

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

*Este exemplar corresponde a  
redação final da tese defendida por  
João Roberto Moro e aprovada pela  
comissão julgadora em 22/07/1986.  
K. E. S. P.*

CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS SOLARES DE

$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  POLICRISTALINO

TRABALHO APRESENTADO À COMISSÃO DE  
PÓS-GRADUAÇÃO DA FACULDADE DE ENGE  
NHARIA DE CAMPINAS, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.

CAMPINAS, 1986

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
BIBLIOTECA CENTRAL  
**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de Doutorado

Título da Tese: Células Fotoeletroquímicas Solares de

$\text{CdSe Te}_{1-x}$  Policristalino

Autor: João Roberto Moro

Orientador: Prof.Dr. Paulo Motisuke

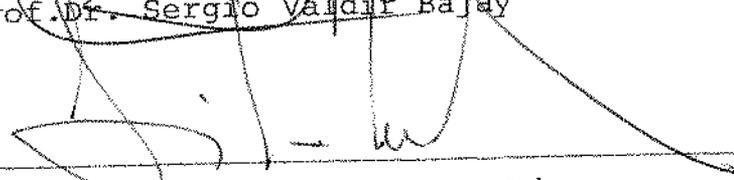
Co-orientador: Prof.Dr. Kamal Abdel Radi Ismail

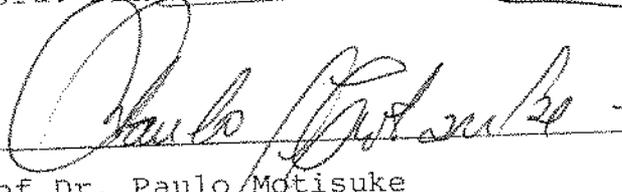
Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Kamal Abdel Radi Ismail

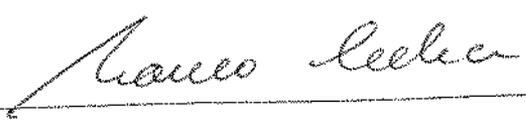
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Sergio Valdir Bajay

  
\_\_\_\_\_  
Prof.a. Dra. Silvia Azucena Nebra

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Paulo Motisuke

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Adalberto Fazzio

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Franco Decker

Campinas, 22/07/1986

JOÃO ROBERTO MORO

FÍSICO, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 1975

MESTRE EM FÍSICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 1979.

CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS SOLARES DE

$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  POLICRISTALINO

ORIENTADOR: PROF.DR. PAULO MOTISUKE

TRABALHO APRESENTADO À COMISSÃO DE  
PÓS-GRADUAÇÃO DA FACULDADE DE ENGE-  
NHARIA DE CAMPINAS, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Campinas, 1986

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL

*À Neide e*

*João Roberto*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Paulo Motisuke pela orientação indispensável.

Ao Prof.Dr. Kamal Abdel Radi Ismail pela co-orientação.

Ao Prof.Dr. Franco Decker pelas valiosas sugestões e grande cooperação.

Ao Prof.Dr. Milton Abramovich pelo apoio e incentivo.

Aos professores visitantes Dr. Norbert Müller-St, Dr. Gary Hodes, Dr. Pedro Salvador e Dr. José Francisco Julião pela colaboração.

Aos Profs.Drs. Massimo Vanzi - CPqD Telebrás e Antonio Celso F. Arruda do DEM e a técnica Rita pelas análises de microscopia eletrônica.

A Maria José P.S. Brasil e Fernando Iikawa pelas medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Fernando Henrique Machado (DREC) pelo auxílio nos afastamentos imprescindíveis para execução deste trabalho.

Aos técnicos Airton Lourenço e Luis A. Santiago pelo suporte fundamental no trabalho.

As Profas.Dras. Annette Gorenstein e Margarita B.C. Santos pela colaboração e incentivo.

Aos colegas Jorge, Neidenêi, Rubens e Carmen pela colaboração.

Ao Vasco, Guilherme e Charles pelos desenhos.

Ao Cícero e J. Carlos da oficina de vidro do IFGW pelos serviços em vidro e quartzo.

As Profas. M.A. Maciel e M.J. Motisuke pela colaboração.

A todos os componentes do grupo de Energia da Unicamp que de alguma forma colaboraram para este trabalho.

Aos funcionários e Professores da FEC-DEM e do IFGW que de algum modo participaram neste trabalho.

A Rosa, pelo trabalho de datilografia.

A FINEP, FAPESP e a UNICAMP pelo suporte financeiro.

## RESUMO

São apresentados métodos de fabricação de células fotoeletroquímicas solares (CFE), usando anodos fotosensíveis de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  e catodos de  $\text{CoS}$ , imersos em eletrólitos de poli sulfetos. Caracterizações dos eletrodos e do eletrólito, usando técnicas de eletroquímica e de espectroscopia óptica, forneceram subsídios na otimização dos processos de fabricação destas CFE.

Foram fabricados dois tipos de protótipos de CFE, os quais foram testados e analisados como dispositivos conversores de energia. Sua análise técnica econômica mostrou a viabilidade de produção destes dispositivos em escala industrial.

## ABSTRACT

We present the preparation method of photoelectrochemical solar cells (PEC), using  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  and CoS electrodes, immersed in polysulfide electrolytes. Electrochemical and optical characterization techniques of electrodes and electrolytes contributed to improve the processes of PEC fabrication. We produced two PEC prototypes which were tested and analysed as energy conversion devices. The technical and economical analysis of the cell show the feasibility of its industrial production.

## SIMBOLOGIA

CFE	- célula fotoeletroquímica
$V_{\text{redox}} = V^{\circ}$	- potencial de oxiredução
$E_F$	- energia do nível de Fermi do semiconductor
$E_V$	- energia da faixa de valência do semiconductor
$E_C$	- energia da faixa de condução do semiconductor
$E_g$	- energia de faixa proibida do semiconductor
$h$	- constante de Planck
$\nu$	- frequência
$h^+$	- prótons
$\eta_a$	- sobrepotencial do anodo
$\eta_c$	- sobrepotencial do catodo
$V_{BP}$	- potencial de banda plana
$E_{F,A}$	- energia de Fermi do anodo
$E_{F,C}$	- energia de Fermi do catodo
$V_{ca}$	- potencial de circuito aberto
$I_{cc}$	- corrente de curto circuito
$V_{Pmax}$	- potencial no ponto de potência máxima
$I_{Pmax}$	- corrente no ponto de potência máxima
$\eta_o$	- eficiência inicial
$\eta$	- eficiência
$ff$	- fator de preenchimento
$R_c$	- resistência de carga
$D_{hkl}$	- tamanho de grão cristalino na direção $\langle hkl \rangle$
$\beta_{cs}$	- largura a meia altura do pico desconvolucionado* do alargamento experimental
$K_{\beta}$	- constante de Warren
$\lambda$	- comprimento de onda
$\theta$	- ângulo de Bragg

