principal característica a emissão de um único fóton de menor energia para cada fóton absorvido [21,128].

A principal motivação para a aplicação dos processos de conversão descendente puramente óptico para a energia fotovoltaica consiste em aumentar a eficiência de conversão das células solares existentes [21]. Do ponto de vista prático, o aumento de eficiência de células solares por processos de conversão descendente se dá através da colocação do vidro sobre a célula solar; por outro lado, o aumento da eficiência por meio de processos de conversão ascendente ocorre pelo posicionamento do vidro embaixo da célula solar. Não conseguimos ainda o desenvolvimento de tecnologia para abordar este último mecanismo para otimizar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos.

### 2.5.1 Estudos com vidros usados como cobertura em células solares

Existem poucos estudos na literatura relacionados a utilização de vidros como cobertura em dispositivos fotovoltaicos com o intuito de aumentar a eficiência de conversão de energia do sistema. A seguir, são apresentados alguns trabalhos internacionais relacionados ao tema.

Em desses trabalhos foi estudado o aumento da eficiência de uma célula solar a-SiC:H (Si amorfo hidrogenado) usando processos de conversão descendente e ascendente em vidros dopados com íons de metais de transição e íons de terras-raras (TRs). Um vidro de composição  $P_2O_5-Li_2O-Al_2O_3$ , dopado com os íons de  $Sb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$ , foi preparado e então usado como cobertura da célula solar. Obtiveram aumento de eficiência de ~7% usando o vidro, sendo este aumento em comparação à eficiência da célula solar nua (descoberta). Ainda neste trabalho, foi utilizado um óleo entre a célula solar e o vidro para reduzir as perdas por reflexão e aumentar o acoplamento óptico [129].

Outro grupo estudou a geração de fotocorrente em uma célula solar comercial, que foi obtida com excitação a 1480 nm usando amostras de vidro fluorindato codopadas com os íons de  $Yb^{3+}$  e íons de  $Er^{3+}$  como cobertura. A dependência da eficiência quântica externa para produzir fotocorrente com a concentração de íons de  $Er^{3+}$  e íons de  $Yb^{3+}$  foi analisada. Como conclusão, a geração máxima de fotocorrente foi obtida com as maiores concentrações íons de  $Er^{3+}$  e menores concentrações de e íons de  $Yb^{3+}$  [130].

Em outro estudo, o desempenho de células solares convencionais de Si amorfo (a-Si) e Si policristalino (p-Si) foi otimizado. Foram utilizados vidros de fosfato, dopados com íons de  $Eu^{3+}$  e íons de  $Tb^{3+}$ , como cobertura do dispositivo fotovoltaico. Obtiveram aumento de eficiência em relação a célula a-Si nua de ~3,6% e ~3,3%, usando os vidros dopados com íons de  $Eu^{3+}$  e íons de  $Tb^{3+}$ , respectivamente. Por fim, utilizando a célula p-Si nua como base, obtiveram aumento de eficiência de ~4,6% e ~6,3%, também usando os vidros dopados com íons de  $Eu^{3+}$  e íons de  $Tb^{3+}$ , respectivamente. Neste também foi usado óleo entre a célula solar e o vidro para reduzir as perdas por reflexão. [131].

As propriedades espectroscópicas do vidro  $GeO_2-PbO$  (GP) codopado com íons de  $Sm^{3+}/Yb^{3+}$  foram investigadas e testadas para aumento de eficiência em células solares convencionais. A intensidade de luminescência para a amostra codopada foi dependente do comprimento de onda de excitação tanto no visível (VIS) quanto no intervalo do infravermelho (IR) próximo, sugerindo a relação entre processos ressonantes de transferência de energia. Os resultados experimentais obtidos indicaram que a incorporação de  $Yb_2O_3$  no vidro GP:Sm é uma forma muito eficiente de converter a radiação ultravioleta em emissão no IR próximo no

intervalo de 1000 nm, que está logo acima do *band gap* do Si cristalino (c-Si). Então, a eficiência de uma célula solar de c-Si convencional coberta com os vidros codopados aumentou cerca de ~10% em relação à célula solar descoberta, enquanto que a eficiência considerando o uso do vidro dopado apenas com íons  $\text{Sm}^{3+}$  diminuiu. A transferência cooperativa de energia entre os íons de  $\text{Sm}^{3+}$  e os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  foi atribuída como a provável responsável pelo aumento da eficiência [132].

Todavia, o grupo do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) também produziu estudos usando vidros como cobertura em células solares com o mesmo objetivo, sendo alguns de seus resultados apresentados a seguir.

O desempenho de uma célula solar foi estudado usando vidros de  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  (TZO), dopados com íons de  $\text{Tb}^{3+}$  e de  $\text{Yb}^{3+}$ , como cobertura. A eficiência de uma célula solar comercial de c-Si foi aumentada em ~7% quando coberta com o vidro dopado com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , em comparação à célula solar coberta com o vidro sem dopantes. Para o caso de uma célula solar GaP comercial, um aumento de eficiência de ~1,1% foi observado usando como cobertura o mesmo vidro de telurito, mas codopado com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 5,0% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (% em peso), comparando com a célula solar GaP coberta com o vidro de telurito sem dopagem. Esses resultados sugerem que a eficiência é sensível aos componentes espectrais da radiação incidente na célula solar próxima ao seu *band gap*. O aumento da eficiência foi observado em função das concentrações de íons de TRs e os resultados foram atribuídos à modificação do perfil espectral da radiação incidente na região do IR [133].

Foi também estudada a eficiência relativa de uma célula solar de c-Si coberta com os vidros teluritos TZO e  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$  (TZNO) dopados com e sem íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas (NPs) de Ag. A caracterização elétrica (Figura 2.21) foi realizada em simulador solar para obtenção da curva I-V em condições padronizadas. Os resultados de eficiência mostraram aumento de 12,7% usando o vidro TZO, dopado com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e NPs de Ag, como cobertura, em relação a célula solar nua (sem cobertura). O efeito plasmônico das NPs de Ag foi identificado como o mecanismo responsável. Para o caso do vidro TZNO dopado com íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , observou-se um aumento de cerca de 11,2%, mas na ausência de NPs de Ag [134].

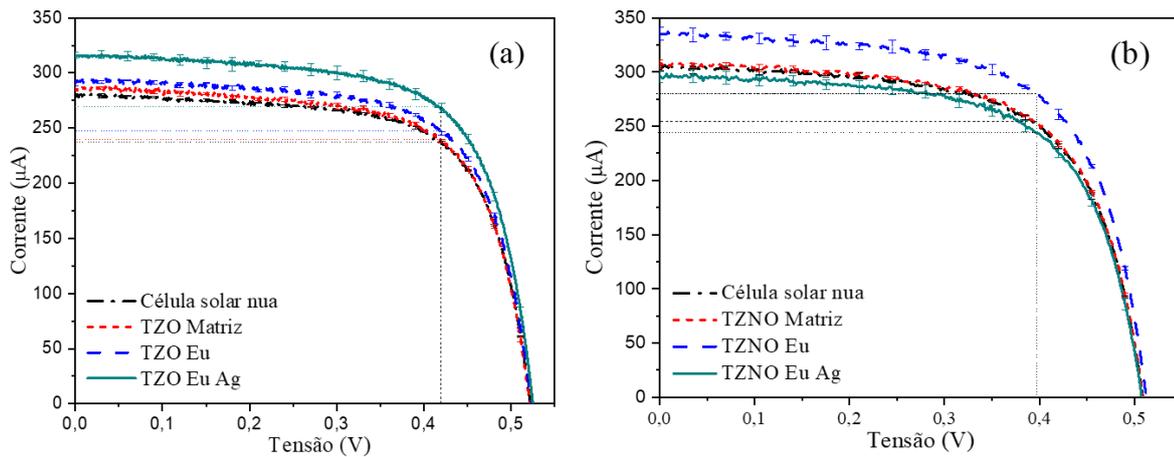


Figura 2.21 – Curvas de I-V para células solares nuas e cobertas com: (a) TZO e (b) TZNO. As linhas pontilhadas representam o ponto de potência máxima

Fonte: Adaptado de Garcia *et al.* (2019).

Em outra pesquisa, novamente, foi investigado o aumento da eficiência de células solares usando coberturas vítreas. Um aumento de 18,42% foi obtido para a célula solar de Si policristalino (p-Si) coberta com vidro GP dopado com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e NPs de Au, comparando-a com a célula solar nua. O aumento observado foi atribuído à diminuição das perdas por reflexão, devido ao uso de óleo e à luminescência dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  influenciada pela banda de ressonância de plasmon de superfície (RPS) das NPs de Au (Figura 2.22) [8].

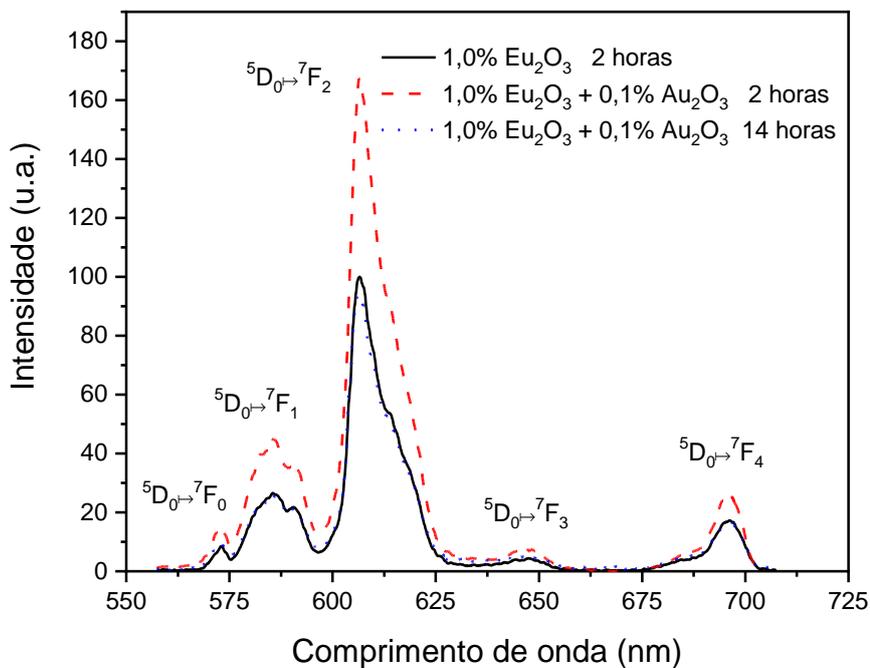


Figura 2.22 – Espectros de emissão com excitação em 405 nm de vidros GP dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratados termicamente durante 2 e 14 horas

Fonte: Adaptado de Gunji *et al.* (2020).

A resposta óptica ao espectro solar de vidros GP contendo íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e NPs de  $\text{TiO}_2$  foi explorada em outro trabalho para aumentar a eficiência de células solares de p-Si. Os resultados revelaram a formação de NPs de  $\text{TiO}_2$  com tamanho médio de  $\sim 6$  nm (Figura 2.23) e um aumento de 15,92% da eficiência de uma célula solar de Si coberta com o vidro GP dopado com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{TiO}_2$  (% em peso) tratado termicamente por 24 horas, em comparação à célula solar nua. O aumento de eficiência observado foi atribuído ao aumento da luminescência devido à localização dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de baixa simetria das NPs de  $\text{TiO}_2$  equilibrada pelo coeficiente de absorção linear [9].

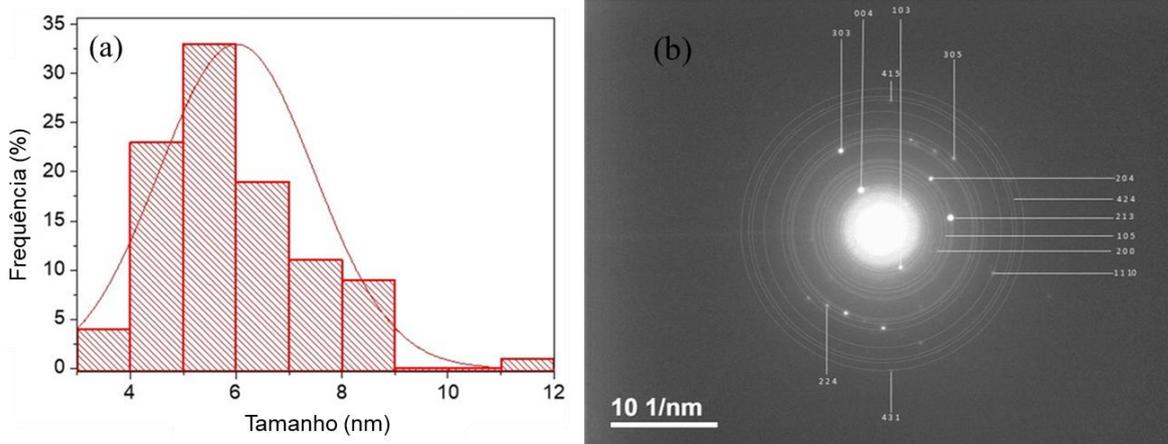


Figura 2.23 – Distribuição de tamanhos das NPs de  $\text{TiO}_2$  obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o vidro GP dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ; (b) resultado de difração de elétrons e os anéis que correspondem às reflexões dos planos cristalinos do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase

Fonte: Adaptado de Gunji *et al.* (2020).

Por fim, o aumento da eficiência de uma célula solar de p-Si foi estudado cobrindo-a com vidros  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  (TGP) dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e com NPs de Ag. Diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  foram investigadas e a influência do processo de conversão descendente e dos efeitos plasmônicos de NPs de Ag foi demonstrada. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM, do inglês *scanning transmission electron microscopy*) é mostrada na Figura 2.24 e demonstra a distribuição uniforme dos elementos (Te, Ge, Pb, O, Eu e Ag) em uma região da amostra vítrea. O melhor desempenho do dispositivo fotovoltaico foi alcançado quando ele foi coberto com amostras que apresentaram a maior luminescência combinada com uma transmitância considerável na faixa do VIS. Os melhores resultados de aumento de eficiência da célula solar, em relação a célula nua, foram de 11,42% e 11,81%, cobrindo-a com amostras dopadas com 1,0% e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  contendo baixa concentração de NPs de Ag, respectivamente. Por outro lado, o efeito da grande concentração de NPs também foi explorado. Neste último caso, a queda na luminescência promoveu a

diminuição do desempenho da célula solar. Também foi investigada a influência da concentração de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  [10].

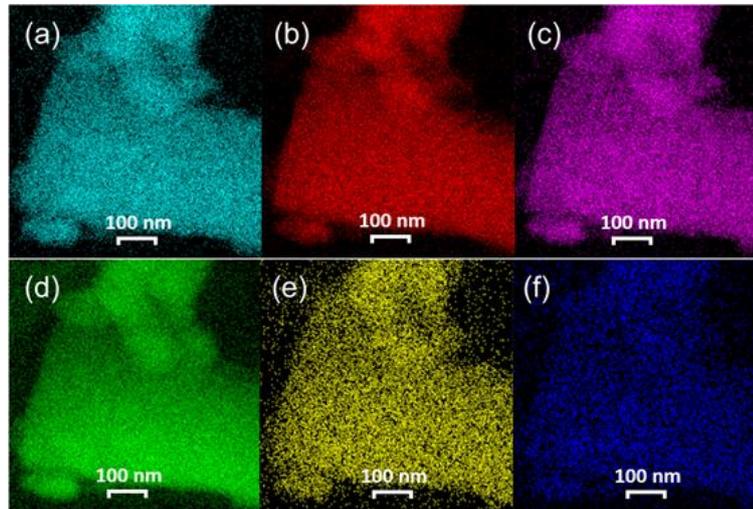


Figura 2.24 – As imagens de STEM mostram a distribuição espacial de (a) Te, (b) Ge, (c) Pb, (d) O, (e) Eu e (f) Ag na amostra TGP dopada com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  (as cores são ilustrativas)

Fonte: Adaptado de Mattos *et al.* (2021).

