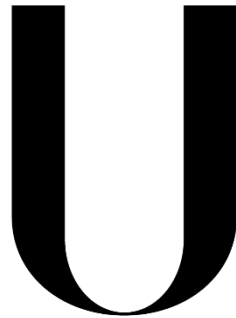


UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

**Desenvolvimento de filmes de TiO_2
para a aplicação em células solares de
Grätzel**

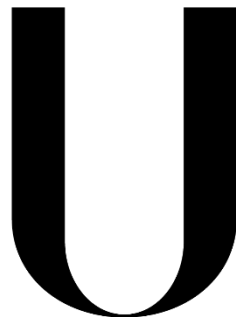
Gil Alexandre Natário Correia

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2014

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

Desenvolvimento de filmes de TiO_2 para a aplicação em células solares de Grätzel

Gil Alexandre Natário Correia

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de

Orientador: Doutor Killian Paulo Kiernan Lobato (FCUL)

2014

Resumo

Neste trabalho foi estudada a produção de DSSC utilizando diferentes fontes de dióxido de titânio para o filme semicondutor. Foi utilizada uma pasta comercial para validação do método de produção das células, uma pasta caseira feita a partir de partículas de síntese via hidrotermal, e uma pasta tendo como fonte de TiO_2 o P25 (*AEROXIDE TiO₂ P25*). A receita da pasta foi otimizada, procurando-se a melhor relação mássica entre o dióxido de titânio e o solvente (etilenoglicol). Esta otimização foi feita apenas para a pasta caseira, na pasta com P25 foi utilizada a relação mássica que produziu melhores resultados para a pasta caseira.

O filme semicondutor produzido com cada pasta foi caracterizado através de perfilometria, difração de raio-x e microscopia eletrônica de varrimento. A caracterização elétrica das células foi feita através da análise da curva tensão-corrente, da eficiência quântica externa e da espectroscopia de impedância.

Foi encontrada uma relação linear entre a percentagem mássica de dióxido de titânio na pasta semicondutora e espessura do filme produzido. A percentagem ideal de massa de TiO_2 encontrada foi de aproximadamente 14%.

Os resultados indicam que o objetivo de obter células a partir da pasta caseira foi bem-sucedido, obtendo-se resultados semelhantes aos produzidos com a pasta comercial. Embora com pequenas diferenças que caracterizam cada uma das células formadas, os resultados foram na globalidade semelhantes para as células feitas com as três pastas semicondutoras. As eficiências obtidas para a melhor célula produzida com cada pasta foram de 4,3%, 4,6% e 5,2% respectivamente para as células feitas com pasta comercial, caseira e de P25.

Palavras-chave: células solares sensibilizadas por corante, dióxido de titânio, filme semicondutor, caracterização

Abstract

The production of DSSCs employing three different sources of TiO₂ was studied: a commercial paste was used to validate the production of the cells, a home-made paste prepared via a hydrothermal synthesis of TiO₂ particles, and a paste prepared using commercially available TiO₂ particles (AEROXIDE TiO₂ P25).

The pastes were optimized by finding the best relation between the TiO₂ mass and solvent (ethylene glycol). This optimization was only sought after for the home-made paste. For the P25 paste the mass-ratio employed was that found to be best for the home-made paste.

The resultant semiconducting films prepared from the pastes were characterized via surface profilometry, x-ray diffraction and scanning electron microscopy. The solar cells produced employing the differing films were characterized by measuring the current-voltage curves, quantum efficiency and impedance spectroscopy.

A linear relationship was found between the % mass of TiO₂ in the paste and the thickness of the resultant. The most efficient cells were found when the mass percentage was approximately 14%.

The results indicate that the aim of obtaining cells from the home-made paste were successful, when compared to the commercial paste. Although there were small differences between the different types of cells, globally the results demonstrate that they were similar. The best efficiencies obtained for each type of cell were 4.3%, 4.6% and 5.2% for cells produced employing the commercial, home-made and P25 pastes respectively

Keywords: dye-sensitized solar cells, titanium dioxide, semiconductor film, characterisation

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem a ajuda de várias pessoas que me auxiliaram a nível pessoal e/ou profissional.

O meu primeiro agradecimento tem que ser endereçado ao meu orientador, Doutor Killian Lobato. Foi ele que me sugeriu o tema e foi ele que me orientou ao longo dos meses que este trabalho demorou a ser concluído. Obrigado por ter acreditado em mim, por me ter orientado, deixando sempre espaço para eu explorar.

Por ter sido essencial ao meu trabalho, que sem ele não existiria, agradeço ao Doutor Manuel Rosa Nunes. Sem dúvida um exemplo a seguir, um gigante com disponibilidade para falar com quem não lhe chega aos calcanhares.

Várias técnicas aqui apresentadas não teriam sido possíveis sem o contributo das pessoas responsáveis pelos equipamentos. Agradeço por isso à Doutora Anabela Boavida por me ter permitido fazer análise de eficiência quântica externa e pela simpatia demonstrada aos meus pedidos. Agradeço também à Doutora Maria João Brites por me ter permitido utilizar o simulador solar e à Doutora Maria Alexandra Barreiros pela ajuda com a microscopia eletrónica de varrimento. Muito obrigado a ambas por me terem ajudado, mesmo pertencendo a uma instituição diferente da minha.

Quero agradecer à Érica Torres pela ajuda na preparação das soluções de corante e de eletrólito. Assim como à Sara Sequeira por me ter ajudado a abrir algumas portas e pelas trocas de ideias que teve comigo.

Dos alunos do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa devo um especial agradecimento à Tânia Frade pela ajuda na difração de raio-x e pelas trocas de ideias. Assim como ao Daniel Siopa pelas trocas de ideias e a todos os outros alunos com quem falei durante este percurso.

Tenho ainda que agradecer a todas as pessoas que partilharam comigo o espaço no Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas e Semicondutores. Obrigado por tudo.

A nível pessoal quero a agradecer a todos os meus amigos, em especial aos que viveram comigo durante este percurso na Residência Universitária Egas Moniz.

Não posso deixar de agradecer à minha família por todo o tempo que eu passei longe, fisicamente ou não, para poder concluir este trabalho.

Termino com um agradecimento à pessoa mais importante da minha vida, à principal responsável por este documento chegar um dia ao fim, obrigado Patrícia! Sem ti eu não teria conseguido.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Radiação solar	1
1.2 Efeito fotoelétrico e efeito fotovoltaico.....	2
1.3 Células solares.....	2
1.3.1 Silício cristalino.....	3
1.3.2 Silício amorfo.....	3
1.3.3 Telureto de cádmio.....	4
1.3.4 Células solares de Grätzel	5
1.3.5 Perovskites	5
1.4 Mercado do fotovoltaico	6
2. Células solares de Grätzel	9
2.1 Princípio de funcionamento	9
2.2 Substrato.....	10
2.3 O corante	11
2.4 Regenerador do corante.....	11
2.5 Contra-elétrodo.....	12
2.6 Filme semicondutor.....	12
2.6.1 Fase cristalina.....	13
2.6.2 Tamanho das partículas.....	14
2.6.3 Espessura do filme	14
2.6.4 Porosidade do filme.....	15
2.6.5 Sinterização do filme.....	15
2.6.6 Técnicas de deposição do filme.....	16
2.6.7 Preparação da pasta	16
3. Métodos de caracterização do filme semicondutor	18
3.1 Perfilometria.....	18
3.2 Difração de raio-x.....	19
3.3 Microscopia eletrônica de varrimento.....	20
4. Métodos de caracterização elétrica da célula solar	21
4.1 Curva tensão-corrente	21
4.1.1 Tensão de circuito aberto	21
4.1.2 Corrente de curto-circuito	22
4.1.3 Resistências parasíticas	22
4.1.4 Fator de preenchimento.....	23
4.1.5 Eficiência.....	23

4.2	Eficiência quântica externa	24
4.3	Espetroscopia de impedância	24
5.	Pasta semicondutora.....	26
5.1	Determinação da composição da pasta.....	26
5.2	Preparação da pasta semicondutora.....	26
5.2.1	Pasta comercial.....	27
5.2.2	Pasta com partículas comerciais (P25).....	27
5.2.3	Pasta caseira	27
6.	Construção de células solares de Grätzel	29
6.1	Limpeza dos substratos	29
6.2	Preparação dos contra-elérodos.....	29
6.3	Preparação do filme semicondutor	30
6.4	Sensibilização.....	32
6.5	Montagem da célula	32
6.6	Injeção do eletrólito.....	33
6.7	Selagem final.....	34
7.	Metodologia de caracterização do filme semicondutor.....	36
7.1	Perfilometria.....	36
7.2	Difração de raio-x.....	36
7.3	Microscopia eletrônica de varrimento.....	37
8.	Metodologia de caracterização elétrica da célula solar	38
8.1	Curva tensão-corrente	38
8.2	Eficiência quântica externa	38
8.3	Espetroscopia de impedância	38
9.	Resultados e sua discussão	40
9.1	Porcentagem mássica de TiO ₂	41
9.2	Perfilometria e microscopia eletrônica de varrimento.....	44
9.3	Difração de raio-x.....	48
9.4	Curvas tensão-corrente	48
9.4.1	Corrente de curto-circuito	50
9.4.2	Tensão de circuito aberto	50
9.4.3	Resistências parasíticas	50
9.4.4	Fator de preenchimento.....	51
9.4.5	Eficiência.....	51
9.5	Eficiência quântica externa	52
9.6	Espetroscopia de impedância	53
10.	Principais conclusões	55

11. Ideias futuras	56
12. Referências	57
Anexo 1: Preparação passo a passo dos vidros a utilizar nos contra-eléttodos.....	66
Anexo 2: Preparação passo a passo do sensibilizador.....	69
Anexo 3: Protocolo passo a passo de selagem das células utilizando o laser	71
Anexo 4: Protocolo da preparação passo a passo do eletrólito	74
Anexo 5: Corte a laser das lâminas de microscopia.....	76
Anexo 6: Exemplo de cálculos a partir da espectroscopia de impedância.....	78

Índice de figuras

Figura 1: Espectro solar medido no topo da atmosfera (AM 0) e na superfície da Terra (AM 1.5).	1
Figura 2: Esquema representativo da separação de cargas numa célula de silício cristalino.....	3
Figura 3: Evolução da potência de módulos fotovoltaicos instalados em Portugal e no mundo. .	7
Figura 4: Evolução do preço dos módulos fotovoltaicos nos últimos 36 anos (fonte: <i>bloomberg new energy finance</i>).	7
Figura 5: Representação esquemática, e não à escala, de uma DSSC.....	9
Figura 6: Viagem do eletrão ao longo da DSSC com indicação dos caminhos de recombinação (a azul).....	10
Figura 7: Representação da molécula de N719 (à esquerda). Representação de uma molécula de N719 adsorvida a uma partícula de TiO ₂	11
Figura 8: Esquema de funcionamento de um perfilómetro de contacto, a escala é a mais conveniente à representação e não a real.....	18
Figura 9: Esquema simplificado, e não escalado, de um equipamento utilizado para microscopia eletrónica varrimento.....	20
Figura 10: Representação de uma curva tensão-corrente.....	21
Figura 11: Circuito equivalente de uma célula solar.....	22
Figura 12: Gráfico de Nyquist típico numa célula solar corada.....	25
Figura 13: Material utilizado no <i>doctor blade</i> (à esquerda) e o material preparado para a aplicação da técnica (à direita).	30
Figura 14: <i>Doctor blade</i>	31
Figura 15: Aparato utilizado na sinterização das amostras. Estas eram colocadas dentro o Joelho de vidro existente à saída da pistola de ar quente.....	31
Figura 16: Em cima o material utilizado na selagem a laser, e em baixo a forma como era preparada a “ <i>sandwich</i> ” para a selagem da célula.....	32
Figura 17: Material utilizado no enchimento da célula.....	33
Figura 18: O processo de enchimento, antes de soltar o êmbolo (à esquerda) e depois de se soltar o êmbolo (à direita).	34
Figura 19: Célula cheia com eletrólito na vista de cima e de lado.....	34
Figura 20: Lâminas de vidro e placa utilizada na selagem final.....	35
Figura 21: Visão lateral de uma célula depois de terminado o processo de montagem.....	35
Figura 22: Filmes semicondutores com diferentes áreas superficiais.....	40
Figura 23: Relação entre a espessura do filme semicondutor e a percentagem de dióxido de titânio na pasta. A curva a tracejado foi calculada através de regressão linear.....	41
Figura 24: Perfil representativo do filme semicondutor formado com cada uma das pastas. A espessura do filme da pasta com 30% de TiO ₂ está no eixo secundário.....	41
Figura 25: Imagens SEM do filme semicondutor feitos a partir de uma pasta com 30% de massa de dióxido de titânio.....	42
Figura 26: Curvas tensão-corrente medidas no simulador solar para as melhores células feitas com cada uma das quatro concentrações da pasta caseira.....	42
Figura 27: Eficiência quântica externa de células representativas de cada uma das pastas.....	43
Figura 28: Perfil do filme semicondutor que produziu a melhor DSSC de cada uma das pastas.	44
Figura 29: Comparação entre um filme semicondutor feito a partir de P25 (à esquerda) e com pasta comercial (à direita).	45
Figura 30: Diferença na superfície de um filme semicondutor feito a partir de P25 (à esquerda), com pasta comercial (à direita) e com pasta caseira (em baixo).	46

Figura 31: Secção de corte dos filmes feitos com P25 (à esquerda), pasta comercial (ao centro) e pasta caseira (à direita).....	46
Figura 32: Dados da difração de raio-x para as pastas caseira e comercial, com identificação da referência para a anatase e para o rutilo.	48
Figura 33: Curvas IV medidas no simulador solar para a célula que apresentou melhor desempenho, de cada pasta.....	49
Figura 34: Eficiência quântica externa para a melhor célula de cada pasta.	52
Figura 35: Representação da resistência ao transporte de carga relacionada com a recombinação de elétrons na interface TiO ₂ /eletrólito em função da tensão aplicada na célula.....	53
Figura 36: Tempo de vida dos elétrons em função da tensão aplicada na célula.	54

Índice de tabelas

Tabela 1: Espessura e principais dados da caracterização elétrica das 3 melhores células feitas com cada uma das pastas.....	43
Tabela 2: Espessura média dos cinco filmes que produziram a melhor célula de cada pasta, com indicação em separado da espessura do melhor filme.....	47
Tabela 3: Características elétricas da melhor célula formada com cada uma das pastas semicondutoras.....	49
Tabela 4: Características elétricas médias para o conjunto das cinco melhores células formadas com cada uma das pastas semicondutoras.....	49

Símbolos e abreviaturas

AM	Massa de ar (<i>Air Mass</i>)
$C_2H_4(OH)_2$	Etilenoglicol
CdS	Sulfeto de cádmio
CdTe	Telureto de cádmio
CO ₂	Dióxido de carbono
CoS	Sulfeto de cobalto
CuI	Iodeto de cobre
CuSCN	Tiocianato de cobre
d	Distância interplanar
DRX	Difração de raio-x
DSSC	Células solares sensibilizadas por corante (<i>Dye-Sensitized Solar Cells</i>)
EIS	Espectroscopia de impedância (<i>Electrical Impedance Spectroscopy</i>)
EQE	Eficiência Quântica Externa
FF	Fator de preenchimento (<i>Fill Factor</i>)
FTO	Óxido de estanho dopado com fluor (<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>)
H ₂ O	Água
HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
I	Corrente
I _{MPP}	Corrente no ponto de potência máxima
I _{sh}	Corrente de curto-circuito
ITO	Óxido de estanho dopado com índio (<i>Indium-doped Tin Oxide</i>)
k _B	Constante de Boltzmann
LED	Diódo emissor de luz (<i>Light-Emitting Diode</i>)
LUMO	Orbital molecular desocupada de menor energia (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MPP	Ponto de potência máxima
n	Ordem de difração

n_c	Densidade de elétrons na banda de condução
n_{eq}	Densidade de elétrons na banda de condução em equilíbrio
N719	Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium
NASA	Administração nacional da aeronáutica e do espaço (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
NiO	Óxido de níquel
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozono
P25	<i>AEROXIDE</i> ® TiO ₂ P25
P3HT	Poly-3-hexylthiophene
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEN	Polinaftalato de etileno (<i>PolyEthylene Naphthalate</i>)
PET	Politereftalato de etileno (<i>PolyEthylene Terephthalate</i>)
$P_{incidente}$	Potência incidente
$P_{máxima_real}$	Potência máxima numa célula real
$P_{máxima_ideal}$	Potência máxima numa célula ideal
q	Carga do elétron
R_s	Resistência em série
R_{sh}	Resistência <i>shunt</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
spiro-MeOTAD	(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)
SnO ₂	Dióxido de estanho
SrTiO ₃	Titanato de estrôncio
T	Temperatura
TBP	4-terc-butil piridina
TCO	Óxido condutor transparente (<i>Transparent Conductive Oxide</i>)
TiO ₂	Dióxido de titânio
TDVL	Transformador Diferencial Variável Linear
V	Tensão
V_{in}	Tensão de entrada (no primário)
V_{MPP}	Tensão no ponto de potência máxima
V_{oc}	Tensão de circuito aberto

V_{out}	Tensão da saída (no secundário)
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
Zn_2SnO_4	Estanato de zinco
ZnO	Óxido de zinco
ω	Frequência
α	Ângulo de incidência
η	Eficiência
Θ	Ângulo zenital
λ	Comprimento de onda

1. Introdução

A energia produzida a partir de fontes renováveis abasteceu cerca de 60% do consumo elétrico nacional em 2013. Da produção renovável cerca de metade corresponde a energia hídrica, 40% a energia eólica e 10% a energia da biomassa (com resíduos sólidos urbanos e biogás). Embora a energia solar fotovoltaica represente menos de 2% do mix energético nacional, o crescimento de potência instalada desta tecnologia ultrapassou os 20% (DGEG 2014). Este facto reforça a necessidade de investigação na área das energias renováveis, principalmente ao nível da energia solar fotovoltaica.

O crescimento do mercado mundial do fotovoltaico tem sido muito rápido, tendo-se passado de 2,9 GW instalados em 2002 para 102,2 GW em 2012 (EPIA 2013). As previsões para o futuro são de uma continuação deste crescimento (EPIA 2013) (IEA 2010).

A energia solar fotovoltaica é a mais conhecida das formas alternativas de produzir energia (European-Commission 2011). Além disso é também aquela cuja taxa de aceitação é maior, com 94% das pessoas a favor da sua utilização no seu país (European-Commission 2011).

Para acompanhar este crescimento é necessária investigação, conhecer na plenitude os processos físicos e químicos envolvidos na formação de cargas, melhorar a eficiência de conversão de energia e reduzir os custos dos dispositivos fotovoltaicos.

1.1 Radiação solar

A energia solar é uma forma de radiação eletromagnética formada numa reação nuclear que ocorre no interior do Sol. Nesta reação o hidrogénio é convertido em hélio, existindo uma perda de massa que é convertida em energia. A reação anterior produz cerca de 4×10^{20} Watt, dos quais $1,7 \times 10^5$ Watt atingem a superfície terrestre.

Quando se pensa em energia solar fotovoltaica, principalmente em projetos de larga escala, a radiação solar que se pretende aproveitar é a que atinge a superfície terrestre. Esta sofre uma atenuação ao passar pela atmosfera. A atenuação é provocada pela absorção de radiação pelos constituintes atmosféricos, maioritariamente pelo oxigénio (O₂), ozono (O₃), dióxido de carbono (CO₂) e vapor de água (H₂O). O efeito desta atenuação é visível na figura 1.

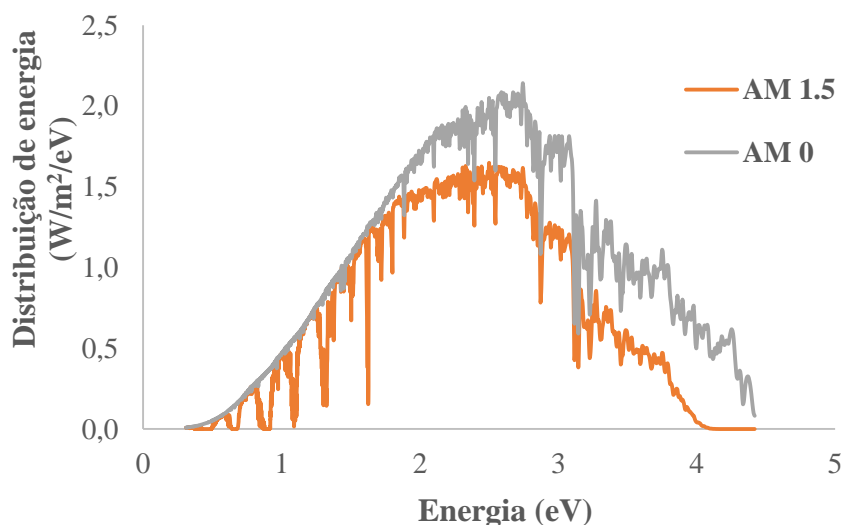


Figura 1: Espectro solar medido no topo da atmosfera (AM 0) e na superfície da Terra (AM 1.5).

A atenuação sofrida pela radiação na atmosfera terrestre depende do comprimento do caminho percorrido pela radiação ao atravessar a atmosfera. Além disso depende da nebulosidade que a radiação encontra ao percorrer este caminho. Quanto maior for a atenuação menor é naturalmente a radiação que incide na superfície da Terra.

A massa de ar (AM) atravessada pela radiação quando medida no topo da atmosfera toma o valor 0, assim o espectro correspondente à radiação incidente no topo da atmosfera é designado por AM 0. Quando a radiação é medida na superfície terrestre a massa de ar atravessada depende do ângulo de incidência da radiação em relação à superfície do planeta. Quando se considera a superfície do planeta, a massa de ar é sempre calculada considerando dias de céu limpo. Na superfície do planeta a massa de ar atravessada pode ser calculada pela aproximação indicada na equação 1, em que θ é o ângulo zenital.

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad 1$$

O espectro solar padrão para medidas de eficiência de células solares é o AM 1.5, representado na figura 1. Para este espectro a irradiância, ou seja a quantidade de energia radiativa recebida do Sol por unidade de área e por unidade de tempo, corresponde a 1000 W/m².

1.2 Efeito fotoelétrico e efeito fotovoltaico

O efeito fotoelétrico consiste na emissão de elétrons por superfícies de certos metais quando expostos a radiação. Isso mesmo foi verificado em 1887 por Heinrich Hertz. Durante os seus trabalhos observou a emissão de “faíscas” por placas metálicas quando iluminadas com radiação ultravioleta (Hertz 1887). No entanto não explicou o fenómeno, algo que apenas viria a ser feito em 1905 por Albert Einstein. Este autor explicou que o fóton individual tem que ter uma energia específica mínima (*workfunction*) para que ao ser absorvido pelo elétron este possa ser ejetado do material (Einstein 1905). O efeito fotoelétrico tem aplicações em objetos utilizados no dia-a-dia, por exemplo no sistema de controlo da iluminação pública, no controlo de portas automáticas de elevador e no tapete rolante das caixas de supermercado (Valadares and Moreira 1998).

Fotovoltaico é a junção do termo foto que significa luz (do grego *phos*), com o termo voltaico em homenagem a Alessandro Volta pioneiro no estudo da eletricidade (Nogueira 2001). O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel (Becquerel 1839), embora apenas tenha sido compreendido depois de em 1900 Max Plank ter estabelecido a teoria quântica. Pode ser sumariamente descrito como um fóton de luz que atinge a estrutura cristalina do material, arrancando-lhe um elétron que é depois coletado por uma diferença de potencial interna do material (Brito 2001).

1.3 Células solares

O primeiro sistema puramente sólido que produzia eletricidade quando exposto à luz foi criado em 1877 por W. G. Adams e R. E. Day (Adams and Day 1877). No entanto é comum considerar que a primeira célula solar foi criada apenas em 1883 quando Charles Fritts cobriu selénio com uma fina camada de ouro (Fritts 1883). Desde então outros tipos de células fotovoltaicas foram sendo descobertas. De seguida é apresentado um pequeno resumo sobre algumas das tecnologias de células fotovoltaicas.

1.3.1 Silício cristalino

Em 1954 Chapin, Fuller e Pearson apresentam ao mundo a primeira célula solar de silício cristalino, a sua eficiência era de quase 6% (Chapin, Fuller, and Pearson 1954). Foi a primeira célula solar apresentada com uma eficiência superior a 1% (Tobin et al. 2011). A apresentação deste resultado é considerado por muitos como o início da era moderna do fotovoltaico. Depois de mais de 60 anos de evolução a eficiência máxima atingida até hoje por uma célula de silício é de 25,6% (Green et al. 2014).

As células de silício cristalino representam a esmagadora maioria da capacidade instalada de fotovoltaico, cenário que se espera que se mantenha nos próximos anos (EPIA 2013).

Justifica-se por isso uma breve explicação sobre o funcionamento desta tecnologia. Para haver a conversão de energia solar em energia elétrica por uma célula de silício é necessário obter material muito puro, procedendo-se de seguida a uma contaminação controlada do material, num processo conhecido como dopagem. Esta contaminação é feita de forma a alterar as propriedades elétricas do silício, substituindo na rede cristalina átomos de silício por outros com maior ou menor número de eletrões de valência.

Caso sejam introduzidos na rede cristalina átomos que contêm mais eletrões de valência do que o silício, forma-se um material do tipo n, isto é, um material que tem uma maior disponibilidade para fornecer eletrões que o silício intrínseco. Por outro lado, se o átomo dopante tiver menos eletrões de valência que o silício forma-se um material designado do tipo p, porque possui uma maior disponibilidade para receber eletrões que o silício. Os objetivos da dopagem são a criação de um campo elétrico, e o aumento da condutividade do silício.

Numa célula de silício cristalino o material é dopado para que exista uma zona tipo p e outra tipo n, existindo entre estas zonas uma região designada por junção pn. Quando um fóton com uma energia superior à do hiato da célula incide sobre a mesma, pode levar a que um eletrão passe da camada de valência para a camada de condução. Caso isto aconteça o campo elétrico existente na junção pn vai provocar a separação entre o eletrão e o buraco. Por difusão o eletrão viaja até à superfície da célula, onde é coletado pelo contacto frontal. Já o buraco viaja para a parte traseira da célula, onde é regenerado pelo contacto traseiro. A figura seguinte pretende representar a separação de carga em duas situações diferentes.

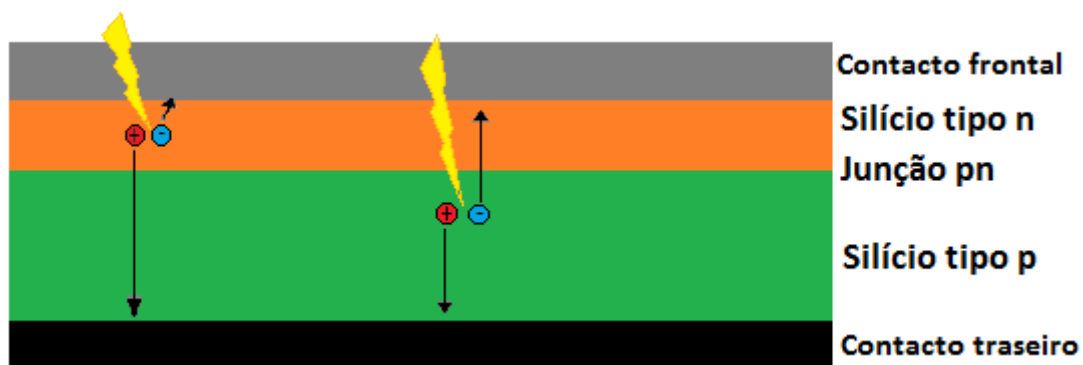


Figura 2: Esquema representativo da separação de cargas numa célula de silício cristalino.

1.3.2 Silício amorfo

A primeira célula solar feita com silício amorfo foi apresentada por Carlson e Wronski em 1976 (Carlson and Wronski 1976). A simplicidade do processo para a construção desta célula, quando comparada com o processo para a obtenção de células utilizando silício cristalino, levou a um grande entusiasmo sobre esta tecnologia (Luque and Hegedus 2011).

O silício amorfo apresenta uma grande desvantagem, a eficiência das células decresce consideravelmente depois de algumas horas de exposição solar (Luque and Hegedus 2011). Esta limitação, que hoje em dia ainda não foi totalmente ultrapassada, conduz a que a eficiência máxima estabilizada de uma célula solar de silício amorfo seja de apenas 10,1 % (Green et al. 2014).

Embora no início tenha sido uma tecnologia com alguma expressão no mercado do fotovoltaico, atingindo uma cota de mercado de 39% em 1988, foi perdendo expressão ao longo dos anos. Em 1995 tinha uma cota de cerca de 2% (R. Crandall and Luft 1995). Com o aumento do preço do silício a partir do ano de 2004, o silício amorfo ganhou um novo folgo. No entanto, a descida abrupta que o preço do silício sofreu nos anos mais recentes levou a uma nova diminuição da utilização desta tecnologia. Diminuição essa que segundo os dados mais recentes se deve acentuar nos próximos anos.

O funcionamento das células de silício amorfo baseia-se nos mesmos princípios explicados anteriormente para o caso de silício cristalino. No entanto a forma como a célula é construída é diferente. Os primeiros dispositivos deste tipo a serem construídos com uma eficiência razoável eram do tipo p-i-n, isto é, possuíam uma fina camada p e uma fina camada n separadas por uma camada de silício intrínseco (não dopado). A absorção da radiação ocorre na camada intrínseca, a qual não poderá ter uma espessura superior a 0,5 μm , para ser possível a separação de cargas no seu interior (R. Crandall and Luft 1995).

Atualmente constroem-se células solares de silício amorfo mais eficientes utilizando várias camadas de absorção de radiação, contendo diferentes hiatos. Tipicamente na primeira camada o silício é misturado com carbono, para aumentar o hiato, a segunda camada é composta por silício amorfo hidrogenado e na terceira o silício é misturado com germânio para diminuir o hiato (R. Crandall and Luft 1995).

1.3.3 Telureto de cádmio

Em 1956 Loferski propôs pela primeira vez a utilização de células fotovoltaicas de telureto de cádmio (CdTe) para a conversão de energia solar em energia elétrica (Loferski 1956). Três anos mais tarde Rappaport produziu uma célula de telureto de cádmio capaz de fazer essa conversão com cerca de 2% de eficiência (Rappaport 1959). Hoje em dia o máximo de eficiência atingido por estes dispositivos é de 19,6 % (Green et al. 2014).

O interesse pelas células de CdTe é alimentado, principalmente, por estas serem consideradas as que possuem um hiato ideal (1,45 eV). Por outras palavras esta é a tecnologia que consegue um maior coeficiente de absorção da radiação solar direta, isto sem considerar as células de multijunção. Outra vantagem importante deste tipo de células é a existência de um processo comercial para a sua produção em larga escala (El Chaar, Lamont, and El Zein 2011). Este processo permite que a tecnologia tenha hoje em dia alguma maturidade, estando neste momento a ser instalados dois parques fotovoltaico na Flórida, nos Estados Unidos da América, com 550 MW cada um.