$\text{\AA}$	- Angstrom
ZB	- zinco blenda, fase cúbica
W	- wurzita, fase hexagonal
$E_A$	- nível de energia de um estado aceitador
$E_D$	- nível de energia de um estado doador
$I_0$	- intensidade de luz incidente
$I_{Tx}$	- intensidade de luz transmitida em uma espessura $x$
$R_1$ e $R_2$	- coeficientes de reflexão
$\alpha$	- coeficiente de absorção
$X_1, X_2, X_3$	- espessuras de eletrólito
FE	- fotoeletrodo
CE	- contra eletrodo
$\Delta K$	- variação do número de onda

## ÍNDICE

Capítulo 1	- Introdução . . . . .	1
Capítulo 2	- Processos Fotoeletroquímicos em Eletrodos Semicondutores	
2.1	- Introdução . . . . .	4
2.2	- A Interface Semicondutor - Eletrólito (SE) sem Iluminação . . . . .	4
2.3	- Interface Semicondutor Eletrólito Iluminada com Luz de Energia Maior que $E_g$ . . . . .	6
2.4	- Células Fotoeletroquímicas . . . . .	8
Capítulo 3	- Fabricação e Caracterização dos Fotoeletrodos, contra Eletrodos e Eletrólitos	
3.1	- Introdução . . . . .	11
3.2	- Fabricação de Fotoeletrodos . . . . .	11
3.2.1	- Escolha e Preparação do Substrato . . . . .	12
3.2.2	- Preparação e Deposição do Filme Semicondutor sobre o Substrato . . . . .	13
3.2.3	- Tratamento Térmico do Fotoeletrodo . . . . .	15
3.2.4	- Tratamento Químico e Fotoquímico (Etching e Photoetching) . . . . .	15
3.3	- Fabricação de Contra Eletrodos . . . . .	18
3.3.1	- Contra Eletrodos de CuS . . . . .	19
3.3.2	- Contra Eletrodos de CoS . . . . .	20
3.4	- Preparação dos Eletrólitos . . . . .	22
3.5	- Caracterização dos Filmes Finos de $CdSe_xTe_{1-x}$ Policristalinos . . . . .	24
3.5.1	- Curvas Corrente x Tensão (I x V) . . . . .	25

3.5.2	- Análises por Raio X . . . . .	28
3.5.3	- Análise por Fotoluminescência . . . . .	30
3.5.4	- Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	41
3.5.5	- Resposta Espectral . . . . .	43
3.6	- Caracterização do Eletrólito . . . . .	54
3.6.1	- Espectro de Absorção do Eletrólito . . . . .	55
3.6.2	- Escolha da Melhor Espessura de Ele- trólito entre a Janela e o Semicon- dutor . . . . .	59
3.7	- Caracterização do Contra Eletrodo (CE) . . . . .	61
3.7.1	- Voltametrias para Escolha do Melhor Contra Eletrodo . . . . .	65
Capítulo 4	- Montagem e Testes dos Dispositivos	
4.1	- Introdução . . . . .	68
4.2	- Fabricação de Protótipos . . . . .	68
4.2.1	- Fabricação do Recipiente . . . . .	68
4.2.2	- Montagem do Dispositivo (Protótipo) . . . . .	70
4.3	- Testes de Dispositivos com Iluminação Solar Simulada (Laboratório) . . . . .	72
4.4	- Testes de Campo dos Dispositivos . . . . .	73
4.4.1	- Testes de Campo com Células de 5 cm <sup>2</sup> de Área Ativa . . . . .	74
4.4.2	- Estudo da Fotocorrosão do Fotoeletro- do no Protótipo O8J1 e sua Recuperação Parcial . . . . .	78
4.4.3	- Testes de Campo com Células de 40 cm <sup>2</sup> de Área Ativa . . . . .	84

4.5	- Testes de Durabilidade de Fotoeletro-	
	dos de CdSe e CdSe <sub>0,65</sub> Te <sub>0,35</sub> com Ilu-	
	minação Solar Simulada . . . . .	87
4.5.1	- Medidas de Fotocorrente . . . . .	88
Capítulo 5	- Análise de Custo do Material	
5.1	- Introdução . . . . .	96
5.2	- Custo do Protótipo . . . . .	96
5.2.1	- Custo do Fotoeletrodo . . . . .	97
5.2.2	- Custo do Contra Eletrodo . . . . .	97
5.2.3	- Custo do Eletrólito . . . . .	99
5.2.4	- Custo do Recipiente . . . . .	101
5.3	- Comparação de Custo de uma CFE e uma	
	Célula Fotovoltáica de Si, custo de	
	Fabricação e Custo do Watt (W) . . .	102
5.4	- Avaliação das Dificuldades de Fabrica	
	ção sob o Ponto de Vista da Engenha-	
	ria e de Projetos . . . . .	105
5.4.1	- Obtenção do Semicondutor . . . . .	106
5.4.2	- Construção do Dispositivo . . . . .	106
Capítulo 6	- Conclusão . . . . .	108
Referências e Notas	. . . . .	109

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vários centros de pesquisas intensificaram os estudos em células fotoeletroquímicas (CFE) para a conversão da energia solar em energia elétrica. As CFE, utilizando como elemento fotossensível (fotoeletrodo) os semicondutores compostos II-VI, particularmente os chalcogenetos de cádmio, têm sido as mais promissoras [1-6]. Tal preferência justifica-se, tanto pelo baixo custo destes materiais na forma de filmes finos policristalinos, como pelo fato, de que muitos desses semicondutores têm a sua energia de faixa proibida ("band gap"), localizada de modo a favorecer a absorção do espectro solar. Em particular, as ligas de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  têm energia de faixa proibida variando de 1,4 eV a 1,7 eV [33], dependendo de sua estequiometria, possibilitando desta forma a obtenção de ligas com melhor absorção, o que favorece significativamente sua eficiência de conversão no espectro da radiação solar.

Apesar dos estudos e desenvolvimentos de CFE de materiais policristalinos como fotoeletrodos, pouco se tem publicado sobre a sua durabilidade em condições reais de operação. Em recente artigo de revisão [1], Hodes e colaboradores apresentam os estudos feitos e publicados até 1985 sobre CFE, com materiais policristalinos. Tal artigo diz respeito basicamente aos diversos métodos de preparação de fotoeletrodos policristalinos, na forma de filmes finos, bem como das técnicas físicas e químicas de caracterização dos mesmos. Embora seja um artigo abrangente, principalmente sob o ponto de vista da fabricação do semicondutor, o mesmo não menciona testes de campo, tratando apenas da estabilidade de fotoeletrodos, em geral,