Em todos estes resultados do grupo, foi observado que a transmitância também desempenha papel importante contribuindo ou não para aumento da eficiência da célula solar. A Tabela 2.2 mostra os melhores resultados obtidos pelo grupo LTMFO que foram citados anteriormente, sendo que o aumento de eficiência é representado por  $\Delta\eta = (\eta_{\text{célula com vidro}} - \eta_{\text{célula nua}}) / \eta_{\text{célula nua}}$ , onde  $\eta$  corresponde à eficiência da célula solar medida.

Descrição da cobertura vítrea	$\eta_{\text{célula nua}}$ (%)	$\eta_{\text{célula com vidro}}$ (%)	$\Delta\eta$ (%)	Ref.
TZO 1,0% $\text{Tb}_4\text{O}_7$	6,98	7,47	7,02	[133]
TZO 1,0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 2,0% $\text{AgNO}_3$	10,00	11,27	12,71	[134]
TZNO 1,0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	10,00	11,12	11,22	[8]
GP 1,0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 0,1% $\text{Au}_2\text{O}_3$	15,96	18,90	18,42	[9]
GP 1,0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 0,5% $\text{TiO}_2$	7,36	8,53	15,92	[10]
TGP 1,0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 0,5% $\text{AgNO}_3$	7,37	8,21	11,42	[10]
TGP 5,0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 0,5% $\text{AgNO}_3$	7,37	8,24	11,81	[10]

Tabela 2.2 – Resumo dos melhores resultados do grupo LTMFO

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRAS PRODUZIDAS

As amostras vítreas produzidas neste trabalho foram feitas usando a seguinte composição nominal (% em peso): 38,6GeO<sub>2</sub>-57,6PbO-3,8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GPA). O uso dos óxidos GeO<sub>2</sub> e PbO, na formação do vidro, foi motivado por resultados anteriores que mostraram estabilidade e eficácia na incorporação de íons de terras-raras (TRs) e nanopartículas (NPs), e aumento da eficiência de células solares, quando usados como cobertura [8,9]. Neste trabalho, adicionamos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à matriz e utilizamos um cadinho de Pt pura. Essa mudança gerou economia no uso de cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que eram descartados a cada amostra produzida. Todavia, como era esperada a incorporação de certo teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no vidro final ao se utilizar o cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este último foi adicionado diretamente na composição da matriz, atuando como um óxido intermediário que pode substituir parcialmente o formador ou modificador de rede. Cabe acrescentar que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode aumentar a conectividade de rede, bem como a viscosidade e a estabilidade térmica e, assim, melhorar a resposta óptica destes vidros. Além disso, a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode promover a ocupação dos íons de TRs em sítios de baixa simetria, que favorece o crescimento da luminescência, como demonstrado em trabalho anterior do grupo do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) [11]. Aplicações com laser randômico também foram reportadas na literatura com esta matriz dopada com íons de Nd<sup>3+</sup> [12]. Estes aspectos positivos com relação a resposta óptica nos levaram a selecionar a presente matriz vítrea.

Os vidros foram dopados com diferentes teores de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e de AgNO<sub>3</sub> de acordo com a Tabela 3.1, sendo o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a incorporação dos íons de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> para os íons de Tb<sup>3+</sup>, e AgNO<sub>3</sub> como precursor para a nucleação das NPs de Ag. Os dopantes foram escolhidos, a fim de se estudar a influência das diferentes composições dos vidros na eficiência das células fotovoltaicas, quando usados como cobertura. A escolha da concentração dos referidos dopantes, pautou-se em resultados anteriores do grupo LTMFO que mostraram aumento da eficiência de células solares [8–10,133,134].

Dopantes (% em peso)		
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	AgNO <sub>3</sub>
1,0	—	—
1,0	—	0,5
2,0	—	—
—	1,0	—
—	1,0	0,5
—	2,0	—
1,0	1,0	—
1,0	2,0	—
2,0	1,0	—

Tabela 3.1 – Concentração de dopantes

### 3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas usando o processo de fabricação consolidado pelo grupo do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) [8–10,133,134]. A Figura 3.1 mostra um fluxograma das etapas do processo e a Tabela 3.2 apresenta os parâmetros utilizados para a produção dos vidros.

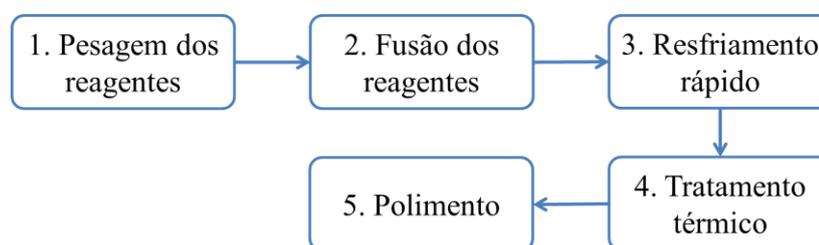


Figura 3.1 – Etapas utilizadas para produção dos vidros

Matriz	Temperatura de fusão / Tempo	Temperatura de tratamento/ Tempo
GPA	1200°C / 1 hora	420°C / 2 horas

Tabela 3.2 – Temperatura e tempo da fusão e do tratamento térmico dos vidros

Os parâmetros de temperatura e tempo das etapas de fusão e de tratamento térmico necessários para a produção das amostras foram determinados empiricamente em trabalhos anteriores do grupo [8,9].

Seguem abaixo os detalhes do procedimento utilizado para a obtenção dos vidros:

1. Pesagem dos reagentes – foram utilizados reagentes da empresa Sigma Aldrich de alta pureza, de acordo com a Tabela 3.3. Os reagentes foram, então, pesados em uma balança

analítica (Shimadzu, modelo AY220), com precisão de  $\pm 0,0001$  g, usando béqueres, previamente limpos com álcool isopropílico (99,95% de pureza). Por fim, os reagentes foram colocados em um cadinho de Pt pura.

Reagente	Pureza (%)
GeO <sub>2</sub>	99,999
PbO	≥ 99,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 99,0
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,999
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	99,999
AgNO <sub>3</sub>	99,9999

Tabela 3.3 – Pureza dos reagentes utilizados

2. Fusão dos reagentes – o cadinho contendo os reagentes foi colocado no interior de um forno tipo mufla (EDG, modelo 1800) (Figura 3.2) e mantido durante o tempo necessário para a fusão e homogeneização, de acordo com a Tabela 3.2.



Figura 3.2 – Forno usado na fusão dos reagentes

3. Resfriamento rápido – o material fundido foi vertido rapidamente em um molde de latão pré-aquecido. Antes do seu uso, o molde foi lixado com lixas d'água, a fim de se evitar a contaminação da amostra por resíduos que eventualmente poderiam estar em sua superfície. O molde também foi pré-aquecido, usando a mesma temperatura de tratamento térmico, para reduzir o choque térmico da amostra (Tabela 3.2).

4. Tratamento térmico – após o resfriamento rápido, os vidros foram submetidos a um tratamento térmico em um outro forno tipo mufla (EDG, modelo 1800) à temperatura e durante o intervalo de tempo mostrados na Tabela 3.2. Este tratamento deve ser realizado, para minimizar tensões internas na amostra. Após o resfriamento rápido, a superfície do vidro formado resfria mais rapidamente que o seu interior, gerando tensões na estrutura do material, devido a este gradiente de temperatura, favorecendo o surgimento de trincas. Esta etapa é muito importante, pois garante que vidro fique menos frágil e menos susceptível a quebra.

5. Polimento – após o forno atingir a temperatura ambiente (25°C), as amostras brutas foram retiradas para serem polidas com lixas d'água com diferentes granulações (320, 600, 1200 e 2000, respectivamente) e com o auxílio de uma politriz. Após usar a última lixa, as amostras foram submetidas a um polimento fino, utilizando uma boina de feltro para polimento de vidro juntamente com uma suspensão de alumina (1  $\mu\text{m}$ ) em água. Todas as amostras foram sujeitas a este processo e ficaram com dimensões aproximadas de 10,00 mm de comprimento por 4,00 mm de largura e 2,50 mm de espessura.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

Foram feitas caracterizações de espectroscopia de absorvância e espectroscopia de luminescência em todas as amostras.

#### 3.3.1 Espectroscopia de absorvância e transmitância

A espectroscopia de absorvância óptica é uma técnica utilizada para a comprovação da incorporação do elemento de terra-rara em sua forma iônica trivalente em amostras vítreas. Pode também, ser usada para identificar as bandas de ressonância plasmônica provenientes de nanopartículas metálicas. Em contrapartida, a espectroscopia de transmitância pode ser usada para determinar o intervalo de comprimentos de onda que atravessa a amostra vítrea, ou seja, a sua janela de transmissão.

O arranjo experimental utilizado nas caracterizações ópticas de absorvância e transmitância foi montado conforme a Figura 3.3, utilizando uma lâmpada halógena de tungstênio (Micropack, modelo HL-2000-CAL) junto com uma lâmpada de deutério (Micropack, modelo NanoCalc-XR) como fontes de luz e um detector espectrômetro de visível

(Ocean Optics, modelo QE65 PRO) conectado a um computador para realizar as caracterizações.

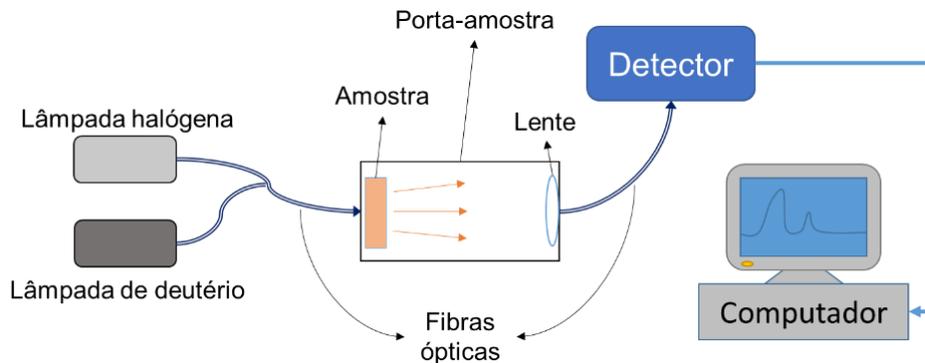


Figura 3.3 – Representação arranjo experimental para a caracterização do espectro de absorvância e transmitância

Neste arranjo, as fontes de luz foram direcionadas para o porta-amostra através de uma fibra óptica. No porta-amostra, a amostra vítrea foi posicionada de tal forma, que a luz proveniente da fibra óptica atravessasse sua espessura perpendicularmente. A luz transmitida é, então, colhida por uma lente acoplada a uma segunda fibra óptica, que a guia em direção ao detector. Por fim, o detector coleta as informações e as interpreta com o auxílio do computador conectado.

A Figura 3.4 demonstra os efeitos que ocorrem neste ensaio. Quando a luz incide sobre o vidro ocorrem três efeitos ópticos: o primeiro efeito é a absorção da luz, o segundo é a sua transmissão e o terceiro efeito é a reflexão. A somatória destes três efeitos resulta na reconstrução da luz inicialmente incidida [135].

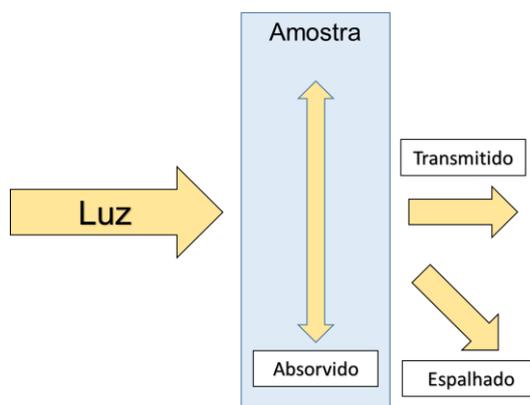


Figura 3.4 – Interações entre a luz e a amostra

O espectrômetro determina a quantidade de luz absorvida através da análise da quantidade de luz que atravessa a amostra e chega ao detector. Assim, é feita a comparação entre a intensidade de luz incidida no detector sem a amostra e a intensidade de luz que é

transmitida ao detector com a amostra posicionada. Desta forma, é possível conseguir informações referentes à absorvância e transmitância.

### 3.3.2 Espectroscopia de luminescência

A espectroscopia de luminescência foi utilizada para observar os mecanismos de luminescência dos íons de terras-raras presentes nas amostras vítreas e os efeitos causados pela presença das nanopartículas.

Para obter a luminescência das amostras dopadas somente com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , foi utilizado um laser (EleksMaker, modelo EL01 500mW) com excitação em 405 nm para excitar os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  presentes na estrutura do vidro. Neste arranjo (Figura 3.5), foi utilizado um conjunto de filtros para atenuar a intensidade do feixe de laser antes de atingir as amostras, pois este poderia deteriorá-las por ter uma potência relativamente alta. Ao atingir as amostras, ocorreram emissões em todas as direções. Entretanto, parte desta luz foi coletada por um conjunto de lentes ( $L_1$  e  $L_2$ ) e direcionada para o monocromador (Newport, modelo 74100), que separou os comprimentos de onda individualmente por meio de grades monocromáticas e os enviou a um detector que, com o auxílio de uma fotomultiplicadora (Newport, modelo 70705), conseguiu analisar desde a região do ultravioleta até parte do infravermelho próximo. O sinal analógico gerado foi convertido em um sinal digital por meio de um conversor *lock-in* (Signal Recovery, modelo 7225) que foi, então, enviado para um computador. Por fim, através da ferramenta computacional *LabVIEW*, foi possível obter as intensidades de luminescência em função do comprimento de onda selecionado pelo monocromador durante a varredura.

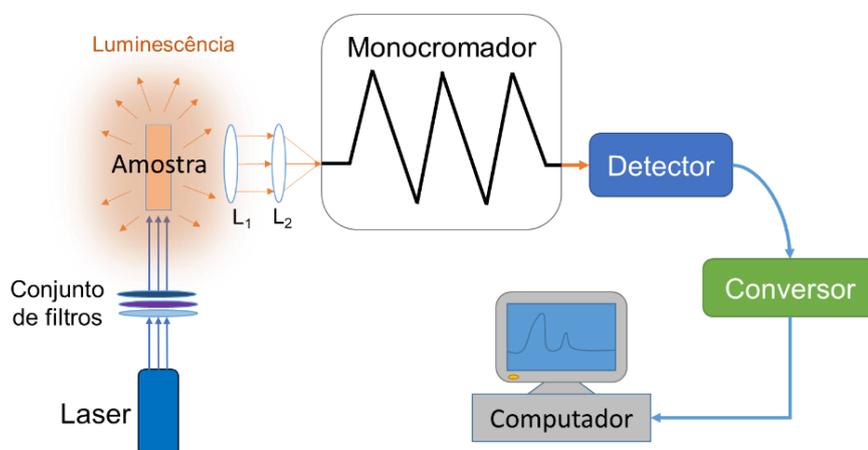


Figura 3.5 – Representação do arranjo experimental para as medidas de emissão usando laser de 405 nm como fonte de excitação

Os espectros de emissão das amostras dopadas somente com íons de  $Tb^{3+}$  e codopadas com íons de  $Eu^{3+}$  e de  $Tb^{3+}$  foram conduzidos usando um espectrômetro de fluorescência (Varian, modelo Cary Eclipse), com excitação em 377 nm. Através deste, foi possível selecionar o comprimento de onda específico de sua lâmpada de Xe instalada para excitar a amostra. No processo, a luz da lâmpada, após atravessar a amostra, foi coletada por uma lente convexa acoplada a uma fibra óptica que a conduziu a um detector espectrômetro de visível (Ocean Optics, modelo QE65 PRO) conectado a um computador para a apresentação dos resultados (Figura 3.6).