Há duas principais desvantagens nesta tecnologia. Em primeiro lugar a toxicidade do cádmio, e em segundo lugar a raridade do telúrio. Esta última desvantagem limita a quantidade de módulos que é possível produzir (Feltrin and Freundlich 2008). Num cenário mais imediato a massificação da produção de módulos CdTe pode conduzir também a uma escassez de cádmio levando a que este atinja preços proibitivos (El Chaar, Lamont, and El Zein 2011). Para contornar estas desvantagens já existe um processo industrial de reciclagem dos módulos que consegue recuperar 95% do material semiconductor utilizado e 90% do vidro, processo esse desenvolvido pela maior produtora mundial de módulos CdTe, a *First Solar*.

As células de CdTe também funcionam segundo uma heterojunção entre uma camada p e uma camada n. No entanto neste caso a camada n (CdS) é transparente a luz visível, ocorrendo absorção de luz apenas na camada p (CdTe). Como é difícil produzir uma camada de CdTe do tipo n utiliza-se uma camada de sulfeto de cádmio (CdS) do tipo n, que é fácil de produzir, sobre a qual é depositada uma camada de CdTe tipo p (Britt and Ferekides 1993).

1.3.4 Células solares de Grätzel

A primeira referência à sensibilização de um fotoelétrodo foi publicada por James Moser em 1887 (Moser 1887). No entanto já em 1873 Vogel utilizando processos químicos semelhantes, tinha conseguido uma reprodução da realidade, a preto e branco, utilizando uma associação de um semiconductor com um corante (Grätzel 2003).

Apenas em 1968 foi conhecido o princípio de funcionamento da injeção de fotoelétrons por moléculas de corante foto-excitadas, na banda de condução de um substrato semiconductor. Nos anos seguintes foram desenvolvidos dois conceitos fundamentais para o surgimento das células solares de Grätzel, primeiro a adsorção química de um corante na superfície de um semiconductor, e de seguida o uso da dispersão das partículas para permitir a existência de uma maior área superficial (Nazeeruddin, Baranoff, and Grätzel 2011). Pode-se ainda incluir nos precursores da célula solar de Grätzel os trabalhos desenvolvidos na década de 70 do século passado. Nestes foram pela primeira vez utilizados como corantes complexos de coordenação de ruténio com ligantes bipyridínicos, permitindo assim a utilização de corantes com propriedades espectrais e eletroquímicas adequadas (Nogueira 2001).

O verdadeiro marco na evolução foi uma publicação em 1991 em que os autores (Brian O'Regan e Michael Grätzel) anunciavam a construção de uma célula solar corada com 7,9% de eficiência de conversão de energia (O'Regan and Grätzel 1991). O impacto deste trabalho levou a que muitos investigadores se interessarem por esta nova descoberta. Uma consulta a uma base de dados de artigos científicos (*Web of Science*) efetuada em setembro de 2014 revela que o referido artigo já conta com mais de 12700 citações e com um crescimento exponencial.

Nos anos seguintes a tecnologia utilizada nas células solares de Grätzel foi aperfeiçoada, conduzindo a um aumento da eficiência destes dispositivos. A célula solar deste tipo que é reconhecida atualmente como a mais eficiente alguma vez construída tem 11,9% de eficiência em condições padrão (Green et al. 2014). Muito longe da eficiência máxima de 33% que a termodinâmica prevê que seja possível atingir com um dispositivo utilizando um único absorvedor (Shockley and Queisser 1961).

1.3.5 Perovskites

Termina-se este pequeno resumo com um tipo de células inventado já nesta década: as células solares de perovskites. A primeira referência à utilização de perovskite como sensibilizadoras de um semiconductor para produzir uma célula solar com mais de 5% de eficiência foi em 2011 (Im et al. 2011). Apenas um ano depois Lee e a sua equipa apresentaram uma célula semelhante que ultrapassou a barreira dos 10% de eficiência (M. M. Lee et al. 2012). Em 2013 ultrapassou-se a barreira dos 15% de eficiência (Liu, Johnston, and Snaith 2013). Neste momento a célula mais eficiente atinge os 17,9% (Green et al. 2014).

As células de perovskites são montadas segundo uma estrutura em *sandwich*. As camadas que a compõe, por ordem, são um óxido condutor transparente, um filme semiconductor tipo n, a camada de perovskite, um condutor de buracos tipo p e um cátodo metálico. A geração de carga ocorre no interior da perovskite. Os elétrons livres gerados na perovskite são coletados pelo

semicondutor tipo n, que os encaminha para o circuito externo através do óxido condutor transparente. Já os buracos são conduzidos pelo condutor de buracos tipo p até ao cátodo onde são regenerados.

A rápida evolução da eficiência destas células, e principalmente a velocidade com que esta eficiência tem aumentado, está a atrair a atenção de muitos investigadores. São células com potencial para serem mais baratas do que as de silício (Ball et al. 2013), estando neste momento a ser alvo de estudo a forma de diminuir o seu custo, principalmente no caso do portador de buracos utilizado (Christians, Fung, and Kamat 2014) (Jeon et al. 2013). Além disso os materiais utilizados permitem a massificação da produção deste tipo de células (Hodes 2013). Existe no entanto uma limitação técnica que tem que ser melhorada, a instabilidade das células quando sujeitas a uma humidade relativa elevada (Park 2014).

1.4 Mercado do fotovoltaico

O mercado do fotovoltaico foi evoluindo à medida que as inovações tecnológicas anteriormente descritas foram acontecendo. A primeira célula a ser comercializada apareceu no mercado em 1955 através da *Hoffman Electron*, tinha 2% de eficiência e custava \$1 785/Watt.

No ano seguinte Willian Cherry junta-se a Paul Rappaport e Joseph Loferski para desenvolverem células solares para aquela que seria a sua primeira aplicação, a alimentação de satélites orbitais. Em 1959 a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) usa módulos solares para fornecer energia ao seu satélite *Vanguard 1*.

No entanto nesta fase inicial do fotovoltaico a escala era ainda a célula. Apenas em 1963 a *Sharp Corporation* desenvolveu aquele que é considerado o primeiro módulo fotovoltaico. Foi instalado num farol japonês e tinha 242 Watt de potência.

Em 1977 a produção global de dispositivos PV chega ao marco dos 500 kW. Cinco anos depois em apenas um parque fotovoltaico é instalada o dobro desta potência, 1 MW. O parque localizava-se na Califórnia, nos Estados Unidos da América, e foi desenvolvido pela *Arco Solar*. A mesma empresa comercializou em 1986 o primeiro filme fino da história, um filme de silício amorfo (Pernick and Wilder 2008).

A década de 90 veio confirmar os investimentos em fotovoltaico, que se mantem em acelerado crescimento desde então. Em 1994 a soma da potência dos painéis fotovoltaicos instalados em todo o mundo ultrapassou pela primeira vez os 500 MW, em 1998 esta potência tinha já atingido um GigaWatt. A evolução desde então está representada na figura 3.

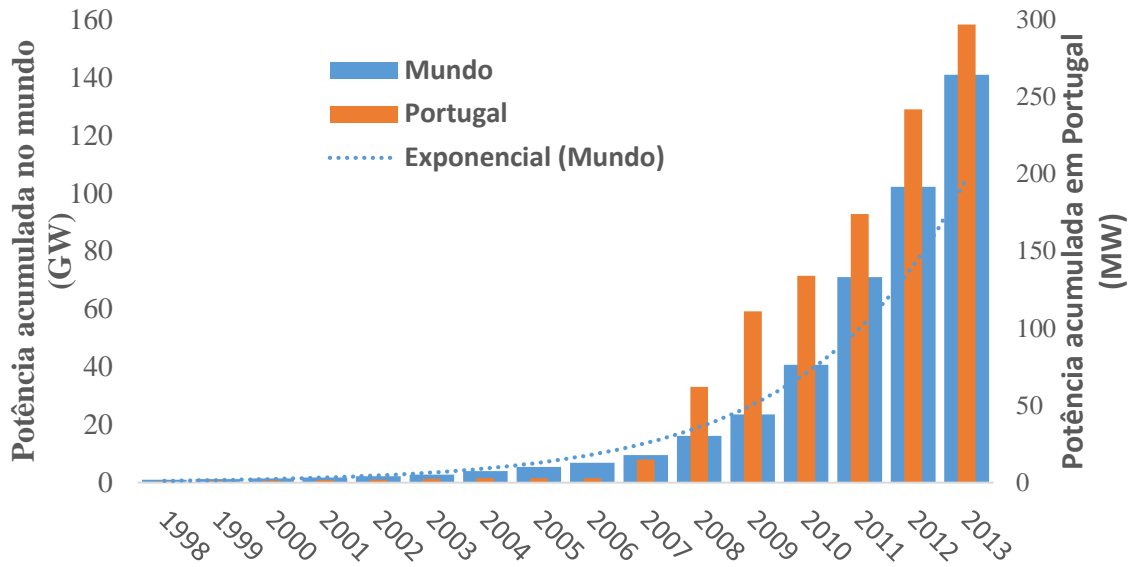


Figura 3: Evolução da potência de módulos fotovoltaicos instalados em Portugal e no mundo¹.

A evolução da potência acumulada instalada em todo o mundo tem seguido um perfil exponencial. Este crescimento da produção de módulos fotovoltaicos provocou uma diminuição acentuada dos preços, devido ao efeito do fator de escala. Na figura 4 é mostrada a evolução do preço dos módulos de silício cristalino desde 1977 até 2013. De notar que o preço passou a ser menos de 1% do preço em inicial, em apenas 36 anos. Além disso é de salientar a diminuição do preço ocorrida no ano de 2009, e a manutenção da tendência de queda dos preços nos últimos anos.

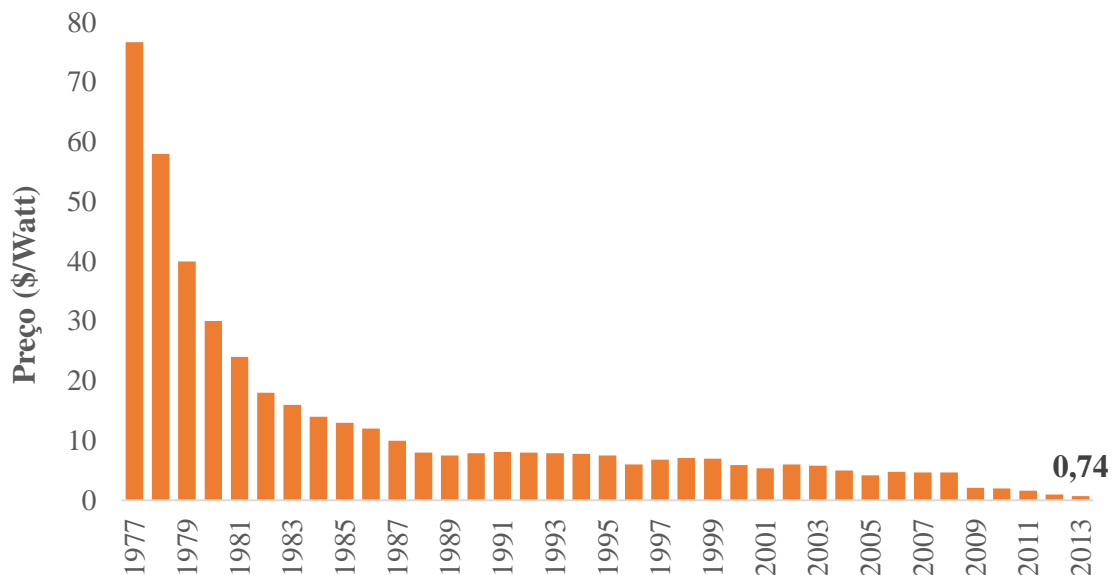


Figura 4: Evolução do preço dos módulos fotovoltaicos nos últimos 36 anos (fonte: *bloomberg new energy finance*).

¹ Os dados contidos neste gráfico foram extraídos dos seguintes relatórios (DGGE 2005) (REN21 2012) (EPIA 2013) (Bullard 2014) (DGEG 2014).

Quanto à realidade portuguesa, também representada na figura 3, refira-se que a primeira instalação fotovoltaica em Portugal foi feita no ano de 1983, na ilha da Selvagem Grande, no arquipélago da Madeira (Esteves 2007). Nos anos que se seguiram o crescimento da potência instalada foi mais lento do que no resto do mundo, até ao ano de 2007, quando a instalação da primeira grande central fotovoltaica em território nacional, mais que triplicou a potência instalada no país. Foi também neste ano que foi publicado o Decreto-Lei n.º 363/2007, que criava a microprodução fotovoltaica. A instalação de mais algumas grandes centrais solares, nomeadamente a da Amareleja, a de Ferreira do Alentejo e a de Ferreira, aliado ao aparecimento da microprodução solar em 2011, contribuíram para o rápido crescimento da potência fotovoltaica instalada.

Finaliza-se este pequeno resumo da capacidade fotovoltaica instalada com uma referência ao projeto de instalação de módulos fotovoltaicos no campus da cidade universitária da Universidade de Lisboa. Um dos maiores projetos a nível nacional, o maior em meio urbano, contando já com 1 MW de potência instalada.

2. Células solares de Grätzel

Inicialmente será explicado o seu princípio de funcionamento, e de seguida serão apresentadas as diversas alternativas para cada um dos componentes que constituem uma célula².

2.1 Princípio de funcionamento

Uma célula solar de Grätzel tem na sua constituição quatro elementos principais, o corante, o eletrólito, o contra-eléctrodo e o filme semiconductor poroso. É a interação entre estes quatro componentes que produz o sistema funcional que são estes dispositivos.

Para uma melhor compreensão da explicação seguinte na figura 5 encontra-se o esquema básico de uma célula solar sensibilizada por corante.

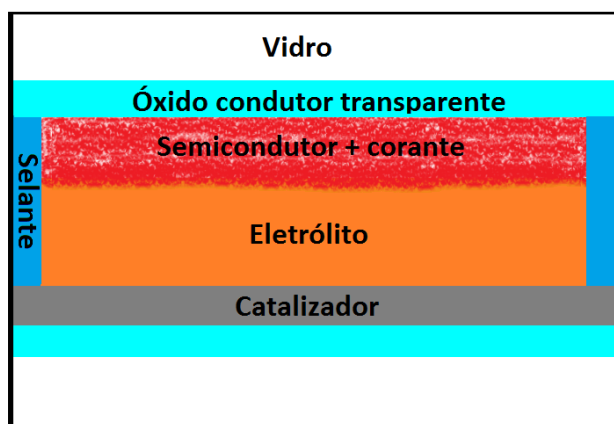


Figura 5: Representação esquemática, e não à escala, de uma DSSC.

O princípio de funcionamento de uma DSSC é explicado admitindo a situação ideal, em que a radiação que incide sobre uma célula é toda absorvida e contribui para a corrente da célula. Para uma melhor percepção dos processos pode-se acompanhar a leitura com a análise da figura 6, onde está representada a viagem do electrão no interior da célula.

Um fóton que incida sobre o dispositivo é absorvido pelo corante, que passa ao estado excitado. Isto é, há um electrão na orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO), que vai transitar para um nível energético superior, correspondente ao nível da orbital molecular desocupada de menor energia (LUMO). Este electrão será injetado pelo corante no semiconductor caso se verifiquem duas condições. A energia do estado excitado do corante tem que ser superior ao nível de energia da banda de condução do semiconductor utilizado. Além disso tem que existir um alinhamento espacial da orbital para que o electrão chegue fisicamente próximo da superfície do semiconductor.

O electrão injetado no semiconductor vai ser transferido por difusão para o substrato condutor. Este é composto por uma fina camada, normalmente de um óxido condutor transparente (ou TCO do inglês *Transparent Conductive Oxide*), que vai coletar as cargas e conduzi-las para o circuito externo.

² Por uma questão de elegância na forma do texto, serão utilizados outros sinónimos para células solares de Grätzel, a saber: células solares sensibilizadas por corante e DSSC (acrónimo usado universalmente proveniente do nome destes dispositivos em inglês *Dye-Sensitized Solar Cell*)

O processo descrito até aqui corresponde à geração de corrente elétrica, no entanto é agora necessário regenerar o corante. Dado que o nível energético da orbital molecular ocupada de maior energia do corante é mais positivo do que o potencial redox do eletrólito, o corante vai oxidar o eletrólito (J.-K. Lee and Yang 2011).

A regeneração do eletrólito é feita no contra-eletródo, local onde os elétrons voltam novamente à célula através de outra camada de óxido condutor transparente. Por difusão, o eletrólito que regenerou o corante migra até ao contra-elédro. Quando o eletrólito atinge o óxido condutor transparente os elétrons provenientes do circuito externo vão reduzir o eletrólito, permitindo assim a repetição do ciclo. Na realidade o mais comum é o TCO estar coberto por um catalisador que faz a injeção dos elétrons no eletrólito.

Na figura seguinte encontra-se representado o caminho do elétron ao longo da célula, com indicação da ordem pelo qual ocorre. Além disso estão ainda representados com setas azuis três caminhos possíveis de recombinação, do TiO₂ para o corante, do TiO₂ para o eletrólito e do FTO para o eletrólito.

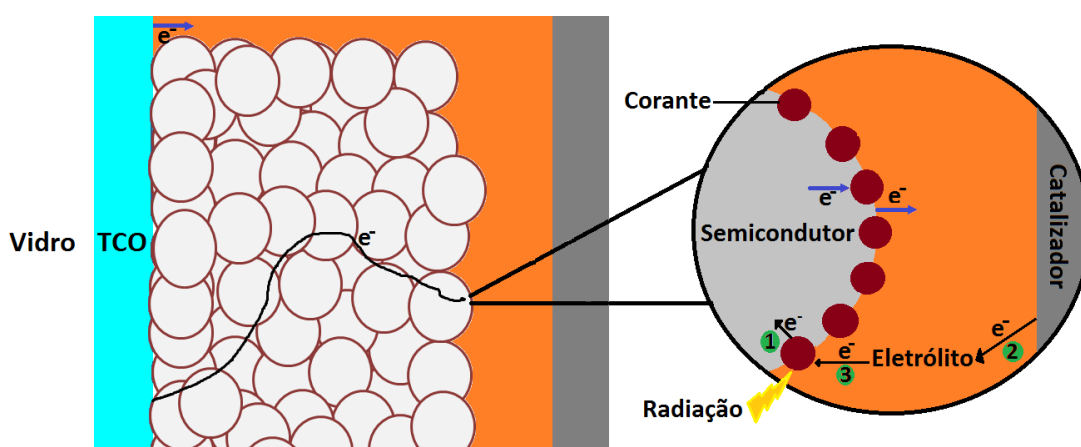


Figura 6: Viagem do elétron ao longo da DSSC com indicação dos caminhos de recombinação (a azul).

2.2 Substrato

O substrato tem que possuir uma elevada transmissividade ótica, pelo menos nos comprimentos de onda em que o corante absorve, e uma baixa resistividade elétrica (Kwak et al. 2011).

O substrato de uma DSSC é constituído por duas partes, o substrato condutor (o TCO) que é depositado sobre um outro material designado por substrato mecânico. Nas células de Grätzel clássicas o substrato mecânico é o vidro (O'Regan and Grätzel 1991), com o aparecimento das células solares flexíveis novos substratos mecânicos começaram a ser utilizados como por exemplo o PET (*Polyethylene terephthalate*) ou o PEN (*Polyethylene naphthalate*).

Quanto ao substrato condutor, os materiais mais usados hoje em dia são inorgânicos, principalmente o óxido de estanho dopado com índio (ITO sigla de *Indium-doped Tin Oxide*) e o óxido de estanho dopado com flúor (ou FTO sigla de *Fluorine-doped Tin Oxide*). O ITO apresenta problemas de estabilidade e é desvantajoso pelo elevado preço do índio (F. Wang et al. 2012), no entanto é o TCO mais comum quando depositado em substratos mecânicos flexíveis (L.-Y. Lin et al. 2010) porque pode ser depositado a baixas temperaturas. Por ser mais barato e apresentar uma maior estabilidade a elevadas temperaturas (F. Wang et al. 2012) o FTO é o TCO mais utilizado nas células solares de Grätzel.

2.3 O corante

A seleção do corante depende do semicondutor utilizado. Isto porque para existir injeção de elétrons pelo corante no semicondutor, o nível energético do estado excitado do primeiro tem que ter uma energia superior à banda de condução do segundo. Outra propriedade importante do corante que depende do semicondutor é a capacidade destes estabelecerem uma ligação química forte entre si (Hagfeldt et al. 2010).

No entanto há propriedades que são independentes do semicondutor utilizado. Em primeiro lugar a escolha do corante deve ser efetuada tendo em vista a maximização da absorção do espectro solar (Santulli et al. 2011). Além disso é necessário que possua uma boa estabilidade eletroquímica, térmica e à radiação solar. É ainda necessário que a transferência de carga no interior da molécula do corante tenha uma elevada eficiência, e que as moléculas de corante não formem agregados entre si (Hagfeldt et al. 2010).

Os corantes mais utilizados são os organometálicos, estes possuem um íão metálico no centro e diversos grupos ligados. O íão metálico mais comum é o ruténio, no entanto também são utilizados outros metais de transição como por exemplo o zinco, o ósmio e o ferro. Além destes têm ainda sido estudados corantes organometálicos cujo íão central não é um metal de transição (Santulli et al. 2011).

O corante mais utilizado é o cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium, comercialmente conhecido como N719. A sua popularidade deve-se às elevadas eficiências obtidas e ao facto de estar comercialmente disponível. Na figura 7 encontra-se representada uma molécula de N719 à esquerda, à direita encontra-se representada esta molécula adsorvida a uma partícula de TiO₂.

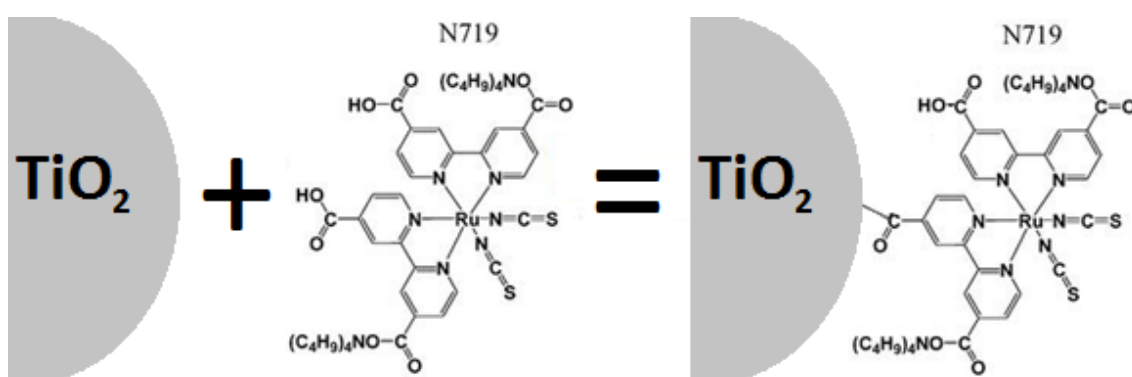


Figura 7: Representação da molécula de N719 (à esquerda). Representação de uma molécula de N719 adsorvida a uma partícula de TiO₂.

Como alternativa aos corantes organometálicos têm sido estudados corantes orgânicos (Wu and Zhu 2013) (Ludin et al. 2014). Estes são constituídos por um grupo dador de elétrons, uma ponte π conjugada e um grupo aceitador de elétrons. As células solares sensibilizadas por corantes orgânicos já conseguem ter eficiências próximas das que utilizam corantes organometálicos, tendo já sido apresentadas células utilizando corantes orgânicos com eficiências superiores a 10% (Zeng et al. 2010).

2.4 Regenerador do corante

O papel do regenerador do corante pode ser cumprido de duas maneiras distintas, através da utilização de um par redox que transporte os elétrons desde o contra-eléctrodo até ao buraco

disponível no corante, ou então utilizando um condutor de buracos que transporte estes até ao contra-eletródo a fim de serem regenerados.

O eletrólito mais comum em células solares de Grätzel é composto por uma solução de iodeto/tri-iodeto. Este par redox pode ser otimizado através da escolha do solvente utilizado (K.-M. Lee, Suryanarayanan, and Ho 2009) ou adicionando-lhe aditivos que melhorem as propriedades da célula (Koops et al. 2009). No entanto existem pares redox alternativos, inicialmente surgiram os iões cobalto (Sapp et al. 2002), e depois outros como por exemplo iões níquel ou o ferroceno (Li et al. 2010).

Nos últimos anos têm ganho terreno os regeneradores de corante em estado sólido (Santulli et al. 2011), que funcionam como condutores de buracos. Há vários polímeros orgânicos que foram testados com sucesso em DSSC para conduzir buracos, por exemplo o PEDOT, o P3HT e o spiro-MeOTAD. Existem ainda materiais inorgânicos que apresentam uma capacidade promissora como regeneradores de corante em estado sólido, por exemplo iodeto de cobre (CuI), o tiocianato de cobre (CuSCN) e o óxido de níquel (NiO).

2.5 Contra-elétron

Como foi explicado anteriormente é através do contra-elétron que os eletrões regressam à célula a fim de completar o circuito. O contra-elétron é tipicamente constituído por um substrato condutor e por um catalisador. O substrato condutor já foi debatido em subcapítulo próprio, sendo de interesse analisar agora o catalisador.

A função do catalisador é baixar a energia necessária para ocorrer a reação de injeção dos eletrões do substrato condutor para o eletrólito, portanto a escolha do catalisador dependerá do eletrólito escolhido.

Como foi explicado no subcapítulo anterior o eletrólito mais comum nas células de Grätzel clássicas é o par redox iodeto/tri-iodeto. Este facto conduziu a que a escolha do catalisador a utilizar fosse inicialmente limitada à platina e ao carbono (grafite, carvão ativado, fuligem e nanotubos de carbono) (Santulli et al. 2011). A platina continua a ser o melhor candidato devido ao seu elevado efeito catalítico para reação do tri-iodeto e à sua maior estabilidade química e eletroquímica (Chen et al. 2010).

Recentemente outros materiais têm sido testados como contra-elétron com sucesso, maioritariamente polímeros condutores como por exemplo o PEDOT, o polipirrol, a polianilina (Chen et al. 2010) mas também substâncias como o sulfeto de cobalto (CoS) (Santulli et al. 2011).

2.6 Filme semicondutor

A função principal do semicondutor é o transporte dos eletrões desde o corante até ao TCO. No entanto o papel do semicondutor não se limita só ao transporte de eletrões. Desde aumentar a área superficial à qual o corante se pode ligar, até à criação de fenómenos de dispersão de luz que permitem aumentar a quantidade de radiação absorvida pelo corante, a função do semicondutor é complexa, e será abordada neste subcapítulo.

Como explicado no princípio de funcionamento, o nível de energia da banda de condução do semicondutor tem que ser inferior à energia do estado excitado do corante, por isso a escolha do corante vai condicionar a escolha do semicondutor, e vice-versa. No entanto nesta análise vai-se deixar de parte esta relação e pensar apenas nas características do semicondutor.

O semicondutor a utilizar deve ser transparente aos comprimentos de onda que o corante absorve, na prática isto significa que deve possuir um elevado hiato, tipicamente superior a 3 eV. Dado a função que se pretende que o semicondutor efetue é necessário que este seja do tipo n, isto é, que seja um aceitador de eletrões. De facto há estudos de DSSCs utilizando semicondutores tipo p (Odobel et al. 2010), no entanto estas estão fora do âmbito do presente trabalho.

Diversos semicondutores foram já testados, sendo o que obteve até agora melhores resultados foi o dióxido de titânio (TiO_2), por sua vez o óxido de zinco (ZnO) é o que se apresenta como melhor alternativa, ficando no entanto a alguma distância. Outros materiais já testados foram, por exemplo, o dióxido de estanho (SnO_2), o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e o estanato de zinco (Zn_2SnO_4) (Hagfeldt et al. 2010).

Os bons resultados do dióxido de titânio, nomeadamente na forma de anatase, são justificados pelo seu elevado hiato (3,2 eV), o que significa que apenas absorve radiação com um comprimento de onda inferior a 390 nm. Além disso por ser quimicamente inerte, possuir uma boa estabilidade térmica, não ser tóxico e ser relativamente barato (Pagliaro et al. 2009) o TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em células solares sensibilizadas por corante.

2.6.1 Fase cristalina

O dióxido de titânio possui três fases cristalinas, a anatase, o rutilo e a brookita. Por ser a fase termodinamicamente mais estável a mais comum na natureza é o rutilo.

A primeira diferença em termos fotovoltaicos das três fases é o hiato, a fase que apresenta um menor hiato é o rutilo com 3,0 eV, de seguida tem-se a anatase com 3,2 eV e por fim a brookita com 3,5 eV. Este facto indica que a taxa de recombinação dos eletrões foto gerados será maior para células que usem rutilo e menor para as que usam brookita. De facto (Hurum et al. 2003) demonstraram que a taxa de recombinação da anatase é 10 vezes mais pequena que a do rutilo.

É consensual na literatura que a melhor fase cristalina do dióxido de titânio para a construção de células solares sensibilizadas por corante é a anatase. Embora existam muitos estudos sobre a utilização de rutilo, a utilização de brookita é muito pouco citada, sendo apenas referida por alguns autores como uma fase a evitar (Z.-S. Wang et al. 2004).

Uma vantagem da anatase é a boa capacidade dos corantes se ligarem a ela, a sua estrutura com fases bipiramidais possui como orientação dominante das suas faces a orientação (101), dado que esta é a orientação com menor energia superficial é aquela em que é mais fácil o corante ligar-se (Tang et al. 2009a). O rutilo tem como orientação dominante (110), o que dificulta a absorção de corante. A justificação anterior é também válida para justificar a vantagem da anatase, sobre o dióxido de titânio amorfo, dado que este último possui poucas faces com orientação (101) (Tang et al. 2009a).

Apesar da aparente superioridade da performance da anatase existe uma mistura comercial de anatase e de rutilo que consegue em muitos casos performance semelhantes à anatase pura, é comercialmente conhecido como P25 (*AEROXIDE TiO₂ P25*). Trata-se de uma mistura de cerca de 80% de anatase e 20% de rutilo, embora seja conhecido que não possui uma composição constante (Ohtani et al. 2010).

Muito do sucesso do P25 é devido à morfologia do filme que é possível produzir com este pó, devido à distribuição homogénea das partículas no filme criado (Santulli et al. 2011), devido à presença de grandes aglomerados que criam fenómenos de retenção de luz (Wienke et al. 1997) e devido à possibilidade que este possui de criar filmes com 10 micrómetros de espessura sem a necessidade de usar aglomerantes (Barbé et al. 2005).

2.6.2 Tamanho das partículas

O tamanho das partículas de dióxido de titânio é reconhecido que influencia a performance das células solares de Grätzel. A utilização de nanopartículas aumenta a área superficial até 2000 vezes (Huang et al. 2006), com isto consegue-se que haja uma maior área disponível para o corante se ligar. Além disso a melhor ligação e conectividade entre as partículas leva a que os elétrons fluam melhor nos filmes com nanopartículas, diminuindo assim a resistência série das células.

No entanto por as partículas serem mais pequenas existe um aumento na densidade de armadilhas que podem funcionar como centros de recombinação. Conduzindo a uma redução da diferença do nível de Fermi das nanopartículas e do eletrólito e provocando uma limitação da voltagem da célula (Santulli et al. 2011).

Por outro lado utilizar partículas maiores favorece a absorção para elevados comprimentos de onda (Z.-S. Wang et al. 2004). No entanto como absorvem menos corante, devido à menor área superficial, diminuem a energia absorvida para baixos comprimentos de onda, quase compensando o efeito anterior.