em condições simuladas de laboratório. Por outro lado, em um outro artigo Hodes e colaboradores [45] descrevem testes de 8 meses em céu aberto de um fotoeletrodo de CdSe, obtido por pintura, com área de apenas  $0,8 \text{ cm}^2$ , o qual se manteve estável por 3 meses com eficiência de conversão de 3,9%. Os únicos que relatam testes ao ar livre feitos por um período de 6 meses com células construídas em acrílico, usando fotoeletródos de  $\text{CdSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  de  $4 \text{ cm}^2$ , obtidos por pintura foram Müller e colaboradores [55]. Nestes testes as eficiências de conversão, inicial e final, foram respectivamente 2,2% e 1,9%. Neste artigo, também são relatados testes de fotoeletródos de CdSe pintados com áreas de  $1,6 \text{ cm}^2$ ;  $2,7 \text{ cm}^2$  e  $4 \text{ cm}^2$ . Um dado importante mostrado nestes testes é que CFEs com fotoeletrodo de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  contra eletrodo de CoS e eletrólito de polisulfetos, podem funcionar tanto em temperaturas abaixo de  $0^\circ\text{C}$ , como em temperaturas da ordem de  $80^\circ\text{C}$ . Em 1983 Tomkiewicz e colaboradores [36,48] desenvolveram testes de durabilidade em laboratório para CdSe eletrodepositado sobre titânio com área de  $0,33 \text{ cm}^2$ . Após 1.150 h de testes a eficiência de conversão deste fotoeletrodo decresceu de 6% para 1%. E no ano seguinte, Haneman e colaboradores [47], descrevem testes de durabilidade por períodos de 6 a 18 meses para fotoeletródos de CdSe, obtidos por deposição química sobre titânio e níquel, com áreas de  $3 \text{ cm}^2$  e eficiências de conversão iniciais de 4% a 5%.

Como pode se notar, em geral, os trabalhos existentes na literatura se restringem ao estudo da durabilidade de apenas um dos componentes das CFE: o fotoeletrodo. Obviamente, estes testes não refletem a situação na qual as CFE operam como um dispositivo de conversão de energia. No presente traba

lho apresentamos detalhes de fabricação de cada componente dos protótipos de CFE, suas caracterizações e os testes do dispositivo em condições reais de operação ao ar livre por períodos de vários meses seguidos. Tais protótipos tem fotoeletrodos de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  policristalinos, obtidos tanto por pintura [18], como por eletrodeposição [20], sobre substratos de titânio. Os contra eletrodos foram de  $\text{CoS}$  depositado sobre aço inox [26] e os eletrólitos foram soluções de polisulfetos [27-31]. Construimos e testamos vários tipos de recipientes para os protótipos, até obtermos um tipo estanque, sem vazamentos. Todos os elementos das CFE produzidas, foram obtidos a partir de reagentes puros para análises (P.A.). Objetivando uma otimização do dispositivo, em cada etapa da fabricação, foram feitas caracterizações dos componentes por técnicas de difração de raios-X, resposta espectral, microscopia eletrônica de varredura, fotoluminescência, voltametria, etc.

Fabricamos protótipos com  $5 \text{ cm}^2$  e  $40 \text{ cm}^2$  de área ativa do fotoeletrodo, os quais foram testados, tanto em condições reais de operação (testes de campo) por períodos de 1 a 12 meses, como também em condições simuladas de laboratório. A análise destes testes, bem como um estudo do custo dos materiais envolvidos nos protótipos, mostram a viabilidade de sua produção em escala comercial.

No capítulo 2 apresentamos brevemente os princípios de funcionamento de uma CFE e no capítulo 3 descrevemos os detalhes de fabricação e a caracterização dos elementos que compõem as células pesquisadas. Os testes de durabilidade e suas análises estão apresentadas no capítulo 4 e o custo dos materiais utilizados nos protótipos fabricados e sua comparação com os de uma célula solar comercial de silício no capítulo 5.

## CAPÍTULO 2 - PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS EM ELETRODOS SEMI- CONDUTORES

### 2.1 - Introdução

A eletroquímica (fotoeletroquímica) de semicondutores é uma área de pesquisa pluridisciplinar, que vem despertando o interesse de um número cada vez maior de cientistas, devido, tanto aos problemas de pesquisa fundamental, como também pelas suas aplicações práticas, como por exemplo, a conversão de energia luminosa em elétrica. Deste modo, pesquisas neste campo podem fornecer aspectos relevantes do desenvolvimento de células solares alternativas aos dispositivos fotovoltaicos convencionais de estado sólido.

### 2.2 - A Interface Semicondutor-Eletrólito (SE) Sem Iluminação

Quando colocamos em contato um semicondutor (sólido) e um eletrólito (líquido), temos uma interface entre duas fases diferentes. Os primeiros tratamentos teóricos para as interfaces SE são de Garrett e Brattain [7-8] e de Gerischer [9] baseados, em parte, na teoria das interfaces semicondutor-metal, desenvolvida por Mott, Schottky e Davydov [10-13].

O conceito fundamental para o tratamento destas interfaces é o potencial eletroquímico, o qual, num metal ou semicondutor, em geral é identificado com o nível de Fermi. O potencial eletroquímico de um eletrólito é o potencial redox (potencial de oxiredução  $V^0$ ) das espécies presentes no eletrólito. Na figura 2.1, temos os diagramas de energia para o n-CdSe e para um eletrólito aquoso contendo o par redox S/S<sup>2-</sup>.

Notamos, que os potenciais eletroquímicos das duas fases ( $E_F$  para o semicondutor e  $V^0$  para o eletrólito) são diferentes antes do contato (figura 2.1a), mas após o contato tendem ao equilíbrio (figura 2.1b). Nestas figuras,  $E_v$  e  $E_c$  são as energias das bandas de valência e de condução do n-CdSe e  $E_F$  é o seu nível de Fermi. Temos também  $eV^0$ , que é a energia do par redox  $S/S^{2-}$ .

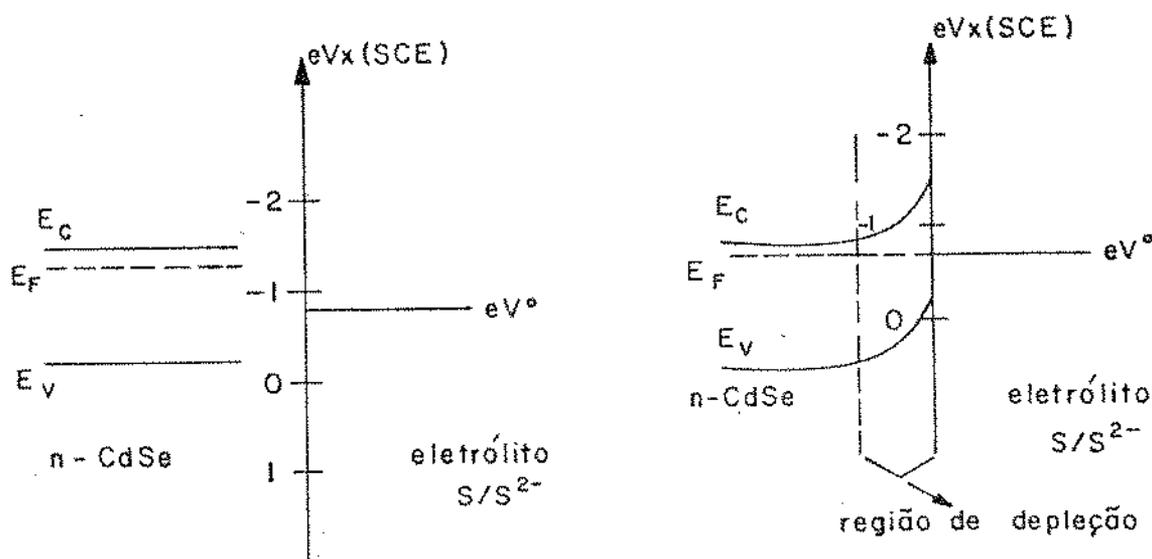


Figura 2.1 - Diagrama de energia para o n-CdSe e um eletrólito contendo o par redox  $S/S^{2-}$ . a) Antes do contato, b) Após o contato.