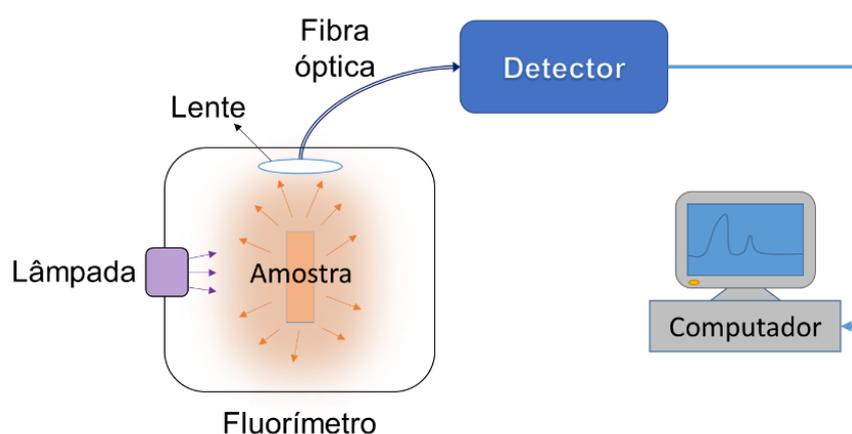


Figura 3.6 – Representação do arranjo experimental para as medidas de emissão usando a lâmpada de Xe do fluorímetro como fonte de excitação em 377 nm

#### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A fim de observar a morfologia e o tamanho das nanopartículas de Ag formadas no interior dos vidros preparados com  $AgNO_3$ , foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (MET) (JEOL, modelo JEM-2100F), com feixe de elétrons emitido por efeito de campo e voltagem de aceleração de 200 kV, que permite a identificação de partículas menores que 100 nm. A Figura 3.7 mostra a foto do equipamento utilizado.



Figura 3.7 – MET utilizado na caracterização

A técnica de moagem e decantação foi adotada para a preparação das amostras para o ensaio de microscopia. Um pequeno pedaço do vidro foi moído em um almofariz de ágata. Por fim, o pó obtido foi disperso em água deionizada e, posteriormente, depositado sobre uma tela com filme ultrafino de carbono para a análise no MET.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CÉLULA SOLAR

O arranjo experimental era constituído por um simulador solar (Newport, modelo LCS-100) como fonte de luz (Figura 3.8). Este possuía uma lâmpada de Xe com intensidade luminosa de  $1000 \text{ W/m}^2$ , que equivale ao índice de radiação solar AM1.5. Utilizando uma célula solar de referência (Newport, modelo 91150V), a distância entre o porta-amostra e a lâmpada foi ajustada para que a intensidade luminosa correspondesse a 1 sol.



Figura 3.8 – Simulador solar; teste com célula solar de referência

Uma célula solar de junção tripla de InGaP-InGaAs-Ge (Emcore, modelo CTJ Photovoltaic Cell – 5.5mm × 5.5mm) foi usada no presente estudo, conforme a Figura 3.9. Parte da célula solar foi coberta com um pedaço de fita isolante para que a sua área superficial (5,5 mm × 2,75 mm) correspondesse de forma mais adequada à área superficial dos vidros que seriam utilizados como cobertura.

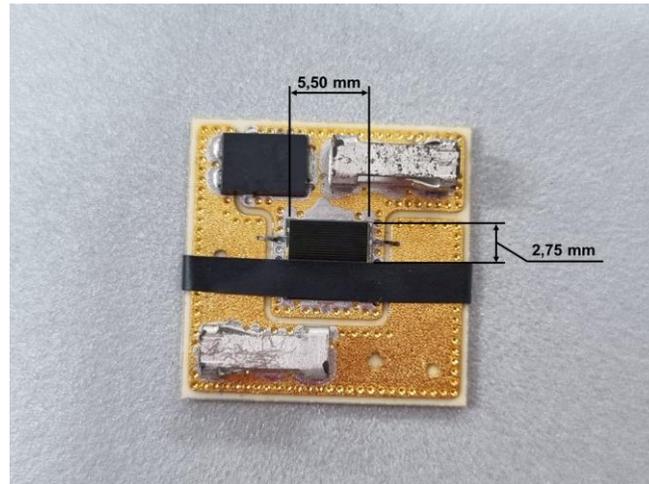


Figura 3.9 – Célula solar de multijunção utilizada

A Figura 3.10 mostra um gráfico de eficiência quântica externa (EQE) em função do comprimento de onda absorvido pelos materiais que compõem o dispositivo fotovoltaico em questão [136].

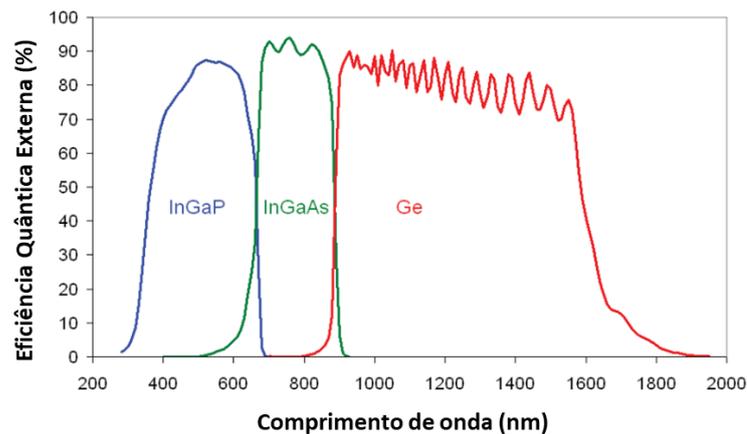


Figura 3.10 – Eficiência quântica externa da célula solar de multijunção utilizada

Fonte: Adaptado de © EMCORE Corporation (2012).

Entre a célula solar e o vidro foi aplicado um óleo de imersão para microscopia (RenyLab), com índice de refração ( $n$ ) de  $\sim 1,5$  para melhorar o acoplamento óptico, por ter  $n$  mais próximo ao do vidro ( $\sim 2,0$ ) e ao da célula solar ( $\sim 3,6$ ) em comparação com o do ar ( $\sim 1,0$ ),

reduzindo as perdas por reflexão na interface entre a célula solar e o vidro. Este procedimento adotado já foi apresentado na literatura [8–10,129,131,134]. O posicionamento da amostra sobre o dispositivo fotovoltaico durante o experimento está ilustrado na Figura 3.11.

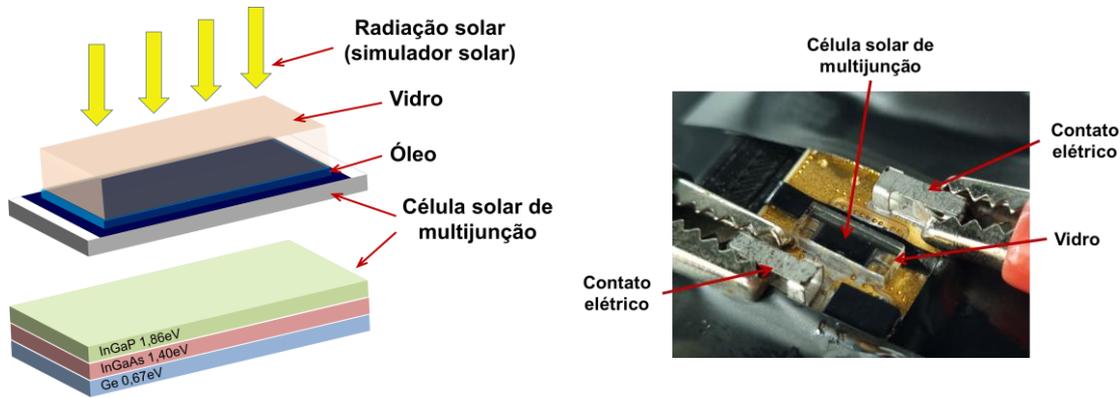


Figura 3.11 – Posicionamento da amostra sobre a célula solar

Para obter as curvas elétricas do dispositivo fotovoltaico foi utilizado um analisador de parâmetros de semicondutores (*SourceMeter*) da marca (Keithley, modelo 2420), conectado a um computador. O dispositivo fotovoltaico permaneceu conectado a uma fonte de potência, que efetuou uma varredura na tensão obtendo o seu respectivo valor de corrente elétrica. Ao fim, foram obtidos os gráficos de corrente em função da tensão (I-V) para a célula solar coberta com cada amostra e descoberta, sob a luz da lâmpada do simulador solar (Figura 3.12).

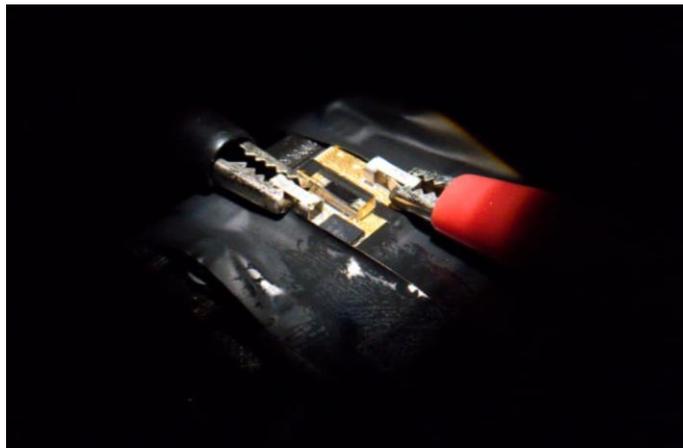


Figura 3.12 – Caracterização elétrica da célula solar de multijunção coberta por um vidro usando simulador solar como fonte de luz

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a pesquisa. A partir destes resultados, tornou-se possível fazer discussões com base nas informações extraídas por meio das técnicas de caracterizações utilizadas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações ópticas das amostras estudadas, para observar as propriedades luminescentes dos vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas.

#### 4.1.1 Espectros de absorbância

Os espectros de absorbância foram obtidos na região que corresponde o espectro eletromagnético de absorção da célula solar estudada e das bandas de absorção dos íons das terras-raras (TRs) utilizadas na dopagem dos vidros.

Para o grupo de amostras dopadas apenas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  (Figura 4.1), foram observadas algumas das bandas de absorção correspondentes às transições dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , a partir do seu estado fundamental  $^7\text{F}_0$  para os níveis  $^5\text{L}_6$  (~395 nm),  $^5\text{D}_3$  (~414 nm),  $^5\text{D}_2$  (~465 nm),  $^5\text{D}_1$  (~533 nm),  $^5\text{D}_0$  (~583 nm) e do  $^7\text{F}_1$  para o nível  $^5\text{D}_0$  (~590 nm).

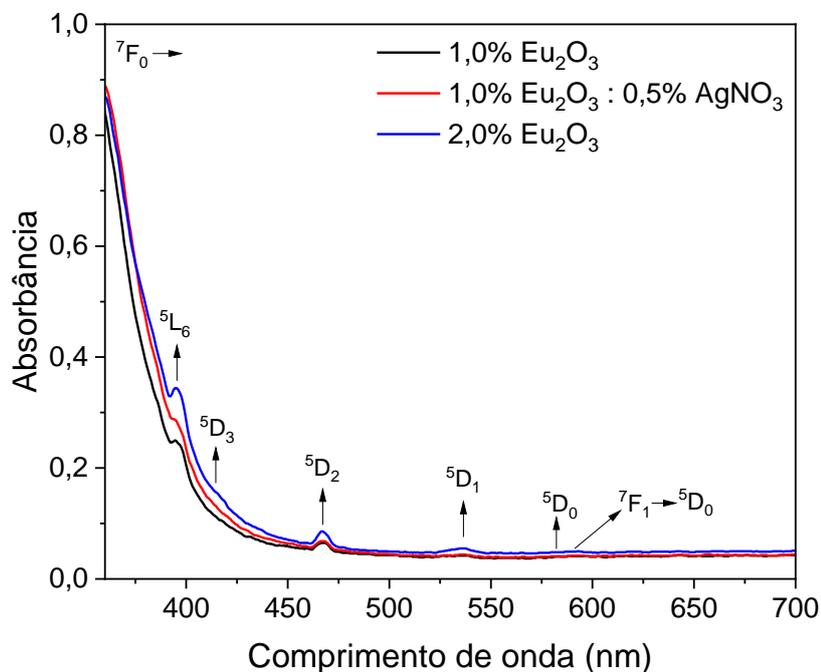


Figura 4.1 – Espectros de absorção das amostras de vidro dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$

Na Figura 4.2, foram observadas três bandas de absorção referentes aos íons de  $\text{Tb}^{3+}$ . A transição eletrônica  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$  foi notada em 368 nm, a transição  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  em 377 nm e a banda de absorção de baixa intensidade observada em 484 nm foi devida à transição eletrônica  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ , sendo que todas as transições foram mais visíveis para a amostra dopada com maior concentração de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Esperava-se que a banda de ressonância de plasmon de superfície (RPS) das nanopartículas de Ag fosse observada entre 400 nm e 500 nm (~470 nm). No entanto, isso não foi observado devido à baixa concentração de  $\text{AgNO}_3$  e à sobreposição da absorção de RPS com a banda de absorção dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$ .

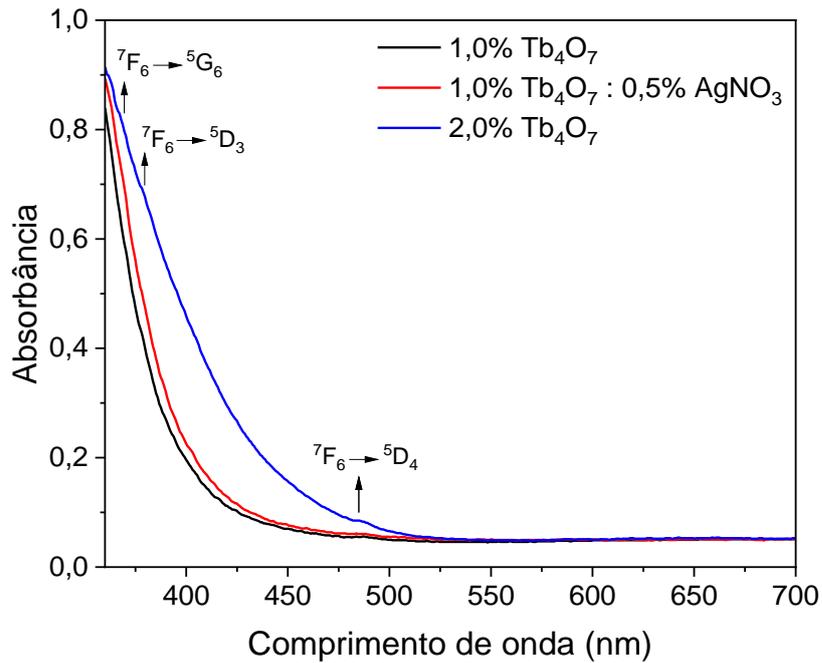


Figura 4.2 – Espectros de absorção das amostras de vidro dopadas com  $Tb_4O_7$  e  $AgNO_3$

Por fim, a Figura 4.3 mostra os espectros de absorção dos vidros codopados com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$ , onde foi possível observar as mesmas transições eletrônicas mencionadas acima para ambos os íons de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . Todos os resultados de absorção comprovaram a incorporação dos íons de TRs nas amostras produzidas.