Um filme semiconductor ideal tem assim que conjugar uma elevada área superficial e elevada mobilidade dos elétrons (Santulli et al. 2011). Além disso têm ainda que facilitar a penetração do regenerador do corante.

2.6.3 Espessura do filme

De um modo geral pode-se considerar que para maximizar a eficiência de uma DSSC existe um valor ótimo de espessura, para filmes mais ou menos espessos que esse valor a eficiência da célula é penalizada. No entanto este valor não é igual para todas as células, por exemplo no trabalho de (Tang et al. 2009a) a espessura ideal é de 12 micrómetros enquanto no estudo de (Shin et al. 2010) a eficiência máxima é atingida apenas aos 20 micrómetros. O corante utilizado foi o mesmo (N719), portanto esta diferença pode ser explicada pelo eletrólito, ou pelo método utilizado para preparar a pasta, que condiciona o comprimento de difusão dos elétrons.

O aumento da eficiência com o aumento da espessura, até se atingir um valor máximo, é explicado pela maior corrente produzida devido ao aumento da quantidade de corante adsorvido. Dado que o corante se liga ao dióxido de titânio, é fácil concluir que quanto mais TiO₂ está presente maior é a quantidade de corante adsorvido (Tang et al. 2009b).

A diminuição da eficiência depois de atingida a espessura ideal é explicada por vários fenómenos, em primeiro lugar a maior quantidade de corante adsorvido aumenta a quantidade de armadilhas existentes, aumentando assim a recombinação (Gomez and Salvador 2005). Este aumento da recombinação é ainda promovido pela limitação do transporte de massa, torna-se mais difícil a mobilidade do eletrólito por ter que percorrer uma distância maior. A maior dificuldade de mobilidade do eletrólito contribui ainda para a diminuição de corrente, por existir um aumento da resistência interna da célula (Z.-S. Wang et al. 2004).

Além dos efeitos anteriores há ainda que considerar que medidas de espectroscopia de impedância demonstram que o transporte de elétrons pelo semiconductor é influenciado pela espessura do filme (Shin et al. 2010), filmes mais espessos obrigam os elétrons a percorrer uma maior distância até atingirem o TCO.

Para se ter uma noção da importância da espessura na eficiência da célula refira-se o trabalho de (Ito 2003) em que o aumento da espessura do filme de 5 para 20 micrómetros aumentou em 140% a eficiência da célula.

2.6.4 Porosidade do filme

O ajuste do tamanho dos poros é muito importante para se conseguir uma célula solar de Grätzel funcional, podendo o ajuste deste parâmetro conduzir a um aumento da eficiência da célula (Ni et al. 2006).

O tamanho mínimo que os poros têm que ter para permitir a adsorção eficiente do corante é de duas vezes o tamanho da molécula deste último. Quando os poros são demasiado pequenos a quantidade de corante adsorvido diminui, podendo causar uma diminuição da eficiência da célula na ordem dos 50% (Yun et al. 2011).

A porosidade não influencia apenas a quantidade de corante adsorvido, afeta também a migração do eletrólito (Pan et al. 2011). Uma observação que confirma este fenómeno é a existência de uma relação não linear entre aumento da radiação incidente e da corrente produzida numa célula com baixa porosidade, sugerindo assim que a diminuição da porosidade afeta a mobilidade do eletrólito (Barbé et al. 2005). Além disso porosidades baixas prejudicam a tensão de circuito aberto, devido ao aumento da recombinação (Ni et al. 2006).

No entanto porosidades muito elevadas também não são benéficas para a célula. Considerando dois filmes com a mesma espessura o que for mais poroso tem menor quantidade de dióxido de titânio, e portanto menos material ao qual o corante se pode ligar (Barbé et al. 2005). Por outras palavras, o aumento da porosidade diminui a área superficial de TiO₂, diminuindo assim o corante adsorvido (Pan et al. 2011). Esta conclusão é validada pela diminuição do coeficiente de absorção de luz observado empiricamente e previsto por modelos (Ni et al. 2006).

Há ainda outros fenómenos que são condicionados pela porosidade da célula, nomeadamente a dispersão da luz no interior do filme de dióxido de titânio (Wienke et al. 1997), a formação de agregados entre as partículas que constituem o filme (Barbé et al. 2005) e o coeficiente de difusão dos eletrões (Ni et al. 2006). Estes dois últimos parâmetros estão interligados porque o número de ligações estabelecidas entre as partículas de TiO₂ condiciona a forma como ocorre a difusão dos eletrões ao longo do filme.

2.6.5 Sinterização do filme

Um processo importante no fabrico de filmes semicondutores a partir de partículas é a sinterização. A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica.

Durante a sinterização formam-se agregados, o que pode ser visto como um aumento do tamanho das partículas, e conseqüente diminuição da área superficial do filme (Bakardjieva et al. 2005). Esta formação de agregados é maior quando o tempo de sinterização é superior a 30 minutos, neste caso começa a verificar-se a diminuição da porosidade do filme (Ni et al. 2006). Além do tempo também o controlo da temperatura é essencial, temperaturas muito elevadas podem levar à formação de rutilo, temperaturas baixas diminuem o efeito do processo. Normalmente utilizam-se temperaturas entre os 400° C e os 500° C.

A melhor ligação entre as partículas depois do filme ser sinterizado conduz a que exista uma melhoria nas propriedades elétricas da célula. Esta melhoria é observável no aumento do tempo de vida dos eletrões, quando comparado com filmes que não foram sinterizados. Além disso a sinterização melhora a natureza cristalina do filme, como foi explicado anteriormente isto conduz a um aumento da quantidade de corante adsorvido no filme. No entanto este fenómeno apenas é verificado quando a temperatura de sinterização não ultrapassa os 500° C (K.-M. Lee, Suryanarayanan, and Ho 2007).

Outra vantagem importante da sinterização é a criação de um contato mais firme entre o TCO e o filme de dióxido de titânio (Pan et al. 2011).

2.6.6 Técnicas de deposição do filme

Outro processo relevante na preparação de DSSCs é a deposição do filme semicondutor no substrato condutor. É mesmo considerado um aspeto muito relevante para a construção de DSSCs com mais de 10% de eficiência (Ito et al. 2008).

Uma técnica utilizada na deposição do filme é o *doctor blade*, esta consiste na utilização de uma máscara (fita-cola previamente furada), que delimita a área em que vai ser depositada a pasta contendo dióxido de titânio. Depois de colocada a fita-cola no substrato condutor depositam-se uma ou mais gotas de pasta imediatamente antes do furo. De seguida com o auxílio de uma barra, normalmente de vidro, espalham-se as gotas empurrando-as em direção à zona furada, habitualmente fazendo apenas uma única passagem. O filme é deixado então ao ar para permitir a secagem da pasta depositada, retirando-se depois a fita-cola (Smestad 1998).

A deposição pela técnica de *doctor blade* tem a desvantagem de ser difícil de adaptar para a produção de células solares de Grätzel em larga escala, por esse motivo outras técnicas de deposição foram sendo testadas. A primeira alternativa foi a serigrafia (*screen printing*) (Wienke et al. 1997). Tal como a técnica anterior esta também pode ser utilizada na construção de células com mais de 10% de eficiência (Ito et al. 2008). Esta técnica de deposição é semelhante à anterior mas mecanizada, em vez de se utilizar fita-cola usa-se uma máscara com recortes na zona em que se pretende depositar a pasta. O substrato é colocado debaixo da máscara e a pasta espalhada por um rolo, forçando-a a depositar-se sobre o substrato, de seguida o substrato é retirado ficando preenchido com a pasta semicondutora nas zonas em que a máscara tinha cortes.

Embora as duas técnicas anteriores sejam as mais utilizadas para a deposição do filme semicondutor de dióxido de titânio há outras técnicas que são utilizadas, por exemplo o *spin coating* (Tsai, Chiou, and Chen 2011). Nesta técnica uma quantidade de pasta é colocada sobre o substrato condutor no centro de um disco giratório, o disco é então acelerado até à rotação desejada, tipicamente na ordem dos milhares de rotações por minuto. A pasta flui radialmente por ação da força centrípeta, o filme formado vai ficando cada vez mais fino por ação da pressão de separação (Hall, Underhill, and Torkelson 1998).

Foram ainda utilizados com sucesso o revestimento por imersão (*dip coating*) (Bakhshayesh and Mohammadi 2013), a eletrodispersão (*Electrospraying*) (Hwang et al. 2011), entre outras técnicas. É importante referir que a técnica de deposição condiciona a composição da pasta a utilizar.

2.6.7 Preparação da pasta

A preparação da pasta pode ser dividida em duas etapas, uma inicial em que se obtêm as partículas de dióxido de titânio, e uma segunda em que se adicionam diversos componentes ao semicondutor a fim de melhorar as propriedades do filme que se pretende obter.

É conhecido que a forma como as partículas são obtidas afeta a eficiência final da célula solar. Nesta etapa é utilizada uma de duas hipóteses, ou se sintetizam as partículas de TiO₂, ou então usa-se dióxido de titânio comercial. Quando se opta pela primeira hipótese normalmente faz-se uma hidrólise de cloreto de titânio, ou de isopróxido de titânio. Esta técnica tem a vantagem de se conseguir melhor controlar as propriedades do filme, por exemplo o tamanho das partículas, a porosidade e a aderência ao substrato, mas aumenta o número de fatores que têm de ser monitorizados. A opção pela utilização de dióxido de titânio comercial permite tornar o processo

de fabrico de uma célula solar de Grätzel mais simples (Syrrokostas, Giannouli, and Yianoulis 2009).

Depois de obtidas as partículas de dióxido de titânio a pasta é preparada com a adição de solventes, normalmente água e/ou etanol, com os quais se pretende o ajuste da espessura do filme formado. Além disso são adicionados aglomerantes (Barbé et al. 2005), dispersantes ou surfactantes (Xu et al. 2011) para alterar a porosidade do filme. Para ajustar o tamanho das partículas na pasta são utilizados ultrassons (Ghows and Entezari 2010).

3. Métodos de caracterização do filme semiconductor

3.1 Perfilometria

Como foi explicado anteriormente a espessura do filme desempenha um importante papel na eficiência da célula. Por isso foi um dos parâmetros analisados em cada célula, através de medidas de perfilometria.

A técnica utilizada foi a perfilometria de contacto. O equipamento utilizado, comercialmente designado por *Sloan Dektak iia*, é constituído por uma agulha cuja extremidade oposta à que se encontra em contacto com a amostra funciona como núcleo de um transformador diferencial variável linear (TDVL). Na figura 8 encontra-se uma representação simplificada do funcionamento do sistema, o núcleo do transformador encontra-se representado a cinzento.

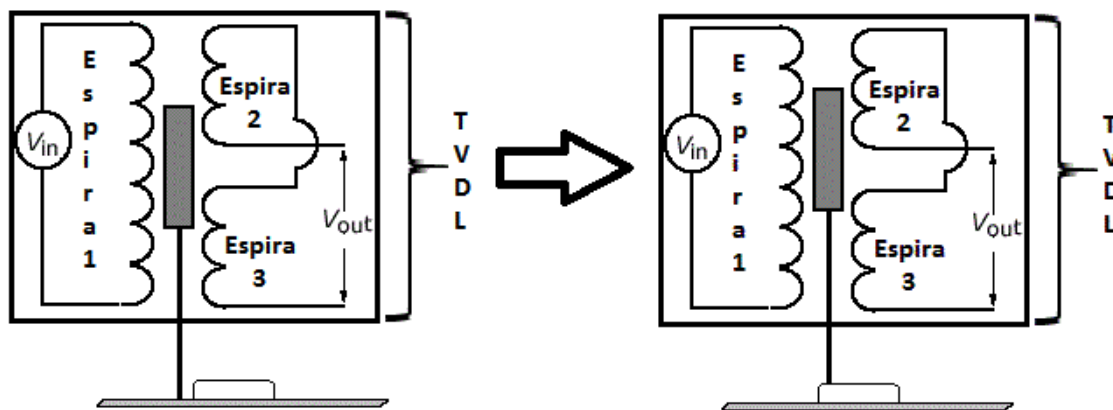


Figura 8: Esquema de funcionamento de um perfilómetro de contacto, a escala é a mais conveniente à representação e não a real.

O transformador é constituído por um enrolamento no primário (a espira um) e dois no secundário (as espiras dois e três) sendo estes últimos ligadas em série inversa. Quando se ligam em série dois dispositivos a tensão de saída é a soma da tensão de cada dispositivo, quando esta ligação é efetuada em série inversa a tensão de saída é a subtração de uma tensão pela outra. Aplicando uma tensão conhecida no primário (V_{in}) é possível determinar a variação na espessura da amostra a medir através da medição do valor da tensão de saída do secundário (V_{out}) (Fregosi 2000).

No instante representado na figura 8 à esquerda a área do núcleo do transformador no interior da espira 2 é igual à área do núcleo do transformador no interior da espira 3. Por este motivo a tensão produzida pelas duas espiras é igual, e o sinal de saída no lado do secundário é zero. A amostra a medir desloca-se então para a esquerda, levando a agulha a subir, como representado na figura 8 à direita. A análise da figura permite verificar que o núcleo do transformador está agora mais dentro da espira 2, que da espira 3, o que provoca que a tensão produzida pelas espiras do secundário seja diferente, levando a que a tensão aos terminais do secundário seja diferente de zero.

À medida que a amostra se vai deslocando por baixo da agulha esta vai oscilar para cima e para baixo, provocando assim uma oscilação na tensão produzida pelo secundário do transformador.

O sinal é então processado por um equipamento próprio, ou por um computador, que transforma a oscilação da tensão em variações de espessura (Silva 2005) (Fregosi 2000).

3.2 Difração de raio-x

Com a finalidade de analisar a orientação cristalina dominante em cada uma das pastas, assim como a ou as fases cristalinas presentes em cada pasta semicondutora utilizada recorreu-se à difração de raio-x (DRX).

O método mais utilizado para produzir raios-x é através da colisão de um eletrão de alta energia, gerado no cátodo, com um alvo metálico, que funciona como ânodo. O processo começa quando um eletrão é gerado num filamento quente por emissão termiônica, efeito que ocorre em metais e semicondutores e que consiste na emissão de eletrões quando estes adquirirem termicamente energia suficiente para escapar da superfície do material.

Quando o eletrão gerado anteriormente atinge o ânodo pode provocar a libertação de um eletrão do material que o constitui. Nesse caso o buraco criado na nuvem eletrónica será então preenchido por um eletrão desta mesma nuvem que se encontre numa camada com uma energia superior. Ao passar para uma camada menos energética o eletrão emite energia na forma de radiação, o raio-x. A energia do raio-x emitido corresponde à diferença energética entre a camada em que o átomo se encontrava e aquela que passou a ocupar.

O comprimento de onda dos raios-x é da mesma ordem de grandeza que a distância interatómica, por isso quando um feixe de raios-x atinge uma amostra cada plano de átomos de um cristal funciona como uma superfície refletora de raios-x. Dado que cada cristal é constituído por diferentes planos atômicos, os raios-x refletidos em diferentes planos percorrem distâncias diferentes. Este facto origina uma diferença de fase que pode produzir ou uma interferência destrutiva ou uma interferência construtiva.

Para aplicar a técnica de DRX é necessário que a interferência seja construtiva. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina as condições para que ocorra interferência construtiva vão depender do caminho percorrido pelos raios-x e do comprimento de onda da radiação incidente. Se a diferença de fase entre dois raios refletidos corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda os dois raios refletidos estão em fase, sendo a interferência construtiva.

A interferência construtiva é expressa pela lei de Bragg, enunciada pela equação seguinte.

$$n\lambda = 2d \sin(\alpha) \quad 2$$

Assim a multiplicação do número de ordem de difração (n) pelo comprimento de onda (λ) é igual ao produto da distância interplanar (d) pelo seno do ângulo de incidência (α). Recorde-se que segundo a lei da reflexão o ângulo pelo qual os raios-x são refletidos é igual ao ângulo de incidência.

Na distribuição dos átomos num cristal os vários planos da estrutura cristalina possuem diferentes densidades de eletrões e de átomos. Dado que a intensidade difratada depende do número de eletrões no átomo, as várias orientações cristalinas possuem diferentes intensidades de difração.

Um difratómetro possui um contador de radiação para determinar a intensidade e o ângulo da radiação difratada. Ao mover-se de forma sincronizada com a amostra, este contador permite registar a intensidade da radiação numa gama de valores de 2α . O resultado desta medida é designado por difratograma. A comparação dos dados do difratograma obtido laboratorialmente

com os dados de referência do material caracterizado permite fazer estudos detalhados da estrutura do material.

3.3 Microscopia eletrônica de varrimento

A técnica de microscopia eletrônica de varrimento, universalmente conhecida como SEM (sigla inglesa de *Scanning Electron Microscopy*) possui diversas aplicações na área dos filmes finos, permitindo analisar a microestrutura, identificar defeitos e impurezas e realizar estudos de adesão e fratura (Monteiro 2005). Além destas aplicações permite ainda a medição da espessura do filme, no entanto dada a rugosidade dos filmes construídos ao longo deste trabalho a perfilometria de contacto mostrou-se a técnica mais indicada para essa tarefa.

Tal como na técnica anterior também neste caso tudo começa num filamento incandescente, que emite elétrons. Os elétrons são então encaminhados por um conjunto de lentes eletromagnéticas até à amostra a analisar, que tem que ser um metal ou estar metalizada. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detetores adequados e convertidos em imagem. Para se efetuar a leitura completa da superfície da amostra o feixe de elétrons incidentes, que deve ter um diâmetro pequeno, vai percorrendo a amostra ponto a ponto em linhas sucessivas (Dedavid, Gomes, and Machado 2007) sendo o controlo do varrimento efetuado por bobines.

Na figura 9 encontra-se um esquema simplificado do funcionamento de uma análise SEM.

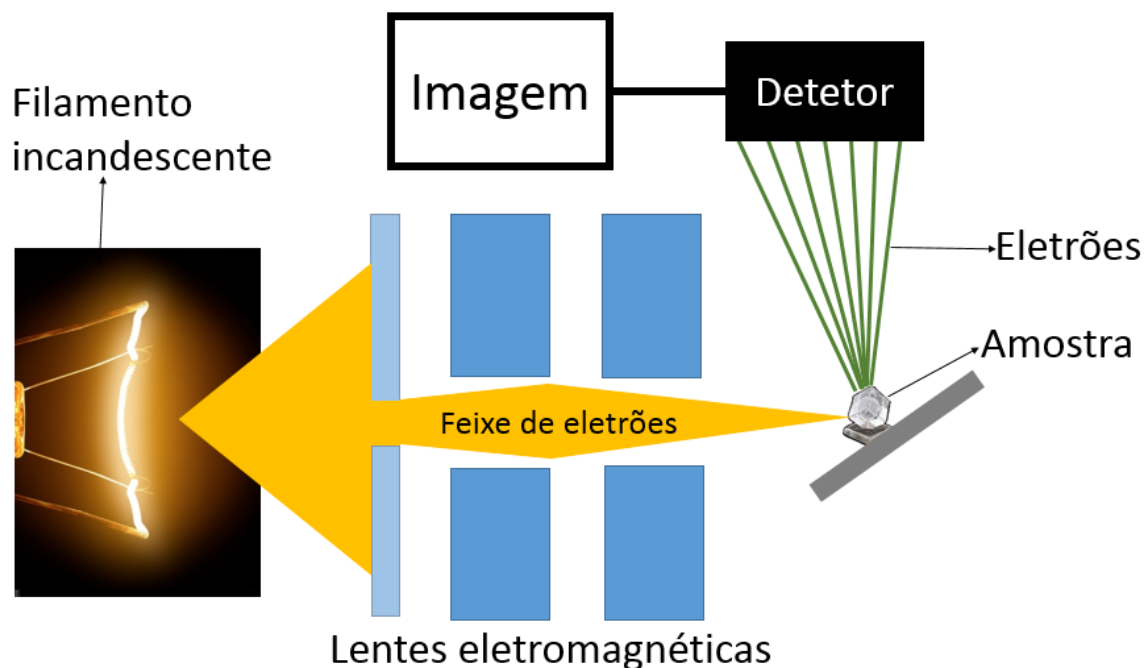


Figura 9: Esquema simplificado, e não escalado, de um equipamento utilizado para microscopia eletrônica varrimento.

4. Métodos de caracterização elétrica da célula solar

4.1 Curva tensão-corrente

Depois de conhecido o papel de cada um dos componentes que constituem uma célula solar de Grätzel foram apresentadas algumas técnicas de caracterização que permitem avaliar a qualidade de alguns dos constituintes da célula, de seguida foi apresentada uma técnica mais global que permite caracterizar a qualidade da célula, a EQE. Sendo o objetivo final de uma célula solar a produção de eletricidade é essencial caracterizar o seu desempenho nesta tarefa, para tal utiliza-se a curva tensão-corrente (IV).

Na figura 10 encontra-se representada uma curva tensão-corrente típica de uma célula solar com indicação da corrente de curto-circuito (I_{sh}), da tensão de circuito aberto (V_{oc}) e do ponto de potência máxima (MPP). Cada um destes parâmetros, assim como os retângulos desenhados, serão explicados em detalha a seguir. De notar que na figura se usa a convenção de que a corrente produzida pela célula tem valor positivo, esta convenção é comum em células fotovoltaicas (Carneiro 2010).

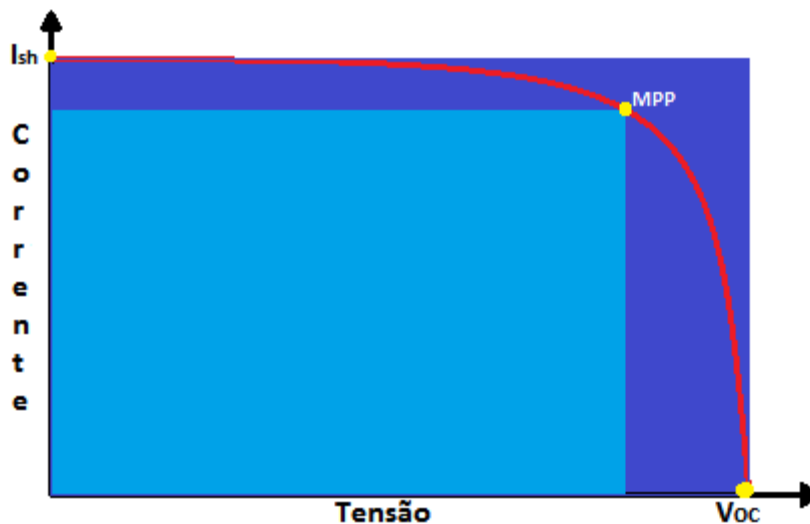


Figura 10: Representação de uma curva tensão-corrente.

4.1.1 Tensão de circuito aberto

Quando a corrente que flui aos terminais da célula é nula o valor registado de tensão é designado por tensão de circuito aberto. A tensão neste caso é a máxima que é possível atingir com a célula a ser testada, como se pode observar na curva tensão-corrente representada em cima.

Em circuito aberto o processo de recombinação iguala o processo de geração de carga, portanto a medida da tensão de circuito aberto permite estudar a recombinação da célula. De facto quanto maior for a taxa de recombinação menor é o valor da tensão de circuito aberto. Numa célula solar corada existem três diferentes mecanismos de recombinação, entre o TCO e o eletrólito, entre o TiO_2 e o corante e entre o TiO_2 e o eletrólito, como representado na figura 6. Quanto menor for a recombinação nestas três interfaces maior será a tensão de circuito aberto. Existem diversas formas de minimizar a recombinação, por exemplo a utilização de uma camada de bloqueio permite minimizar a recombinação entre o TCO e o eletrólito. Uma camada de bloqueio é uma barreira física que cobre completamente o TCO, não permitindo que exista contacto entre ele e o eletrólito. A recombinação também pode ser minimizada pela adição de aditivos ao eletrólito, por

exemplo a 4-terc-butil piridina (TBP) ou o tiocianato de guanidina (Sequeira 2012). Estes aditivos provocam a alteração da posição do nível de Fermi e também da banda de condução do óxido semiconductor e formam uma barreira de cátions adsorvidos à superfície do TiO₂, o que reduz acentuadamente a recombinação com os iões tri-iodeto.

Além da taxa de recombinação também a temperatura afeta o V_{oc} , registando-se uma diminuição da tensão de circuito aberto com o aumento da temperatura (K Lobato and Peter 2006).

4.1.2 Corrente de curto-circuito

Quando a tensão aplicada aos terminais da célula é nula a corrente produzida pela célula atinge o seu máximo, como se pode verificar pela figura 10.

A corrente de curto-circuito está associada ao mecanismo de injeção de eletrões e ao transporte de carga dos portadores.

4.1.3 Resistências parasíticas

Uma célula solar pode ser esquematicamente representada através de um circuito equivalente. Neste circuito além da fonte potência e do díodo, têm ainda que ser representadas duas resistências, uma em série e uma em paralelo.

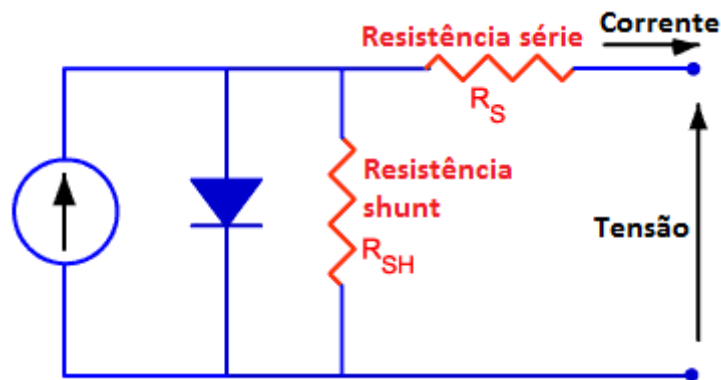


Figura 11: Circuito equivalente de uma célula solar.

A eficiência de uma célula solar é reduzida pelo efeito de dissipação de potência nas resistências internas.

A resistência em série (R_s) de uma célula solar corada está associada aos contactos da célula, a platina e o FTO. O seu valor deve ser o mais baixo possível, porque provoca a diminuição da potência máxima da célula. Quando atinge valores muito altos a resistência série reduz a corrente máxima da célula. A resistência em série pode ser diminuída, por exemplo, reduzindo a espessura da camada do eletrólito, aumentando a atividade da camada de platina (Luque and Hegedus 2011) ou aumentando a espessura do TCO.

Numa célula ideal a resistência *shunt* (R_{sh}) não seria considerada por ser infinita, não causando assim qualquer redução da potência da célula. Isto não se verifica devido à fuga de corrente através das interfaces, podendo também ser devida a recombinação de carga na superfície entre o eletrólito e o filme semiconductor (Luque and Hegedus 2011). Baixos valores de resistência *shunt* provocam a diminuição da potência máxima e reduzem a tensão em circuito aberto.

A estimativa do valor das resistências parasíticas pode ser efetuada através do tratamento dos dados da curva tensão corrente. A resistência *shunt* é aproximadamente o inverso do declive da curva IV para valores baixos de tensão. Ao calcular-se o declive da curva IV junto ao V_{oc} consegue-se obter uma boa estimativa da resistência em série da célula solar (Kovash, Hoefelmeyer, and Logue 2012).

4.1.4 Fator de preenchimento

Numa célula ideal não existiria perda de corrente pelo aumento da tensão aplicada até se atingir a tensão de circuito aberto, a corrente produzida seria sempre a de curto-circuito. Assim a potência máxima produzida numa célula ideal (P_{máxima_ideal}) seria independente da tensão aplicada, sendo sempre a multiplicação da corrente de curto-circuito pela tensão de circuito aberto.

No entanto numa célula real isto não acontece, como se pode verificar pela figura 10 existe uma quebra na corrente produzida quando se aumenta a tensão aplicada. Isto conduz a que exista um ponto em que a potência produzida pela célula é máxima, representado na figura 10 com o rótulo MPP. A este ponto corresponde um valor de tensão (V_{MPP}) e um valor de corrente (I_{MPP}) que multiplicados permitem obter a potência máxima real da célula (P_{máxima_real}).

O fator de preenchimento (FF) define-se como a razão entre a potência máxima ideal e a potência máxima real da célula.

$$FF = \frac{P_{máxima_real}}{P_{máxima_ideal}} = \frac{V_{MPP} \times I_{MPP}}{V_{oc} \times I_{sh}} \quad 3$$

Quando se une aos eixos o ponto de potência máxima ideal obtém-se um retângulo, fazendo o mesmo para o ponto de potência máxima real obtém-se um segundo retângulo com uma área menor que o primeiro. Na figura 10 encontram-se representados estes dois retângulos para o caso da célula representada. A razão entre a área destes dois retângulos é o fator de preenchimento.

Nas células solares coradas o fator de preenchimento relaciona-se com a recombinação existente na interface entre o óxido semiconductor e o eletrólito (Thavasi et al. 2009). Além disso é também influenciado pelo valor das resistências parasíticas.

4.1.5 Eficiência

O parâmetro mais importante na caracterização de uma célula solar é sem dúvida a sua eficiência (η).

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sh}}{P_{Incidente}} \quad 4$$

Como se observa pela equação acima a eficiência é determinada pelo rácio entre potência produzida pela célula e a potência que incide sobre esta (P_{incidente}). De notar que a potência produzida pela célula é a multiplicação do fator de preenchimento, com tensão de circuito aberto e com corrente de curto-circuito.

Os objetivos principais de qualquer investigação em células solares são a redução dos custos de produção e o aumento da eficiência. Este último objetivo passa pelo aumento do fator de preenchimento, da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito (Jennings 2008).

Dada a importância desta medida estão definidas as condições padrão na qual deve ser efetuada. Resumidamente a medida tem que ser efetuada a temperatura constante, 25 °C, e o espetro da

radiação incidente tem que ser o AM 1.5. Informação mais detalhada de como deve ser efetuada a medida pode ser encontrada em normas internacionais específicas nomeadamente a IEC 60904-3 (IEC 2008) relativa à forma como deve ser efetuada a medida e a ASTM G173-03 (ASTM 2012) que indica o espetro da radiação a utilizar.

4.2 Eficiência quântica externa

A eficiência quântica pode ser definida como a probabilidade de um fotão que incida sobre a célula contribuir para a corrente desta. Por convenção a medida de eficiência quântica é efetuada em curto-circuito (Hagfeldt et al. 2010). Além disso é uma medida que é efetuada com radiação monocromática, e repetida para todos os comprimentos de onda que se pretendam testar.

Existem dois tipos de eficiência quânticas, a externa e a interna. Enquanto no primeiro caso se consideram todos os fótons que incidem sobre a célula, no segundo caso consideram-se apenas os que incidem e não são absorvidos.

Há quatro fatores principais que influenciam a eficiência quântica externa (EQE) numa DSSC, a eficiência de absorção da radiação incidente, a eficiência de regeneração do eletrólito pelo contra-eletródo, a eficiência de coleção de eletrões e a eficiência de injeção de eletrões do corante no filme semiconductor. Os dois primeiros parâmetros são normalmente os mais determinantes na medida de EQE porque os dois últimos estão próximos dos 100% para células otimizadas (Sequeira 2012).