No caso geral, os potenciais eletroquímicos do semicondutor e do eletrólito são diferentes, mas quando colocados em contato, estes potenciais tendem a entrar em equilíbrio.

caso específico da junção n-CdSe/ $S/S^{2-}$ , o equilíbrio é alcançado via transferência de elétrons da fase com potencial eletroquímico maior (semicondutor) para a fase de potencial menor (eletrólito) até que os potenciais no interior das duas fa

ses estejam em equilíbrio, ou seja,  $E_F = eV^0$ . As bandas de energia do semicondutor se comportam como se na superfície fossem fixas [14]. Deste modo, na junção SE em equilíbrio, as bandas do n-CdSe se curvam para cima numa região perto da superfície, devido às posições relativas dos potenciais eletroquímicos das duas fases antes do contato, como está mostrado na figura 2.1b. Assim sendo, haverá nesta região uma barreira de potencial, cuja origem é devida a uma acumulação de cargas positivas no lado do semicondutor e negativas na camada de eletrólito perto da junção. Esta barreira de potencial tem largura da ordem de microns e é chamada de região de depleção. No caso da interface SE da figura 2.1, onde o potencial redox do eletrólito está compreendido entre as bandas de condução e de valência do semicondutor, a junção SE tem um comportamento retificador semelhante a um dispositivo semicondutor-metal (barreira Schottky). Entretanto, este comportamento pode ser modificado se ocorrer a excitação de buracos na banda de valência e elétrons na banda de condução, devido a absorção de fótons com energia maior que a energia do gap ( $E_g$ ) do semicondutor.

### 2.3 - Interface Semicondutor Eletrólito Iluminada com Luz de Energia maior que $E_g$

A absorção de fótons com energia  $h\nu > E_g$  pelo semicondutor cria buracos na banda de valência e elétrons na banda de condução (pares elétron-buraco). Como consequência, em um semicondutor tipo n a variação  $\Delta n/n$  do número total de elétrons na banda de condução é pequena, enquanto que a variação  $\Delta p/p$  do número total de buracos na banda de valência é grande. Deste modo, os portadores de não equilíbrio, gerados pela absor

ção da luz, são impulsionados pelo campo elétrico intrínseco da região de depleção. Sendo o semiconductor de tipo n e se os portadores não se recombinarem nesta região teremos elétrons migrando para o interior do semiconductor, enquanto que os buracos por sua vez migrarão para a interface SE. No caso ideal os buracos reagirão na interface com as espécies redutoras do par redox do eletrólito (doadora de elétrons) e os elétrons podem ser levados ao catodo por um circuito externo e assim, reagirão com as espécies oxidadas do par redox (aceitadora de elétrons). Na figura 2.2 mostramos esquematicamente como se processam estes fenômenos em uma interface n-CdSe/S/S<sup>2-</sup>, ligada a um catodo de CoS.

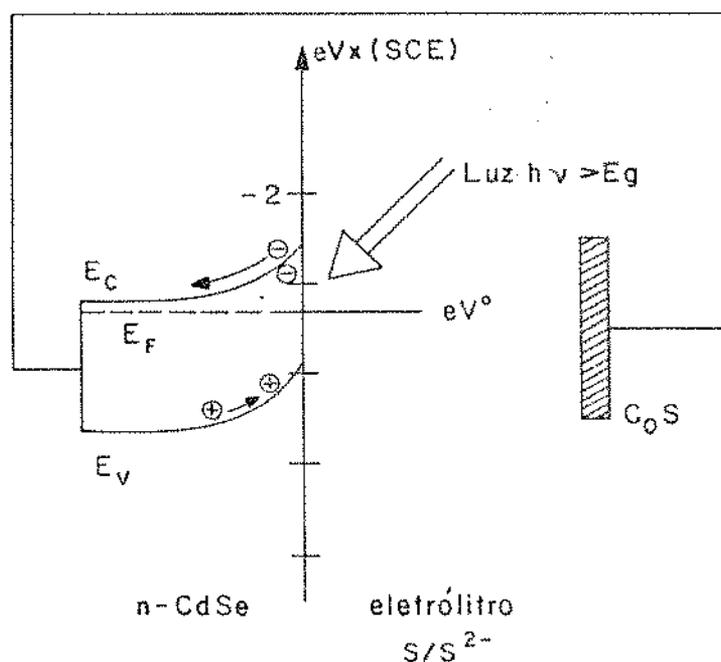


Figura 2.2 - Junção SE iluminada com  $h\nu \geq E_g$ . Os pares elétron - buraco fotogerados são separados na região de depleção; os elétrons vão ao contra eletrodo através do circuito externo e os buracos à superfície do semiconductor.

## 2.4 - Células Fotoeletroquímicas

Um dispositivo que contenha dois eletrodos conectados externamente e imersos em um eletrólito é chamado de célula eletroquímica. Se um dos eletrodos for um semiconductor e a absorção de luz induzir uma corrente elétrica no circuito, o dispositivo é chamado de célula fotoeletroquímica (CFE).

Em uma CFE, no eletrodo fotosensível se dá uma reação de foto-oxidação, enquanto que no contra eletrodo (catodo), pela conservação da carga na célula temos uma reação de redução. No nosso caso, a CFE estudada tem como eletrodo fotosensível a liga  $n\text{-CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $0 < x \leq 1$ ) e contra-eletrodo de  $\text{CoS}$ . Já o eletrólito utilizado contém o par redox  $\text{S}/\text{S}_2^{2-}$ . Assim, as reações  $2h^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}$  e  $\text{S}_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}^{2-}$  ocorrem respectivamente no fotoeletrodo e no contra eletrodo. Como veremos no capítulo 3, o enxofre produzido no anodo é dissolvido segundo a reação  $\text{S}^{2-} + \text{S} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$ . Deste modo, a reação que ocorre no catodo é praticamente inversa daquela que ocorre no anodo e assim, nenhuma espécie química é consumida ou formada durante a operação da célula. Neste caso, o eletrólito se comporta como um condutor de cargas. As CFE funcionando desta maneira são chamadas regenerativas ou fotogalvânicas. Maiores detalhes sobre o funcionamento de uma CFE, bem como das interfaces SE, são dados por Decker, Julião e Gerischer, [15-17]. Na figura 2.3a, temos um diagrama de energias para uma CFE regenerativa com fotoeletrodo de  $n\text{-CdSe}$ , iluminado com fótons de energia  $h\nu \geq E_g$ , em curto circuito com o contra eletrodo de  $\text{CoS}$ , ambos imersos em uma solução que contém o par redox  $\text{S}/\text{S}_2^{2-}$ . A figura mostra também as perdas de energia devido aos sobrepotenciais ( $\eta_a$  e  $\eta_c$ ), associados com as reações descritas aci-

ma, tanto no anodo (n-CdSe), como no catodo (CoS). As perdas devidas à queda de potencial ôhmica através do eletrólito e do eletrodo semiconductor não são consideradas no diagrama. Tais perdas, entretanto, podem ser minimizadas usando-se eletrólitos concentrados ( $> 1M$ ) e amostras suficientemente condutoras.