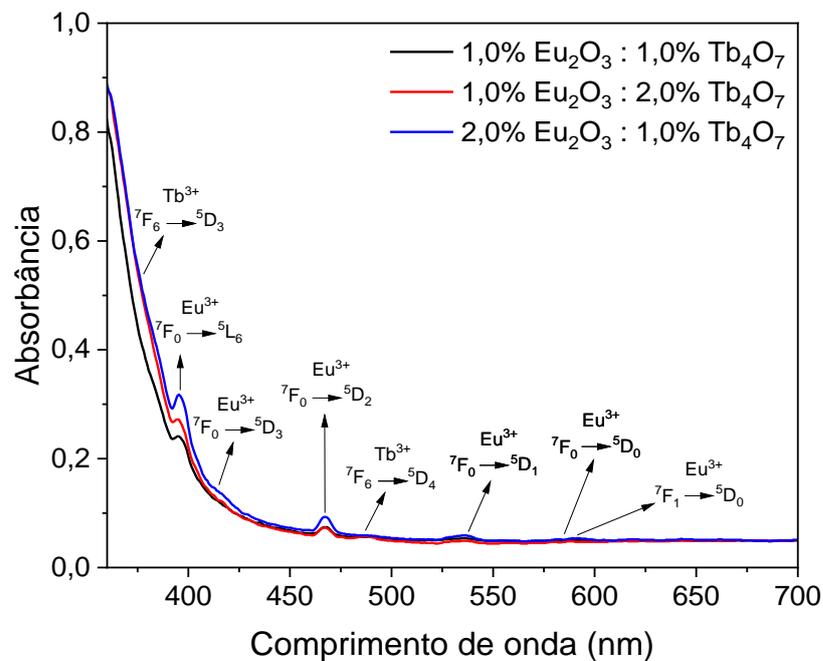


Figura 4.3 – Espectros de absorção das amostras de vidro codopadas com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$

#### 4.1.2 Espectros de transmitância

Um dos fatores que podem reduzir a eficiência de qualquer célula solar é a transmitância do vidro colocado como cobertura. Um vidro com alta transparência, ou seja, com maior janela de transmissão na região de resposta do espectro eletromagnético da célula solar, cria a melhor condição para o aumento de eficiência destes dispositivos. Assim, foram analisadas as transmitâncias dos vidros produzidos.

Todas as amostras tiveram transmitância próxima de 90% em uma larga janela entre o visível e o infravermelho próximo, tendo variações, principalmente, na região que compreende o *band gap* óptico dos vidros e as bandas de absorção dos íons de terras-raras (TRs) e de nanopartículas (NPs) de Ag, onde houve diminuições acentuadas de transmitância.

Na Figura 4.4, observou-se que as amostras dopadas somente com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  tiveram espectros semelhantes, sendo que a amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  obteve a maior transmitância, seguida da amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  e da amostra com 2,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Isto era esperado, pois o aumento da concentração de íons de TR e de NPs de Ag resultaria no aumento das bandas de absorção e, conseqüentemente, na diminuição das transmitâncias.

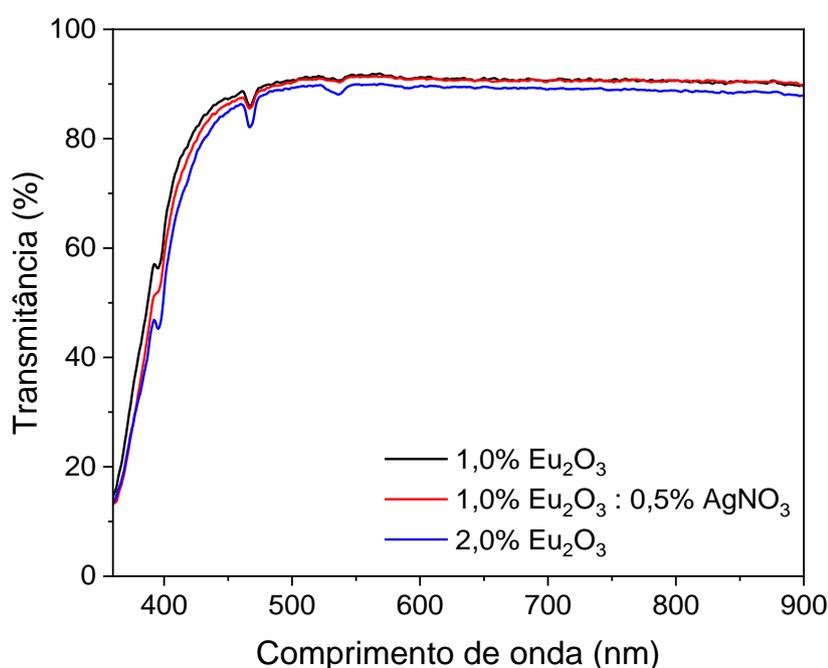


Figura 4.4 – Espectros de transmitância das amostras de vidro dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$

O mesmo comportamento aconteceu para as amostras dopadas somente com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{AgNO}_3$  (Figura 4.5). A amostra com 2,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  teve a menor transmitância na região entre

350 e 550 nm devido, principalmente, a banda de absorção  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  (Figura 4.2) ocasionada pela maior concentração de íons de  $Tb^{3+}$ .

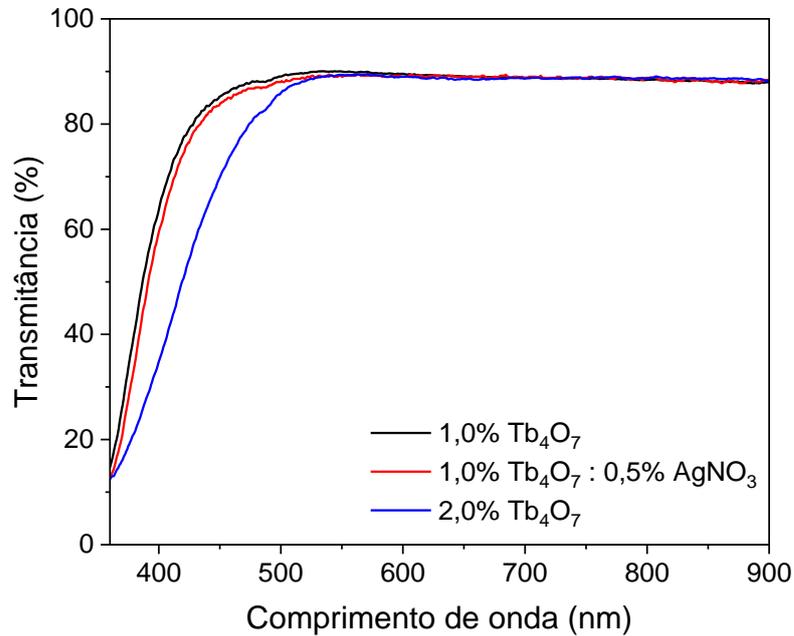


Figura 4.5 – Espectros de transmitância das amostras de vidro dopadas com  $Tb_4O_7$  e  $AgNO_3$

Em relação ao conjunto de amostras codopadas com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$  (Figura 4.6), os espectros tiveram pequena variação. Entretanto, nas regiões correspondentes as absorções dos íons de  $Eu^{3+}$  e de  $Tb^{3+}$ , houve diminuição da transmitância dependendo das concentrações de dopantes.

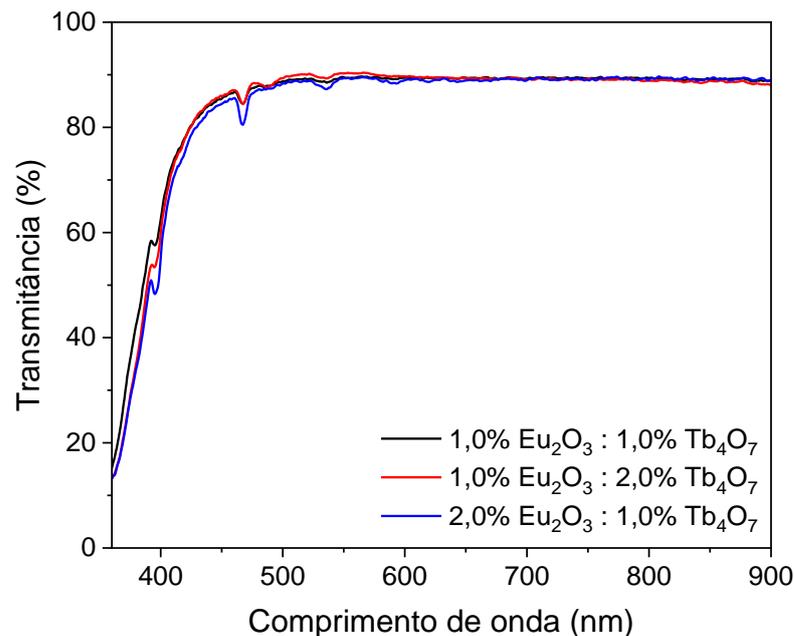


Figura 4.6 – Espectros de transmitância das amostras de vidro codopadas com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$

### 4.1.3 Espectros de luminescência

Espectros de emissão, com excitação de laser de 405 nm, são mostrados na Figura 4.7 para as amostras contendo apenas  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ . Os resultados de luminescência para essas amostras mostraram picos associados às seguintes transições dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  devido ao processo de conversão descendente:  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (~580 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (~593 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (~613 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (~655 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (~701 nm). Essas transições são mostradas no diagrama de níveis de energia na Figura 4.8. A amostra com 2,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentou aumento de emissão de ~280% quando comparada à amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e de ~150% em relação à amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ . Estes aumentos de emissão foram associados ao aumento da concentração dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  indicando um aumento do processo de conversão descendente. Também houve aumento de emissão para a amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  quando comparada à amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Como a luz incidente (405 nm) pode ser absorvida pelas nanopartículas (NPs) de Ag, o aumento de ~50% na luminescência pôde ser atribuído aos efeitos plasmônicos das NPs de Ag que correspondem ao aumento do campo local das NPs que aumenta a densidade de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  excitados [137–142].

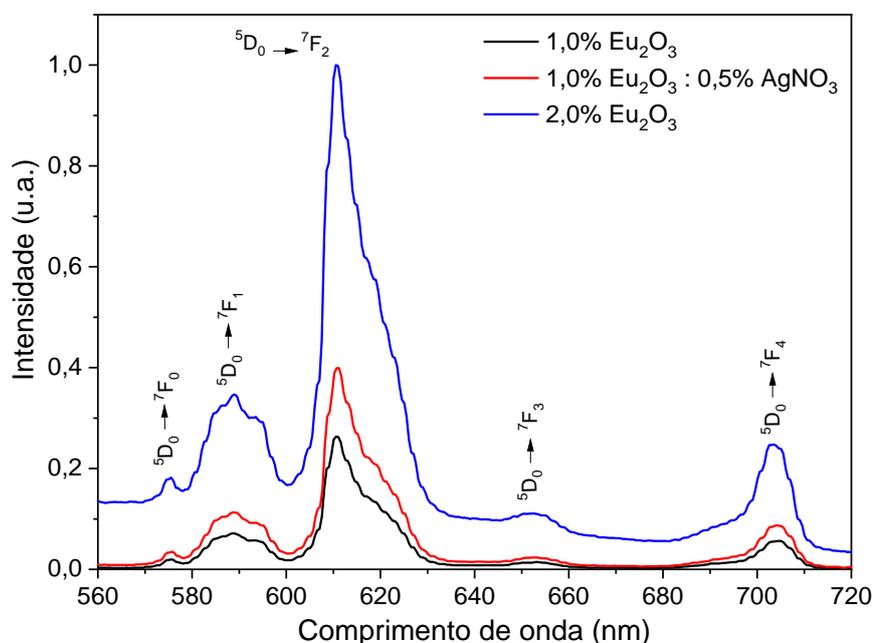


Figura 4.7 – Espectros de emissão das amostras de vidro dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  (excitação em 405 nm)

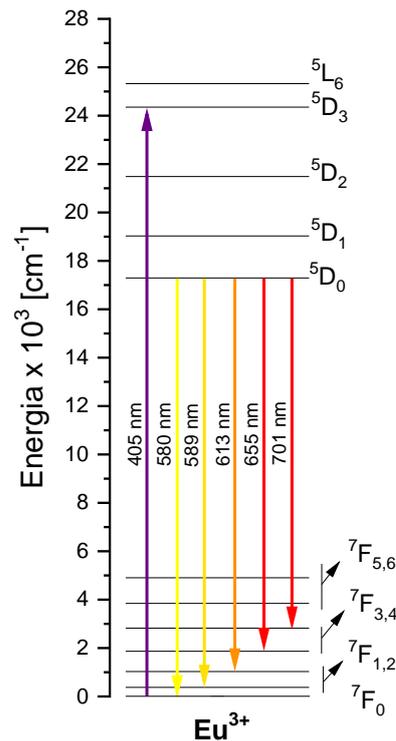


Figura 4.8 – Diagrama de níveis de energia dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$

Em relação ao conjunto de amostras contendo  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{AgNO}_3$ , cujos espectros de emissão são mostrados na Figura 4.9, bem como no diagrama de níveis de energia da Figura 4.10, os picos de luminescência associados as transições dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$ ,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  (~545 nm),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (~589 nm) e  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (~623 nm) foram observados com excitação em 377 nm. O aumento de emissão de ~150% pôde ser observado para o vidro com 2,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  quando comparado à amostra com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Este aumento da luminescência das transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{J=5,4,3}$  em função da concentração era esperado, porém também poderia ter produzido uma diminuição na emissão (*quenching*) conforme relatado na literatura [143,144], o que não ocorreu. Em relação à amostra com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ , foi observado um aumento de emissão em relação à amostra com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  decorrente do aumento do campo local nas vizinhanças das NPs de Ag. Além disso, comparando a amostra com 2,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  com o vidro com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ , notou-se um crescimento de emissão relevante para a transição  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  (~90%).

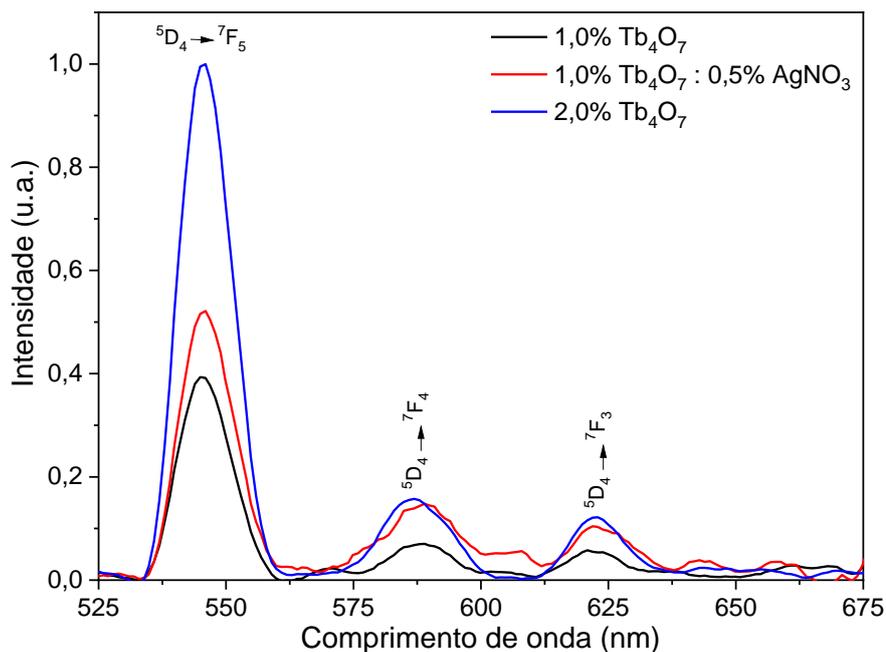


Figura 4.9 – Espectros de emissão das amostras de vidro dopadas com  $Tb_4O_7$  e  $AgNO_3$  (excitação em 377 nm)

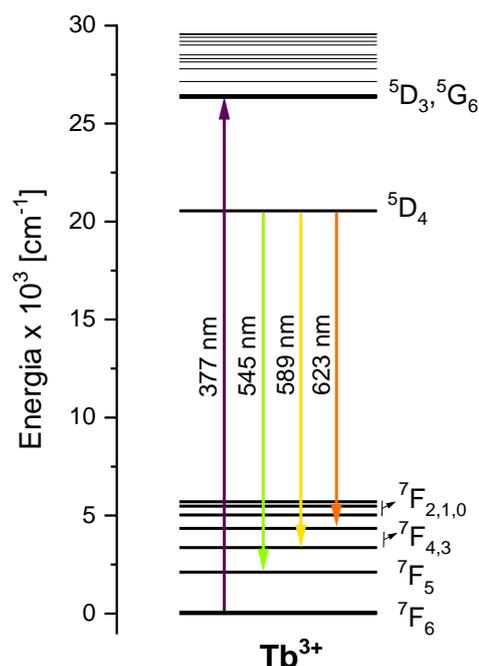


Figura 4.10 – Diagrama de níveis de energia dos íons de  $Tb^{3+}$

Os espectros da Figura 4.11 mostram os resultados de emissão para os vidros com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$ , com excitação em 377 nm. Os níveis de energia deste sistema são mostrados na Figura 4.12. As bandas relacionadas às transições dos íons de  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=4,3,2,1,0}$ ) e de  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=5,4,3}$ ) foram claramente observadas. Notou-se também a sobreposição das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  dos íons de  $Eu^{3+}$  com a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  dos íons de  $Tb^{3+}$ , e também das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $Eu^{3+}$ ) com a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  ( $Tb^{3+}$ ). O vidro com 2,0% de  $Eu_2O_3$  e 1,0%

de  $Tb_4O_7$  destacou-se por apresentar o maior aumento de luminescência entre 570 e 710 nm. Em contrapartida, a amostra com 1,0% de  $Eu_2O_3$  e 2,0% de  $Tb_4O_7$  apresentou a maior emissão para a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  dos íons de  $Tb^{3+}$ , devido a sua maior concentração de  $Tb_4O_7$ .