4.3 Espectroscopia de impedância

Com a finalidade de conhecer algumas das propriedades elétricas das células solares de Grätzel utilizadas neste trabalho foram efetuadas medidas de espectroscopia de impedância (EIS), uma técnica utilizada na análise de sistemas eletroquímicos.

A técnica consiste na aplicação de uma tensão alternada a um sistema eletroquímico, medindo-se de seguida a resposta do sistema na forma de corrente elétrica. Além da intensidade da corrente elétrica é também analisada a diferença de fase entre a corrente e a tensão aplicada. A medida é realizada numa ampla gama de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados pelas suas constantes de tempo.

Numa DSSC existem três tipos de processos principais de transporte de carga, o que ocorre na interface entre o filme semiconductor e o TCO, o que ocorre na interface entre o contra-eletródo e o eletrólito e o transporte de carga pelo eletrólito. Cada um destes processos tem uma constante de tempo própria. É assim possível analisar, em separado, o que acontece em cada um destes processos variando a frequência da tensão aplicada na célula.

Um elemento comum em análises de espectroscopia de impedância é o gráfico de Nyquist, uma representação que relaciona a componente imaginária da impedância (Z'') com a componente real (Z'). Quando se está a analisar uma célula solar corada obtém-se um gráfico com três semicírculos, cada um correspondente a um dos processos de transporte de carga na célula. Estes encontram-se indicados na figura 12. Assinalado com a letra A encontra-se o processo correspondente aos fenómenos que ocorrem a altas frequências, ou seja os fenómenos ocorridos na interface entre o contra-eletródo e o eletrólito. O semicírculo com a letra B corresponde aos processos que se relacionam diretamente com o semiconductor. Por fim a letra C indica os processos que acontecem dentro do eletrólito, que são os que possuem frequências características mais baixas.

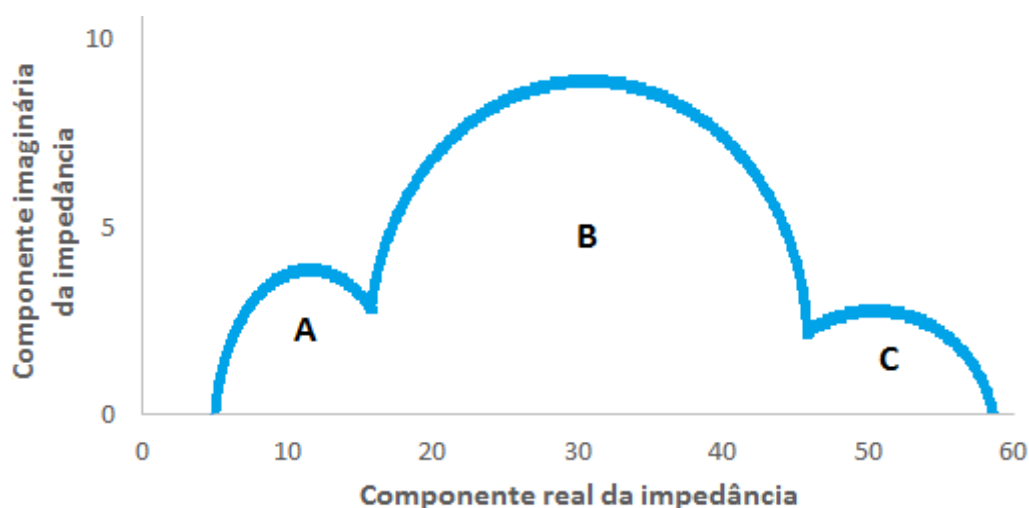


Figura 12: Gráfico de Nyquist típico numa célula solar corada.

Variadas informações sobre a célula podem ser extraídas da análise de espectroscopia de impedância. No entanto optou-se por apenas analisar neste trabalho os resultados diretamente relacionados com o filme semiconductor.

É possível estimar o tempo de vida dos elétrons através da frequência na qual ocorre o máximo do semicírculo central. O tempo de vida dos elétrons é o inverso da frequência em que ocorre o máximo. Utilizando o mesmo semicírculo pode-se calcular a resistência ao transporte de carga relacionada com a recombinação de elétrons no interface entre o semiconductor e o eletrólito. Esta obtém-se estimando o diâmetro do semicírculo central. (Adachi et al. 2006).

No anexo 6 encontra-se exemplificado como foi feito o tratamento dos resultados de espectroscopia de impedância obtidos.

5. Pasta semicondutora

O principal objetivo do presente trabalho era a elaboração de células solares coradas a partir de dióxido de titânio. A síntese do dióxido de titânio não era da responsabilidade do autor do presente, sendo apenas da sua responsabilidade a criação das células. O método utilizado para sintetizar as partículas de dióxido de titânio a utilizar não permite uma reprodutibilidade na composição da pasta semicondutora obtida. Ou seja, o resultado da síntese era uma determinada quantidade de TiO₂ dissolvido num solvente em concentrações que variavam de uma síntese para a outra.

Como este trabalho foi feito ao longo de mais de um ano, e sendo conhecido da literatura que quanto mais tempo é guardada a pasta pior é a célula que esta pode produzir (Syrokostas, Giannouli, and Yianoulis 2009), foram necessárias diversas sínteses de dióxido de titânio. Foi desenvolvido um método para permitir que no final de cada síntese fosse possível conhecer qual a concentração dióxido de titânio na pasta obtida. Este método é explicado a seguir.

5.1 Determinação da composição da pasta

Para determinar a concentração mássica de solventes utilizou-se uma balança com elevada precisão, a *Kern 770* que possuía precisão até à décima de miligrama.

O método consistia na deposição de uma quantidade de pasta sobre uma lâmina de vidro, sendo a quantidade depositada determinada no momento em que se procedia ao depósito. De seguida aguardavam-se alguns minutos para permitir a evaporação dos solventes. Depois a pasta depositada era sinterizada durante meia hora a 450 °C, para permitir a libertação final de solventes que pudesse ainda conter. Terminado este processo restariam no filme apenas as partículas de TiO₂, que podem ser facilmente quantificadas medindo a massa restante de filme. Com este método simples era assim possível conhecer a razão mássica de TiO₂, solventes e espessantes.

Para validação do método utilizou-se uma pasta comercial (*Solaronix Ti-Nanoxide HT*). O comercializador da pasta fornece a percentagem dióxido de titânio da mesma, como o método explicado anteriormente obteve resultados muito semelhantes ao valor fornecido pelo comercializador a viabilidade do método ficou provada. Além desta validação era ainda tida em conta a reprodutibilidade da medida. A determinação era sempre efetuada para pelo menos dois filmes em simultâneo, caso o resultado dos dois não fosse muito próximo o processo era repetido até à obtenção de vários valores semelhantes.

5.2 Preparação da pasta semicondutora

Durante a realização deste trabalho foram utilizadas três pastas semicondutoras com origens diferentes. Foi utilizada uma pasta comercial, uma pasta constituída por partículas de dióxido de titânio comerciais, mas preparada segundo uma receita própria, e por fim uma pasta designada por caseira. Esta última foi elaborada segundo uma receita própria, sendo as partículas de dióxido de titânio sintetizadas por via hidrotermal.

5.2.1 Pasta comercial

A utilização desta pasta tinha como principal finalidade validar o método utilizado para a obtenção de células solares coradas. Assim escolheu-se uma pasta com resultados comprovados, pretendendo-se com as pastas caseiras obter resultados semelhantes aos obtidos com a pasta comercial.

A pasta utilizada foi a *Dye Sol 18NR-T Transparent Titania Paste*. Foi utilizada tal e qual como foi adquirida, não tendo sido alterado nada na constituição da pasta. No entanto, antes de cada utilização a pasta era sonificada durante 15 minutos. A finalidade deste passo era quebrar eventuais agregados que se tivessem formado durante o tempo em que a pasta esteve guardada.

5.2.2 Pasta com partículas comerciais (P25)

A receita utilizada neste trabalho para a produção de pastas semicondutoras nunca antes tinha sido testada. Além disso, as partículas utilizadas na pasta caseira também nunca tinham sido testadas na produção de filmes semicondutores para células solares de Grätzel.

Para uma melhor avaliação da capacidade das partículas utilizadas na pasta caseira para a produção de DSSCs, tornou-se necessário testar a receita utilizando um pó de dióxido de titânio comercial. As partículas escolhidas foram uma mistura comercialmente conhecida por P25 (*AEROXIDE TiO₂ P25*). Este pó foi escolhido por existir em quantidade no laboratório em que o trabalho foi feito, e por possuir uma capacidade reconhecida para a produção de células solares coradas.

A receita utilizada na preparação desta pasta tinha apenas dois constituintes, etilenoglicol (C₂H₄(OH)₂) e dióxido de titânio. A concentração de partículas comerciais de dióxido de titânio na pasta não foi otimizada, no entanto esse trabalho foi efetuado para a pasta caseira. Assim a concentração utilizada foi a que fornecia melhores resultados no caso da pasta caseira.

A preparação da pasta consistia em juntar 1,5 gramas de P25 com 8,5 ml de etilenoglicol num frasco cilíndrico com 2,5 cm de diâmetro, e cerca de 20 mL de volume. De seguida a mistura era agitada durante uma hora. A agitação era feita na placa (*Heidolph mr 3001 k*), a uma velocidade de 1000 rpm, sendo colocado dentro da pasta um agitador magnético cilíndrico com aproximadamente 2 cm de comprimento. Para se obter uma melhor dispersão das partículas a mistura era depois sonificada durante uma hora, utilizando para tal o mesmo equipamento que foi usado na limpeza do vidro (*Bandelin Sonorex RK 100*). A pasta era então guardada. Antes de cada utilização da pasta esta era novamente sonificada durante 15 minutos e de seguida agitada mais 15 minutos.

5.2.3 Pasta caseira

As partículas de dióxido de titânio a utilizar foram sintetizadas segundo um método anteriormente publicado (Castro et al. 2009). O processo de síntese iniciava-se com a diluição de uma solução de cloreto de titânio em ácido clorídrico. De seguida uma solução de amónia era adicionada à mistura anterior, a adição era efetuada gota a gota, estando a mistura resultante sob agitação. Terminada a precipitação a solução era deixada durante a noite. No dia seguinte a mistura era filtrada e lavada abundantemente com água desionizada. A solução de dióxido de titânio resultante era então levada a um autoclave durante seis horas. Mais detalhes do processo podem ser encontrados na referência já publicada (Castro et al. 2009).

Inicialmente testou-se a utilização do dióxido de titânio em água para fazer o filme semiconductor, no entanto não se conseguiu obter um filme bem estruturado. De seguida testou-se a adição de espessantes à pasta, em proporções semelhantes às encontradas na literatura, no entanto os resultados foram fracos. Foi então sugerido pelo autor da síntese do dióxido de titânio uma alteração que se revelou bem-sucedida. Terminada a síntese era adicionado etilenoglicol ao preparado resultante, sendo de seguida a mistura deixada a baixa pressão para evaporar a água. O resultado final era uma mistura contendo apenas dióxido de titânio e etilenoglicol.

Existindo um método que permitia quantificar e ajustar a quantidade de solventes na pasta iniciou-se um segundo objetivo, a determinação da razão mássica TiO₂/etilenoglicol que elaborava melhores filmes semicondutores. Por ser o valor que a razão mássica possuía no fim da síntese decidiu-se iniciar a formação de filmes a partir de uma pasta com 30% de dióxido de titânio. Como os filmes feitos com esta pasta se revelaram demasiado espessos³ fez-se uma nova pasta com 16%, valor com o qual se pretendia a obtenção de filmes com uma espessura mais próxima da encontrada na literatura. De seguida decidiu-se testar-se a diminuição da quantidade de dióxido de titânio para apenas 10% do total da massa, aproximando-se assim a receita da utilizada na pasta comercial da *Solaronix*. No fim de se ter três razões mássicas diferentes, e tendo-se percebido como esta percentagem influenciava a qualidade das células criadas, decidiu-se testar um valor de concentração intermédio entre os 10% e os 16%. A escolha final de 14% de TiO₂ é justificada por as células com 16% serem ligeiramente melhores que as células com 10% de dióxido de titânio.

Decidida qual a proporção de etilenoglicol a adicionar a pasta final era preparada num frasco semelhante ao utilizado para a pasta de P25. Depois de adicionado o etilenoglicol a pasta era sonificada durante uma hora, e de seguida agitada mais uma hora. Os equipamentos utilizados foram os mesmos referidos no ponto relativo à produção da pasta com partículas comerciais. Antes de cada utilização a pasta era sonificada durante 15 minutos e agitada durante outros 15 minutos.

³ No capítulo dos resultados será apresentada a espessura dos filmes produzidos com cada pasta, além disso será apresentado o efeito da espessura na qualidade das células produzidas.

6. Construção de células solares de Grätzel

Uma parte essencial deste trabalho é a construção reprodutível de células solares coradas. Neste processo foi utilizado um método semelhante ao utilizado anteriormente (Sequeira 2012) (Killian Lobato 2007), com algumas adaptações. As principais alterações foram a substituição do processo de selagem em placa quente por um processo de selagem assistido por laser e a alteração do processo de enchimento do eletrólito. O processo de construção é explicado neste capítulo, com a indicação dos anexos em que é feita a descrição detalhada de alguns processos.

6.1 Limpeza dos substratos

A presença de sujidade nos substratos tem potencial para diminuir a reprodutibilidade dos resultados. Por esse motivo todos os substratos passam por um processo de limpeza, a fim de remover eventuais contaminantes.

Inicialmente o substrato condutor (*Pilkington TEC 15*) foi esfregado com um detergente manual para loiça (*Fairy Ultra*), o detergente foi removido passando os substratos por água da torneira, e de seguida por água destilada. Quando era detetada sujidade depois deste passo o vidro era esfregado com acetona, até a completa remoção da sujidade visível, e passado de novo por água da torneira e água destilada.

O passo seguinte era a colocação do substrato em jarras de Coplin contendo água destilada, à qual era adicionado detergente igual ao utilizado anteriormente. Os substratos eram então colocados num banho de ultrassons (*Bandelin Sonorex RK 100*) durante 15 minutos. Terminado este processo o conteúdo das câmaras de limpeza era retirado, sendo colocada no seu interior água destilada para a completa remoção do detergente, água essa que era de seguida retirada. O processo era então repetido alterando o solvente de limpeza no processo de sonificação inicialmente para acetona, de seguida para álcool isopropílico e por fim para etanol.

Terminada a limpeza os substratos eram guardados em jarras de Coplin, contendo etanol. Antes de serem utilizados eram secos com um fluxo de azoto gasoso.

Importa referir alguns cuidados com a limpeza dos substratos que foram mantidos ao longo de todo o processo. As superfícies que iam contactar com eles eram sempre mantidas o mais limpas possíveis, a sua manipulação das amostras era sempre efetuada utilizando luvas novas e/ou tocando-lhe apenas com pinças. Com estes cuidados pretendia-se minimizar as diferenças que possam ocorrer entre células e evitar a contaminação do banho de corante, que é reutilizado várias vezes.

6.2 Preparação dos contra-eléttodos

Em primeiro lugar os substratos condutores utilizados para a preparação de contra-eléttodos foram furados. O furo criado, que servia para posterior injeção do eletrólito na célula, foi efetuado com uma broca de diamante, de 0,8 milímetros de diâmetro (*AF Switzerland diamond burs 0,8 mm*). Ao longo do processo existiu o cuidado de minimizar o dano provocado pela broca na camada de TCO.

Depois de perfurados os substratos foram limpos utilizando o processo descrito anteriormente.

A deposição do catalisador utilizado nos contra-eléttodos, a platina, foi efetuada através de evaporação térmica assistida por canhão de elétrões, tendo-se depositado um filme de platina sobre o substrato condutor com 5 nanómetros de espessura. Para garantir uma melhor ligação entre o filme de platina depositado e o substrato condutor os contra-eléttodos foram recozidos numa pistola de ar quente durante 30 minutos a 450 °C.

O protocolo em que o processo é explicado com detalhe pode ser encontrado no anexo 1.

6.3 Preparação do filme semiconductor

A técnica utilizada na deposição do filme foi o *doctor blade*, cujo conceito já foi explicado anteriormente. Esta foi a técnica utilizada independentemente da pasta semiconductora em uso. A escolha recaiu nesta técnica por ser a que requer menos material e a que tem maior versatilidade na constituição da pasta utilizada. Como se pretendiam testar diversas pastas este último ponto é de extrema importância.

Inicialmente com o auxílio de um furador normal para papel fez-se uma perfuração na fita-cola utilizada (*Scotch Magic Tape 19 mm*), tendo-se obtido uma área perfurada de cerca de 0,2 cm². Depois de furada a fita-cola foi colocada sobre o substrato condutor, do lado em que este estava coberto por TCO.

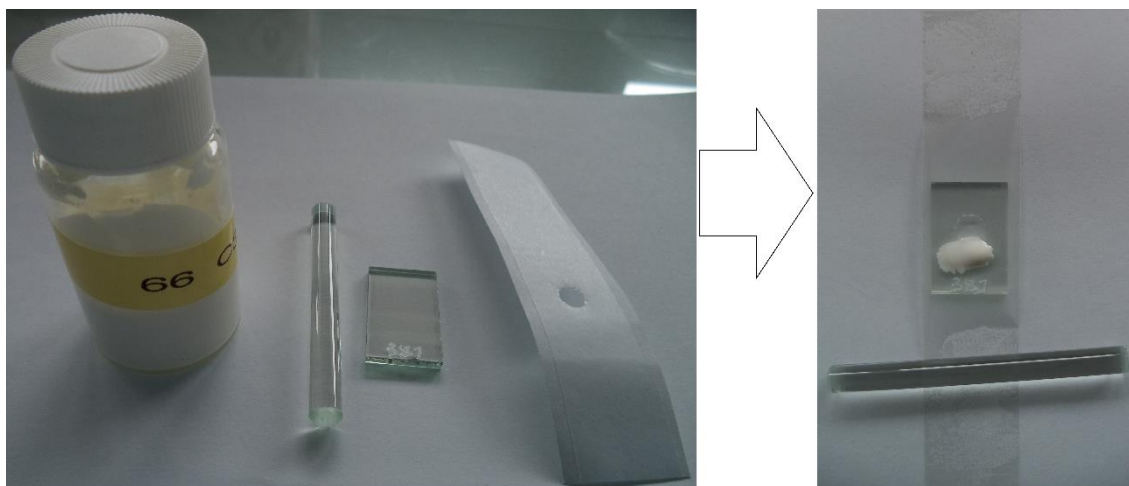
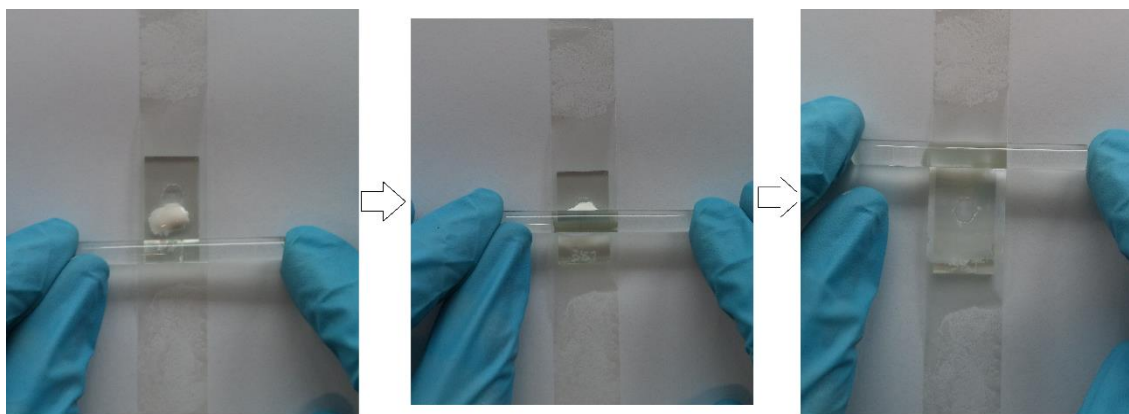


Figura 13: Material utilizado no *doctor blade* (à esquerda) e o material preparado para a aplicação da técnica (à direita).

Como se pode ver na figura a cima uma gota de pasta foi colocada antes da área circular furada na fita-cola. Essa gota foi se seguida espalhada com o auxílio de uma vareta de vidro. A vareta utilizada era um cilindro de vidro maciço com uma área de base de aproximadamente 0,2 cm², e uma altura de 5 cm. O espalhamento era efetuado com a vareta na horizontal, paralela ao vidro. A velocidade de espalhamento rondaria um centímetro por segundo. A aplicação da técnica de *doctor blade* pode ser observada na figura seguinte, assim como o resultado final.

Figura 14: *Doctor blade*.

Terminado o espalhamento inicia-se o processo de evaporação dos voláteis, efetuado à temperatura ambiente, no fim do qual se removia a fita-cola. Quando a pasta utilizada era a pasta comercial, a fita-cola era removida cerca de 30 minutos depois de se efetuar o *doctor blade*. As restantes pastas eram deixadas a secar durante a noite, sendo a fita-cola removida apenas no dia seguinte.

Terminada a desvolatilização à temperatura ambiente procedia-se ao processo de remoção dos componentes orgânicos da pasta, a sinterização. Esta era feita numa pistola de ar quente (*Boch PHG 630 DCE*), a 450 °C durante 30 minutos. O aparato em que era efetuada a sinterização era o representado na figura em baixo.

Quando se inicia o aquecimento dos filmes estes começam a escurecer, ficam acastanhados ou pretos, dependendo da quantidade de componentes orgânicos que a pasta ainda possuía. De seguida, e ainda durante o tempo em que dura a sinterização, os filmes vão adquirindo a sua cor final. Esta será transparente ou esbranquiçada, dependendo da constituição da pasta a que lhe deu origem.



Figura 15: Aparato utilizado na sinterização das amostras. Estas eram colocadas dentro do Joelho de vidro existente à saída da pistola de ar quente.

6.4 Sensibilização

A sensibilização dos elétrodos foi efetuada colocando-os num banho de corante contido numa jarra de Coplin. O corante utilizado neste banho foi o N719, sendo a sua concentração de 15 mM, os solventes utilizados foram o etanol absoluto e o acetonitrilo, sendo a sua razão de 1:1. Antes de se efetuar a diluição os solventes foram secos, através de um processo de destilação.

O processo de preparação passo a passo do sensibilizador encontra-se descrito no anexo 2.

Antes de serem colocados no banho os elétrodos foram colocados durante alguns minutos num prato quente (*heidolph mr 3001 k*) a 80 °C, para remover a humidade que pudessem conter. O prato quente foi revestido com uma folha de alumínio de cozinha para evitar eventuais contaminações.

De seguida as amostras foram imersas no banho do corante, colocado no escuro, à temperatura ambiente, durante 24 horas.

Depois de retirados do banho do corante os elétrodos foram lavados com etanol para remover o excesso de corante. De seguida foram secos com um fluxo de azoto e iniciou-se a montagem da célula.

6.5 Montagem da célula

Preparado o foto-ânodo da célula, procede-se à sua montagem. O método utilizado consistia na colocação de um selante (*Solaronix Meltonix 1162-60*) entre o foto-ânodo (vidro condutor com o filme de dióxido de titânio corado) e o contra-eletródo (vidro condutor com um filme de platina).

Inicialmente o selante foi cortado em quadrados com 1,5 cm de aresta, sendo de seguida furado no centro. O furo foi feito com o mesmo furador utilizado para furar a fita-cola, na preparação do filme semiconductor, pretendendo-se com isto obter um furo no selante exatamente igual à área ativa do elétrodo. O selante foi então colocado entre o elétrodo e o contra-eletródo, utilizando-se duas molas de orelhas para unir os três componentes. Na figura 15 encontram-se em cima o material utilizado (com o selante protegido entre duas folhas de papel) e em baixo o conjunto já preparado para a selagem.

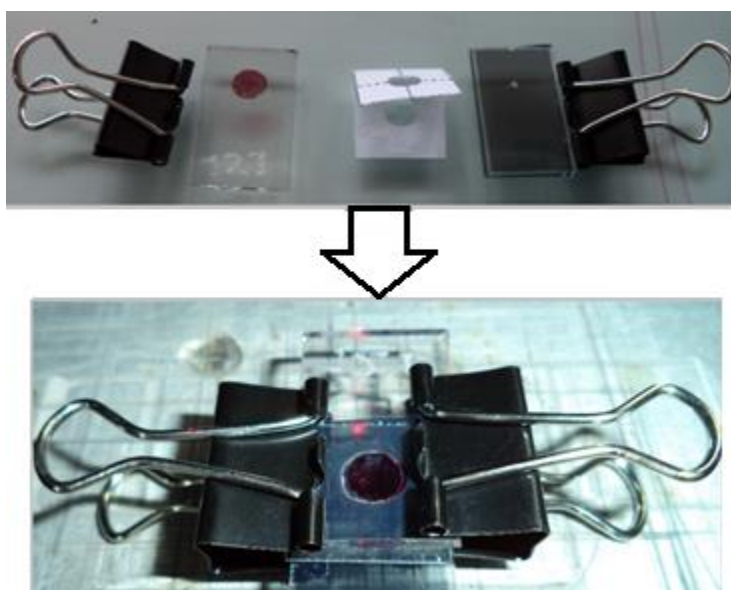


Figura 16: Em cima o material utilizado na selagem a laser, e em baixo a forma como era preparada a “sandwich” para a selagem da célula.

Preparado o conjunto, a selagem era feita através do aquecimento do selante. Este é um termoplástico que depois de fundido e arrefecido une as duas partes da célula. O aquecimento era efetuado através da incidência de um feixe laser, sendo o equipamento laser utilizado um *SPI Lasers UK SP-20P-0801*. Empiricamente observou-se que o vidro utilizado era transparente à radiação laser, assim como o selante, no entanto o TCO absorve parte da radiação. Este facto leva a que exista um aquecimento do TCO, que ao estar em contacto com o selante vai provocar a sua fusão.

Conhecendo este facto preparou-se um procedimento para a selagem utilizando o laser. O processo consistia em fazer várias passagens com o feixe laser, contornando a área ativa, levando assim à fusão do selante. Com isto conseguia-se unir as duas partes da célula e ainda evitar eventuais caminhos de fuga para o eletrólito.

O processo efetuado encontra-se indicado em detalhe no anexo 3.

6.6 Injeção do eletrólito

O eletrólito utilizado foi uma solução de 0,1M de iodeto de lítio, com 0,05M de iodeto e 0,5M de TBP (4-terc-butil piridina), o solvente era acetonitrilo seco. A sua preparação encontra-se descrita no anexo 4.

O enchimento foi efetuado utilizando uma seringa própria (*Solaronix Vac'n'Fill Syringe*). O material utilizado no enchimento encontra-se na figura seguinte.



Figura 17: Material utilizado no enchimento da célula⁴.

Em primeiro lugar comprimia-se completamente o êmbolo retirando todo o ar do interior da seringa. De seguida enchia-se um pouco a seringa, cerca de 1 ml, e colocava-se esta sobre o furo existente no contra-eléttrodo da célula, figura 18 à esquerda. No próximo passo soltava-se o êmbolo, criando vácuo no interior deste, fazendo desta forma subir o ar existente no interior da célula, figura 18 à direita. Nesta imagem é visível uma bolha de ar a sair de dentro da célula,

⁴ Para ser mais fácil perceber visualmente o processo usou-se nestas imagens um filme semiconductor não sensibilizado. Além disso, por ser mais transparente, e facilitar a visibilidade do processo, utilizou-se como “contra-eletródo” um vidro não platinado.

sendo também observável a ebulição do eletrólito, provocada pela diminuição da pressão no interior do êmbolo.

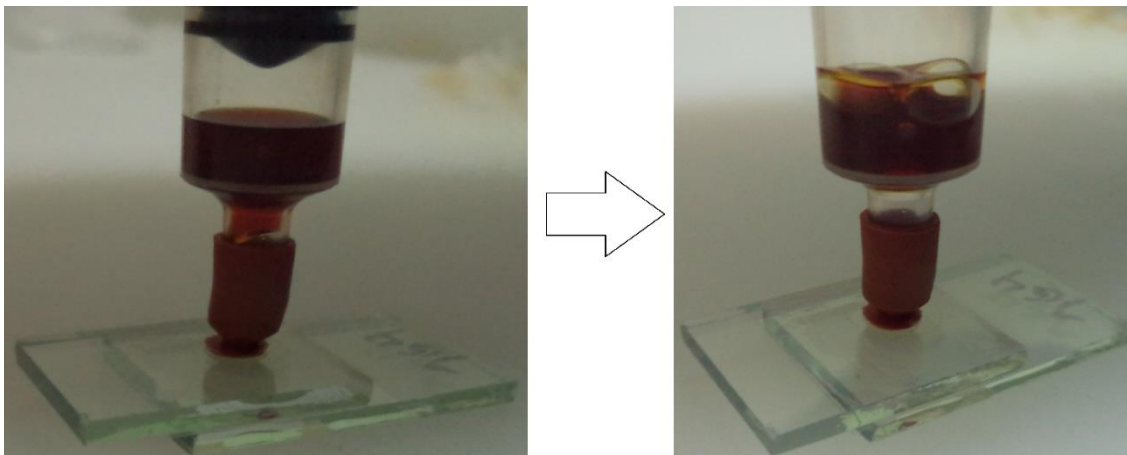


Figura 18: O processo de enchimento, antes de soltar o êmbolo (à esquerda) e depois de se soltar o êmbolo (à direita).

O último passo para o enchimento era descer o êmbolo, forçando o eletrólito a entrar na célula. Por fim a seringa era retirada da célula. Terminados estes processos procedia-se a uma verificação visual para confirmar se a célula estava bem cheia, se não existiam bolhas de ar. O resultado é apresentado na figura 19. Devido ao material utilizado nesta simulação de enchimento é fácil ver a área ativa da célula cheia de uma maneira uniforme, não existindo bolhas de ar. Numa visão lateral é possível verificar que existe excesso de eletrólito no canal da célula, o que é benéfico para compensar eventuais percas de eletrólito por evaporação.

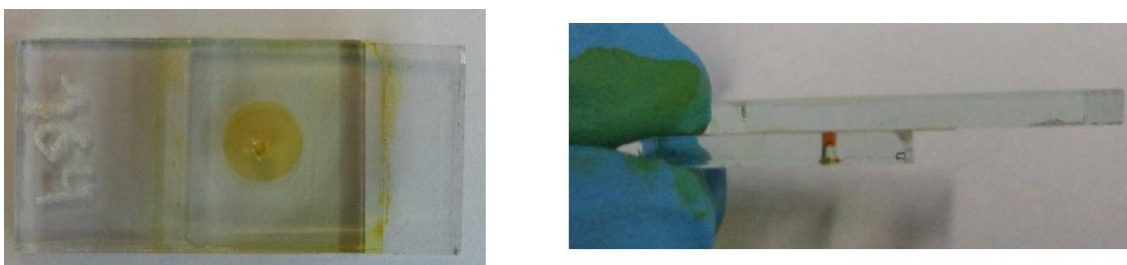


Figura 19: Célula cheia com eletrólito na vista de cima e de lado.

6.7 Selagem final

O processo de montagem da célula é finalizado com a colocação de um pedaço do vidro a tapar o furo do contra-eléctrodo. O vidro utilizado foram lâminas de microscopia (*King lâminas para microscopia, 76*26 mm – 0,95/1,05 mm*) cortadas em pedaços com 5 x 5 milímetros. O processo de corte das lâminas, efetuado a laser, encontra-se detalhadamente explicado no anexo 5.