Na figura 2.3b, temos o diagrama de energia para a CFE n-CdSe/S/S<sup>2-</sup>/CoS iluminada com  $h\nu \geq E_g$  em circuito aberto. Neste caso, os elétrons fotogerados acumulam-se no interior do semiconductor, enquanto que os buracos reagem na interface SE. Desta forma, temos o levantamento do nível de Fermi e a diminuição da curvatura das bandas. Por outro lado, o potencial do contra eletrodo se alinha ao potencial redox do eletrólito. No equilíbrio,  $E_{F,anodo} = eV_{BP}$  e  $E_{F,catodo} = eV(S/S^{2-})$ . No caso geral, o potencial máximo de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) é dado por:

$$V_{ca} = (E_{F,A} - E_{F,C})/e = V_{BP} - V_{redox}$$

onde  $V_{BP}$  é o potencial no qual o semiconductor deve estar submetido, para que as suas bandas na interface estejam planas. Como consequência, podemos observar que quanto maior for a diferença  $V_{BP} - V_{redox}$  maior será a tensão de circuito aberto da CFE.

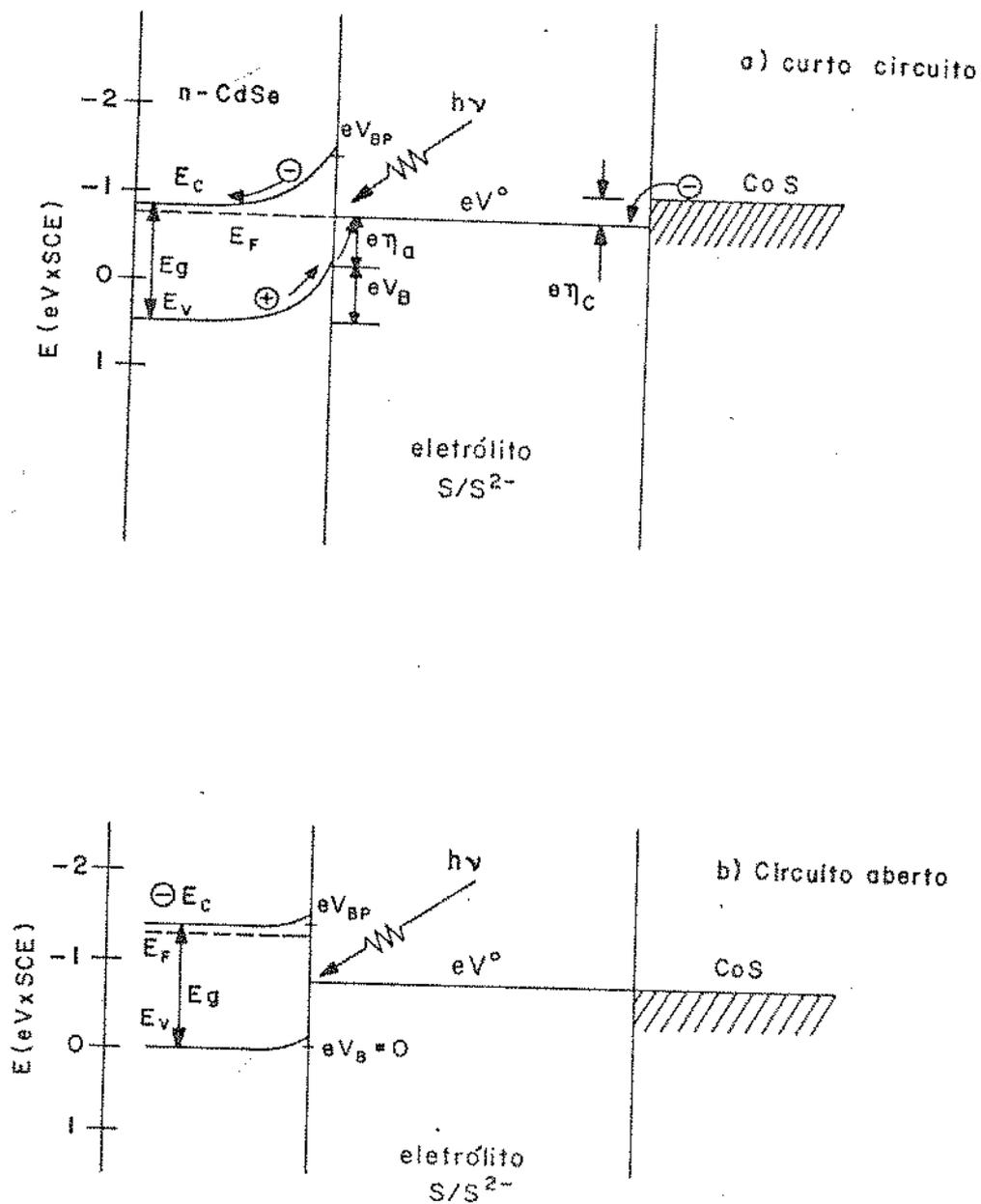


Figura 2.3 - a) junção SE iluminada na condição de curto circuito  
 b) junção SE iluminada na condição de circuito aberto

### CAPÍTULO 3 - FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOELETRODOS, CONTRA ELETRODOS E ELETRÓLITOS

#### 3.1 - Introdução

As células fotoeletroquímicas (CFE) são constituídas de quatro partes: fotoeletrodo, contra eletrodo, eletrólito e recipiente fechado (invólucro). A fabricação de cada uma dessas partes envolve tecnologias relativamente simples, quando comparadas com as células fotovoltaicas convencionais de junção sólido-sólido.

Várias técnicas de espectroscopia óptica, raios-X, microscopia eletrônica de varredura, etc. foram utilizadas na caracterização dos fotoeletrodos. Usamos também voltametrias simples tanto para caracterizar os fotoeletrodos como os contra eletrodos. Já os eletrólitos foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de absorção. Este capítulo contém a descrição de como foram fabricados e caracterizados os fotoeletrodos, contra eletrodos e eletrólitos, sendo que a parte referente ao recipiente será descrita no capítulo seguinte.