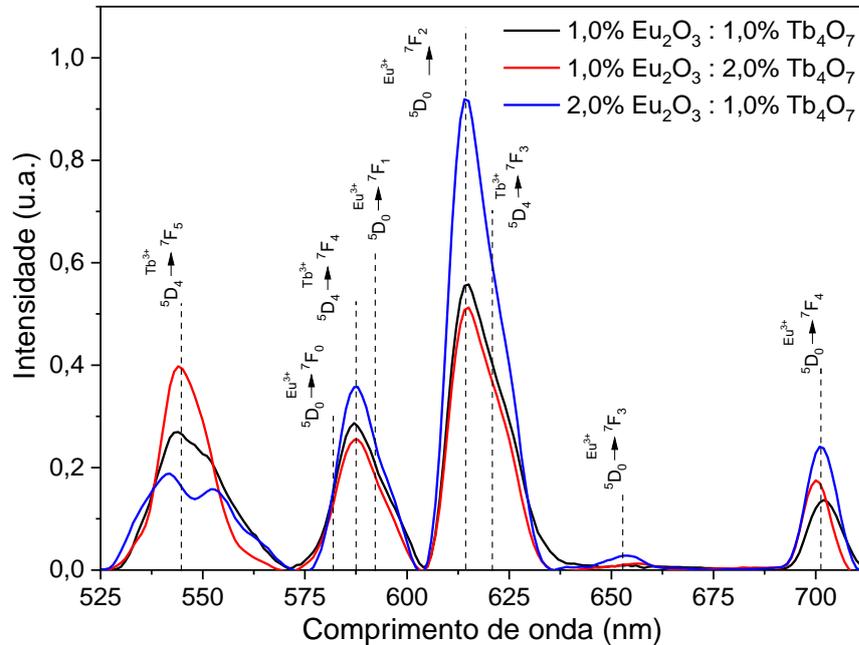


Figura 4.11 – Espectros de emissão das amostras de vidro codopadas com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$  (excitação em 377 nm)

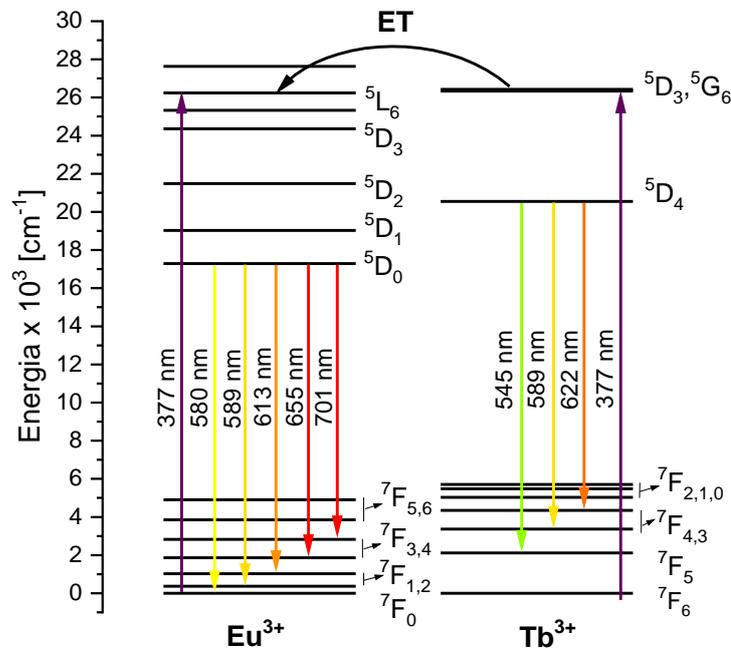


Figura 4.12 – Diagrama de níveis de energia dos íons de  $Tb^{3+}$ - $Eu^{3+}$

A intensidade da transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  relacionada aos íons de  $Tb^{3+}$  foi reduzida com o aumento da concentração de  $Eu_2O_3$ . Por outro lado, a intensidade das transições dos íons de

$\text{Eu}^{3+}$  cresceu com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A razão para a intensidade de luminescência dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  ter sido reduzida quando a concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi aumentada pode ser explicada pela transferência de energia (TE) dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  para os íons de  $\text{Eu}^{3+}$ . Geralmente as intensidades das bandas relacionadas às transições dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  sofrem redução, enquanto que as intensidades das bandas referentes às transições dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  crescem com o aumento da concentração do aceitador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) devido ao processo de TE dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  para os íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , como já relatado na literatura [102,108,145–147].

Em relação as transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (~623 nm) e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (~589 nm) dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$ , observou-se que a amostra com maior concentração de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  tem a menor emissão devido ao mecanismo de TE dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  para as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J=0,1,2}$  dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , já que ela possui maior concentração de íons doadores de energia. Além disso, este processo de TE favoreceu de maneira mais acentuada a amostra codopada com maior concentração de aceptadores (2,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ), que apresenta maior emissão no intervalo entre 575 e 710 nm.

#### 4.2 IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com a finalidade de observar a morfologia, tamanho e distribuição das nanopartículas (NPs) de Ag. As imagens de MET da amostra com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  são mostradas na Figura 4.13. Estas mostraram NPs esféricas de Ag com tamanho médio de cerca de 3 nm, juntamente com a distância interplanar ( $d = 2,36 \text{ \AA}$ ) correspondente ao plano cristalino de Ag (111) [10,148–150].

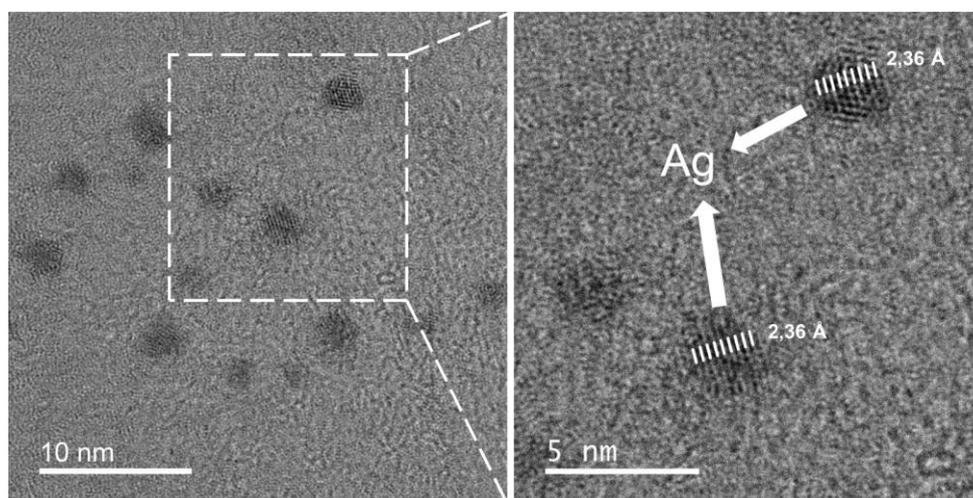


Figura 4.13 – Imagens de MET da amostra de vidro com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CÉLULA SOLAR

Através da caracterização elétrica foi possível obter os resultados de corrente em função da tensão (I-V) da célula solar de junção tripla (InGaP-InGaAs-Ge). A primeira medida realizada foi com a célula solar sem a cobertura vítrea (célula solar nua), sendo esta usada como referência, seguida das medidas utilizando os vidros como cobertura. As curvas obtidas para cada conjunto de vidros estão dispostas nas Figura 4.14 a 4.16.

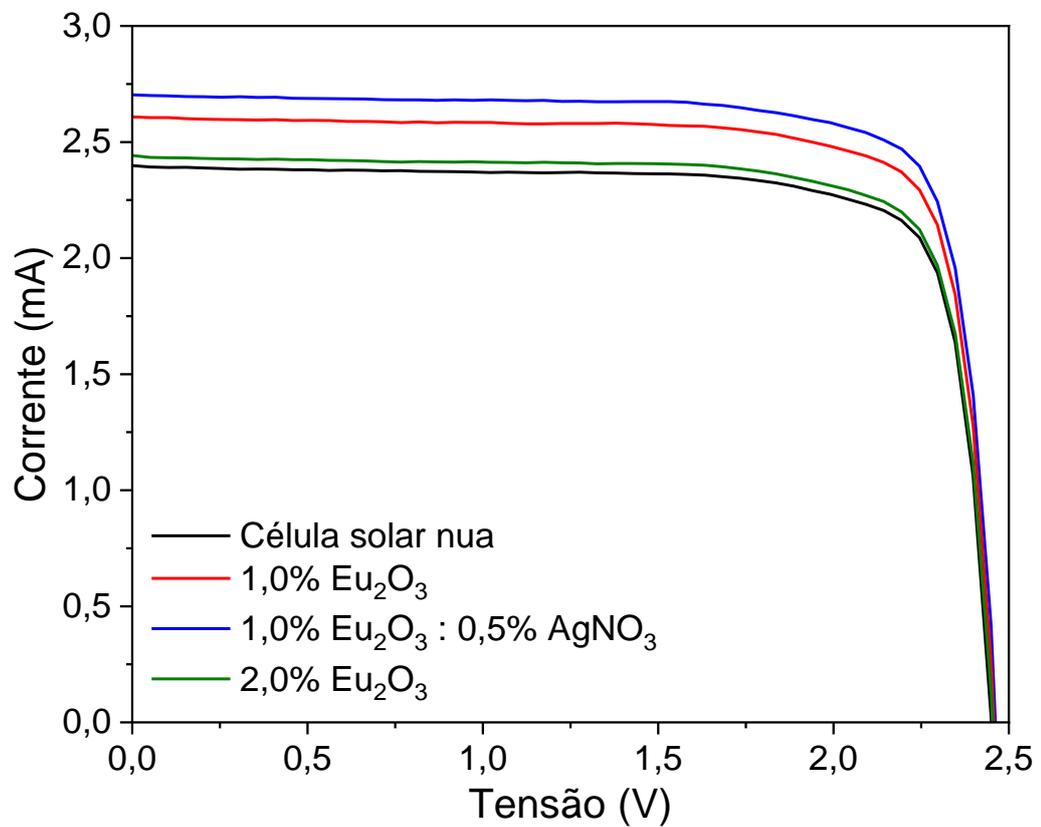


Figura 4.14 – Resultados de I-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$

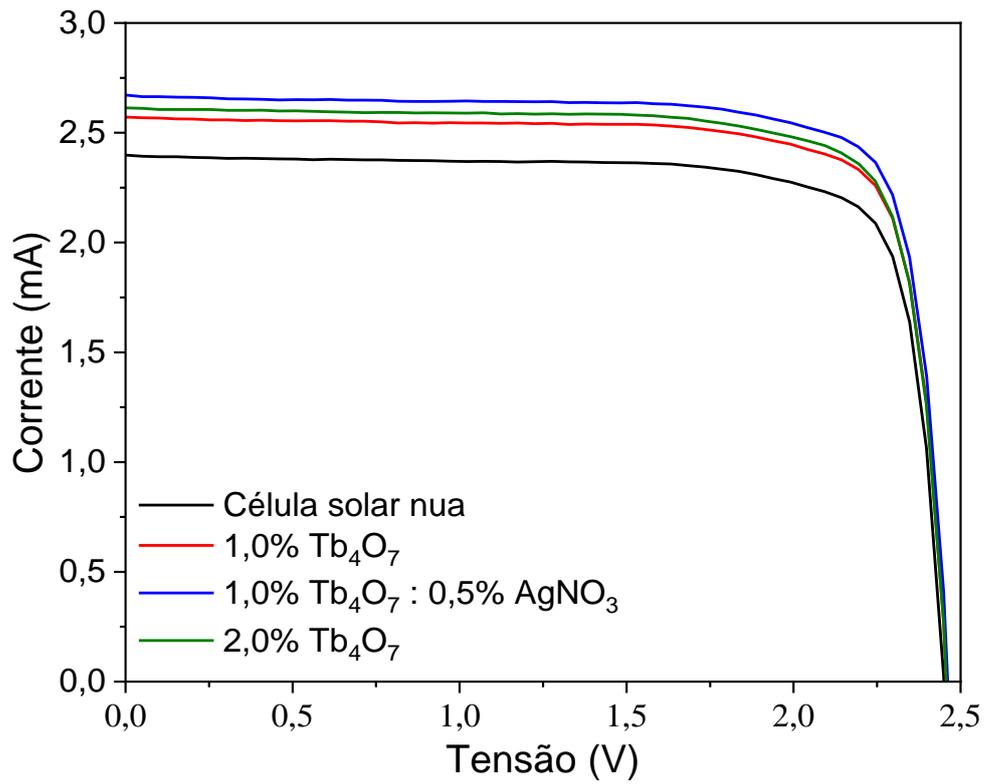


Figura 4.15 – Resultados de I-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com  $Tb_4O_7$  e  $AgNO_3$

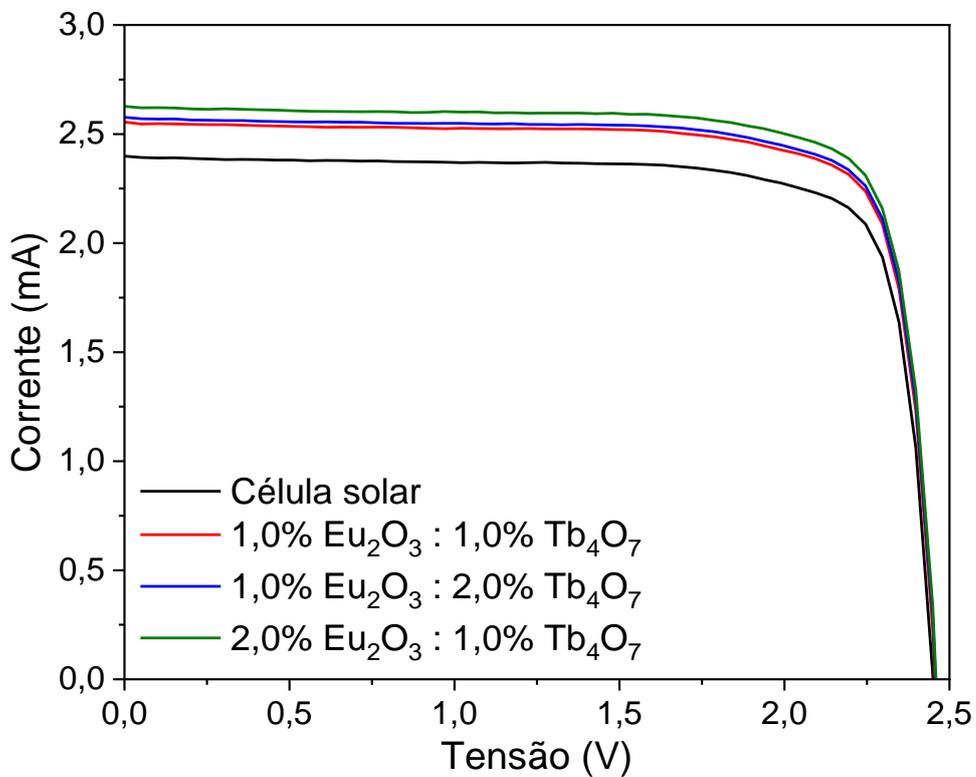


Figura 4.16 – Resultados de I-V para a célula coberta com amostras vítreas codopadas com  $Eu_2O_3$  e  $Tb_4O_7$

A partir dos resultados das curvas de I-V, obteve-se os resultados de potência em função da tensão (P-V) apresentados nos gráficos das Figura 4.17 a 4.19.