Para colar este vidro com o do contra-eléctrodo foi utilizado selante diferente do anterior, com 25 µm de espessura (*Solaronix Meltonix 1170-25*), cortado com 5 x 5 milímetros. Como foi explicado anteriormente o selante é transparente à radiação laser utilizada. Como neste caso as duas superfícies em contacto com o selante não possuíam TCO utilizou-se um método diferente.

O processo utilizado consistia em aquecer durante alguns minutos as lâminas de microscopia, já cortadas com as dimensões corretas, sobre uma placa de aquecimento (*heidolph mr 3001 k*). Para

evitar que o prato da placa de aquecimento contaminasse as lâminas era forrado com alumínio. As lâminas eram aquecidas até atingir uma temperatura de aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 20: Lâminas de vidro e placa utilizada na selagem final.

A célula vinda do processo de injeção do eletrólito era limpa com etanol, a fim de garantir a boa fixação do selante sobre esta. O selante era então colocado na célula, por cima do furo, e o conjunto era pousado sobre uma lâmina de microscopia, que se encontrava na placa de aquecimento. A célula era então pressionada sobre a placa de aquecimento durante cerca de 15 segundos, ou até ser visível a ebulição do eletrólito. Terminado este processo a célula encontrava-se completamente montada, procedendo-se então à sua caracterização.

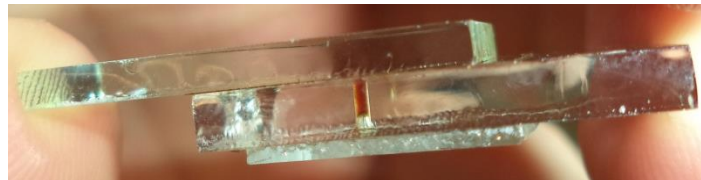


Figura 21: Visão lateral de uma célula depois de terminado o processo de montagem.

7. Metodologia de caracterização do filme semicondutor

7.1 Perfilometria

O perfil dos filmes semicondutores foi uma das análises efetuadas neste trabalho, pretendendo-se por um lado medir a espessura do filme, e por outro lado observar a sua uniformidade.

O perfil dos filmes semicondutores foi traçado sempre que foi efetuada uma série de filmes para a elaboração de células solares coradas, ou quando se pretendia testar o potencial de uma pasta na produção de um bom filme semicondutor. O perfilómetro utilizado neste trabalho foi um *sloan dektak iia*.

A perfilometria foi sempre efetuada depois da sinterização do filme. Como foi explicado anteriormente a sinterização aumenta a resistência do filme ao *stress* mecânico, esta opção foi tomada para minimizar potenciais riscos efetuados pela agulha do perfilómetro na amostra a ser medida.

A medida de perfilometria é feita ao longo de uma linha, no entanto os filmes que foram medidos na perfilometria eram circulares. Caso se calculasse a média da espessura dos pontos obtidos, o resultado teria um elevado erro associado. Para resolver este problema criou-se um método em que o círculo correspondente à área ativa era dividido em várias coroas circulares, uma por cada ponto medido na perfilometria. A espessura era então calculada fazendo uma média ponderada, em que para cada ponto o fator de ponderação era a área da coroa circular a que o ponto pertencia.

Diversos testes foram efetuados com o objetivo de perceber qual era a medida mais representativa de todo o perfil do filme. Conclui-se que a medição era a mais representativa quando a agulha do perfilómetro percorre o mesmo caminho que a vareta usada no espalhamento do filme.

7.2 Difração de raio-x

Como explicado anteriormente a fase cristalina do filme semicondutor de dióxido de titânio influencia as suas características. Por isso decidiu-se analisar a fase cristalina presente no filme semicondutor obtido com cada uma das pastas. Esta análise foi efetuada através de difração de raio-x.

O equipamento utilizado nas medidas foi um difractómetro *Philips Pw-1720*. As medidas foram realizadas na faixa de 20° a 80°, em 2 θ , passo de 0,02° com um tempo de aquisição em cada passo de 0,5 segundos. O alvo utilizado como ânodo era de cobre. A corrente no filamento era de 30 mA e a tensão de aceleração utilizada foi de 40 kV.

Para a difração de raio-x foram preparados filmes próprios. Embora tenha havido o cuidado dos filmes terem a mesma espessura que os filmes utilizados para fazer DSSC, a área de filme depositado foi muito diferente. Em vez de círculos com um diâmetro de 5 milímetros, foram depositados filmes numa área quadrada com aproximadamente 2 centímetros de aresta. Este passo foi efetuado para existir a certeza que a área de difração era toda coberta pelo filme semicondutor.

Outra diferença importante residiu no facto de os filmes serem depositados sobre lâminas de vidro sem FTO. De facto, quando se utiliza a técnica de difração de raio-x para caracterizar filmes de dióxido de titânio depositados sobre FTO, observam-se no difratograma obtido contagens relativas ao FTO. A deposição dos filmes em lâminas de vidro permite assim facilitar a apresentação e análise dos dados.

A preparação dos filmes semicondutores para difração de raio-x consistia em depositar o filme sobre a lâmina de vidro, através de *doctor blade*, sendo o filme de seguida sinterizado durante 30 minutos a 450 °C.

A identificação das orientações cristalográficas dominante nos filmes foi feita através da comparação dos dados obtidos com os constantes numa base de dados cristalográficos (WWW-MINCRYST 2014).

7.3 Microscopia eletrónica de varrimento

Com a finalidade de analisar a morfologia dos filmes produzidos utilizou-se a microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

O equipamento utilizado na caracterização morfológica dos filmes foi um microscópio eletrónico de varrimento *PHILIPS XL 30 FEG*. A análise foi efetuada através de eletrões secundários, utilizando tensões de aceleração entre 7 e 15 kV.

8. Metodologia de caracterização elétrica da célula solar

8.1 Curva tensão-corrente

As medições das curvas tensão-corrente apresentadas neste trabalho foram efetuadas em condições padrão, espectro da radiação AM 1.5 com uma irradiância de aproximadamente 1000 W/m², sendo a temperatura da amostra de 25°C. A fonte da radiação foi um simulador solar (*Oriel Solar Simulator LS0306*).

Em cada medida um computador controlava uma fonte DC (*Keithley 2611A*). A fonte aplicava uma tensão aos terminais da célula registrando a corrente que era gerada por esta. Inicialmente eram determinadas por este método a tensão em circuito aberto (V_{oc}) e a corrente de curto-circuito (I_{sh}). De seguida era iniciado o varrimento começando por se aplicar uma diferença de potencial aos terminais da célula correspondente a $-0,1 \times V_{oc}$. A velocidade de medida era de 20 mV/s, sendo registada uma medida a cada meio segundo, até se atingir a tensão $1,1 \times V_{oc}$. Atingido este ponto a medida era efetuada em sentido inverso, isto é deste os $1,1 \times V_{oc}$ até $-0,1 \times V_{oc}$.

8.2 Eficiência quântica externa

O sistema utilizado para a medição da eficiência quântica externa das amostras era constituído por quatro componentes principais, a fonte de radiação (*Oriel Apex, Newport, 70514 200W EmArc*), o monocromador (*Applied photophysics f/3.4*), o *chopper* controlado pelo *lock-in* (*Standford research systems, modelo SR830*) e um amplificador de transimpedância (*Keithley 428*).

A radiação luminosa emitida pela lâmpada passava pelo monocromador, que apenas permitia a passagem de radiação com um determinado comprimento de onda, escolhido manualmente. De seguida, a radiação monocromada encontrava no seu caminho um *chopper*, que permitia a passagem de toda a radiação, ou então de nenhuma, funcionando com uma frequência de 0,3 Hz. A razão para se utilizar uma frequência de corte baixa reside na velocidade com que ocorrem os processos físico químicos na célula, nomeadamente a difusão dos eletrões. Nos intervalos em que existia passagem de radiação esta era focada sobre a amostra. Para tal era utilizada uma lente com 50 mm de diâmetro e uma distância focal de 100 mm. O ponto no qual era focada a luz era necessariamente menor que a área ativa da célula em análise. A corrente gerada pela célula solar corada era então ampliada no amplificador de transimpedância, sendo o seu valor registado manualmente. A medida era efetuada em intervalos de comprimento de onda de 10 nanómetros, desde os 400 até aos 700 nanómetros.

O mesmo processo era efetuado para um fotodíodo cuja eficiência quântica externa em cada comprimento de onda é conhecido. Este procedimento era efetuado para permitir o cálculo do fluxo de fótons na célula em cada comprimento de onda. Através deste valor e da corrente produzida pela amostra nesse comprimento de onda era então determinado a eficiência quântica externa.

8.3 Espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram efetuadas num *Autolab Metrohm PGSTAT302N*, estando a amostra a ser iluminada durante as medidas com um LED verde, com um pico de emissão a 530 nm.

As medidas foram feitas a nove tensões diferentes, desde 0 V até -800 mV, separadas por intervalos de 100 mV. Além destas tensões foi ainda efetuada uma medida à tensão de circuito aberto da célula. Em cada medição eram registados 75 pontos numa gama de frequência entre os 0,2 Hz e os 100 000 Hz.

9. Resultados e sua discussão

Durante a discussão dos resultados são feitas diversas considerações sobre a porosidade e a área superficial dos filmes. No entanto nenhum destes parâmetros é alguma vez quantificado, devido à impossibilidade de utilizar equipamentos que o fizessem. Importa por isso acrescentar mais informação ao que foi anteriormente dito sobre estes dois parâmetros.

Os dados experimentais demonstram que existe uma relação inversa entre a porosidade e a área superficial. Quanto maior é o tamanho dos poros, menor é a área superficial do filme (Pan et al. 2011) (Huang et al. 2006).

As partículas utilizadas nos filmes semicondutores são esferas de tamanhos semelhantes, num arranjo de esferas ficará sempre espaço entre elas. Quando se fala em porosidade neste documento o que está a ser referida é a percentagem do volume total do filme que não está ocupada por dióxido de titânio. Isto é, a porosidade é a percentagem que o espaço entre as esferas ocupa do espaço total.

Em 1611 Johannes Kepler conjecturou que no arranjo mais denso possível de esferas de igual tamanho, 26% do volume corresponderia a espaço livre. Quando se pensa num filme de dióxido de titânio há condicionante que conduzem a que a porosidade mínima possível seja de 36% (van de Lagemaat, Benkstein, and Frank 2001). No entanto os valores típicos de porosidade para as DSSC estão contidos no intervalo entre 50% e 65%, considerando partículas com um tamanho médio de 15 nm (Grätzel 2003).

A área superficial corresponde à quantificação do espaço disponível para o corante se ligar. Ou seja, a área das partículas que constituem a pasta que não se encontra em contacto com outra partícula ou com o TCO. A figura seguinte serve para demonstrar os dois parâmetros que mais influenciam a área superficial, por um lado a espessura do filme, e por outro a porosidade. Como se pode observar a área superficial é diretamente proporcional à espessura do filme e inversamente proporcional à porosidade.

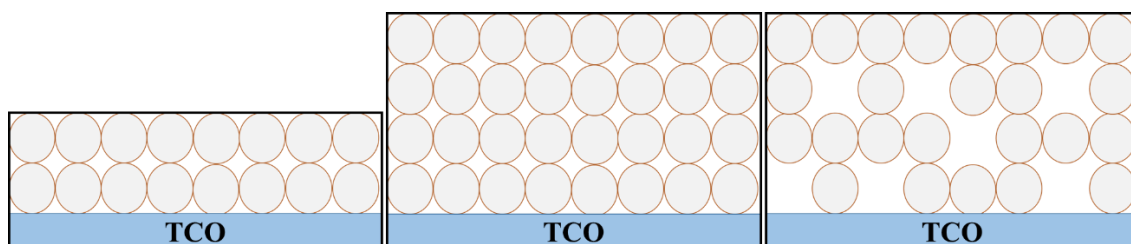


Figura 22: Filmes semicondutores com diferentes áreas superficiais.

A área superficial específica, expressa em metros quadrados por grama, é a maneira mais comum de apresentar este parâmetro. Embora seja possível a construção de células funcionais com áreas superficiais específicas entre 20 m²/g (Dhas et al. 2011) e 135 m²/g (Pan et al. 2011), as células mais eficientes possuem normalmente um valor intermédio, por exemplo 75 m²/g (Péchy et al. 2001). Refira-se que o valor de área superficial específica do P25 é de aproximadamente 50 m²/g⁵ e que a da pasta comercial é cerca de 74 m²/g (J. Lin et al. 2014).

⁵ Informação fornecida pelo fabricante (*Evonik industries*).

9.1 Percentagem mássica de TiO₂

Como foi referido anteriormente a receita da pasta caseira foi sendo ajustada, otimizando a razão mássica de dióxido de titânio em etilenoglicol. As razões mássicas de TiO₂ utilizadas foram de 10%, 14%, 16% e 30%. O primeiro objetivo era perceber se existia uma relação linear entre a percentagem de TiO₂ na pasta e a espessura do filme semiconductor.

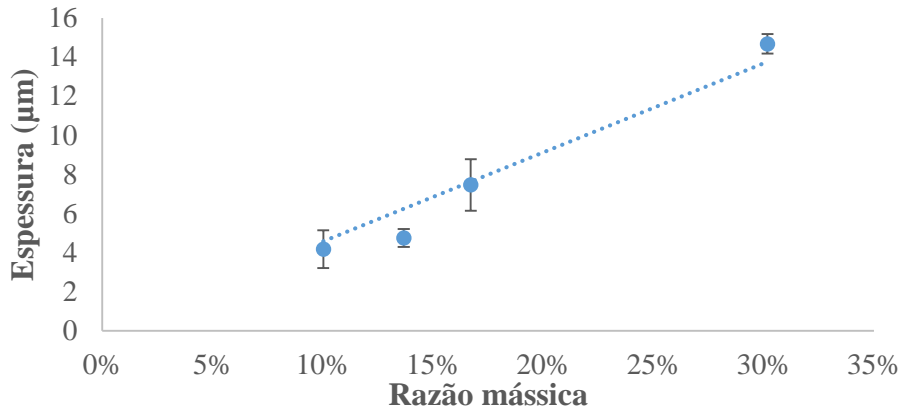


Figura 23: Relação entre a espessura do filme semiconductor e a percentagem de dióxido de titânio na pasta. A curva a tracejado foi calculada através de regressão linear.

Verificou-se que existe uma relação aproximadamente linear entre a quantidade de dióxido de titânio na pasta e a espessura do filme semiconductor formado. Embora o gráfico tenha poucos pontos, porque apenas foram estudadas quatro razões mássicas diferentes, no total foram estudados 24 filmes semicondutores, o desvio padrão da espessura para cada concentração é apresentado na figura.

Os valores da espessura do filme semiconductor, analisados na figura 23, foram calculados da forma indicada na metodologia. Isto é, pela análise dos dados da perfilometria. Na figura seguinte está representado o perfil de um filme feito com cada uma das pastas. Os filmes escolhidos foram os que produziram a célula mais eficientes de cada pasta.

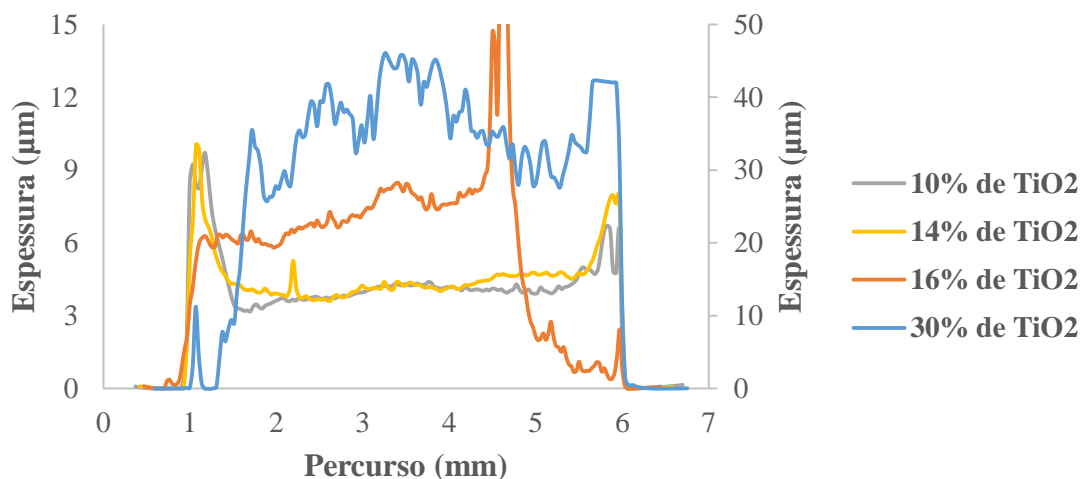


Figura 24: Perfil representativo do filme semiconductor formado com cada uma das pastas. A espessura do filme da pasta com 30% de TiO₂ está no eixo secundário.

A figura 24 mostra que no geral existe um aumento da espessura do filme formado quando aumenta a quantidade de dióxido de titânio na pasta. Apesar desta tendência geral, quase não é perceptível um aumento da espessura quando a quantidade de TiO_2 na pasta cresce de 10% para 14%. Este último ponto já tinha sido perceptível pela análise da figura 23.

Sendo a perfilometria uma técnica de análise da superfície, a figura 34 permite também analisar a uniformidade superficial do filme. Quanto maior é a percentagem de dióxido de titânio na pasta menor é a uniformidade superficial do filme. A análise de microscopia eletrônica de varrimento permite observar a elevada rugosidade do filme feito a partir da pasta que tinha uma maior quantidade de dióxido de titânio. Isto mesmo é demonstrado na figura seguinte.

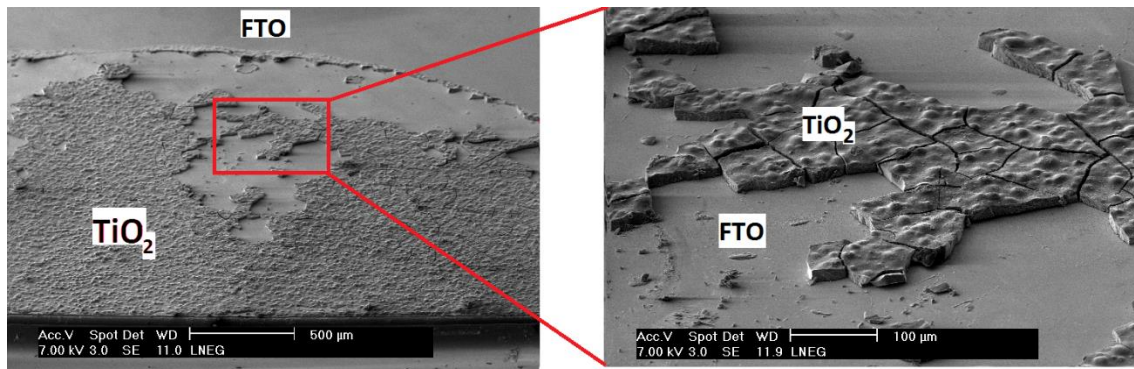


Figura 25: Imagens SEM do filme semiconductor feitos a partir de uma pasta com 30% de massa de dióxido de titânio.

Na figura 26 encontram-se representadas as curvas tensão-corrente da melhor célula feita com cada pasta. Da interpretação da figura conclui-se que quando a pasta possuía 30% de TiO_2 as células são muito piores que nos outros valores em estudo. Apesar de a célula feita com a pasta mais concentrada possuir um desempenho elétrico fraco, as células feitas com as outras três pastas possuem um bom desempenho. De destacar o desempenho da célula feita com a pasta semicondutora que possuía 14% de dióxido de titânio, por ser a que possui um melhor desempenho elétrico.

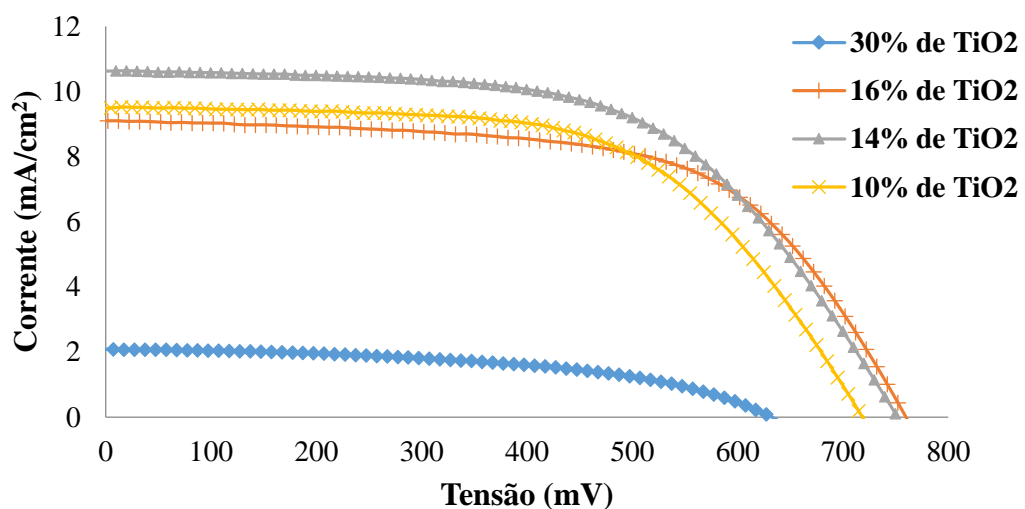


Figura 26: Curvas tensão-corrente medidas no simulador solar para as melhores células feitas com cada uma das quatro concentrações da pasta caseira.

Tendo por objetivo uma maior representatividade dos dados, decidiu-se estudar as três melhores células feitas com cada uma das pastas. A média dos seus resultados é apresentada a seguir.

Tabela 1: Espessura e principais dados da caracterização elétrica das 3 melhores células feitas com cada uma das pastas.

% de TiO ₂ na pasta	Espessura do filme (μm)	V _{oc} (mV)	I _{sh} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
10%	4,8 ± 1,0	725 ± 3	9,1 ± 0,4	60 ± 1	3,9 ± 0,1
14%	4,9 ± 0,4	752 ± 13	10,1 ± 1,2	57 ± 3	4,3 ± 0,3
16%	6,8 ± 1,0	765 ± 2	8,7 ± 0,4	61 ± 1	4,0 ± 0,2
30%	25,6 ± 8,5	647 ± 34	1,7 ± 0,4	55 ± 5	0,6 ± 0,1

A tabela 1 permite concluir que as DSSC em que a pasta semicondutora possuía 10% em massa de TiO₂, são menos eficientes que aquelas em que a razão mássica de dióxido de titânio era de 16%. Além disso demonstra mais uma vez que a informação quanto à espessura do filme, apesar de útil, pode ter pouco significado. Os filmes semicondutores feitos com pasta contendo 10% e 14% de TiO₂ possuíam quase a mesma espessura. No entanto, a menor quantidade de dióxido de titânio no primeiro caso leva a que as células sejam menos eficientes. Esta análise das três melhores reforça a validade de se estudar apenas a melhor célula de cada pasta, porque no essencial as conclusões são muito semelhantes quer se analise a figura 26 quer se analise a tabela 1.

Embora seja um método em que é visível o elevado ruído da medida, por causa da aquisição dos dados ser manual, a eficiência quântica externa permite extrair uma quantidade considerável de informação sobre as células.

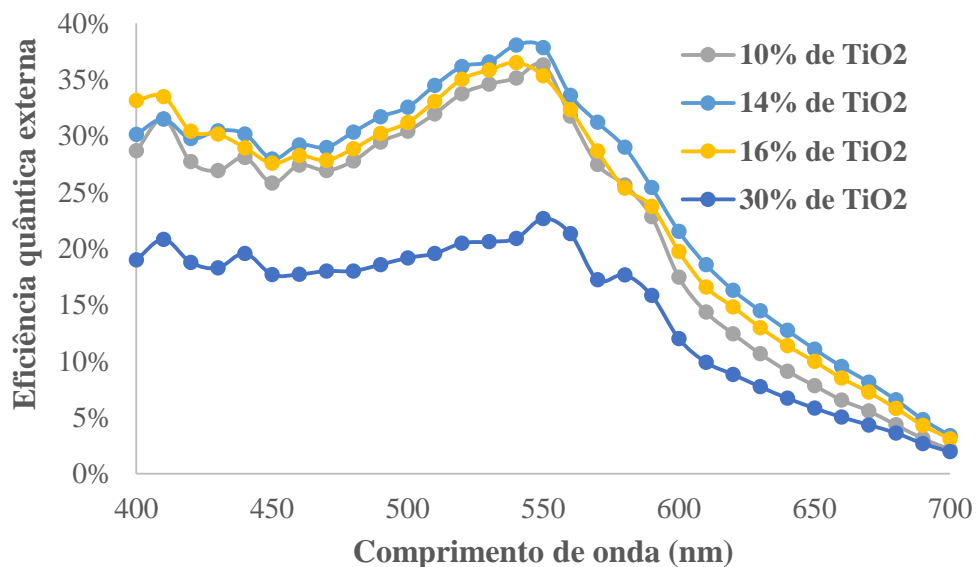


Figura 27: Eficiência quântica externa de células representativas de cada uma das pastas.

Em primeiro lugar a figura em cima é concordante com o que seria de esperar a partir dos dados da curva tensão-corrente. No entanto permite analisar mais duas situações, em primeiro lugar o formato das curvas demonstra o efeito da dispersão da luz no interior do filme semicondutor. Caso não ocorresse esta dispersão as curvas teriam a mesma forma, como a curva correspondente ao

filme mais espesso é mais achatada e a curva correspondente ao filme menos espesso é a que possui um pico mais pronunciado, verifica-se que existe a dispersão de luz ao longo do filme.

Na figura 27 é visível que os filmes semicondutores menos espessos são menos eficientes para maiores comprimentos de onda. A célula feita com a pasta menos concentrada é muito mais eficiente que a DSSC feita com a pasta mais concentrada, isto mesmo é visível no EQE. No entanto, no último comprimento de onda estudado a eficiência quântica externa é já igual para ambas as células.

Feita uma pequena introdução aos resultados obtidos com a pasta caseira, tendo como finalidade principal a otimização da receita da pasta, vai agora fazer-se a comparação entre os resultados obtidos com a pasta comercial e com as outras duas pastas. A partir deste ponto, sempre que é referida a pasta caseira está-se a falar numa pasta feita com 14% de dióxido de titânio. Por ser esta a que apresenta melhores resultados é a que serve de termo de comparação para as células feitas com P25 e com pasta comercial.

9.2 Perfilometria e microscopia eletrónica de varrimento

Durante a elaboração deste trabalho a técnica mais utilizada de análise do filme semicondutor foi a perfilometria. Todos os filmes criados foram analisados segundo esta técnica, devido à sua simplicidade e à disponibilidade do equipamento. A microscopia eletrónica de varrimento tem capacidade para fazer uma análise mais detalhada do filme, mas é uma técnica mais complexa e que envolve equipamentos mais dispendiosos. Por serem técnicas complementares a análise dos seus dados será efetuada em conjunto, conseguindo-se assim obter uma melhor caracterização do filme semicondutor.

O resultado da análise de perfilometria ao filme da DSSC que produziu melhores resultados para cada pasta é mostrado na figura seguinte.

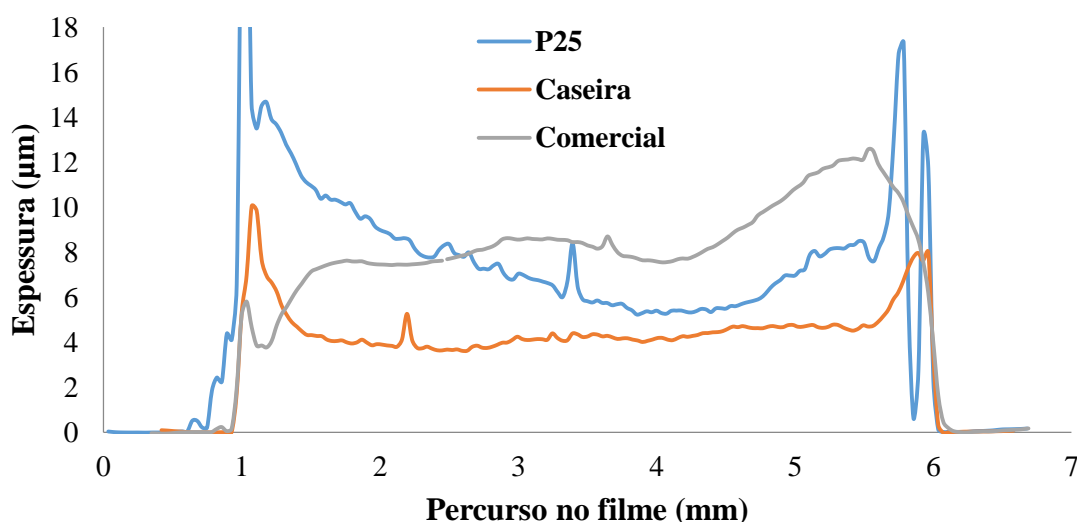


Figura 28: Perfil do filme semicondutor que produziu a melhor DSSC de cada uma das pastas.

Tanto nos filmes produzidos com partículas de P25 como nos filmes produzidos com partículas caseiras existe um elevado aumento da espessura junto ao bordo do filme. Este aumento é

provocado em parte pelo destacar do filme do FTO, o filme fica levantado junto à borda. Além disso o processo de secagem da pasta conduz a que exista este efeito na borda.

A pasta feita com partículas de P25 é a mais frágil, sendo por isso a mais afetada pelo efeito de bordo. Por ser uma pasta em que a união entre as partículas é muito forte, a pasta comercial não sofre este efeito. Além do efeito de bordo é ainda observável a pior delimitação do filme feito a partir de pasta de P25, que têm um início menos pronunciado do que os outros. Ainda relativamente a esta pasta é de referir a cova final no filme, resultado da perda de material semicondutor aquando da remoção da fita-cola. Isso mesmo é observável nas imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. Utilizando uma ampliação de apenas 50 vezes já é possível observar a diferença entre o filme em que foi utilizado P25 (figura 29 à esquerda) e em que foi utilizada pasta comercial (figura 29 à direita). Embora seja visível uma pequena perda de massa no filme da direita junto ao bordo, é muito menor que a visível no filme da esquerda. Além disso as fraturas no filme da direita são quase impercetíveis, mas no filme da esquerda são claramente visíveis.