#### 3.2 - Fabricação de Fotoeletrodos

Os fotoeletrodos são fabricados por deposição de filmes finos de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  policristalinos sobre substrato de titânio por um destes dois métodos: pintura ou eletrodeposição [4,18-20]. Cada um dos métodos apresentam vantagens e desvantagens próprias, que serão discutidas mais a frente.

### 3.2.1 - Escolha e Preparação do Substrato

A escolha de titânio como substrato para os fotoeletrodos de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  se deve às seguintes características:

- i) este metal forma um contato ôhmico com o semicondutor.
- ii) o titânio se passiva em soluções alcalinas fortes, as quais em geral são utilizadas nas células fotoeletroquímicas de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , evitando dessa forma a sua corrosão e também um curto circuito entre o substrato e o eletrólito. O titânio tem ainda a vantagem da rigidez mecânica mesmo em espessuras finas na ordem de 0,1 mm a 0,2 mm e, deste modo, o custo pode ser diminuído.

Para a pintura de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  utilizamos chapas de titânio com espessuras de 0,2 mm. Inicialmente, é feita uma limpeza para que sejam removidas as gorduras retidas pela manipulação e o óleo utilizado na laminação. Esta limpeza consiste das seguintes etapas:

- 1 - lavagem com água e detergente;
- 2 - lavagem com água destilada;
- 3 - lavagem com acetona em ultra-som;
- 4 - lavagem com álcool iso-propílico em ultra-som.

Após esta limpeza, o titânio é lixado sem contato manual com lixa de granulação 240, lavado com água tridestilada em ultra-som e seco com ar comprimido limpo. A seguir, é feita a pré-oxidação do titânio a  $400^\circ\text{C}$  no ar por três minutos. Esta pré-oxidação também pode ser feita a temperatura de  $640^\circ\text{C}$  por 30 segundos, em uma atmosfera de nitrogênio com pequenas quantidades controladas de oxigênio. Tais quantidades de oxigênio

são obtidas pela passagem de nitrogênio por uma mangueira de silicone com um metro de comprimento e oito milímetros de diâmetro, que é permeável ao oxigênio [20]. O controle da espessura do óxido de titânio é feito observando-se a cor da luz refletida, que vai mudando com o tempo de oxidação desde metal: claro, cor de ouro, azul até o cinza; sendo que quando o substrato está com a cor de ouro, temos a melhor espessura [20], ideal para receber a pintura  $CdSe_xTe_{1-x}$ .

Para a eletrodeposição, não é necessário a pré-oxidação do titânio. Deste modo, o substrato é preparado segundo a limpeza descrita acima.

### 3.2.2 - Preparação e Deposição do Filme Semicondutor sobre o Substrato

Como já foi dito, filmes finos de  $CdSe_xTe_{1-x}$  policristalinos podem ser obtidos por dois métodos distintos, pintura ou eletrodeposição.

No método de pintura, a tinta é obtida da seguinte maneira:

- 1 - Tritura-se a mistura de CdSe - CdTe (Balzers - 99,9%) e etanol em um cadinho de porcelana;
- 2 - Seca-se a mistura em uma estufa a  $80^{\circ}C$  por 2 minutos no ar;
- 3 - Coloca-se em um forno a temperatura de  $660^{\circ}C$  por 30 minutos com atmosfera de argônio ou nitrogênio;
- 4 - Retira-se do forno a  $80^{\circ}C$ , tritura-se novamente em cadinho de porcelana.

Após estes procedimentos temos um pó co-sinterizado de

CdSe + CdTe. Obtemos, então, a tinta pela adição de pequenas quantidades de água tridestilada, a qual é aplicada sobre o titânio pré-oxidado, como descrito no item 3.2.1, com um pincel fino (nº 4) ou por vibração mecânica. Para filmes onde  $x = 1$ , tritura-se o CdSe (Balzers 99,9%) em cadinho de porcelana, adiciona-se água suficiente para formar uma pasta, tendo assim a tinta já pronta.

A eletrodeposição de filmes de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  sobre substrato de titânio metálico limpo (ver item 3.2.1) é feita com:

1 - solução eletrolítica

$\text{CdSO}_4$             0,2 M

$\text{SeO}_2$              20 mM

$\text{TeO}_2$              10 mM

$\text{H}_2\text{SO}_4$             1 M

Triton X - 100 (5%) 0,25% do volume,  
(dissolvidos em água tridestilada);

2 - Potencial: -700 mV x SCE;

3 - Contra eletrodo: carbono ou platina;

4 - Tempo de eletrodeposição: de 15 a 30 minutos;

5 - Corrente: de 6 a 12 mA/cm<sup>2</sup>.

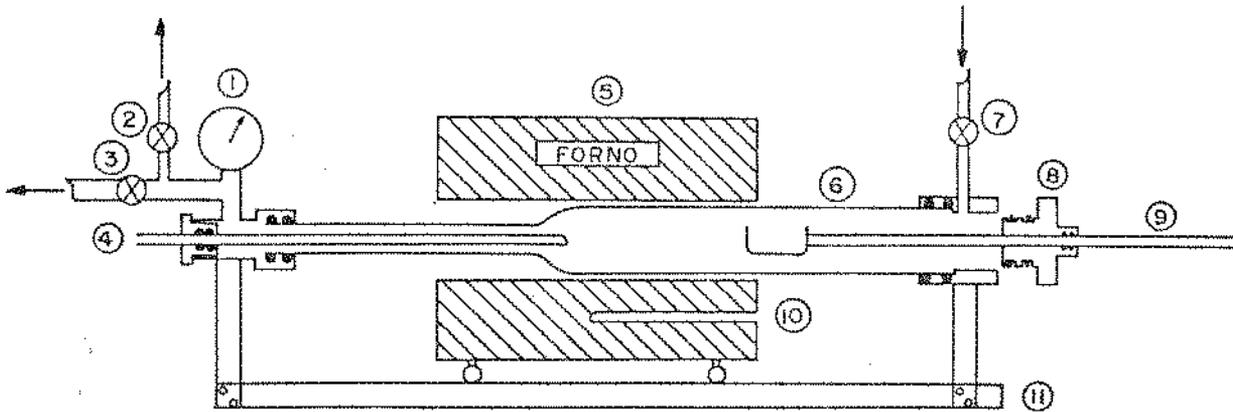
Variando-se a concentração dos óxidos de selênio e telúrio na solução eletrolítica, obtemos diferentes composições do filme de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ . Para os valores apresentados acima,  $x = 0,7$  [21].