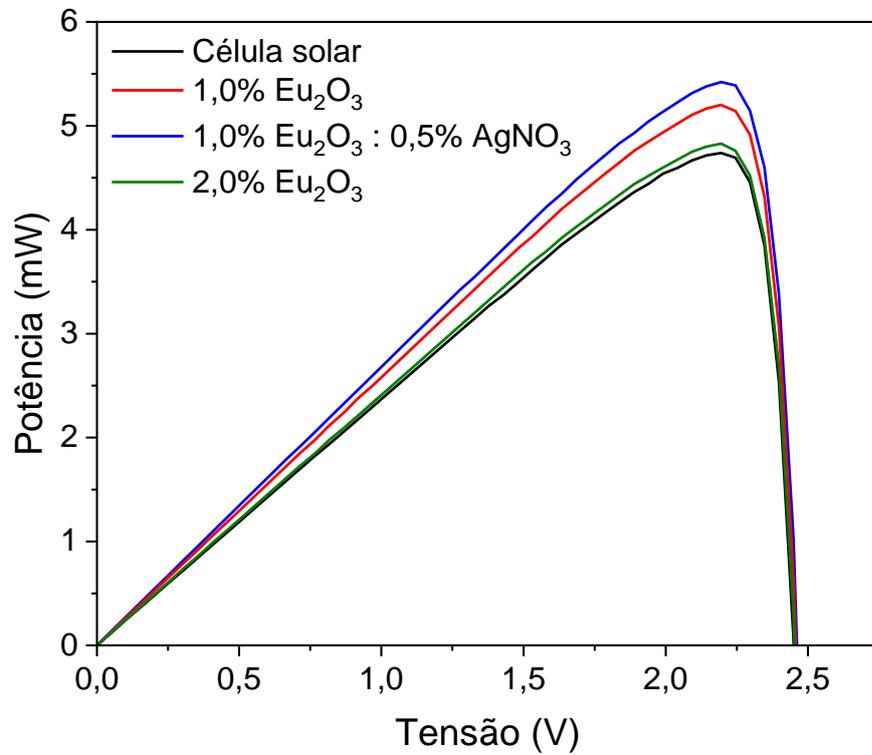


Figura 4.17 – Resultados de P-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$

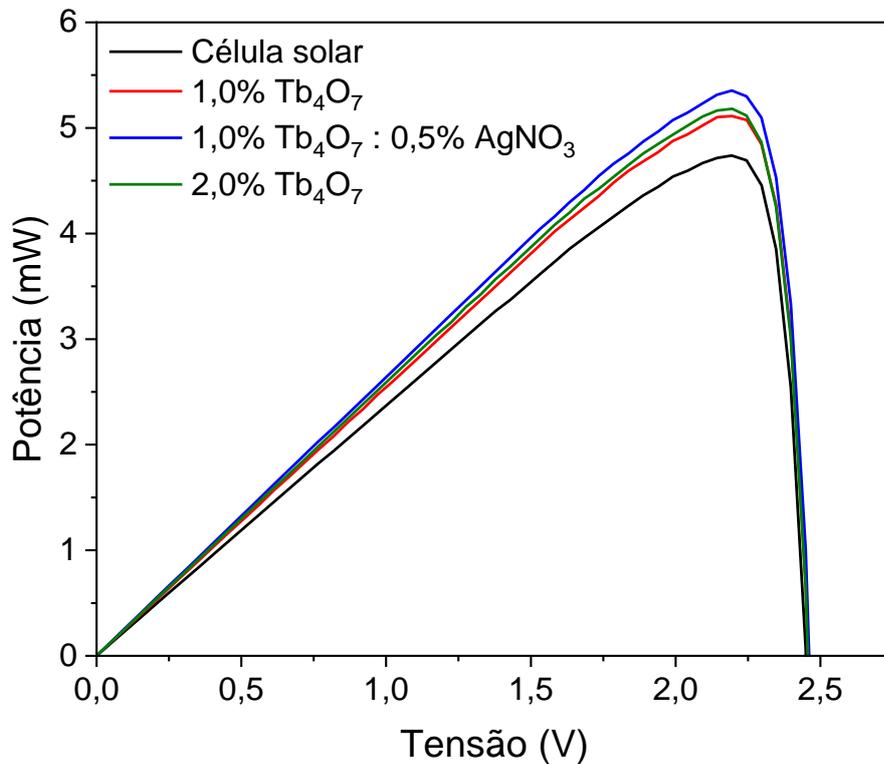


Figura 4.18 – Resultados de P-V para a célula coberta com amostras vítreas dopadas com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{AgNO}_3$

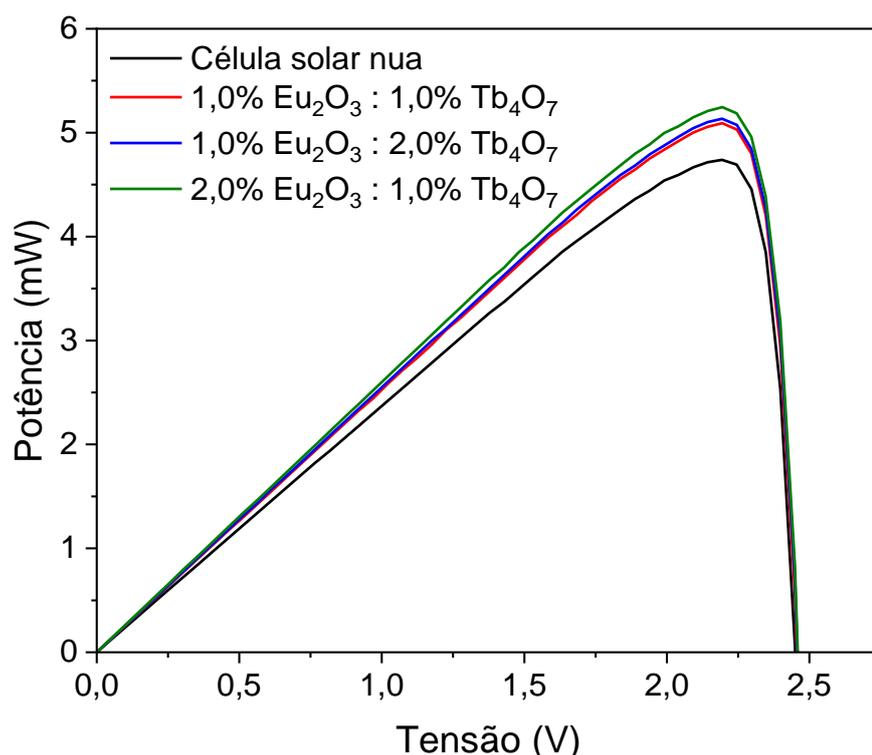


Figura 4.19 – Resultados de P-V para a célula coberta com amostras vítreas codopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de caracterização elétrica obtidos a partir das curvas I-V e P-V mostradas nas Figura 4.14 a 4.19, para todas as amostras preparadas, sendo que o aumento de eficiência é representado por  $\Delta\eta = (\eta_{\text{célula com vidro}} - \eta_{\text{célula nua}}) / \eta_{\text{célula nua}}$ , onde  $\eta$  corresponde à eficiência da célula solar medida.

Dopantes (% em peso)			$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	$I_{max}$ (mA)	$V_{max}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	FF	$\eta$ (%)	$\Delta\eta$ (%)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\text{AgNO}_3$								
1,0	—	—	2,61	2,45	2,37	2,19	5,19	81,2	35,0	9,7
1,0	—	0,5	2,70	2,45	2,47	2,19	5,41	81,8	36,4	14,1
2,0	—	—	2,44	2,45	2,20	2,19	4,82	80,6	32,4	1,6
—	1,0	—	2,57	2,45	2,33	2,19	5,10	81,0	34,4	7,8
—	1,0	0,5	2,67	2,45	2,44	2,19	5,34	81,7	36,0	12,9
—	2,0	—	2,61	2,45	2,36	2,19	5,17	80,8	34,8	9,1
1,0	1,0	—	2,55	2,45	2,32	2,19	5,08	81,3	34,2	7,2
1,0	2,0	—	2,58	2,45	2,34	2,19	5,12	81,1	34,5	8,2
2,0	1,0	—	2,63	2,45	2,39	2,19	5,23	81,2	35,2	10,3
Célula solar nua			2,40	2,45	2,16	2,19	4,73	80,4	31,9	—

Tabela 4.1 – Parâmetros elétricos obtidos para a célula solar descoberta (nua) e coberta com as amostras vítreas

Em relação aos resultados de aumento de eficiência ( $\Delta\eta$ ) apresentados na Tabela 4.1, notou-se que, para o primeiro conjunto de amostras dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , o vidro com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  proporcionou o maior  $\Delta\eta$  de 14,1%, comparando ao  $\eta$  da célula solar

nua. Isso pôde ser atribuído à sua luminescência, assistida pela presença de NPs de Ag, e transmitância relativamente alta (~90) na região do visível (VIS) e infravermelho (IR). Comparando-a com a amostra dopada com somente 1,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\Delta\eta = 9,7\%$ ), observou-se que, devido ao fato de terem transmitâncias similares, a amostra com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5%  $\text{AgNO}_3$  teve maior valor de  $\Delta\eta$  por sua luminescência ser maior. Em contrapartida, a amostra com 2,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , por ter a transmitância relativamente menor, gerou um  $\Delta\eta$  menor (1,6%) mesmo sendo a amostra com a maior emissão do conjunto. Embora ocorra um aumento no processo de conversão descendente devido ao aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e à presença de nanopartículas (NPs) de Ag, a contribuição da transmitância também deve ser considerada, conforme já relatado [10]. Como as células solares dependem do número de fótons que podem atingir o dispositivo fotovoltaico, a absorvância/transmitância do vidro utilizado como cobertura desempenha um papel importante no aumento ou na diminuição da eficiência da célula solar e compete com a luminescência. Normalmente, o melhor desempenho do dispositivo fotovoltaico é alcançado quando ele é coberto com amostras que exibem a maior luminescência combinada com uma transmitância considerável no intervalo do VIS e IR.

Para o conjunto de amostras com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , o vidro com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  se destacou por proporcionar o maior  $\Delta\eta$  da célula solar (12,9%). Isso se deu principalmente à sua pequena absorvância e alta luminescência em relação à transição eletrônica  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , atribuída aos efeitos plasmônicos das NPs de Ag. Além disso, a amostra com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  apresentou o menor  $\Delta\eta$  devido à menor luminescência observada para todas as transições eletrônicas. A amostra com 2,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  promoveu o segundo maior  $\Delta\eta$  da célula solar de 9,1%, que pôde ser atribuído à maior luminescência para a transição eletrônica  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . No entanto, sua menor transmitância (Figura 4.5) levou a um menor  $\Delta\eta$  em relação à amostra com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ .

A amostra com 2,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  promoveu um  $\Delta\eta$  da célula solar de 10,3%, que é a maior dentre todos os vidros codopados. Como o espectro de transmitância, mostrado na Figura 4.6, foi relativamente semelhante para as três amostras, atribuímos o seu  $\Delta\eta$  à sua maior concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , que causou o maior aumento de luminescência relacionado às transições eletrônicas dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , posicionadas entre 570 e 710 nm. Isso pôde ser explicado pelo mecanismo de transferência de energia (TE) entre os íons de  $\text{Tb}^{3+}$  e de  $\text{Eu}^{3+}$ , que faz com que as intensidades das bandas relacionadas às transições dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  sejam reduzidas, enquanto que as relacionadas às transições dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  crescem com o aumento da concentração do aceitador ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

4.4 USO DO ÓLEO PARA MINIMIZAR AS PERDAS POR REFLEXÃO

As perdas por reflexão devido à cobertura de células solares com vidros e outros materiais ocorrem em função da absorção e refração. Neste trabalho, esse problema foi contornado utilizando um óleo de imersão para microscopia (RenyLab) na interface entre o vidro e a célula solar. A fim de demonstrar a melhora no acoplamento óptico, ou seja, a diminuição de tais perdas utilizando o óleo, seguindo procedimento reportado no passado [8–10,129,131,134], foram feitas estimativas usando as leis de Snell, Lambert-Beer e Fresnel conforme relatado na literatura [151].

Na Figura 4.20 está exemplificado um sistema com três meios, cada um com seu respectivo índice de refração ( $n_0, n_1$  e  $n_2$ ).

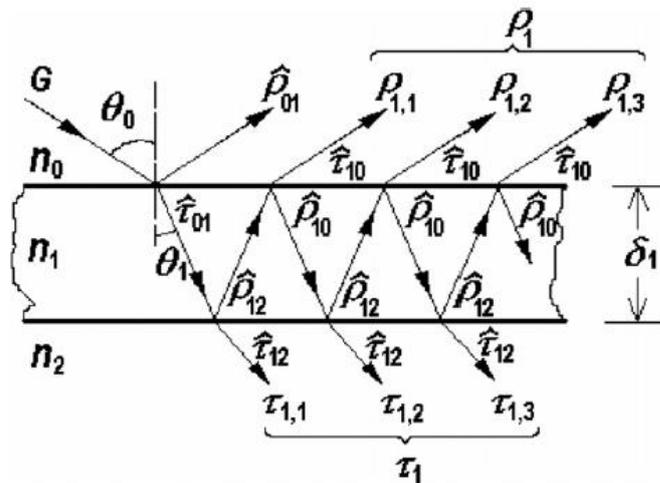


Figura 4.20 – Múltiplas refrações e reflexões de um raio incidente G atravessando um sistema com três meios  
 Fonte: Lu e Yao (2007).