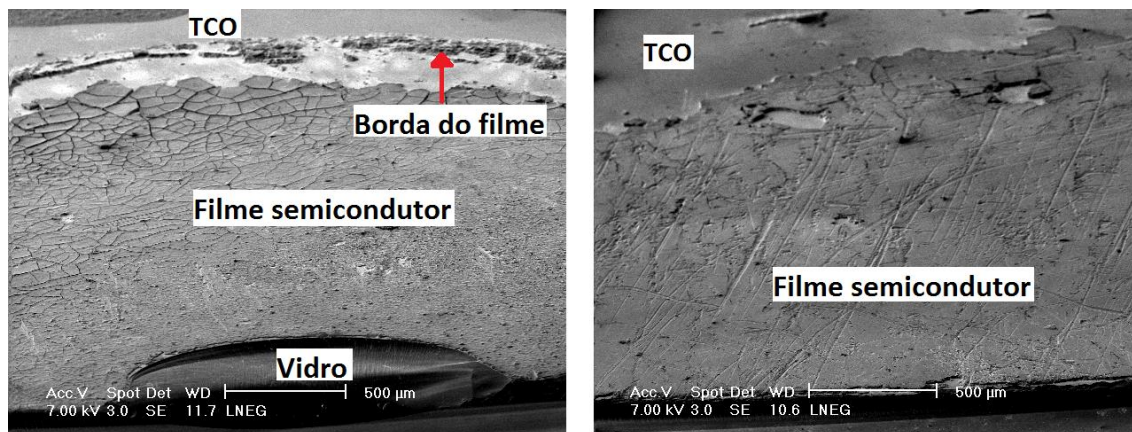


Figura 29: Comparação entre um filme semicondutor feito a partir de P25 (à esquerda) e com pasta comercial (à direita).

Tanto a figura 28 como a figura 29 mostram que a superfície dos filmes feitos com pasta comercial é muito mais uniforme, isto é menos rugosa, que a superfície dos filmes feitos com pasta contendo P25. No entanto esta análise está a ser feita a uma escala muito alargada, importa por isso fazer esta análise através da microscopia, utilizando uma maior ampliação. Isso mesmo é feito na figura 30, que conta também com a vista da superfície do filme feito a partir da pasta caseira.

Com a análise da figura 30 fica claro algo que já era perceptível na figura 28, a célula que possui um filme semicondutor com uma superfície mais uniforme é a que foi feita com pasta comercial, sendo que a célula feita a partir de P25 é a que possui uma superfície menos uniforme.

Empiricamente já se tinha observado que depois do *doctor blade* o filme formado com pasta comercial tendia a compensar eventuais deformações, formando um filme que visualmente era plano. O mesmo não acontecia com as pastas cujo solvente era apenas etilenoglicol, caso o filme ficasse com um pico ou um vale criado no *doctor blade* este ia permanecer durante a secagem do filme. Isto verificava-se apesar de a pasta comercial demorar menos de uma hora a secar, enquanto as pastas caseiras demoravam pelo menos uma noite inteira.

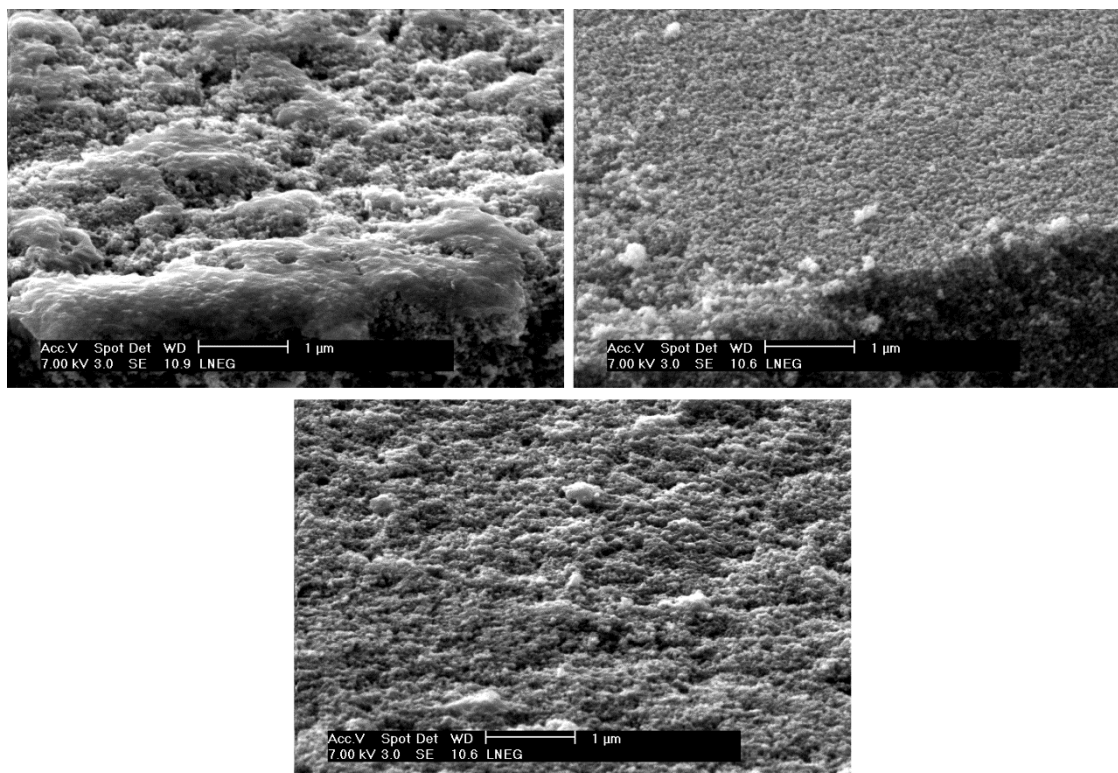


Figura 30: Diferença na superfície de um filme semiconductor feito a partir de P25 (à esquerda), com pasta comercial (à direita) e com pasta caseira (em baixo).

Além da superfície também a secção de corte do filme foi analisada através de microscopia. O resultado encontra-se na figura 31. Embora a escala não seja a mesma é possível verificar que o filme menos uniforme continua a ser o que foi feito a partir de P25.

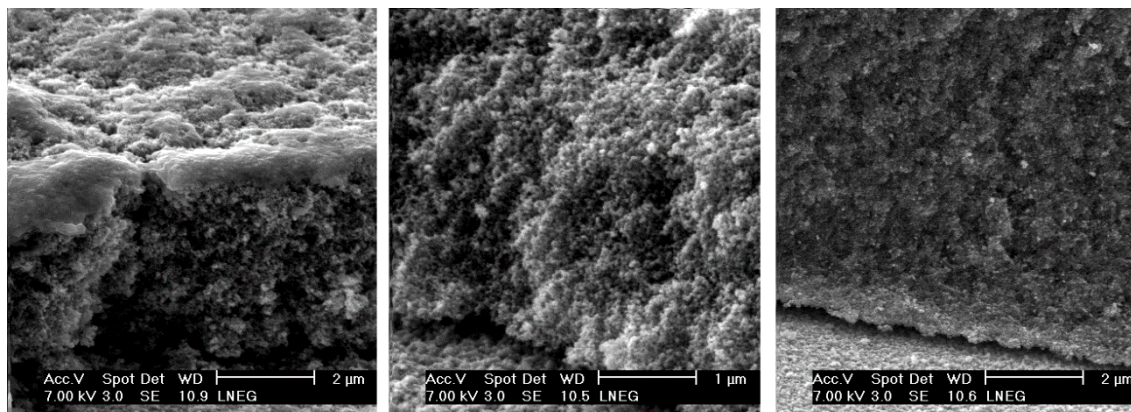


Figura 31: Secção de corte dos filmes feitos com P25 (à esquerda), pasta comercial (ao centro) e pasta caseira (à direita).

É interessante verificar que o filme feito a partir de P25 possui uma morfologia consideravelmente diferente do filme feito com pasta caseira. Estes filmes foram feitos com a mesma técnica, utilizando a mesma receita, num processo que em tudo foi igual. A única diferença reside na fonte de dióxido de titânio, é o suficiente para produzir dois filmes tão diferentes. De referir também que o filme feito a partir da pasta caseira possui uma estrutura semelhante àquele em que foi

utilizada pasta comercial. Sendo o objetivo deste trabalho transformar partículas de TiO₂ numa DSSC funcional a análise dos filmes não demonstra qualquer erro no caminho seguido.

Independentemente da pasta utilizada, esta era sempre espalhada por forma a preencher um cilindro com 5 milímetros de diâmetro e aproximadamente 60 micrómetros de altura. No entanto as três pastas semicondutoras utilizadas possuíam constituições diferentes, quer na razão entre dióxido de titânio e solventes, quer no tipo de solventes utilizados. Este facto condicionava a espessura do filme semicondutor formado.

A pasta produzida com partículas caseiras, e a pasta produzida com P25 possuem exatamente a mesma receita, 14% (em massa) de TiO₂ em etilenoglicol. No entanto, a figura 28 mostra que a pasta que utiliza partículas de P25 produz filmes mais espessos. Este resultado sugere que os filmes com P25 são mais porosos do que os filmes com partículas caseiras.

A partir do perfil do filme apresentado na figura 28 foi calculada a sua espessura média, de acordo com o método de cálculo anteriormente explicado. A tabela seguinte apresenta a espessura média dos filmes, em função da pasta, considerando como amostra os filmes das cinco células que obtiveram melhor eficiência, para essa pasta. Além disso, é ainda apresentada a espessura de cada um dos filmes representados na figura 28. Por fim a tabela contém a indicação da percentagem mássica de dióxido de titânio em cada pasta.

Tabela 2: Espessura média dos cinco filmes que produziram a melhor célula de cada pasta, com indicação em separado da espessura do melhor filme.

Pasta	% de TiO ₂ na pasta	Espessura do melhor filme (µm)	Espessura média dos filmes (µm)
P25	14%	9,6	11,1 ± 1,9
Caseira	14%	4,7	4,7 ± 0,5
Comercial	20%	8,5	8,2 ± 0,4

Como se pode verificar pela tabela 2, a origem das partículas de dióxido de titânio condiciona fortemente a espessura do filme semicondutor criado. Embora a percentagem de TiO₂ e de etilenoglicol, em massa, seja a mesma para a pasta na qual é utilizado P25 e na pasta em que são utilizadas partículas caseiras, a espessura dos filmes no primeiro caso é cerca do dobro da espessura no segundo caso.

Dado que a massa de dióxido de titânio depositada era igual quando se trabalhava com a pasta caseira e com a pasta de P25, e que esta última pasta produzia filmes mais espessos, o filme teria necessariamente que ter mais espaço vazio no seu interior.

A percentagem de massa de dióxido de titânio na pasta comercial é cerca de 20%, no caso da pasta caseira esse valor é cerca de 14%. Embora a massa depositada fosse 30% maior em filmes feitos com pasta comercial do que em filmes feitos com pasta caseira, o filme feito com a primeira pasta era aproximadamente 80% mais espesso.

Os dois factos referidos anteriormente permitem concluir que a linearidade encontrada entre a massa depositada e a espessura do filme apenas é válida para a pasta caseira, não sendo válida para as restantes pastas semicondutoras analisadas.

9.3 Difração de raio-x

Pretendendo-se perceber se as pastas eram constituídas apenas por anatase, ou se tinham também na sua constituição rutilo, decidiu-se fazer uma difração de raio-x.

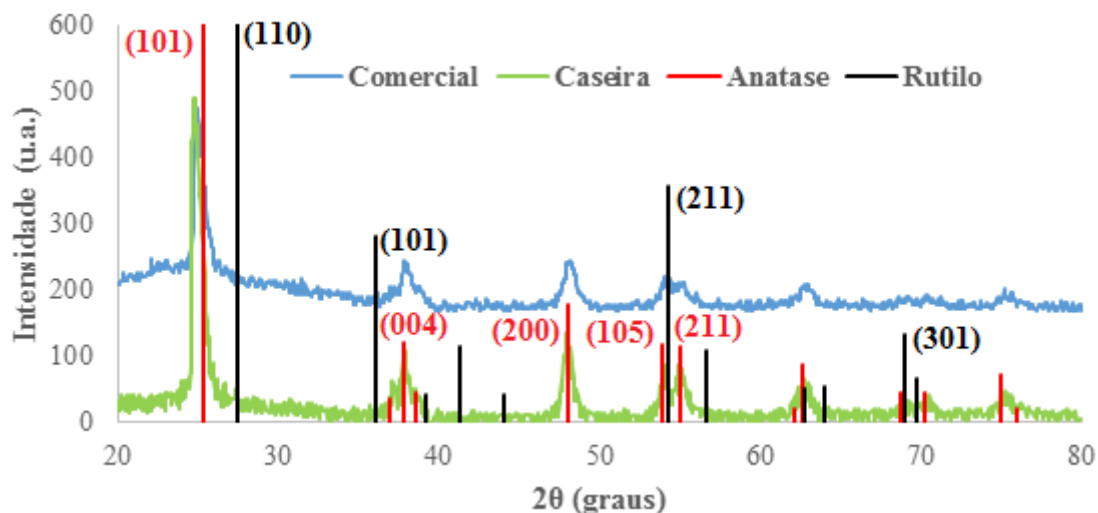


Figura 32: Dados da difração de raio-x para as pastas caseira e comercial, com identificação da referência para a anatase e para o rutilo.

Na figura 32 encontram-se representados os espectros medidos, com a indicação da referência para a anatase e para o rutilo (WWW-MINCRYST 2014). A pasta comercial foi usada também como referência, é conhecido que apenas tem na sua constituição anatase⁶, isso mesmo é visível na figura 32. Quanto à pasta caseira os dados indicam que é constituída quase em exclusivo por anatase, se possuir na sua constituição algum rutilo será em quantidades residuais.

Como foi explicado anteriormente, a anatase é a fase do dióxido de titânio que apresenta melhores resultados na produção de DSSC. Este novo dado atesta assim a capacidade da pasta caseira para a produção de filmes semicondutores a utilizar em células solares coradas.

É também possível concluir que em ambos os casos o crescimento dos filmes semicondutores ocorre principalmente segundo o plano (101). Por ser esta a face na qual o corante tem maior facilidade em se ligar, as pastas revelam-se assim indicadas para a sensibilização que se pretende.

9.4 Curvas tensão-corrente

A curva tensão-corrente da melhor célula produzida com cada pasta encontra-se representada na figura seguinte.

⁶ Informação fornecida pelo fabricante da pasta comercial (*Dyesol*)

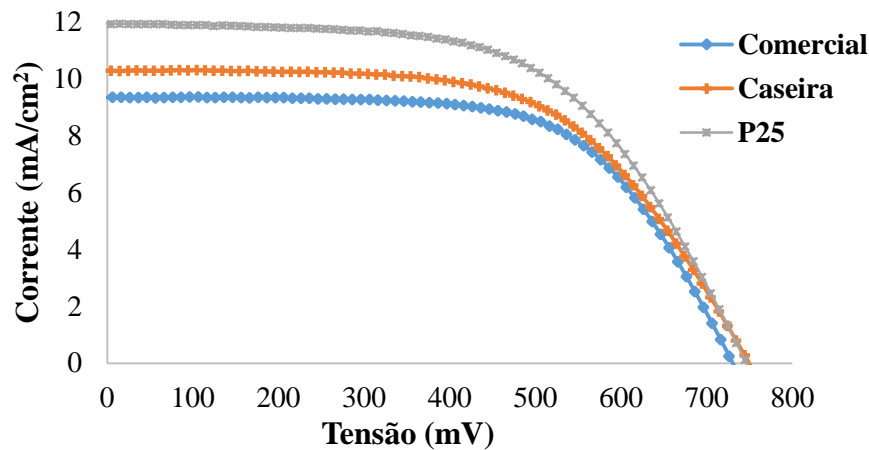


Figura 33: Curvas IV medidas no simulador solar para a célula que apresentou melhor desempenho, de cada pasta.

As curvas tensão-corrente demonstram a capacidade do dióxido de titânio utilizado na pasta caseira na produção de filmes semicondutores para utilizar em células solares coradas. Analisando a melhor célula feita com cada pasta, a célula produzida com caseira é mesmo melhor do que a feita com pasta comercial.

Os resultados representados na figura 33 validam o método utilizado para produzir DSSC, porque demonstram que as células apresentam um bom desempenho. As principais características das três células representadas na figura 33 encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 3: Características elétricas da melhor célula formada com cada uma das pastas semicondutoras.

Pasta	I _{sh} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	FF	Eficiência
Comercial	9,3	736	89	10 k	63%	4,3%
Caseira	10,3	754	99	7 k	59%	4,6%
P25	12,1	753	86	12 k	57%	5,2%

Como se pretende mostrar a curva tensão-corrente de células produzida a partir de cada uma das pastas semicondutoras, é conveniente representar apenas a curva IV da melhor célula feita com cada pasta. Seria de difícil análise um gráfico com muitas curvas IV semelhantes. No entanto esta análise pode ter problemas de representatividade, a melhor célula de um conjunto pode ter particularidades que a distingam do conjunto. Por este motivo foi decidido fazer uma análise semelhante à encontrada na tabela 3, mas considerando agora as cinco melhores células feitas com cada pasta. Os resultados desta análise são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4: Características elétricas médias para o conjunto das cinco melhores células formadas com cada uma das pastas semicondutoras.

Pasta	I _{sh} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	FF	Eficiência
Comercial	8,6 ± 0,8	727 ± 12	102 ± 10	13 k ± 7 k	60% ± 2%	3,8% ± 0,4%
Caseira	9,2 ± 1,4	754 ± 11	111 ± 9	16 k ± 13 k	59% ± 3%	4,0% ± 0,4%
P25	10,8 ± 0,7	750 ± 3	95 ± 6	14 k ± 5 k	59% ± 1%	4,7% ± 0,3%

A pasta que produziu melhores resultados foi aquela em que foi utilizado P25. Importa por isso analisar cada uma das características elétricas para se perceber o porquê do melhor desempenho das células em que foi utilizado o P25.

9.4.1 Corrente de curto-circuito

Numa primeira análise a principal distinção entre as células produzidas com cada uma das pastas semicondutoras é a corrente de curto-circuito. As células cujo filme condutor era feito a partir de partículas de P25 são claramente as que produzem mais corrente em toda a gama de tensões, desde o curto-circuito até ao circuito aberto. Por outro lado quando o filme semicondutor era produzido a partir da pasta comercial a corrente produzida pelas células era sempre a menor.

A corrente de curto-circuito é fortemente influenciada pela quantidade de corante adsorvido ao dióxido de titânio e pela espessura dos filmes semicondutores. Tendo os filmes formados com a pasta caseira e os filmes formados com P25 a mesma quantidade de dióxido de titânio, concluiu-se que a adsorção é mais eficiente nos filmes formados com a segunda pasta. A mesma conclusão pode também ser estendida à pasta comercial, apesar de ter mais massa de dióxido de titânio produz células com uma corrente de curto-circuito mais baixa.

9.4.2 Tensão de circuito aberto

Também na tensão de circuito aberto se verifica que a pasta com pior desempenho é a pasta comercial. As células formadas com as outras duas pastas apresentam desempenhos muito semelhantes. A tensão de circuito aberto é influenciada principalmente pela recombinação que ocorre na célula, quanto maior a recombinação menor a tensão de circuito aberto.

A recombinação que interessa analisar é a que é diretamente influenciada pelo filme de TiO₂, essa ocorre nos centros de recombinação. É conhecido que o aumento da área superficial pode aumentar a quantidade de centros de recombinação. Por ter uma maior quantidade de dióxido de titânio, é de esperar que a célula feita com pasta comercial possua uma maior área superficial, justificando assim a menor tensão de circuito aberto que apresenta.

9.4.3 Resistências parasíticas

A tabela 4 mostra que as resistências parasíticas são muito semelhantes em todas as células testadas. No entanto é possível analisar as pequenas diferenças existentes.

Como a resistência série das células feitas com pasta caseira foi sempre a maior e a das células cujo filme foi feito a partir de P25 foi sempre a menor, excluiu-se para esta explicação o efeito dos contactos elétricos. Esse efeito está relacionado com a forma como os contactos são colocados na célula, ao longo do trabalho foi sempre feito um esforço para a colocação dos contactos ser o mais uniforme possível de célula para célula. Caso o efeito dominante na resistência série fosse a forma como são colocados os contactos, as variações do valor da resistência seriam aleatórias, as células formadas com um tipo de pasta não teriam sempre um valor de resistência mais elevado que as formadas com outro tipo de pasta.

Os contra-eléctrodos utilizados foram iguais em todas as células. A solução de eletrólito foi sempre a mesma. Assim considera-se que o efeito destes dois componentes não é relevante para justificar as diferenças existentes ao nível das resistências parasíticas.

Portanto, os parâmetros que mais influenciam a resistência série das células solares coradas em estudo são a espessura da camada de eletrólito e a mobilidade deste dentro do filme. As células

em que a resistência série é mais baixa são aquelas cujo filme semicondutor foi feito a partir de uma pasta de P25. Por serem as células mais porosas são aquelas em que o eletrólito consegue ter mais mobilidade no seu interior. Em contraste as células em que foi utilizada pasta caseira, e que apresentam uma porosidade menor que a feitas com P25, são as que apresentam uma maior resistência série. A baixa porosidade dificulta a mobilidade do eletrólito, prejudicando assim a regeneração do corante.

Também a variação da espessura do filme semicondutor das células pode explicar a diferença na resistência série. Quanto mais espessa for a célula, menor é o espaço que é preenchido com eletrólito. O espaço entre o foto-ânodo e o contra-elétrodo é definido apenas pela espessura do selante, sendo que neste espaço o que não for ocupado pelo filme semicondutor, e pelo corante, é preenchido com eletrólito. Os dados indicam que as células mais espessas são as que possuem uma menor resistência série. As células que têm um filme semicondutor menos espesso possuem um filme de eletrólito mais espesso, dificultando assim a difusão das espécies do eletrólito. De facto o eletrólito tem que percorrer uma maior distância, contribuindo para o aumento da resistência série da célula.

Os valores de resistência *shunt* foram baixos para todas as células. O método de montagem utilizado permite afirmar que a baixa resistência *shunt* não é devida a erros de montagens das DSSC. Depois de montadas, e antes de serem cheias com eletrólito, todas as células foram testadas. Foi feita a medição da resistência da amostra, colocando uma ponta de prova no foto-ânodo e outra no contra-elétrodo. Como a célula não tinha eletrólito não poderia existir qualquer passagem de carga. Apenas as amostras em que isso se verificava foram cheias com eletrólito.

A inexistência nas DSSC montadas de uma camada de bloqueio, que impedisse o contacto entre o eletrólito e o FTO no foto-ânodo, justifica o baixo valor de resistência *shunt* das amostras. De referir que a técnica utilizada para calcular a resistência *shunt*, associada à precisão da medição da curva tensão-corrente, pode ter provocado alguma falta de rigor nos valores de resistência *shunt* apresentados. No entanto é de notar a grande semelhança nos valores encontrados para as células feitas com os três tipos de pasta.

9.4.4 Fator de preenchimento

Quando se observa a tabela 4 a primeira conclusão sobre o fator de preenchimento é que ele é muito semelhante para todas as células. Há apenas uma pequena diferença, justificada pela menor corrente produzidas nas células que tem um melhor fator de preenchimento.

9.4.5 Eficiência

De todos os parâmetros analisados ao longo deste trabalho aquele que é comercialmente mais relevante é a eficiência. A DSSC mais eficiente que foi feita neste trabalho tinha uma eficiência pouco superior a 5%. Embora comercialmente uma célula com esta eficiência não tenha qualquer valor para a produção de electricidade, nunca se pretendeu com este trabalho fazer células que fossem comercializável para esse fim.

A célula mais eficiente foi produzida utilizando como fonte semicondutora partículas de P25. De facto, as 3 células mais eficientes foram feitas utilizando esta pasta. A pasta que atingiu a eficiência mais baixa foi a pasta comercial. Sendo todos os materiais utilizados iguais, exceto o filme condutor, é possível afirmar que o melhor filme semicondutor dos testados para a utilização em DSSC é o que é feito com partículas de P25 e etilenoglicol. Os valores de eficiência das

melhores células produzidas com cada pasta sugerem que com alguma otimização é possível minimizar a importância da fonte de dióxido de titânio na eficiência da célula solar corada.

9.5 Eficiência quântica externa

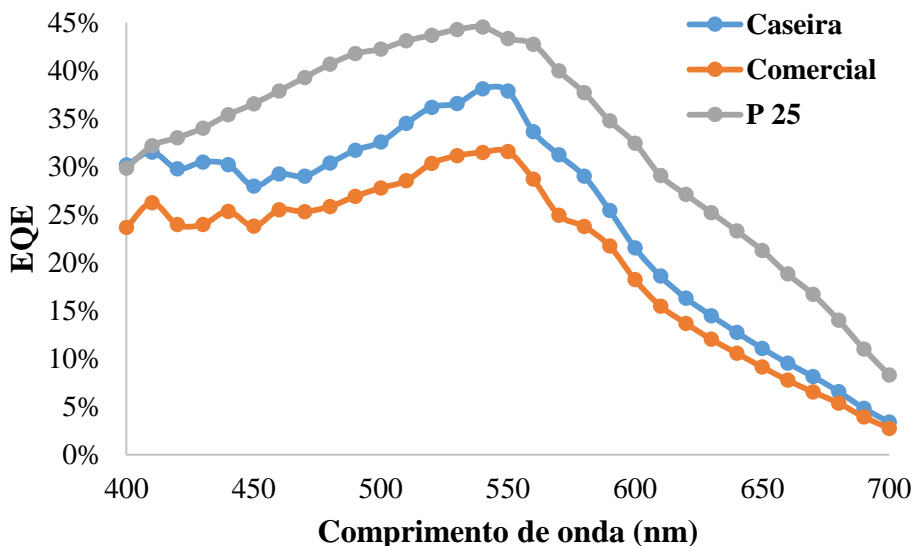


Figura 34: Eficiência quântica externa para a melhor célula de cada pasta.

É possível encontrar na literatura trabalhos em que o filme semiconductor foi feito a partir de uma pasta de P25, depositada por *doctor blade* e que usam um corante e um eletrólito semelhante ao utilizado neste trabalho (Yan et al. 2011) (Yun et al. 2011). Comparando os dados de EQE encontrados nestes trabalhos, com a curva representada na figura 34 para o P25, conclui-se que são semelhantes. Pode-se assim afirmar que o método utilizado para medir a eficiência quântica externa é válido.

Quando se analisa a eficiência quântica externa das células, percebe-se que a célula que representa a pasta designada por P25 é mais eficiente em todos os comprimentos de onda. Como seria de prever pela análise das curvas IV, a célula que foi menos eficiente em todos os comprimentos de onda foi a que representa a pasta comercial.

Embora para os comprimentos de onda mais baixos as células feitas a partir da pasta caseira sejam consideravelmente mais eficientes do que as feitas a partir de pasta comercial, para os comprimentos de onda mais elevados a diferença na eficiência é já menor. A causa para este facto reside na diferença da espessura das células. O filme semiconductor feito a partir da pasta caseira é mais fino, por isso a célula tem uma menor facilidade em absorver radiação de comprimentos de onda mais elevados.

Apesar da diferença referida anteriormente a curva da eficiência quântica externa das células feitas com pasta caseira e com pasta comercial é semelhante. No entanto, a curva representativa das células feitas a partir de um filme semiconductor de P25 é diferente, principalmente quanto à forma. O maior alongamento do pico da curva indica que existe uma maior dispersão da luz no interior da célula. Este facto é justificado pelo tamanho das partículas de dióxido de titânio. Enquanto a pasta comercial possui partículas com 20 nm⁷, o P25 possui partículas com cerca de

⁷ Dados fornecidos pelo fabricante da pasta (*Dyesol*)

90 nm (Zhang et al. 1998) (Ohno et al. 2001). Quando se olha para os filmes semicondutores feitos com pasta comercial são quase transparentes, no entanto os filmes feitos com P25 são brancos. Isto demonstra que as partículas que constituem o P25 interagem com a luz visível. É esta interação que explica o maior achatamento do gráfico da eficiência quântica externa da célula feita com P25.

Apesar das diferenças encontradas, no geral as curvas de EQE são semelhantes, o que mais uma vez reforça a capacidade dos materiais semicondutores utilizados na produção de DSSC.

9.6 Espectroscopia de impedância

Neste trabalho a análise de espectroscopia de impedância foi utilizada com o objetivo de estudar dois parâmetros diretamente relacionados com o filme semicondutor, o tempo de vida dos elétrons no filme de TiO₂ e a resistência ao transporte de carga relacionada com a recombinação de elétrons na interface TiO₂/eletrólito.

A figura 35 indica que a resistência ao transporte de carga relacionada com a recombinação na interface TiO₂/eletrólito diminui com a tensão aplicada. Por outras palavras, observa-se que existe um aumento da recombinação quando se aumenta a tensão aplicada. Este facto é explicado pelo aumento da densidade de portadores de carga no filme, quando se incrementa a tensão, provocando assim uma maior corrente de recombinação na célula. Recorde-se que a densidade de elétrons na banda de condução depende da tensão. A equação 5 mostra essa dependência, o n_c e o n_{eq} correspondem respetivamente à densidade de elétrons na banda de condução para as condições em análise e para a condição de equilíbrio, q é a carga do elétron, V a tensão aplicada, T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann.

$$n_c = n_{eq} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad 5$$

A figura 35 permite ainda comparar as células feitas com as três pastas semicondutoras, concluindo-se que no geral os resultados são semelhantes.

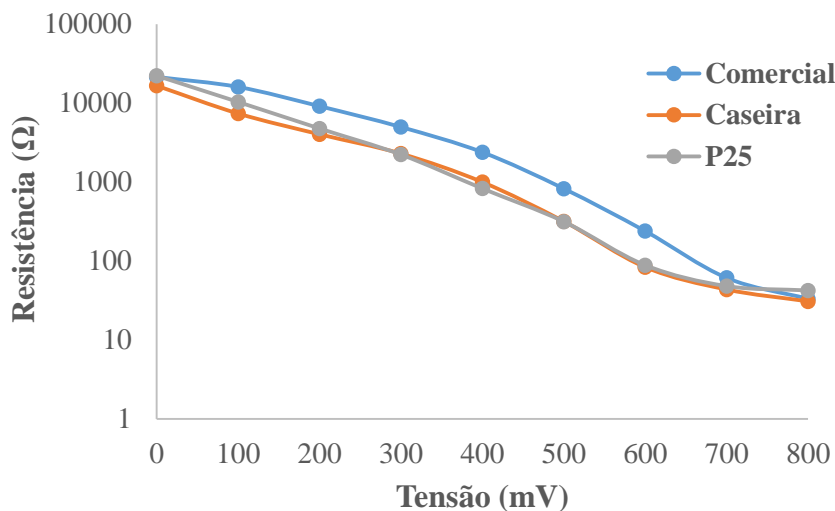


Figura 35: Representação da resistência ao transporte de carga relacionada com a recombinação de elétrons na interface TiO₂/eletrólito em função da tensão aplicada na célula.

A forma das curvas na figura 35 é aproximadamente exponencial, como seria de prever pela equação 5. O declive das curvas é o inverso do previsto porque por uma questão de conveniência na apresentação dos dados as tensões são apresentadas como positivas. Na verdade a tensão aplicada é negativa, por isso é que o declive do gráfico é negativo, e não positivo.

Os dados da figura 35 ajudam a perceber melhor os valores de tempo de vida dos elétrons no filme de TiO₂, em função da tensão. À medida que diminui a resistência à recombinação os elétrons têm maior facilidade em recombinar-se, possuindo assim um tempo de vida mais curto. O método utilizado para calcular o tempo de vida possui alguns problemas de precisão, devida à existência da sobreposição dos semicírculos no gráfico de Nyquist para tensões aplicadas inferiores a 700 mV, a sobreposição é observável nas figuras do anexo 6. No entanto é perfeitamente perceptível na figura 36 a tendência de diminuição do tempo de vida com o aumento da tensão aplicada. Lembra-se que existe uma diminuição da resistência à recombinação com o aumento da tensão aplicada.