### 3.2.3 - Tratamento Térmico do Fotoeletrodo

O tratamento térmico do fotoeletrodo é um dos passos de fundamental importância no processo de fabricação, pois é aqui que são obtidos tanto a recristalização, bem como a junção ôhmica e a aderência do filme ao substrato. Este tratamento é feito em um forno Varian Marshall, modelo 1143, com temperatura controlada por um tiristor Varian Eurotheem modelo 901 - 2075 e um termopar de platina - platina ródio, colocado junto as amostras, como pode ser visto no esquema da figura 3.1. Objetivando encontrar a melhor temperatura de tratamento térmico, foram feitas variações entre 200°C e 700°C numa atmosfera controlada de nitrogênio com pequenas quantidades de oxigênio. Em geral, o tempo de cada tratamento foi de 12 minutos. Como mostraremos adiante, os melhores fotoeletrodos foram obtidos com tratamento térmico a 650°C para  $\text{CdSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  [21] e 700°C para CdSe.

### 3.2.4 - Tratamento Químico e Fotoquímico (Etching e Photoetching)

O desempenho de células solares de heterojunção, barreira Schottky ou fotoeletroquímicas, tem uma forte dependência com os estados superficiais do semicondutor [22,23] criados por defeitos ou impurezas de vários tipos. Estes estados, formam centros de recombinação dos portadores fotogerados com conseqüente diminuição da eficiência quântica da célula. Em geral, tratamento químico (etching) ou fotoquímico (photoetching) são usados para remoção de defeitos superficiais, causados por processos mecânicos de corte ou polimento em semicondutores monocristalinos. Para filmes finos policris



#### LEGENDA

- 1 - vacuômetro
- 2 - válvula para controle de saída de gases
- 3 - válvula para saída de vácuo
- 4 - tubo de quartzo para termopar de controle
- 5 - forno
- 6 - tubo de quartzo com 70 mm de diâmetro usado como câmara de tratamento térmico
- 7 - válvula de controle de entrada de gases
- 8 - tampa para colocar e retirar amostras da câmara
- 9 - vareta de quartzo para manipulação da amostra na câmara
- 10 - tubo para termopar de controle de forno
- 11 - trilho de suporte de forno

Figura 3.1 - Esquema do forno para tratamento térmico.

talinos (nosso caso), onde a superfície é muito irregular com uma grande área efetiva, devido ao próprio processo de crescimento, estes tratamentos são particularmente eficientes. Nos nossos filmes de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , os efeitos mais pronunciados sobre o desempenho do fotoeletrodo, foram observados após o tratamento fotoquímico [24,25].

Para tratamento químico mergulhamos o fotoeletrodo em uma solução de  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1 em volume) durante 5 segundos. Para o tratamento fotoquímico, o fotoeletrodo é curto circuitado a um contra eletrodo de carbono, mergulhados em uma solução de 0,3  $\text{HNO}_3$  + 9,7  $\text{HCl}$  + 90  $\text{H}_2\text{O}$  (em volume) e o fotoeletrodo iluminado com luz branca de  $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ . Este processo pode ser monitorado intercalando-se um amperímetro entre os dois eletrodos. Tem sido obtido fotocorrentes da ordem de  $25 \text{ mA/cm}^2$ , a qual começa a decrescer após 2 a 3 segundos de tratamento. Os fotoeletrodos mais eficientes são obtidos quando interrompidos o processo no início da queda da fotocorrente e o lavamos rapidamente com água destilada. Na figura 3.2, temos um exemplo típico, para um fotoeletrodo de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ , com e sem tratamento fotoquímico. A influência destes tratamentos sobre a resposta espectral do fotoeletrodo também foi estudada e está apresentada no item 3.5.5.

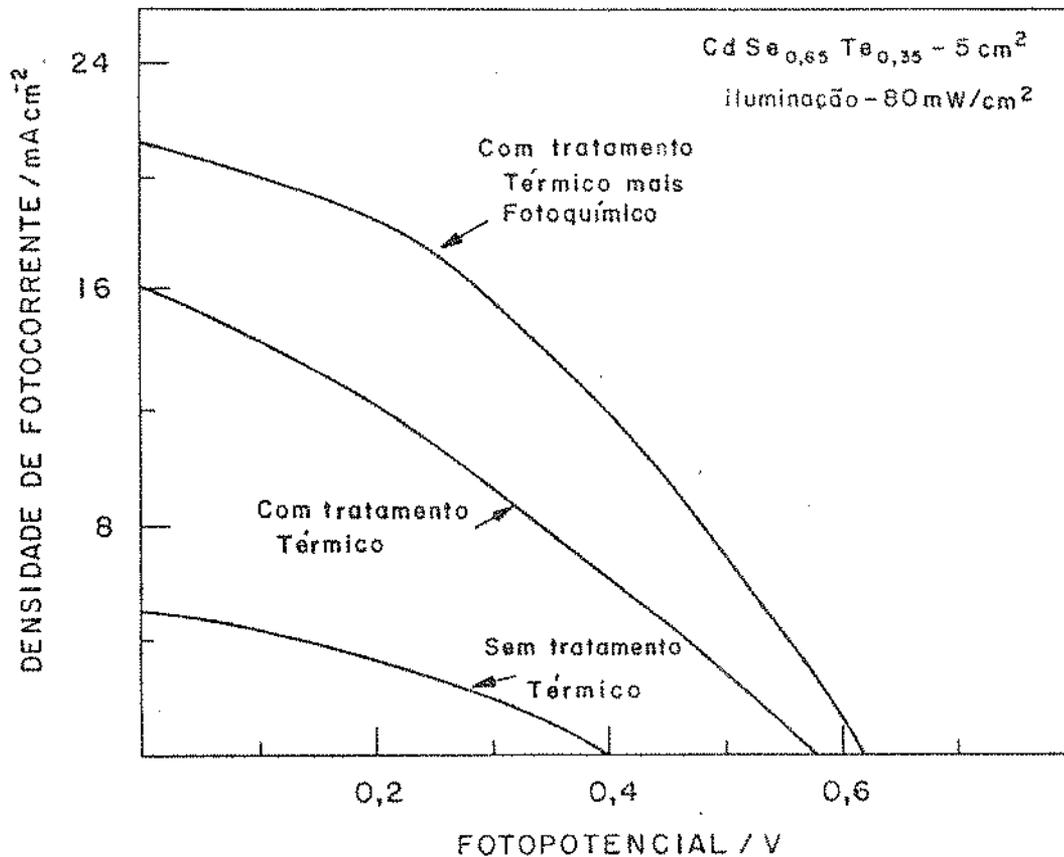


Figura 3.2 - Curvas I x V. para um fotoeletrodo de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  de  $5 \text{ cm}^2$  de área sem tratamento térmico, sem tratamento fotoquímico e com tratamento fotoquímico; iluminação  $80 \text{ mW/cm}^2$ ; eletrólito  $2 \text{ M KOH} + 2 \text{ M Na}_2\text{S} + 2 \text{ M S}$ .

### 3.3 - Fabricação de Contra eletrodos

Em células fotoeletroquímicas, um contra eletrodo ideal deve ter as seguintes características:

- 1 - Manter-se no potencial redox do eletrólito, para qualquer densidade de corrente (baixo sobrepotencial);

- 2 - Não apresentar corrosão na solução eletrolítica utilizada;
- 3 - Estabilidade mecânica nos ciclos térmicos diários.