Para uma camada de vidro caracterizada pelo coeficiente de absorção  $\alpha_1$ , espessura  $\delta_1$  e índice de refração  $n_1$ , entre dois meios caracterizados pelos índices de refração  $n_0$  e  $n_2$ , conforme mostrado na Figura 4.20, os coeficientes de transmissão ( $\tau_1$ ) e reflexão ( $\rho_1$ ) são dados por:

$$\tau_1 = \frac{\hat{\tau}_{12} \exp(-\alpha_1 \delta_1 / \cos \theta_1)}{1 - \hat{\rho}_{12} \hat{\rho}_{10} \exp(-2\alpha_1 \delta_1 / \cos \theta_1)} \tag{4.1}$$

$$\rho_1 = \frac{\hat{\rho}_{12} \hat{\tau}_{10} \exp(-2\alpha_1 \delta_1 / \cos \theta_1)}{1 - \hat{\rho}_{12} \hat{\rho}_{10} \exp(-2\alpha_1 \delta_1 / \cos \theta_1)} \tag{4.2}$$

Considerando o coeficiente de absorção como desprezível e o sistema com um raio de incidência normal, teve-se:



Neste sistema com quatro meios, novamente considerando os coeficientes de absorção como desprezíveis e com raio de incidência normal,  $\tau_T$  e  $\rho_T$  puderam ser obtidos por:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \tau_{2,i} = \hat{t}_{01} \times \frac{\tau_1 M_2}{1 - N_2 \bar{N}_1} = \tau_T \quad (4.9)$$

$$\rho_T = 1 - \tau_T \quad (4.10)$$

Onde:

$$M_2 = \frac{\hat{t}_{23}}{1 - \hat{\rho}_{12} \hat{\rho}_{23}} \quad (4.11)$$

$$N_2 = \frac{\hat{\rho}_{23} \hat{t}_{12}}{1 - \hat{\rho}_{12} \hat{\rho}_{23}} \quad (4.12)$$

$$\bar{N}_1 = \frac{\hat{\rho}_{01} \hat{t}_{12}}{1 - \hat{\rho}_{01} \hat{\rho}_{12}} \quad (4.13)$$

Fazendo uma estimativa usando as Equações 4.9 e 4.10, em um sistema ar-vidro-ar-célula solar, onde  $n_0 = n_2 = 1$  (índice de refração do ar),  $n_1 = 2$  (índice de refração do vidro) e  $n_3 = 3,6$  (índice de refração da célula solar de multijunção), os coeficientes de transmissão e reflexão totais calculados foram 0,58 e 0,42, respectivamente.

Contudo, essa perda por reflexão pôde ser atenuada usando o óleo para diminuir a discrepância entre os valores  $n_1$  e  $n_3$ . Com um sistema ar-vidro-óleo-célula solar, onde passou a ter  $n_2 = 1,5$  (índice de refração do óleo), os coeficientes de transmissão e reflexão totais calculados foram 0,74 e 0,26, respectivamente. Assim, a diminuição do coeficiente de reflexão total indicou que o uso do óleo com índice de refração adequado na interface entre o vidro e a célula solar contribuiu para melhorar o desempenho do dispositivo.

## 5 CONCLUSÕES

No presente estudo, foram demonstrados resultados de aumento na eficiência de uma célula solar de multijunção, usando vidros  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  (GPA), dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$  com e sem nanopartículas (NPs) de Ag, ou codopados com ambos os íons, como camada de cobertura. Os vidros foram produzidos pelo método de fusão, seguido de resfriamento rápido e tratamento térmico para a redução das tensões internas. O uso da matriz GPA foi motivado por resultados anteriores do grupo que mostraram estabilidade e eficácia na incorporação de íons de terras-raras (TRs) e NPs, e aumento da eficiência de células solares, quando usada como cobertura. Ademais, foi utilizado um cadinho de Pt substituindo os de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que eram geralmente usados em vidros  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  (GP), o que gerou economia, pois estes últimos eram descartados a cada amostra produzida.

A influência do processo de conversão descendente e dos mecanismos de transferência de energia (TE) entre os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$  foram demonstrados usando diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  em amostras simples e codopadas. Os efeitos plasmônicos das NPs de Ag no aumento da eficiência da célula solar de multijunção também foram mostrados e comparados com os promovidos por diferentes concentrações de dopantes. Um aumento de 14,1% foi observado quando a célula solar foi coberta com o vidro GPA dopado com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (% em peso); por outro lado, um aumento de 12,9% foi observado para o vidro dopado com 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ . Para o caso das amostras codopadas, um aumento de eficiência de 10,3% foi alcançado quando a maior concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi utilizada (2,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ).

Conforme apresentado, a resposta óptica do material dopado com íons de TRs foi dada não apenas pela luminescência com excitação de luz ultravioleta, mas também pelas propriedades ópticas lineares (absorção e índice de refração) que afetaram a resposta elétrica da célula solar de multijunção quando coberta pelo vidro. Assim sendo, os resultados apresentados mostraram a importância da contribuição simultânea dos efeitos da luminescência e da transmitância dos vidros no aumento de eficiência do dispositivo. Cabe acrescentar, a importância do uso da camada de óleo entre o vidro e a célula solar que melhorou o acoplamento óptico, diminuindo as perdas por reflexão ocasionadas pelas diferenças de índices de refração na interface vidro-célula solar. Cálculos aproximados, que fizeram uso da lei de Fresnel, mostraram redução na perda por reflexão de 42% (sistema ar-vidro-ar-célula) para 26% (sistema ar-vidro-óleo-célula) em decorrência da aplicação do óleo.

Pelo que foi pesquisado, não há estudos sobre o aumento da eficiência de células solares de multijunção usando camadas de cobertura vítrea dopadas com íons de TRs (com e sem Ag NPs) e também codopadas com íons TRs, como mostrado neste trabalho. Os resultados da presente prova de conceito demonstram uma rota para otimizar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos usando diferentes mecanismos: o processo de conversão descendente, a TE entre íons de TRs e o aumento da luminescência assistida por plasmon. Destaca-se ainda que a presente metodologia pode ser estendida a diferentes hospedeiros, íons de TRs e NPs.

## PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES

MATTOS, G. R. S.; BORDON, C. D. S.; GÓMEZ-MALAGÓN, L. A.; GUNJI, R. M.; KASSAB, L. R. P. Performance improvement of Si solar cell via down-conversion and plasmonic processes using  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  glasses with silver nanoparticles as cover layer. **Journal of Luminescence**, v. 238, p. 118271, 2021.

KASSAB, L. R. P.; da SILVA MATTOS, G. R.; ISSA, S. A. M.; BILAL, G.; BORDON, C. D. S.; KILIC, G.; ZAKALY, H. M. H.; TEKIN, H. O. Optical and physical behaviours of newly developed germanium-tellurium (GeTe) glasses: a comprehensive experimental and in-silico study with commercial glasses and ordinary shields. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 18, 22953–22973, 2021.

KASSAB, L. R. P.; ISSA, S. A.; MATTOS, G. R.; ALMISNED, G.; BORDON, C. D. S.; TEKIN, H. O. Gallium (III) oxide reinforced novel heavy metal oxide (HMO) glasses: a focusing study on synthesis, optical and gamma-ray shielding properties. **Ceramics International**, v. 48, n. 10, p. 14261–14272, 2022.

KASSAB, L. R. P.; GÓMEZ-MALAGÓN, L. A.; GUNJI, R. M.; MATTOS, G. R. S.; GARCIA, J. A. M.; BORDON, C. D. Rare-earth ions doped glasses based on  $\text{TeO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  with and without nanoparticles used as cover to increase Si solar cell performance: a review of recent results. **Optical Materials: X**, p. 100170, 2022.

GUNJI, R. M.; MATTOS, G. R. S.; BORDON, C. D. S.; GARCIA, J. A. M.; GÓMEZ-MALAGÓN, L. A.; KASSAB, L. R. P. Influence of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glasses. **Journal of Luminescence**, v. 251, p. 119240, 2022.

MATTOS, G. R. S.; BORDON, C. D. S.; VILELA, O. C.; GÓMEZ-MALAGÓN, L. A.; KASSAB, L. R. P. Enhancement of multijunction solar cell efficiency using a cover layer of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  glasses as spectral converter of solar radiation. **Optical Materials**, 132, p. 112833, 2022.

MATTOS, G. R. S.; GUNJI, R. M.; BORDON, C. D. S.; GARCIA, J. A. M.; AMARO, A. A.; GÓMEZ-MALAGÓN, L. A.; KASSAB, L. R. P.  $\text{GeO}_2$  and  $\text{TeO}_2$  glasses with metallic nanoparticles used as cover layer to improve Si solar cell performance. **Optica Publishing Group**, p. W4A.41, 2022.

MATTOS, G. R. S.; BORDON, C. D. S.; KASSAB, L. R. P.; ISSA, S. A.; ALMISNED, G.; TEKIN, H. O. Towards obtaining the optimum physical, optical and nuclear radiation attenuation behaviours of tellurite-germanate glasses through  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  reinforcement: Glass synthesis, experimental and theoretical characterization study. **Ceramics International**, v. 49, n. 1, p. 986–994, 2023.

AMARO, A. A.; MATTOS, G. R. D. S.; NISHIMURA, M. V. D. M.; DIPOLD, J.; WETTER, N. U.; KASSAB, L. R. P. Silver nanoclusters tunable visible emission and energy transfer to  $\text{Yb}^{3+}$  ions in co-doped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glasses for photonic applications. **Nanomaterials**, v. 13, n. 7, p. 1177, 2023.



## REFERÊNCIAS

- 1 VILLALVA, M. G. **Energia solar fotovoltaica** – conceitos e aplicações. 2. ed. São Paulo: Érica, 2015.
- 2 NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. **Perovskite efficiency chart**. National Renewable, 2019.
- 3 AMEUR, A. *et al.* Performance and energetic modeling of hybrid PV systems coupled with battery energy storage. *In*: BERRADA, A.; MRABET, R. E. **Hybrid energy system models**. [S. l.]: Academic Press, 2021. cap. 6, p. 195–238.
- 4 van SARK, W. G. J. H. M.; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles. *In*: (ed.) FTHENAKIS, V. **Third generation photovoltaics**. [S. l.: s. n.], 2012. p. 1–28.
- 5 CHOUBEY, P. C.; OUDHIA, A.; DEWANGAN, R. A review: solar cell current scenario and future trend. **Recent Research in Science and Tecnology**, v. 4, n. 8, p. 99–101, 2012.
- 6 RICHARDS, B. S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 15, p. 2329–2337, 2006.
- 7 STRÜMPEL, C. *et al.* Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency – an overview of available materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 4, p. 238–249, 2007.
- 8 GUNJI, R. M. *et al.* Germanate glass layer containing  $\text{Eu}^{3+}$  ions and gold nanoparticles for enhanced silicon solar cell performance. **Journal of Luminescence**, v. 226, p. 117497, 2020.
- 9 GUNJI, R. M. *et al.* Efficiency enhancement of silicon solar cells covered by  $\text{GeO}_2$ - $\text{PbO}$  glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 117244, 2020.
- 10 MATTOS, G. R. S. *et al.* Performance improvement of Si solar cell via down-conversion and plasmonic processes using  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{PbO}$  glasses with silver nanoparticles as cover layer. **Journal of Luminescence**, v. 238, p. 118271, 2021.
- 11 BORDON, C. D. S. *et al.* Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the photoluminescence and optical gain performance of  $\text{Nd}^{3+}$  doped germanate and tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 109, p. 110342, 2020.
- 12 CÂMARA, J. G. *et al.* Random laser emission from neodymium doped alumina lead-germanate glass powder. **Applied Optics**, v. 62, n. 8, p. C59–C63, 2023.
- 13 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.

- 14 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, 2017.
- 15 ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 325–329, 1997.
- 16 VOGEL, E. M. *et al.* Structural and optical study of silicate glasses for nonlinear optical devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 107, n. 2–3, p. 244–250, 1989.
- 17 REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Excited state phenomena in vitreous materials. *In:* (ed.) GSCHNEIDNER JR, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [*S. l.*]: Elsevier, 1987. v. 9, cap. 58, p. 1–90.
- 18 REISFELD, R. Increase of pumping efficiencies of glass lasers by radiative energy transfer. **Chemical Physics Letters**, v. 114, n. 3, p. 306–308, 1985.
- 19 GONÇALVES, M. C.; SANTOS, L. F.; ALMEIDA, R. M. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 12, p. 845–854, 2002.
- 20 MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. **Physical Review B**, v. 1, n. 7, p. 2961–2969, 1970.
- 21 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.
- 22 EL-MALLAWANY, R. A. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. Florida: CRC Press, 2016.
- 23 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.
- 24 MICOULAT, M.; CORMIER, L.; HENDERSON, G. S. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 45, p. R753–R784, 2006.
- 25 SMITH, G. S.; ISAACS, P. B. The crystal structure of quartz-like GeO<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica**, v. 17, n. 7, p. 842–846, 1964.
- 26 BAUR, W. H.; KHAN, A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a comparison with other rutile-type structures. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 2133–2139, 1971.
- 27 VERWEIJ, H.; BUSTER, J. H. J. M. The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 34, n. 1, p. 81–99, 1979.

- 28 WARREN, B. E. The diffraction of X-rays in glass. **Physical Review**, v. 45, n. 10, p. 657–661, 1934.
- 29 ZARZYCKI, J. Bond angle Si-O-Si in vitreous silica, and Ge-O-Ge in vitreous or liquid germanium oxide. **Verres Réfract.**, v. 11, p. 3, 1957.
- 30 LORCH, E. Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 2, n. 2, p. 229–237, 1969.
- 31 FERGUSON, G. A.; HASS, M. Neutron diffraction investigation of vitreous germania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 2, p. 109–111, 1970.
- 32 LEADBETTER, A. J.; WRIGHT, A. C. Diffraction studies of glass structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 7, n. 1, p. 37–52, 1972.
- 33 NELSON, W. F.; SIEGEL, I.; WAGNER, R. W. KX-ray absorption spectra of germanium in crystalline and in amorphous GeO<sub>2</sub>. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 2025–2027, 1962.
- 34 LEŽAL, D.; PEDLÍKOVÁ, J.; HORÁK, J. GeO<sub>2</sub>-PbO glassy system for infrared fibers for delivery of Er:YAG laser energy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, p. 178–182, 1996.
- 35 WACHTLER, M. *et al.* Phonon sidebands and vibrational properties of Eu<sup>3+</sup> doped lead germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 217, n. 1, p. 111–114, 1997.
- 36 WACHTLER, M. *et al.* Optical properties of rare-earth ions in lead germanate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 2045–2052, 2005.
- 37 LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 43, p. 15729–15735, 2006.
- 38 MORTON, O. Solar energy: Silicon Valley sunrise. **Nature**, v. 443, n. 7107, p. 19–22, 2006.
- 39 PEARCE, J. M. Photovoltaics – a path to sustainable futures. **Futures**, v. 34, n. 7, p. 663–674, 2002.
- 40 LIAN, H. *et al.* Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. **Energy**, v. 57, p. 270–283, 2013.
- 41 D’ESTAINTOT, T. European commission-supported R&D activities in the field of photovoltaics. **28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 1734–1735, 2000.
- 42 PEMBINA INSTITUTE. Comparative analysis of employment from air emission reduction measures. **Environment Canada**, 1997.
- 43 CARLSON, D. E. Fossil fuels, the greenhouse effect and photovoltaics. **IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 1–7, 1988.