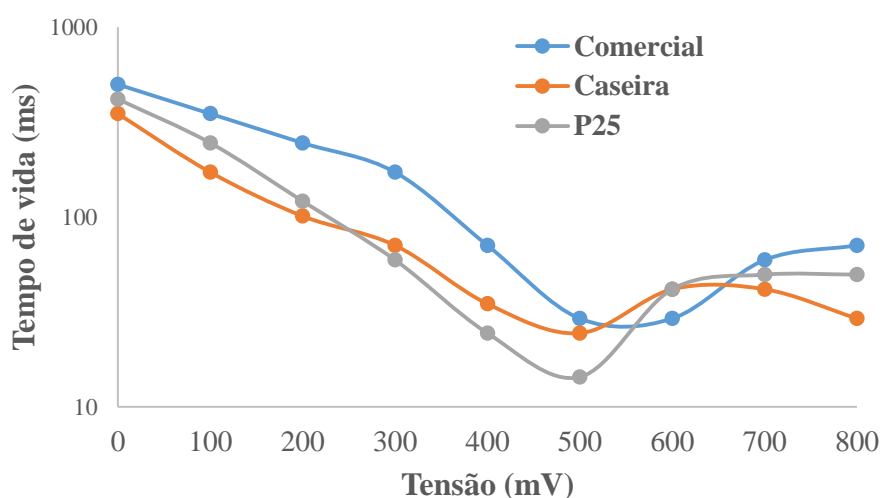


Figura 36: Tempo de vida dos elétrons em função da tensão aplicada na célula.

10. Principais conclusões

Um método para a produção de células solares coradas foi testado com sucesso. Este método foi adaptado de outros utilizados anteriormente fazendo-se algumas modificações. Estas alterações simplificaram o processo de produção, sem prejudicar o sucesso na produção das células.

Três diferentes tipos de pastas semicondutoras foram utilizadas com sucesso na produção de células solares coradas. Em primeiro lugar foi utilizada uma pasta comercial que validou o método usado na produção das células. De seguida foi utilizada uma pasta cuja receita foi alvo de estudo. Partindo de uma fonte de dióxido de titânio, foi produzido um método para determinar os parâmetros relevantes dessa fonte para a receita da pasta, designada de caseira. De seguida a receita da pasta foi otimizada através da utilização de diferentes concentrações de solventes e de TiO_2 . Por fim foi testada uma terceira pasta semicondutora, cuja fonte de dióxido de titânio era o P25, a receita da elaboração da pasta foi a mesma que a usada para a pasta caseira.

As eficiências de conversão de energia obtidas para a melhor célula foram de 4,3% na pasta comercial, 4,6% na pasta caseira e 5,2% na pasta feita com P25. A eficiência mais alta da célula feita com a pasta de P25 é justificada pela dispersão da luz no interior do filme semicondutor, o que permite à célula absorver uma maior quantidade de radiação no visível.

No geral as células produzidas com as três pastas semicondutoras revelaram um comportamento semelhante. Esta semelhança é visível na maioria dos parâmetros, o que demonstra que o objetivo inicial de construir células solares coradas a partir de uma fonte de dióxido de titânio que nunca tinha sido utilizada para esse efeito foi conseguido com sucesso. O sucesso desta iniciativa é ampliado por as células produzidas a partir da pasta caseira serem mais eficientes do que as feitas a partir da pasta comercial.

Relativamente à pasta caseira conclui-se que das razões mássicas testadas, entre dióxido de titânio e o solvente (etilenoglicol), a mais favorável é de 14%. Além disso foi encontrada uma relação linear entre a razão mássica de TiO_2 na pasta e a espessura do filme formado, no caso da pasta caseira.

Em relação à pasta de P25, é de referir ter-se conseguido com um método muito simples, e com a adição de um único solvente, produzir células com uma eficiência semelhante à encontrada na maioria da literatura sobre DSSC utilizando esta fonte de dióxido de titânio.

11. Ideias futuras

Tal como qualquer investigação científica este trabalho chegou a respostas mas levantou perguntas. Foi demonstrado o efeito da concentração do solvente da pasta na espessura do filme formado e no desempenho da célula solar corada produzida. No entanto este trabalho foi feito apenas para a pasta caseira. Uma sugestão futura será fazer o mesmo trabalho para a pasta que utiliza P25. A simplicidade do processo de obtenção da pasta merece que se trabalhe um pouco mais nela.

Mesmo em relação à pasta caseira falta ainda otimizar outros componentes da DSSC para serem mais compatíveis com a pasta, por exemplo a composição do eletrólito, a solução de corante utilizada e o tempo de sensibilização.

Outra possibilidade interessante a explorar será a utilização de pastas com partículas de diferentes tamanhos, algo que pode ser facilmente conseguido por exemplo misturando P25 à pasta caseira.

No trabalho em que é descrito como é sintetizado o dióxido de titânio utilizado na pasta caseira, além da síntese do TiO₂ aqui utilizado, descreve também a síntese de dióxido de titânio dopado. Um dos objetivos deste trabalho passou pelo estabelecimento de uma base para posteriormente se proceder à elaboração de células solares coradas utilizando o dióxido de titânio dopado.

Por fim, seria interessante estudar a relação entre a razão mássica de dióxido de titânio na pasta semicondutora e algumas propriedades da célula. Continuando desta forma o que foi feito neste trabalho para a espessura do filme formado.

12. Referências

- Adachi, Motonari, Masaru Sakamoto, Jinting Jiu, Yukio Ogata, and Seiji Isoda. 2006. "Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry. B* 110 (28): 13872–80. doi:10.1021/jp061693u.
- Adams, W G, and R E Day. 1877. "The Action of Light on Selenium." *Proceedings of the Royal Society, London A*25: 113.
- ASTM. 2012. "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface." doi:10.1520/G0173-03R12.
- Bakardjieva, Snejana, Jan Šubrt, Václav Štengl, Maria Jesus Dianez, and Maria Jesus Sayagues. 2005. "Photoactivity of Anatase–rutile TiO₂ Nanocrystalline Mixtures Obtained by Heat Treatment of Homogeneously Precipitated Anatase." *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (3-4): 193–202. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.019.
- Bakhshayesh, A.M., and M.R. Mohammadi. 2013. "Development of Nanostructured Porous TiO₂ Thick Film with Uniform Spherical Particles by a New Polymeric Gel Process for Dye-Sensitized Solar Cell Applications." *Electrochimica Acta* 89 (February): 90–97. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.060.
- Ball, James M., Michael M. Lee, Andrew Hey, and Henry J. Snaith. 2013. "Low-Temperature Processed Meso-Superstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells." *Energy & Environmental Science* 6 (6): 1739. doi:10.1039/c3ee40810h.
- Barbé, Christophe J., Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valery Shklover, and Michael Grätzel. 2005. "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications." *Journal of the American Ceramic Society* 80 (12): 3157–71. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03245.x.
- Becquerel, Edmond. 1839. "Mémoire Sur Les Effets Électriques Produits Sous L'influence Des Rayons Solaires." *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances de l'Académie Des Sciences* 9: 561–67.
- Brito, Miguel C. 2001. "Electricidade Solar." *ABC Ambiente*. <http://solar.fc.ul.pt/p1.pdf>.
- Britt, J., and C. Ferekides. 1993. "Thin-Film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% Efficiency." *Applied Physics Letters* 62 (22): 2851. doi:10.1063/1.109629.
- Bullard, Nathaniel. 2014. "China's 12 GW Solar Market Outstripped All Expectations in 2013." *Bloomberg New Energy Finance*. Bloomberg New Energy Finance.
- Carlson, D. E., and C. R. Wronski. 1976. "Amorphous Silicon Solar Cell." *Applied Physics Letters* 28 (11): 671. doi:10.1063/1.88617.

- Carneiro, Joaquim. 2010. *Semicondutores - Modelo Matemático Da Célula Fotovoltaica*. [http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/16960/1/Semicondutores_Modelo matem?tico da c?lula fotovoltaica.pdf](http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/16960/1/Semicondutores_Modelo_matem?tico%20da%20c?lula%20fotovoltaica.pdf).
- Castro, A.L., M.R. Nunes, M.D. Carvalho, L.P. Ferreira, J.-C. Jumas, F.M. Costa, and M.H. Florêncio. 2009. "Doped Titanium Dioxide Nanocrystalline Powders with High Photocatalytic Activity." *Journal of Solid State Chemistry* 182 (7): 1838–45. doi:10.1016/j.jssc.2009.04.020.
- Chapin, D. M., C. S. Fuller, and G. L. Pearson. 1954. "A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power." *Journal of Applied Physics* 25 (5): 676. doi:10.1063/1.1721711.
- Chen, Lili, Weiwei Tan, Jingbo Zhang, Xiaowen Zhou, Xiaoling Zhang, and Yuan Lin. 2010. "Fabrication of High Performance Pt Counter Electrodes on Conductive Plastic Substrate for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells." *Electrochimica Acta* 55 (11): 3721–26. doi:10.1016/j.electacta.2010.01.108.
- Christians, Jeffrey A, Raymond C M Fung, and Prashant V Kamat. 2014. "An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide." *Journal of the American Chemical Society* 136 (2): 758–64. doi:10.1021/ja411014k.
- Dedavid, Berenice Anina, Carmem Isse Gomes, and Giovanna Machado. 2007. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA*. EDIPUCRS.
- DGEG. 2014. *Renováveis - Estatísticas Rápidas Nº 112*.
- DGGE. 2005. *Renováveis - Estatísticas Rápidas Nº 10*.
- Dhas, Vivek, Subas Muduli, Shruti Agarkar, Abhimanyu Rana, Beatrice Hannover, Rahul Banerjee, and Satishchandra Ogale. 2011. "Enhanced DSSC Performance with High Surface Area Thin Anatase TiO₂ Nanoleaves." *Solar Energy* 85 (6): 1213–19. doi:10.1016/j.solener.2011.02.029.
- Einstein, Albert. 1905. "On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light." *Annalen Der Physik*, 132–48.
- El Chaar, L., L.A. Lamont, and N. El Zein. 2011. "Review of Photovoltaic Technologies." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (5): 2165–75. doi:10.1016/j.rser.2011.01.004.
- EPIA. 2013. *Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017*. http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/GMO_2013_-_Final_PDF.pdf.
- Esteves, José Carlos Magro. 2007. "Optimização de Sistemas Híbridos Fotovoltaicos-Eólicos Em Zonas Insulares de Diversidade Climática-Arquipélago Da Madeira". Universidade da Madeira. <http://www.lrec.pt/documentos/investigacao5.pdf>.
- European-Commission. 2011. *SPECIAL EUROBAROMETER 364*. http://ec.europa.eu/public_opinion/archives/ebs/ebs_364_en.pdf.

- Feltrin, Andrea, and Alex Freundlich. 2008. "Material Considerations for Terawatt Level Deployment of Photovoltaics." *Renewable Energy* 33 (2): 180–85. doi:10.1016/j.renene.2007.05.024.
- Fregosi, Luciano Leandro. 2000. "Medidas de Caracterização Para Microeletrônica - Perfilometria". Universidade Estadual de Campinas.
- Fritts, C E. 1883. "On a New Form of Selenium Photocell." *American Journal of Science* 26: 465.
- Ghows, Narjes, and Mohamad H Entezari. 2010. "Ultrasound with Low Intensity Assisted the Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ without Calcination." *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (5): 878–83. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.03.010.
- Gomez, R, and P Salvador. 2005. "Photovoltage Dependence on Film Thickness and Type of Illumination in Nanoporous Thin Film Electrodes according to a Simple Diffusion Model." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 88 (4): 377–88. doi:10.1016/j.solmat.2004.11.008.
- Grätzel, Michael. 2003. "Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2): 145–53. doi:10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- Green, Martin A., Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. 2014. "Solar Cell Efficiency Tables (version 44)." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22 (7): 701–10. doi:10.1002/pip.2525.
- Hagfeldt, Anders, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. 2010. "Dye-Sensitized Solar Cells." *Chemical Reviews* 110 (11): 6595–6663. doi:10.1021/cr900356p.
- Hall, DAVID B., Patrick Underhill, and JOHN M. Torkelson. 1998. "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films." *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE* 38: 2039–45.
- Hertz, H. 1887. "Ueber Einen Einfluss Des Ultravioletten Lichtes Auf Die Electriche Entladung." *Annalen Der Physik Und Chemie* 267 (8): 983–1000. doi:10.1002/andp.18872670827.
- Hodes, Gary. 2013. "Applied Physics. Perovskite-Based Solar Cells." *Science (New York, N.Y.)* 342 (6156): 317–18. doi:10.1126/science.1245473.
- Huang, Chung-Yi, Ying-Chan Hsu, Jian-Ging Chen, Vembu Suryanarayanan, Kun-Mu Lee, and Kuo-Chuan Ho. 2006. "The Effects of Hydrothermal Temperature and Thickness of TiO₂ Film on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (15): 2391–97. doi:10.1016/j.solmat.2006.03.012.
- Hurum, Deanna C., Alexander G. Agrios, Kimberly A. Gray, Tijana Rajh, and Marion C. Thurnauer. 2003. "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR." *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (19): 4545–49. doi:10.1021/jp0273934.
- Hwang, Daesub, Horim Lee, Sung-Yeon Jang, Seong Mu Jo, Dongho Kim, Yongsok Seo, and Dong Young Kim. 2011. "Electrospray Preparation of Hierarchically-Structured Mesoporous TiO₂ Spheres for Use in Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells." *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (7): 2719–25. doi:10.1021/am200517v.

- IEA. 2010. *Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy*.
http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/pv_roadmap.pdf.
- IEC. 2008. "Photovoltaic Devices – Part 1: Measurement of Photovoltaic Current-Voltage Characteristics."
- Im, Jeong-Hyeok, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 2011. "6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell." *Nanoscale* 3 (10): 4088–93. doi:10.1039/c1nr10867k.
- Ito, Seigo. 2003. "Facile Fabrication of Mesoporous TiO₂ Electrodes for Dye Solar Cells: Chemical Modification and Repetitive Coating." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 76 (1): 3–13. doi:10.1016/S0927-0248(02)00209-X.
- Ito, Seigo, Takurou N. Murakami, Pascal Comte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel. 2008. "Fabrication of Thin Film Dye Sensitized Solar Cells with Solar to Electric Power Conversion Efficiency over 10%." *Thin Solid Films* 516 (14): 4613–19. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.090.
- Jennings, James Robert. 2008. "Characterization and Modelling of Dye-Sensitized Solar Cells". University of Bath.
- Jeon, Nam Joong, Jaemin Lee, Jun Hong Noh, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Sang Il Seok. 2013. "Efficient Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials." *Journal of the American Chemical Society* 135 (51): 19087–90. doi:10.1021/ja410659k.
- Koops, Sara E, Brian C O'Regan, Piers R F Barnes, and James R Durrant. 2009. "Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of the American Chemical Society* 131 (13): 4808–18. doi:10.1021/ja8091278.
- Kovash, Curtiss S., James D. Hoefelmeyer, and Brian A. Logue. 2012. "TiO₂ Compact Layers Prepared by Low Temperature Colloidal Synthesis and Deposition for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells." *Electrochimica Acta* 67 (April): 18–23. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.092.
- Kwak, Dong-Joo, Byung-Ho Moon, Don-Kyu Lee, Cha-Soo Park, and Youl-Moon Sung. 2011. "Comparison of Transparent Conductive Indium Tin Oxide, Titanium-Doped Indium Oxide, and Fluorine-Doped Tin Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cell Application." *Journal of Electrical Engineering and Technology* 6 (5): 684–87. doi:10.5370/JEET.2011.6.5.684.
- Lee, Jung-Kun, and Mengjin Yang. 2011. "Progress in Light Harvesting and Charge Injection of Dye-Sensitized Solar Cells." *Materials Science and Engineering: B* 176 (15): 1142–60. doi:10.1016/j.mseb.2011.06.018.
- Lee, Kun-Mu, Vembu Suryanarayanan, and Kuo-Chuan Ho. 2007. "A Study on the Electron Transport Properties of TiO₂ Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (15-16): 1416–20. doi:10.1016/j.solmat.2007.03.007.

- . 2009. "Influences of Different TiO₂ Morphologies and Solvents on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of Power Sources* 188 (2): 635–41. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.002.
- Lee, Michael M, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N Murakami, and Henry J Snaith. 2012. "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites." *Science (New York, N.Y.)* 338 (6107): 643–47. doi:10.1126/science.1228604.
- Li, Tina C, Alexander M Spokoyny, Chunxing She, Omar K Farha, Chad A Mirkin, Tobin J Marks, and Joseph T Hupp. 2010. "Ni(III)/(IV) Bis(dicarbollide) as a Fast, Noncorrosive Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of the American Chemical Society* 132 (13): 4580–82. doi:10.1021/ja100396n.
- Lin, Jianjian, Andrew Nattestad, Hua Yu, Yang Bai, Lianzhou Wang, Shi Xue Dou, and Jung Ho Kim. 2014. "Highly Connected Hierarchical Textured TiO₂ Spheres as Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of Materials Chemistry A* 2 (23): 8902. doi:10.1039/c3ta15444k.
- Lin, Lu-Yin, Chuan-Pei Lee, R. Vittal, and Kuo-Chuan Ho. 2010. "Selective Conditions for the Fabrication of a Flexible Dye-Sensitized Solar Cell with Ti/TiO₂ Photoanode." *Journal of Power Sources* 195 (13): 4344–49. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.031.
- Liu, Mingzhen, Michael B Johnston, and Henry J Snaith. 2013. "Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition." *Nature* 501 (7467): 395–98. doi:10.1038/nature12509.
- Lobato, K, and L M Peter. 2006. "Direct Measurement of the Temperature Coefficient of the Electron Quasi-Fermi Level in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Using a Titanium Sensor Electrode." *The Journal of Physical Chemistry. B* 110 (43): 21920–23. doi:10.1021/jp064538o.
- Lobato, Killian. 2007. "Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells". University of Bath.
- Loferski, Joseph J. 1956. "Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion." *Journal of Applied Physics* 27 (7): 777. doi:10.1063/1.1722483.
- Ludin, Norasikin A., A.M. Al-Alwani Mahmoud, Abu Bakar Mohamad, Abd. Amir H. Kadhum, Kamaruzzaman Sopian, and Nor Shazlinah Abdul Karim. 2014. "Review on the Development of Natural Dye Photosensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (March): 386–96. doi:10.1016/j.rser.2013.12.001.
- Luque, Antonio, and Steven Hegedus, eds. 2011. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Second Edi. Wiley.
- Monteiro, Alcino João dos Santos Cunha. 2005. "Revestimentos Multicamada PVD Com Comportamento Electrocrómico". Universidade do Minho. <http://hdl.handle.net/1822/3280>.

- Moser, James. 1887. "Notiz Über Verstärkung Photoelektrischer Ströme Durch Optische Sensibilisierung." *Monatshefte Fur Chemie* 8: 373.
- Nazeeruddin, Md. K., Etienne Baranoff, and Michael Grätzel. 2011. "Dye-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview." *Solar Energy* 85 (6): 1172–78. doi:10.1016/j.solener.2011.01.018.
- Ni, Meng, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, and K. Sumathy. 2006. "An Analytical Study of the Porosity Effect on Dye-Sensitized Solar Cell Performance." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (9): 1331–44. doi:10.1016/j.solmat.2005.08.006.
- Nogueira, Ana Flávia. 2001. "Células Solares de 'Grätzel' Com Eletrólito Polimérico". Universidade Estadual de Campinas.
- O'Regan, Brian, and Michael Grätzel. 1991. "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films." *Nature* 353 (6346): 737–40. doi:10.1038/353737a0.
- Odobel, Fabrice, Loïc Le Pleux, Yann Pellegrin, and Errol Blart. 2010. "New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of P-Type Semiconductors: Challenges and Opportunities." *Accounts of Chemical Research* 43 (8): 1063–71. doi:10.1021/ar900275b.
- Ohno, Teruhisa, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda, and Michio Matsumura. 2001. "Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases." *Journal of Catalysis* 203 (1): 82–86. doi:10.1006/jcat.2001.3316.
- Ohtani, B., O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe. 2010. "What Is Degussa (Evonik) P25? Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2-3): 179–82. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- Pagliaro, Mario, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna, and Vittorio Loddo. 2009. "Nanochemistry Aspects of Titania in Dye-Sensitized Solar Cells." *Energy & Environmental Science* 2 (8): 838. doi:10.1039/b903030a.
- Pan, Kai, Wei Zhou, Guohui Tian, Qingjiang Pan, Chungui Tian, Tengfeng Xie, Youzhen Dong, Dejun Wang, and Honggang Fu. 2011. "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Large-Pore Mesoporous TiO₂ with Controllable Pore Diameters." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2011 (30): 4730–37. doi:10.1002/ejic.201100395.
- Park, Nam-Gyu. 2014. "Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology." *Materials Today*, August. doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- Péchy, Peter, Thierry Renouard, Shaik M. Zakeeruddin, Robin Humphry-Baker, Pascal Comte, Paul Liska, Le Cevey, et al. 2001. "Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells." *Journal of the American Chemical Society* 123 (8): 1613–24. doi:10.1021/ja003299u.
- Pernick, Ron, and Clint Wilder. 2008. *Utility Solar Assessment (USA) Study*. <http://www.caba.org/resources/Documents/IS-2008-105.pdf>.
- R. Crandall, and W. Luft. 1995. *The Future of Amorphous Silicon Photovoltaic Technology*.

- Rappaport, Paul. 1959. "The Photovoltaic Effect and Its Utilization." *RCA REVIEW* 20: 373–97.
- REN21. 2012. "Renewables 2012 Global Status Report."
- Santulli, Alexander C, Christopher Koenigsmann, Amanda L Tiano, Donald DeRosa, and Stanislaus S Wong. 2011. "Correlating Titania Morphology and Chemical Composition with Dye-Sensitized Solar Cell Performance." *Nanotechnology* 22 (24): 245402. doi:10.1088/0957-4484/22/24/245402.
- Sapp, Shawn A., C. Michael Elliott, Cristiano Contado, Stefano Caramori, and Carlo A. Bignozzi. 2002. "Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of the American Chemical Society* 124 (37): 11215–22. doi:10.1021/ja027355y.
- Sequeira, Sara Isabel Holbeche. 2012. "Células Solares Sensibilizadas Por Novos Corantes Derivados de Cumarinas."
- Shin, Inyoung, Hyunwoong Seo, Min-Kyu Son, Jin-Kyoung Kim, K. Prabakar, and Hee-Je Kim. 2010. "Analysis of TiO₂ Thickness Effect on Characteristic of a Dye-Sensitized Solar Cell by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy." *Current Applied Physics* 10 (3): S422–S424. doi:10.1016/j.cap.2009.12.039.
- Shockley, William, and Hans J. Queisser. 1961. "Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells." *Journal of Applied Physics* 32 (3): 510. doi:10.1063/1.1736034.
- Silva, Carlos Wagner Moura e. 2005. "Caracterização Tribológica de Filmes Finos de DLC-Si Processados Por PACVD". Universidade Federal de Ouro Preto.
- Smestad, Greg P. 1998. "Education and Solar Conversion:" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1-2): 157–78. doi:10.1016/S0927-0248(98)00056-7.
- Syrrokostas, G., M. Giannouli, and P. Yianoulis. 2009. "Effects of Paste Storage on the Properties of Nanostructured Thin Films for the Development of Dye-Sensitized Solar Cells." *Renewable Energy* 34 (7): 1759–64. doi:10.1016/j.renene.2008.12.029.
- Tang, Xiao, Jueshi Qian, Zhi Wang, Hua Wang, Qing Feng, and Gaobin Liu. 2009a. "Comparison of Low Crystallinity TiO₂ Film with Nanocrystalline Anatase Film for Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2): 386–91. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.072.
- . 2009b. "Comparison of Low Crystallinity TiO₂ Film with Nanocrystalline Anatase Film for Dye-Sensitized Solar Cells." *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2): 386–91. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.072.
- Thavasi, V., V. Renugopalakrishnan, R. Jose, and S. Ramakrishna. 2009. "Controlled Electron Injection and Transport at Materials Interfaces in Dye Sensitized Solar Cells." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 63 (3): 81–99. doi:10.1016/j.mser.2008.09.001.
- Tobin, Laura L., Thomas O'Reilly, Dominic Zerulla, and John T. Sheridan. 2011. "Characterising Dye-Sensitised Solar Cells." *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 122 (14): 1225–30. doi:10.1016/j.ijleo.2010.07.028.

- Tsai, Tsung-Hsuan, Shr-Chiang Chiou, and Shen-Ming Chen. 2011. "Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by Using Graphene-TiO₂ Composites as Photoelectrochemical Working Electrode." *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 6: 3333–43.
- Valadares, Eduardo de Campos, and Alysson Magalhães Moreira. 1998. *ENSINANDO FÍSICA MODERNA NO SEGUNDO GRAU: EFEITO FOTOELÉTRICO, LASER E EMISSÃO DE CORPO NEGRO*. <https://150.162.1.115/index.php/fisica/article/viewFile/6896/7584>.
- Van de Lagemaat, Jao, Kurt D. Benkstein, and Arthur J. Frank. 2001. "Relation between Particle Coordination Number and Porosity in Nanoparticle Films: Implications to Dye-Sensitized Solar Cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (50): 12433–36. doi:10.1021/jp013369z.
- Wang, Fengli, Navaneetha K Subbaiyan, Qian Wang, Caitlin Rochford, Guowei Xu, Rongtao Lu, Alan Elliot, Francis D'Souza, Rongqing Hui, and Judy Wu. 2012. "Development of Nanopatterned Fluorine-Doped Tin Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Light Trapping." *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (3): 1565–72. doi:10.1021/am201760q.
- Wang, Zhong-Sheng, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima, and Hironori Arakawa. 2004. "Significant Influence of TiO₂ Photoelectrode Morphology on the Energy Conversion Efficiency of N719 Dye-Sensitized Solar Cell." *Coordination Chemistry Reviews* 248 (13–14): 1381–89. doi:10.1016/j.ccr.2004.03.006.
- Wienke, J., J.M. Kroon, P.M. Sommeling, R. Kinderman, M. Späth, J.A.M. van Roosmalen, and W.C. Sinke. 1997. "Effect of TiO₂ - Electrode Properties on the Efficiency of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells." <http://www.ecn.nl/docs/library/report/1997/rx97033.pdf>.
- Wu, Yongzhen, and Weihong Zhu. 2013. "Organic Sensitizers from D-Π-A to D-A-Π-A: Effect of the Internal Electron-Withdrawing Units on Molecular Absorption, Energy Levels and Photovoltaic Performances." *Chemical Society Reviews* 42 (5): 2039–58. doi:10.1039/c2cs35346f.
- WWW-MINCRYST. 2014. "Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and Their Structural Analogues." <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.
- Xu, Sheng, Cong-hua Zhou, Ying Yang, Hao Hu, Bobby Sebo, Bo-lei Chen, Qi-dong Tai, and Xingzhong Zhao. 2011. "Effects of Ethanol on Optimizing Porous Films of Dye-Sensitized Solar Cells." *Energy & Fuels* 25 (3): 1168–72. doi:10.1021/ef101546a.
- Yan, Keyou, Yongcai Qiu, Wei Chen, Min Zhang, and Shihe Yang. 2011. "A Double Layered Photoanode Made of Highly Crystalline TiO₂ Nanooctahedra and Agglutinated Mesoporous TiO₂ Microspheres for High Efficiency Dye Sensitized Solar Cells." *Energy & Environmental Science* 4 (6): 2168. doi:10.1039/c1ee01071a.
- Yun, Tae Kwan, Sung Soo Park, Duckhyun Kim, Yong-Kyung Hwang, Seong Huh, Jae Young Bae, and Yong Sun Won. 2011. "Pore-Size Effect on Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Composed of Mesoporous Anatase-Titania." *Journal of Power Sources* 196 (7): 3678–82. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.162.

- Zeng, Wangdong, Yiming Cao, Yu Bai, Yinghui Wang, Yushuai Shi, Min Zhang, Fangfang Wang, Chunyue Pan, and Peng Wang. 2010. "Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks." *Chemistry of Materials* 22 (5): 1915–25. doi:10.1021/cm9036988.
- Zhang, Zhibo, Chen-Chi Wang, Rama Zakaria, and Jackie Y. Ying. 1998. "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts." *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (52): 10871–78. doi:10.1021/jp982948+.

Anexo 1: Preparação passo a passo dos vidros a utilizar nos contra-eléttodos

1 - O berbequim que fura os vidros encontra-se pendurado na bancada existente entre as duas salas do laboratório. É neste local que ele tem que ser colocado depois de utilizado.

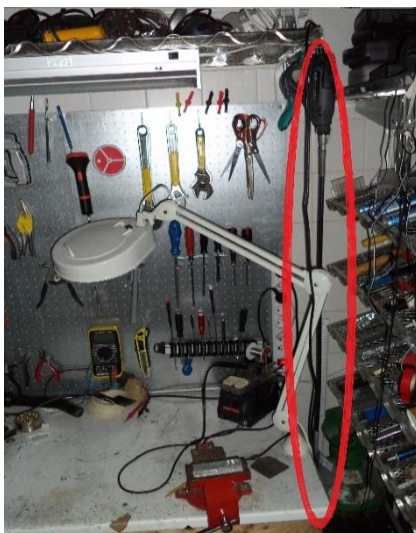


Figura A1.1: Posição do berbequim

2 - Retirar o tubo que funciona como extensão do berbequim (figura A1.2), de seguida retirar a ponta deste tubo (figura A1.3) e coloca-la logo à saída do berbequim, no local em que se encontrava a porca (figura A1.4) que liga ao tubo.

MUITO IMPORTANTE: É necessário guardar o tubo e a porca num local seguro para não os perder.



Figura A1.2: Berbequim como se encontra na bancada e como deve ser lá deixado no final de utilizado.



Figura A1.3: Ponta do berbequim que é necessário guardar



Figura A1.4: Porca não utilizada e que deve ser guardada

3 - Colocar a broca de 0,8 mm no berbequim.

4 - Montar o berbequim na respetiva estação de trabalho.



Figura A1.5: Estação de trabalho utilizada para furar os vidros

5 - Marcar num vidro a zona a furar, ou seja a correspondente ao ponto a vermelho na figura seguinte.

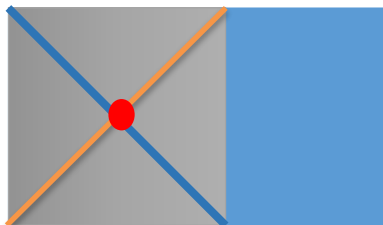


Figura A1.6: Demarcação da zona a furar no vidro.

6 - Cobrir com água a zona a furar. Pelo menos a zona em que a broca atinge o vidro tem que estar debaixo de água, no entanto o ideal é encher todo o cilindro da mesa de trabalho.

7 - Furar o vidro até meio, virar o vidro de lado e furar novamente. Caso exista algum problema com a posição do vidro na mesa, é provável que o furo não fique certo, neste caso deve-se ajustar a posição da mesa até se conseguir um alinhamento perfeito.

NOTA: se por algum motivo não for possível o ajuste perfeito pode-se furar o vidro sem virar de lado, devendo para tal ser furado do lado com FTO par o lado sem FTO. Neste caso é necessário ter cuidado com a pressão exercida para arrancar o mínimo vidro possível no local em que sai a broca.