- 44 SOLAR ENERGY SOCIETY OF CANADA & CANADIAN WIND ENERGY ASSOCIATION. **Low impact renewable energy**: options for a clean environment and healthy canadian economy. Calgary: Canadian Wind Energy Association, 1999. p. 1–16.
- 45 AGENCY, U. S. E. P. **Office of air and radiation, acid rain division, human health benefits from sulfate reduction under title IV of the 1990 clean air act amendments**. 1995. Disponível em: <http://www.epa.gov/acidrain/effects/healthx.html>. Acesso em: 7 jan. 2001.
- 46 HUGHES, A. L.; DUBRIDGE, L. A. **Photoelectric phenomena**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1932.
- 47 COPELAND, A. W.; BLACK, O. D.; GARRETT, A. B. The photovoltaic effect. **Chemical Reviews**, v. 31, n. 1, p. 177–226, 1942.
- 48 BECQUEREL, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **Comptes Rendus de L'Academie des Sciences**, v. 9, p. 145–149, 1839.
- 49 LANGE, B. **Photoelements and their applications**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1937.
- 50 PAL, A. K.; POTTER, H. C. Advances in solar energy: solar cells and their applications. In: TYAGI, H., *et al.* **Advances in solar energy research**. Singapore: Springer, 2018. cap. 4, p. 75–127.
- 51 JAYAWARDENA, K. D. G. I. *et al.* 'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8411, 2013.
- 52 FONASH, S. J. **Solar cell device physics**. 2nd ed. Burlington: Academic Press, 2010.
- 53 VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia solar fotovoltaica – conceitos e aplicações**. São Paulo: Érica, 2012.
- 54 STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. **Solid state electronic devices**. New Jersey: Prentice Hall, 2000. v. 4.
- 55 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 (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- 56 SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 3, p. 96–102, 2010.
- 57 **SHARP CORPORATION**, 2010.
- 58 ZULEHNER, W. Czochralski growth of silicon. **Journal of Crystal Growth**, v. 65, n. 1–3, p. 189–213, 1983.

- 59 CZOCHRALSKI, J. Z. **Phys. Chem. (Zeitschrift für Physikalische Chemie)**, v. 92, p. 219, 1917.
- 60 SUNDARAM, S.; BENSON, D.; MALLICK, T. K. Potential environmental impacts from solar energy technologies. *In*: SUNDARAM, S.; BENSON, D.; MALLICK, T. K. **Solar photovoltaic technology production**. Penryn: Elsevier, 2016. cap. 3, p. 23–45.
- 61 YAMAGUCHI, M. Present status of R&D super-high-efficiency III-V compound solar cells in Japan. **Proceedings 17th Photovoltaic European Conference**, 2001.
- 62 ROMÁN, J. M. State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications. **Advanced Photovoltaic Cell Design**, 2004.
- 63 DIMROTH, F. *et al.* Next generation GaInP/GaInAs/Ge multi-junction space solar cells. **Proceedings 17th Photovoltaic European Conference**, 2001.
- 64 KING, R. R. *et al.* Bandgap engineering in high-efficiency multijunction concentrator cells. **National Renewable Energy Laboratory**, 2005.
- 65 WOLF, M. Limitations and possibilities for improvement of photovoltaic solar energy converters: Part I: considerations for earth's surface operation. **Proceedings of the IRE**, v. 48, n. 7, p. 1246–1263, 1960.
- 66 PHILLIPS, S. P.; DIMROTH, F.; BETT, A. W. High efficiency III-V multijunction solar cells. *In*: MCEVOY, A.; CASTAÑER, L.; MARKVART, T. **Solar cells: materials, manufacture and operation**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2012. p. 353–381.
- 67 NCOUNIOT, **Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems**, 2010.
- 68 COTAL, H. *et al.* III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 174–192, 2009.
- 69 YASTREBOVA, N. V. High-efficiency multi-junction solar cells: current status and future potential. **Centre for Research in Photonics, University of Ottawa**, 2007.
- 70 SERMARINI, A. C.; LEITE, M. A. H. Estado da arte das tecnologias de painéis solares. *In*: INSTITUTO DE ENERGIA DA PUC-RIO. **O sol vai voltar amanhã: um espectro de análises sobre a energia fotovoltaica**. Rio de Janeiro: Lexikon, 2020. cap. 3, p. 77–110.
- 71 HERSCH, P.; ZWEIBEL, K. **Basic photovoltaic principles and methods**. Golden: Solar Energy Research Institute, 1982.
- 72 BURNETT, B. The basic physics and design of III-V multijunction solar cells. **National Renewable Energy Laboratory**, p. 1–18, 2002.
- 73 FRIEDMAN, D. J. Progress and challenges for next-generation high-efficiency multijunction solar cells. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 14, n. 6, p. 131–138, 2010.

- 74 LANSEL, S. Technology and future of III-V multi-junction solar cells. **Iraqi Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 3, p. 3–8, 2010.
- 75 PHILIPPS, S. P.; DIMROTH, F.; BETT, A. W. High-efficiency III–V multijunction solar cells. *In: (ed.) KALOGIROU, S. A. McEvoy's handbook of photovoltaics*. 3rd ed. [S. l.]: Academic Press, 2018. p. 439–472.
- 76 BETT, A. W. *et al.* Overview about technology perspectives for high efficiency solar cells for space and terrestrial applications. **28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, p. 1–6, 2013.
- 77 BETT, A. W. *et al.* Highest efficiency multi-junction solar cell for terrestrial and space applications. **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, v. 25, n. 25.8, p. 30.1–6, 2009.
- 78 AVRUTIN, V.; IZYUMSKAYA, N.; MORKOÇ, H. Semiconductor solar cells: recent progress in terrestrial applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 49, n. 4, p. 337–364, 2011.
- 79 ANDREEV, V. M. Solar cells for TPV converters. *In: (ed.) MARTÍ, A.; LUQUE, A. Next generation photovoltaics*. [S. l.]: CRC Press, 2003. p. 258–285.
- 80 COUTTS, T. J. A review of progress in thermophotovoltaic generation of electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 3, 1999.
- 81 EMERY, K. A. Solar simulators and I-V measurement methods. **Solar Cells**, v. 18, n. 3–4, p. 251–260, 1986.
- 82 FROLOVA, T. I. *et al.* Combined solar simulator for testing photovoltaic devices. **2019 1st Global Power, Energy and Communication Conference**, 2019.
- 83 GRANDI, G.; IENINA, A. Analysis and realization of a low-cost hybrid LED-halogen solar simulator. **2013 International Conference on Renewable Energy Research and Applications**, p. 794–799, 2013.
- 84 ASTM. Standard specification for solar simulation for photovoltaic testing. **ASTM E927-10 ASTM International**, 2015.
- 85 IEC. Photovoltaic devices – Part 9: solar simulator performance requirements. **IEC 60904-9**, n. 2.0 b, 2007.
- 86 WOHLGEMUTH, J. H. Standards for PV modules and components – recent developments and challenges: preprint. **27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, p. 1–5, 2012.
- 87 ASTM. Standard solar constant and zero air mass solar spectral irradiance tables. **ASTM E490-00a ASTM International**, 2014.
- 88 ASTM. Standard tables for reference solar spectra irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface. **ASTM G173-03 ASTM International**, 2012.

- 89 GATES, D. M. Spectral distribution of solar radiation at the Earth's surface. **Science**, v. 151, n. 3710, p. 523–529, 1966.
- 90 KWOK, S. **Physics and chemistry of the interstellar medium: chemistry**. [S. l.]: Content Technologies Inc., 2016.
- 91 ESEN, V.; SAĞLAM, Ş.; ORAL, B. Light sources of solar simulators for photovoltaic devices: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1240–1250, 2017.
- 92 RIEDEL, N. *et al.* Effects of a neutral density filter in measuring low-light performance with a pulsed light Xe arc solar simulator. **Proceedings of IEEE 42nd photovoltaic specialist conference**, p. 4–7, 2015.
- 93 CHAWLA, M. K. **A step by step guide to selecting the “right” solar simulator for your solar cell testing application**. 2018. Disponível em: <http://www.photoemission.com/techpapers.html>. Acesso em: 25 fev. 2020.
- 94 SINGH, B. P.; GOYAL, S. K.; KUMAR, P. Solar PV cell materials and technologies: analyzing the recent developments. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 2843–2849, 2021.
- 95 SINGH, B. P.; GOYAL, S. K.; SIDDIQUI, S. A. Analysis and classification of maximum power point tracking (MPPT) techniques: a review. *In: (ed.) KALAM, A. et al. Intelligent computing techniques for smart energy systems*. Singapore: Springer, 2020. p. 999–1008.
- 96 GOYAL, S. K. *et al.* Modelling and simulation of a solar PV system: a comprehensive study. **2020 International Conference on Computation, Automation and Knowledge Management**, p. 367–372, 2020.
- 97 MARTINS, T. S.; ISOLAN, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- 98 QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras**. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- 99 BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J.; FERRARI, M. Preface: photoluminescence in rare earths: photonic materials and devices. **Optical Materials**, v. 41, p. 1–2, 2015.
- 100 BLASSE, G. Chemistry and physics of R-activated phosphors. *In: (ed.) GSCHNEIDNER JR, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. [S. l.]: Elsevier, 1979. v. 4, cap. 34, p. 237–274.
- 101 CARNALL, W. T. The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. *In: (ed.) GSCHNEIDNER JR, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K.*

- Handbook on the physics and chemistry of rare earths.** [S. l.]: Elsevier, 1979. v. 3 cap. 24, p. 171–208.
- 102 JOSHI, B. C. Enhanced  $\text{Eu}^{3+}$  emission by non-radiative energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  in zinc phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 180, n. 2–3, p. 217–220, 1995.
- 103 BERLMAN, I. B. Intermolecular electronic energy transfer. *In*: BERLMAN, I. B. **Energy transfer parameters of aromatic compounds**. New York and London: Anonymous Academic Press, 1973. p. 27–47.
- 104 SOUZA, E. R. *et al.* Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **Journal of luminescence**, v. 130, n. 2, p. 283–291, 2010.
- 105 KALLMANN, H.; FURST, M. Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids). **Physical Review**, v. 79, n. 5, p. 857, 1950.
- 106 SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, p. 1841–1847, 2012.
- 107 ZHANG, Y.; ZHU, Z.; QIAO, Y. Luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  triply-doped  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses for white light emitting diodes. **Materials Letters**, v. 93, p. 9–11, 2013.
- 108 PISARSKA, J. *et al.* Energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  in lead borate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 388, p. 1–5, 2014.
- 109 LIN, G. *et al.* Three primary colors emitting from  $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$  co-doped oxygen-deficient glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 22, p. 6462–6466, 2011.
- 110 CAI, J. L. *et al.* White light emission and energy transfer in  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped aluminoborate glass. **Optical Materials**, v. 34, n. 7, p. 1112–1115, 2012.
- 111 LIU, X. *et al.*  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  co-activated aluminum germanate glass channel waveguide as irradiation source for photodynamic therapy. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 77–82, 2013.
- 112 BLASSE, G.; BRIL, A. The absorption and emission spectra of some important activators. **Philips Technical Review**, v. 31, p. 304–312, 1970.
- 113 VO-DINH, T. **Room temperature phosphorimetry for chemical analysis**. New York: Wiley-Interscience, 1984. v. 68.
- 114 HURTUBISE, R. J. **Theory, instrumentation, and applications**. New York: VCH Publishers, 1990.
- 115 PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.
- 116 ATWATER, H. A. **The promise of plasmonics**. New York: Scientific American, 2007. p. 38–45.

- 117 MARTUCCI, A. *et al.* Silver-sensitized erbium-doped ion-exchanged sol-gel waveguides. **Applied Physics**, v. A 80, p. 557, 2005.
- 118 SALATA, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of Nanobiotechnology**, 2004.
- 119 KELLY, K. L. *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.
- 120 LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 40, p. 8410–8426, 1999.
- 121 SILVA, D. M. *et al.* Frequency upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{PbO-GeO}_2$  glasses containing metallic nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 81913, 2007.
- 122 MELTZER, R. S. *et al.* Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices. **Journal of Luminescence**, v. 94, p. 217, 2001.
- 123 KASSAB, L. R. P. *et al.* Energy transfer and frequency upconversion in  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{PbO-GeO}_2$  glass containing silver nanoparticles. **Applied Physics B**, v. 94, p. 239, 2007.
- 124 HOFMEISTER, H. *et al.* Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 13, p. 1694–1696, 1997.
- 125 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.
- 126 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.
- 127 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.
- 128 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.
- 129 SONG, P.; ZHANG, C. M.; ZHU, P. F. Transition metal and rare earth quad-doped photovoltaic phosphate glasses toward raising a-SiC:H solar cell performance. **Journal of Optics**, v. 18, n. 1, p. 015901, 2015.
- 130 HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. A. *et al.* Experimental enhancement of the photocurrent in a solar cell using upconversion process in fluoroindate glasses exciting at 1480 nm. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 116, p. 171–175, 2013.

- 131 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, p. 1–5, 2015.
- 132 HERRERA, A.; BECERRA, A.; BALZARETTI, N. M.  $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glass for efficiency enhancement of silicon solar cells. **Optical Materials**, v. 111, p. 110730, 2021.
- 133 FLORÊNCIO, L. 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.
- 134 GARCIA, J. A. M. *et al.* Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 88, p. 155–160, 2019.
- 135 CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 8. ed. Tradução: Sergio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 8, p. 719.
- 136 EMCORE. **CTJ photovoltaic cell – 5.5mm x 5.5mm triple-junction solar cell for terrestrial applications cell optimized for 1000x concentration**. 2012. Disponível em: <https://dtsheet.com/doc/1248184/ctj-photovoltaic-cell—5.5mm-x-5.5mm>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- 137 LEE, S. M.; CHOI, K. C. Enhanced emission from  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  by localized surface plasmon resonance of silver particles. **Optics Express**, v. 18, n. 12, p. 12144, 2010.
- 138 GUO, H. *et al.* Ultraviolet light induced white light emission in Ag and  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glasses. **Optics Express**, v. 18, n. 18, p. 18900, 2010.
- 139 FATIMA, N. *et al.* Optimising the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concentration and tuning the photoluminescence attributes of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped borate glasses by co-doping with silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 576, p. 121250, 2022.
- 140 SWETHA, B. N.; KESHAVAMURTHY, K.; JAGANNATH, G. Influence of size of Ag NP on spectroscopic performances of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sodium borate glass host. **Optik**, v. 240, p. 166918, 2021.
- 141 KASSAB, L. R. P.; da SILVA, D. S.; de ARAÚJO, C. B. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113506, 2010.
- 142 KASSAB, L. R. P. *et al.* Luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-PbO}$  glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 9, p. 093531, 2008.

- 143 SONTAKKE, A. D.; BISWAS, K.; ANNAPURNA, K. Concentration-dependent luminescence of  $Tb^{3+}$  ions in high calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 129, p. 1347–1355, 2009.
- 144 HUANG, X.; LI, B.; GUO, H. Synthesis, photoluminescence, cathodoluminescence, and thermal properties of novel  $Tb^{3+}$ -doped  $BiOCl$  green-emitting phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2773–2780, 2017.
- 145 GOPI, S. *et al.* Tunable green to red emission via Tb sensitized energy transfer in Tb/Eu co-doped alkali fluoroborate glass. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 1288–1294, 2017.
- 146 LI, T. *et al.* Structure, luminescence properties and energy transfer of  $Tb^{3+}$ - $Eu^{3+}$  codoped  $LiBaB_9O_{15}$  phosphors. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 16840–16846, 2015.
- 147 NARESH, V.; BUDDHUDU, S. Energy transfer based enhanced red emission intensity from ( $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ):LFBCd optical glasses. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 15–21, 2013.
- 148 BAI, H.-J. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using *Rhodobacter Sphaeroides*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, n. 11, p. 2723–2728, 2011.
- 149 PHILIP, D.; UNNI, C. Extracellular biosynthesis of gold and silver nanoparticles using Krishna tulsi (*Ocimum sanctum*) leaf. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 43, n. 7, p. 1318–1322, 2011.
- 150 JOSE, M.; SAKTHIVEL, M. Synthesis and characterization of silver nanospheres in mixed surfactant solution. **Materials Letters**, v. 117, p. 78–81, 2014.
- 151 LU, Z. H.; YAO, Q. Energy analysis of silicon solar cell modules based on an optical model for arbitrary layers. **Solar Energy**, v. 81, n. 5, p. 636–647, 2007.