8 – Esfregar cada um dos vidros com detergente, passar por água da torneira para remover o detergente e de seguida por água destilada.

9 – Colocar os vidros nas camaras de limpeza, encher com água destilada e detergente e levar 15 minutos aos ultrassons.

10 – Retirar a mistura de água e detergente das camaras e colocar água destilada, ou ultrapura nestas. Depois de remover a água colocar acetona e levar 15 minutos aos ultrassons.

11 – Repetir o passo anterior substituindo a acetona por isopropanol e de seguida este por etanol. Entre cada solvente passar sempre por água destilada, ou ultrapura. No fim do processo de limpeza deixar os vidros nas camaras em etanol limpo.

12 – Limpar o suporte utilizado na deposição (figura A1.7) com um pano embebido em acetona e de seguida em etanol.

NOTA: no manuseamento deste suporte é necessário utilizar sempre luvas.



Figura A1.7: Suporte no qual são montadas os vidros para evaporação.

13 – Colocar os vidros no suporte, tendo o cuidado de deixar sempre a zona com FTO virada para cima, isto é, deixando a zona sem FTO do lado da bancada.

Anexo 2: Preparação passo a passo do sensibilizador

Secagem dos solventes

O passo inicial da preparação da solução de corante é a secagem dos solventes. Este passo é importante devido à pureza que é necessário que os solventes possuam para as soluções que se pretende preparar. É de grande importância principalmente a ausência de água no solvente.

O processo utilizado para a secagem é a destilação simples. Este processo baseia-se no princípio de que quando se aquece uma mistura de substâncias, a que tiver a menor temperatura de ebulição evapora primeiro. Além disso apenas se inicia a evaporação da segunda substância com menor ponto de ebulição quando a primeira tiver evaporado completamente.

A mistura a destilar contida no balão de destilação é aquecida pela manta de aquecimento, provocando a evaporação da substância com menor ponto de ebulição, que no caso é o solvente que se pretende recolher. Ao evaporar o solvente vai deixar o balão de destilação e passar para o condensador. No condensador existe um tubo no qual circula água no seu interior, que mantém o tubo arrefecido. Ao entrar em contato com este tubo o vapor do solvente vai condensar, começando assim a juntar-se no interior do condensador, no estado líquido, o solvente que se pretende recolher no estado líquido.

Como se pretende evitar que exista água no solvente a recolher, e como a destilação não é um processo com uma eficiência perfeita, adiciona-se à mistura a destilar um agente secante. Este agente secante tem como função absorver a água, evitando que ela se evapore em conjunto com o solvente pretendido.

O agente secante depende do solvente que se pretende destilar. Neste caso utilizou-se para ambos os solventes o mesmo agente secante, o hidreto de cálcio.

Material necessário

- Mantas de aquecimento
- Aparelho de ultrassons
- Balão de destilação
- Condensador para destilação
- Balão volumétrico
- Proveta
- Espátula para pesagens
- Balão de borracha
- Ampola de destilação
- Adaptadores

Reagentes utilizados

- N719
- Acetonitrilo
- Etanol
- Hidreto de Cálcio

Destilação

1. Num balão de destilação colocar acetonitrilo e adicionar hidreto de cálcio;
2. Num outro balão de destilação colocar etanol e juntar-lhe também hidreto de cálcio;
3. Colocar cada um dos balões anteriores numa manta de aquecimento;
4. Ligar cada balão à respetiva ampola de destilação, ligando de seguida a esta um condensador, caso necessário colocar adaptadores entre as ligações;
5. Ligar a mangueira na qual vai circular a água a cada um dos condensadores;
6. Encher um balão de borracha com azoto e colocá-lo no topo de condensador para obrigar à saída do ar do interior deste. Para tal é necessário abrir a torneira que será utilizada para a recolha do solvente, sendo depois desligada antes de se esvaziar completamente o balão;
7. Forrar com folha de alumínio o condensador para permitir que a destilação seja mais rápida;
8. Repetir os pontos 6 e 7 para o outro condensador;
9. Ligar as mantas de aquecimento.

Solução do corante

1. Num balão volumétrico pesar a quantidade de corante desejada;
2. Numa proveta fazer uma mistura 1:1 de etanol e de acetonitrilo;
3. Colocar a quantidade necessária da mistura anterior no balão volumétrico;
4. Agitar o balão para dissolver o corante, caso necessário utilizar ultrassons para uma melhor dissolução;
5. Utilizar azoto gasoso para substituir o ar no interior do balão volumétrico, e de seguida selar o balão com parafilme.

Anexo 3: Protocolo passo a passo de selagem das células utilizando o laser

Preparação da amostra

1. Inicialmente é necessária a preparação do selante, para tal existem umas folhas A4 já preparadas. Caso o vidro tenha um corte perfeito a folha a utilizar seria a “selante 15x15”, no entanto para se precaverem eventuais defeitos no corte do vidro existem outras folhas já preparadas com 16x16 e 17x17 mm.
2. Depois de escolhida e impressa a folha poderá ser necessário prolongar as linhas até à margem da folha, terminado este processo a folha deve ser colocada sobre o selante e unida a este em todas as arestas por fita-cola.
3. De seguida deve-se cortar uma tira de selante, e com o auxílio de um furador retirar o centro de cada quadrado de selante;
 - a. A finalidade das linhas a tracejado das folhas de selante é definir o centro, o ponto em que se cruzam é o centro do quadrado;
 - b. Uma forma simples de furar sempre no local certo é retirar o fundo do furador, por forma a se ver sempre onde se está a furar;
 - c. O furador a utilizar tem que fazer buracos exatamente iguais ao que foi utilizado para definir a área ativa.
4. Retirar a amostra corada da solução em que se encontrava guardada, ou da solução do corante, e lavá-la com etanol para remover o excesso de corante.
5. Usando uma pistola de azoto secar o etanol.
6. Colocar o selante sobre o elétrodo corado, tendo o cuidado deste tapar toda a área de vidro condutor e de toda a área ativa ficar contida na zona furada do selante.
7. Colocar o contra-elétrodo platinado sobre o conjunto anterior, tendo o cuidado de a área platina ficar do lado em contacto com o selante. Além disso é necessário garantir que o furo do contra-elétrodo fica sobre a área ativa.
8. Colocar molas de orelhas na lateral da sandwich anterior para manter o conjunto unido.
9. Com um multímetro confirmar que a sandwich não está em curto-circuito.

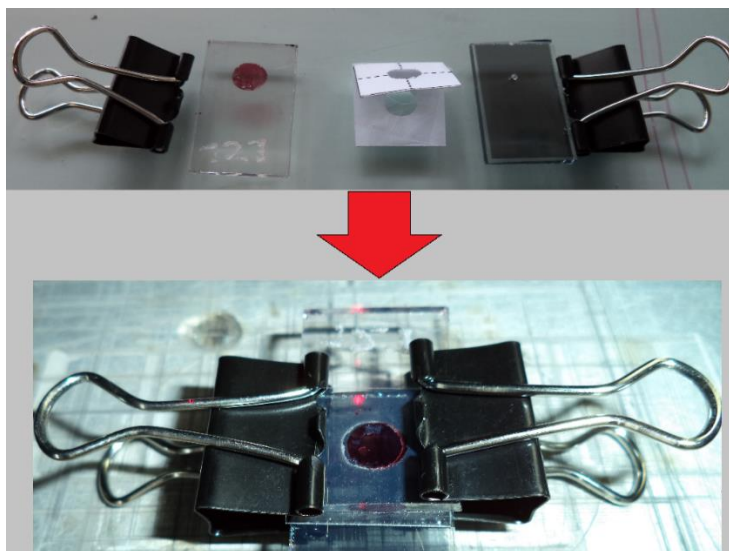


Figura A3.1: Constituintes da sandwich e célula pronta a selar.

Utilização do LASER

1. Na porta que dá acesso à sala ligar a iluminação da placa que alerta para que se esta a utilizar o LASER. Esta porta é para estar sempre fechada durante a utilização do equipamento.
2. Na fonte de tensão existente junto ao LASER verificar que, na placa de circuitos, apenas se encontra ligado o fio correspondente ao neutro. Caso esteja ligado outro fio desligá-lo.
3. Ligar o botão do adaptador da camara existente por cima do ecrã;
 - a. Quando se liga este botão existe um conjunto de outro equipamento que passa a estar ligado, são eles o ecrã, a camara e a lâmpada que ilumina a mesa de trabalho do LASER;
 - b. Caso algum deste não ligue deve ser ligado manualmente.
4. Ligar o controlador do LASER, aparelho existente por baixo do ecrã e identificado pelo nome *ScanMaster 1000*.
5. Retirar a tampa da lente do LASER;
 - a. Neste momento já deverá ser visível o ponteiro LASER apontador na mesa de trabalho do LASER.
6. No computador iniciar o programa *ScanMaster Designer*;
 - a. O computador está sempre ligado, desligando-se apenas o ecrã;
 - b. Dado que o que se pretende é selar células do mais otimizado é o ficheiro *circular sealing 2*, contido na pasta Killian que se encontra na pasta Cortes, que está no ambiente de trabalho.
 - c. Caso se pretenda ajustar este programa ou criar um novo encontra-se explicado no protocolo geral de utilização do LASER como se deve fazer.
7. No *ScanMaster Designer* conectar o LASER ao computador.
8. Na mesa de trabalho colocar uma caixa de petri com cerca de 1.5 cm de altura e colocá-lhe em cima a amostra;
 - a. A caixa de petri serve para desfocar o LASER, permitindo assim que a área derretida seja maior.
9. Colocar os óculos de proteção existentes numa bolsa junto à mesa de trabalho.
10. Iniciar o varrimento LASER e posicionar a amostra no local pretendido sobre a mesa de trabalho;
 - a. Para tal premir o botão *Start* existente no menu *Home* do *ScanMaster Designer*;
 - b. Ver informações sobre segurança do ponteiro LASER na introdução.
11. Fechar o acrílico que permite o acesso à mesa de trabalho, por forma a impedir que a radiação do LASER atinja o exterior.
12. Por baixo da mesa de trabalho encontra-se uma tomada sêxtupla, ligar nesta tomada a ficha da fonte de alimentação do LASER;
 - a. Em princípio deverá ser a única ficha que se encontra desligada, e a tomada apenas terá um espaço livre.
13. No computador ligar o *HyperTerminal* que comunica com o LASER;
 - a. Existe para tal um atalho no ambiente de trabalho designado por LASER.
14. No *HyperTerminal* digitar o comando GS e premir *Enter*;
 - a. O controlador deverá devolver o resultado 5, 6, 15;
 - b. Caso apareçam símbolos estranhos no *HyperTerminal* significa que a fonte de alimentação do LASER não está ligando na tomada;
 - c. Caso o *HyperTerminal* devolva um código de erro do tipo EX em que X é um número inteiro, verificar se se usou maiúsculas e se não há espaços no fim do texto. De seguida tentar novamente escrever GS e ver se continua a dar erro;
 - d. Se nenhum dos anteriores resultar deve-se desligar a fonte de alimentação do LASER na tomada, ligar novamente e voltar a tentar.

15. Digitar SS 0.
16. Digitar SS 1.
17. Definir a intensidade utilizando o comando SI 250.
18. Escolher a onda digitando SW 27.
19. Caso os paços anteriores tenham sido todos corretamente executados o que aparecerá no *HyperTerminal* será:
 - GS
 - 5, 6, 15
 - SS 0
 - SS 1
 - SI 250
 - SW 27
20. Verificar utilizando o comando GW ou GI se os valores de intensidade e de onda foram devidamente aceites pelo controlador do LASER;
 - a. Os valores definidos anteriormente foram otimizados para a selagem de células no LASER utilizando selante de 60 µm.
21. Pretende-se agora iniciar a operação do LASER, para tal é necessário ligar o fio rosa na placa de circuitos da fonte de alimentação. O fio tem que ser ligado numa zona que tenha 5V de potencial em relação à massa;
 - a. Só se deve ligar o LASER quando o varrimento já tiver começado. Para isto é necessário em primeiro lugar iniciar o varrimento no *ScanMaster Designer* e só depois de se observar na câmara que o LASER se encontra em movimento é que deve ser ligado o fio na placa.
 - b. Apenas quando se liga o fio rosa numa zona da placa que esteja a 5V da massa, é que o LASER está em operação. Quando este fio estiver desligado apenas o LASER apontador estará em operação.
22. Assim que terminar o varrimento desligar o fio rosa da placa para desligar o LASER.
23. Deixar a amostra selada arrefecer durante alguns minutos, de seguida virar a amostra ao contrário e repetir o processo de selagem;
 - a. Pretende-se com este processo de selar dos dois lados obter uma selagem mais homogénea;
 - b. O tempo em que se deixa a amostra arrefecer pode ser o tempo de selar uma outra amostra de um lado.
 - c. Caso a selagem seja completamente bem-sucedida o selante deverá ficar completamente transparente na zona em que esteve em contacto com o LASER.
24. Quando todo o trabalho estiver concluído deve-se desligar todo o equipamento pela mesma ordem que se ligou;
 - a. Ou seja primeiro desliga-se o LASER na tomada sêxtupla, de seguida desliga-se o controlador e por fim o botão principal do sistema;
 - b. De seguida tapa-se a lente do LASER, desce-se o acrílico que tapa a mesa de trabalho e desliga-se o ecrã do computador;
 - c. Por fim desliga-se na porta da sala a iluminação do aviso de que o LASER está em operação.

Anexo 4: Protocolo da preparação passo a passo do eletrólito

Material necessário

- Manta de aquecimento
- Aparelho de ultrassons
- Balão de destilação
- Condensador para destilação
- Balão volumétrico
- Espátula para pesagens
- Balão de borracha
- Ampola de destilação
- Adaptadores

Reagentes utilizados

- Iodeto
- Iodeto de Lítio
- TBP
- Acetonitrilo
- Hidreto de Cálcio

Destilação para secagem do solvente

1. Num balão de destilação colocar acetonitrilo e adicionar hidreto de cálcio;
2. Colocar o balão anterior dentro de uma manta de aquecimento;
3. Ligar ao balão à ampola, e a ampola ao condensador, caso sejam necessários colocar adaptadores entre os equipamentos;
4. Ligar ao condensador a mangueira na qual vai circular a água;
5. Encher um balão de borracha com azoto e colocá-lo no topo do condensador para obrigar à saída do ar do interior deste. Para tal é necessário abrir a torneira da ampola de destilação que será utilizada para a recolha do solvente, sendo depois desligada antes de se esvaziar completamente o balão;
6. Forrar com folha de alumínio o condensador para permitir que a destilação seja mais rápida;
7. Ligar a manta de aquecimento.

Eletrólito

8. Num balão volumétrico pesar o iodeto de lítio, e de seguida o iodeto;
9. Adicionar ao balão anterior o volume pretendido de TBP;

10. Colocar acetonitrilo já destilado, depois de o deixar arrefecer até perfazer o volume de solução desejado;
11. Agitar o balão até à completa dissolução dos solutos, caso seja necessário utilizar ultrassons para ajudar neste processo;
12. Utilizar azoto gasoso para substituir o ar no interior do balão volumétrico, e de seguida selar o balão com parafilme.

Anexo 5: Corte a laser das lâminas de microscopia

Utilização do LASER

1. Na porta que dá acesso à sala ligar a iluminação da placa de alerta de que se esta a utilizar o LASER. Esta porta é para estar sempre fechada durante a utilização do LASER.
2. Na fonte de tensão existente junto ao LASER verificar que, na placa de circuitos, apenas se encontra ligado o fio correspondente ao neutro. Caso esteja ligado outro fio desliga-lo.
3. Ligar o botão do adaptador da camara existente por cima do ecrã;
 - a. Quando se liga este botão existe um conjunto de outro equipamento que passa a estar ligado, são eles o ecrã, a camara e a lâmpada que ilumina a mesa de trabalho;
 - b. Caso algum deste não ligue deve ser ligado manualmente.
4. Ligar o controlador do LASER, aparelho existente por baixo do ecrã e identificado pelo nome *ScanMaster 1000*.
5. Retirar a tampa da lente do LASER;
 - a. Neste momento já deverá ser visível o LASER apontador na mesa de trabalho.
6. No computador iniciar o programa *ScanMaster Designer*;
 - a. O computador está sempre ligado, desligando-se apenas o ecrã;
 - b. Existem um conjunto de ficheiros para cortar vidro já programados, contidos na pasta Killian que se encontra na pasta Cortes, que está no ambiente de trabalho;
 - c. Caso se pretenda ajustar alguns destes programas ou criar um novo encontra-se explicado no “protocolo geral de utilização do LASER” como se deve fazer.
7. No *ScanMaster Designer* conectar o LASER ao computador.
8. Colocar os óculos de proteção existentes numa bolsa junto à mesa de trabalho.
9. Iniciar o varrimento LASER e posicionar a amostra no local pretendido sobre a mesa de trabalho;
 - a. Para tal premir o botão *Start* existente no menu *Home* do *ScanMaster Designer*;
 - b. Pode ser necessário desenhar no vidro o percurso que se pretende que o LASER efetue para ser mais simples o posicionamento da amostra;
 - c. Ver informações sobre segurança do ponteiro LASER na introdução.
10. Fechar o acrílico que permite o acesso à mesa de trabalho, por forma a impedir que a radiação do LASER atinja o exterior.
11. Por baixo da mesa de trabalho encontra-se uma tomada sêxtupla, ligar nesta tomada a ficha da fonte de alimentação do LASER;
 - a. Em princípio deverá ser a única ficha que se encontra desligada, e a tomada apenas terá um espaço livre.
12. No computador ligar o *HyperTerminal* que comunica com o controlador do LASER;
 - a. Existe para tal um atalho no ambiente de trabalho designado por LASER.
13. No *HyperTerminal* digitar o comando GS e premir *Enter*;
 - a. O controlador deverá devolver o resultado 5, 6, 15;
 - b. Caso apareçam símbolos estranhos no *HyperTerminal* significa que a fonte de alimentação do LASER não está ligada na tomada;
 - c. Caso o *HyperTerminal* devolva um código de erro do tipo EX em que X é um número inteiro, verificar se se usou maiúsculas e se não há espaços no fim do texto. De seguida tentar novamente escrever GS e ver se continua a dar erro;
 - d. Se nenhum dos anteriores resultar deve-se desligar a fonte de alimentação do LASER na tomada, ligar novamente e voltar a tentar.
14. Digitar SS 0.
15. Digitar SS 1.

16. Definir a intensidade utilizando o comando SI 1000.
17. Escolher a onda digitando SW 0.
18. Caso os paços anteriores tenham sido todos corretamente executados o que aparecerá no *HyperTerminal* será:
 - GS
 - 5, 6, 15
 - SS 0
 - SS 1
 - SI 1000
 - SW 0
19. Verificar utilizando o comando GW ou GI se os valores de intensidade e de onda foram devidamente aceites pelo controlador;
20. Pretende-se agora iniciar a operação do LASER, para tal é necessário ligar o fio rosa na placa de circuitos da fonte de alimentação. O fio tem que ser ligado numa zona que tenha 5V de potencial em relação à massa;
 - a. Só se deve ligar o LASER quando o varrimento já tiver começado. Para isto é necessário em primeiro lugar iniciar o varrimento no *ScanMaster Designer* e só depois de se observar na câmara que o LASER se encontra em movimento é que deve ser ligado o fio na placa.
21. Assim que terminar o varrimento desligar o fio rosa da placa para desligar o LASER.
22. Quando todo o trabalho estiver concluído deve-se desligar todo o equipamento pela mesma ordem que se ligou;
 - a. Ou seja primeiro desliga-se a fonte de alimentação do LASER na tomada sêxtupla, de seguida desliga-se o controlador e por fim o botão da camara;
 - b. De seguida tapa-se a lente do LASER, desce-se o acrílico que tapa a mesa de trabalho e desliga-se o ecrã do computador;
 - c. Por fim desliga-se na porta da sala a iluminação do aviso de que o LASER está em operação.

Anexo 6: Exemplo de cálculos a partir da espectroscopia de impedância

O presente anexo serve para uma melhor compreensão do raciocínio utilizado na análise dos dados de espectroscopia de impedância. Em primeiro lugar são apresentadas 3 figuras, em que é mostrado o espectro de impedância medido para a melhor célula feita com pasta caseira. São apresentados nove espectros, medidos a nove tensões diferentes. As escalas dos eixos são ajustada por forma a mostrar os nove espectros.

Numa segunda parte do anexo é exemplificado para a situação de tensão de circuito aberto, como foram obtidos os valores do tempo de vida dos eletrões e da resistência ao transporte de carga provocada pela recombinação no filme semiconductor.

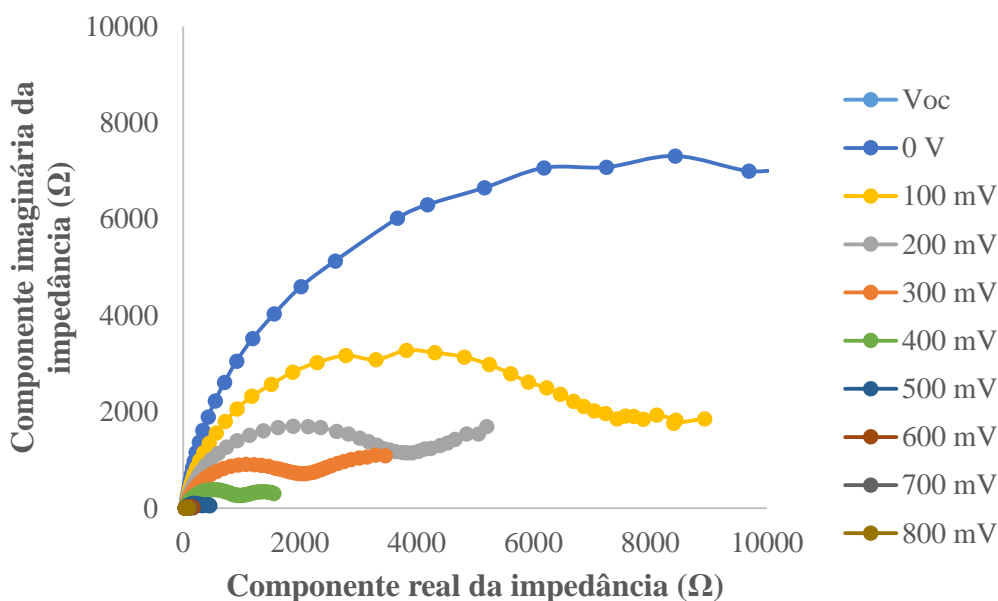


Figura A6.1: Gráfico de Nyquist da melhor célula da pasta caseira.

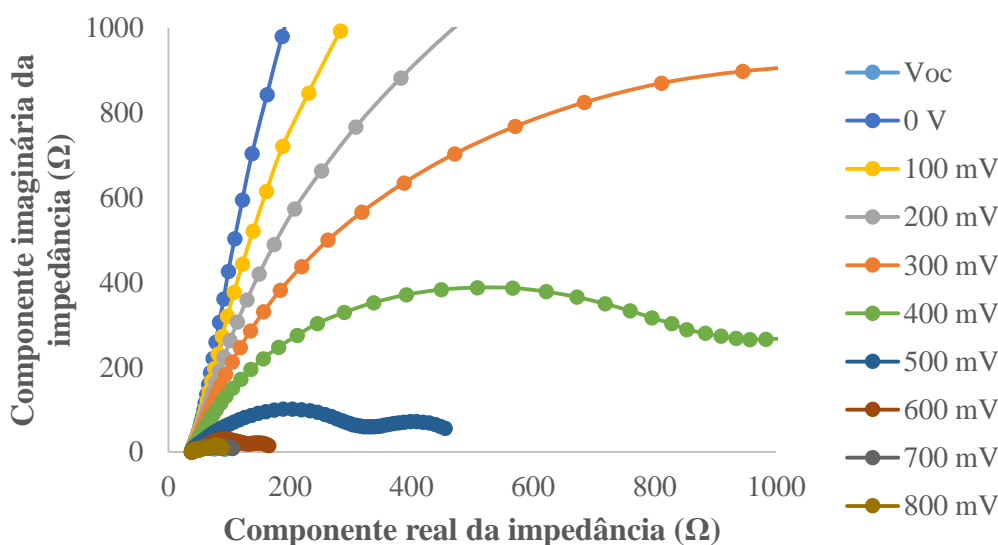


Figura A6.2: Gráfico da figura A6.1, mas com a representação de dados num intervalo menor.

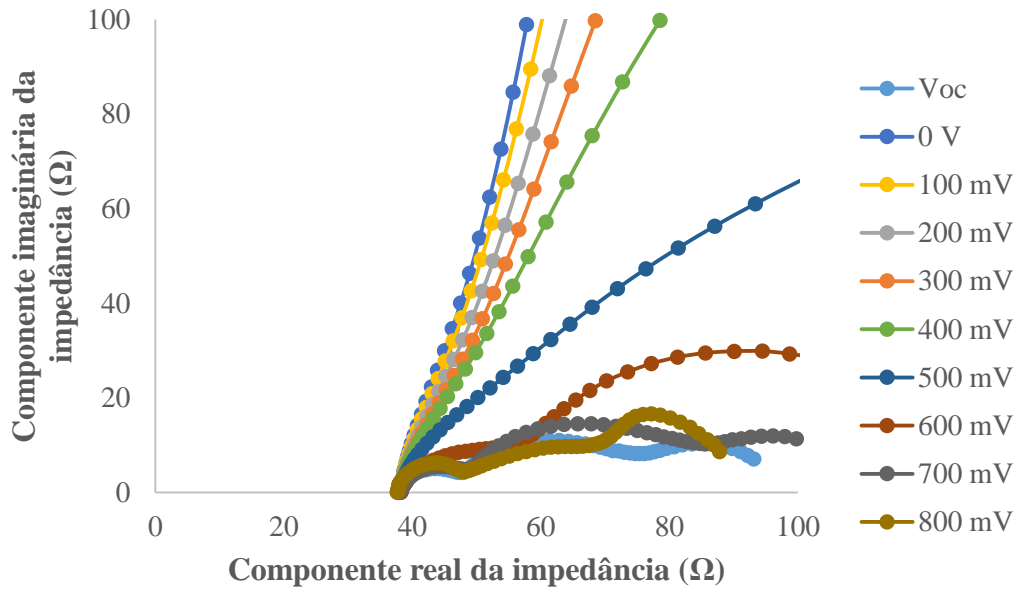


Figura A6.3: Gráfico de Nyquist para a mesma célula das figuras anteriores, considerando apenas impedâncias inferiores a 100Ω .

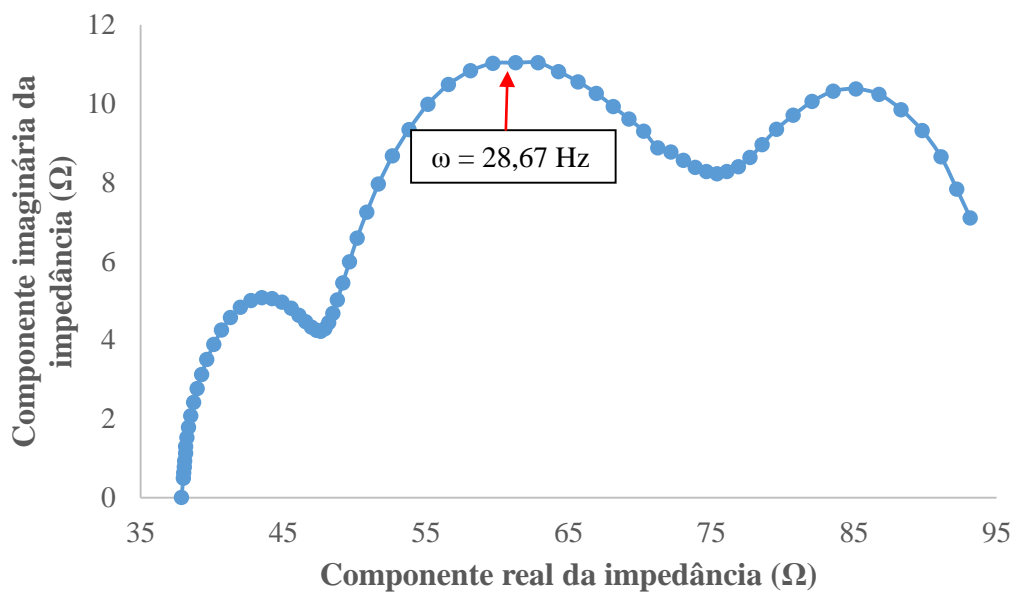


Figura A6.4: Gráfico de Nyquist para a tensão de circuito aberto, com indicação da frequência a que o semicírculo central atinge o máximo.

Como foi explicado anteriormente o inverso da frequência a que ocorre o máximo do semicírculo central corresponde ao tempo de vida dos elétrons no filme semicondutor, 35 ms.

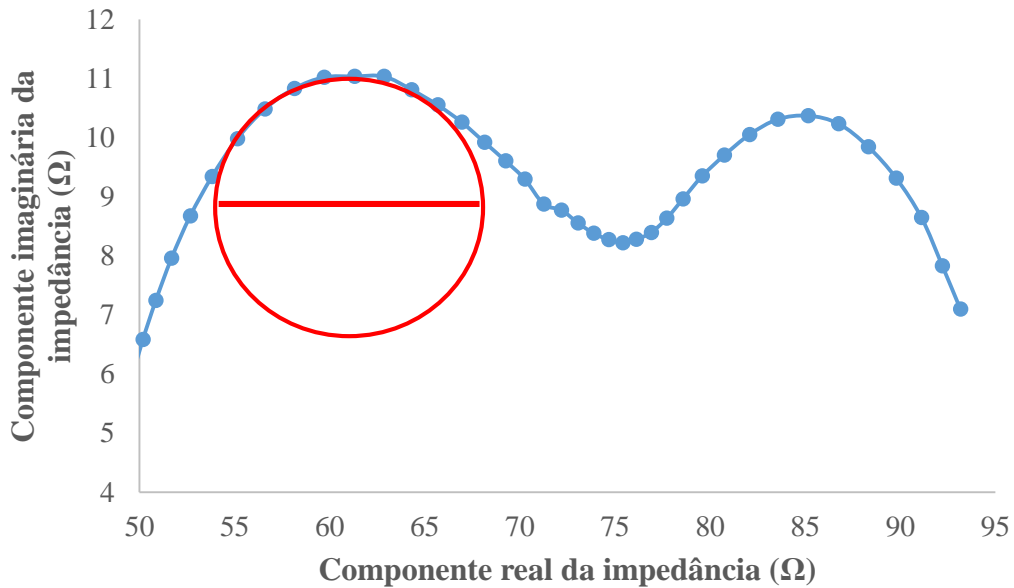


Figura A6.5: Gráfico de Nyquist para a tensão de circuito aberto, com representação de um círculo que pretende demonstrar como é encontrado o valor da resistência à recombinação.

Na figura A6.5 está representado a vermelho um círculo que pretende demonstrar como é calculada a resistência ao transporte de carga provocada pela recombinação no filme. O valor da resistência corresponde ao diâmetro do círculo. O círculo representado pretende apenas demonstrar como eram obtidos os valores, de facto a análise dos dados foi feita utilizando uma ferramenta do *software Autolab Nova*. Este programa permite a construção de círculos que se aproximam muito melhor aos dados que o representado na figura A6.5.