Na prática, geralmente as três características não são encontradas juntas. A platina e o carbono satisfazem muito bem as condições 2 e 3, mas apresentam um sobrepotencial grande em eletrólitos de polisulfetos, como veremos mais adiante. Nos eletrólitos de polisulfetos, os filmes finos de sulfetos metálicos ( $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CoS}$  e  $\text{RuS}_2$ ) apresentam baixos sobrepotenciais [26] da ordem de 10 mV para densidades de corrente da ordem de  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Estes eletrodos não apresentam corrosão nos eletrólitos de polisulfetos, mas a sua estabilidade mecânica é pequena se comparada com a da platina e do carbono. Neste trabalho foram pesquisados os eletrodos de  $\text{CuS}$  e  $\text{CoS}$ .

### 3.3.1 - Contra Eletrodos de $\text{CuS}$

Os eletrodos de  $\text{CuS}$  são obtidos pela sulfurização de cobre ou latão (70%  $\text{Cu}$  e 30%  $\text{Zn}$ ) em soluções de polisulfetos. Este método de obtenção é muito simples e consiste em se mergulhar a peça, onde se deseja crescer o  $\text{CuS}$ , na solução de polisulfeto. O  $\text{CuS}$  obtido a partir do cobre metálico é bastante frágil mecanicamente, não permitindo a manipulação. Já o obtido através do latão, tem rigidez mecânica, pois a sulfurização do zinco é impedida pela do cobre (que é mais rápida) na superfície do eletrodo e deste modo, temos uma camada de  $\text{CuS}$  sobre zinco metálico.

### 3.3.2 - Contra Eletrodos de CoS

Os eletrodos de CoS podem ser obtidos de duas formas: pintura ou eletrodeposição. Nos dois métodos, o substrato utilizado foi o aço inox 316 com espessura de 0,5 mm. A preparação do substrato para ambos os métodos, obedece a seguinte sequência:

- 1 - lavagem com água e detergente para retirar graxas;
- 2 - limpeza com escovas metálicas de aço inox;
- 3 - lavagem com água destilada e posterior secagem com ar comprimido seco;
- 4 - lixamento com lixa de granulação 600;
- 5 - lavagem com água destilada no ultra-som e posterior secagem com ar comprimido seco;
- 6 - lavagem com acetona (p.A) no ultra-som e secagem com ar comprimido seco;
- 7 - lavagem com etanol (p.A) no ultra-som e secagem com ar comprimido seco.

A confecção do CoS sobre aço inox pela técnica de pintura tem a seguinte sequência:

#### 1. Obtenção da "gel" de $\text{Co}(\text{OH})_2$

Faz-se uma mistura na proporção de 2 para 1 em volume das soluções aquosas de:

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  - 50g/litro

KOH - 50g/litro

e se espera até que se forme um precipitado bem definido de  $\text{Co(OH)}_2$  (cor de rosa). Retira-se a parte superior da mistura com uma trompa de vácuo sendo a sua parte inferior (gel cor de rosa de  $\text{Co(OH)}_2$ ) utilizada para a pintura.

## 2. Pintura

Toma-se o "gel" de  $\text{Co(OH)}_2$  e o espalha sobre o aço inox com um pincel ou por vibração mecânica. Seca-se por aproximadamente 12 horas em temperaturas da ordem de  $25^\circ\text{C}$  no ar.

## 3. Obtenção do CoS

Após a secagem do  $\text{Co(OH)}_2$ , coloca-se a chapa de aço inox em uma solução de polisulfetos. Quando imerso nesta solução o  $\text{Co(OH)}_2$  se transforma em CoS. Deste modo, obtemos um filme de CoS sobre aço inox. A reação acima é favorecida se polarizarmos o  $\text{Co(OH)}_2$  em  $-1\text{V} \times \text{SCE}$ .

A construção de um contra eletrodo de CoS sobre aço inox pelo método de eletrodeposição, segue as seguintes etapas:

1. Preparação do substrato de aço inox como descrito anteriormente;
2. Eletrodeposição de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre aço inox.

Para eletrodepositar  $\text{Co(OH)}_2$ , utilizamos solução aquosa de  $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2$  a 0,1 molar com pH entre 4 e 6 mantida

por um "buffer" de ftalato de potássio. Os anodos são de cobalto metálico, para que se possa manter a concentração de cobalto na solução. A corrente de deposição varia com o pH. Para pH 5, a melhor densidade de corrente fica entre  $40 \text{ mA/cm}^2$  a  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Nestas condições de densidade, o tempo de eletrodeposição fica entre 4 a 5 minutos. Se usarmos tempos da ordem de 10 a 15 minutos, o filme fica poroso e mecanicamente instável. Nas melhores condições, o filme obtido é preto e quando seco toma uma coloração cinza azulado.

### 3. Obtenção do CoS

A obtenção do CoS sobre o substrato de aço inox é feita de modo similar ao utilizado no método de pintura. Após a imersão em solução de polisulfeto, polarizamos o eletrodo com  $-1V$  x SCE por aproximadamente 2 minutos. Este tratamento de redução melhora significativamente as características do contra eletrodo.

#### 3.4 - Preparação dos Eletrólitos

Em uma célula fotoeletroquímica o eletrólito deve ter as seguintes características:

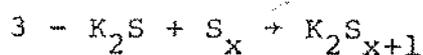
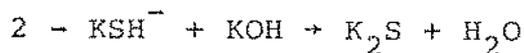
1. Formar uma heterojunção com o semicondutor (fotoeletrodo);
2. Formar um contato ôhmico com o contra eletrodo;
3. Ter íons oxidantes e redutores suficientes para o transporte das cargas elétricas fotogeradas e para as reações nos eletrodos;

4. Não ser corrosivo, tanto ao fotoeletrodo, como ao contra eletrodo;
5. Ser transparente à luz solar.

Para células fotoeletroquímicas de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  com contra eletrodo de  $\text{CoS}$ , os eletrólitos, que melhor se aproximam das características acima, são soluções aquosas, contendo íons de polisulfetos [27-31]. Estes eletrólitos podem ser obtidos tanto por dissolução química, como por borbulhamento de gás. No primeiro, adicionamos à água tridestilada,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{S}$ . Estes componentes são dissolvidos mediante agitação magnética e leve aquecimento da solução ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ). Os reagentes utilizados são de grau analítico (P.A.). As concentrações dos íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{S}_2^{2-}$  nestas soluções são importantes no comportamento da célula. Um estudo detalhado, correlacionando tais concentrações com o desempenho da célula é mostrado no ítem 3.7.

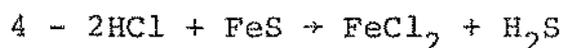
O método de borbulhamento gasoso para a obtenção de eletrólitos de polisulfetos foi desenvolvido com dupla finalidade, sendo a primeira, a de melhorar a eficiência da célula e a segunda, para diminuir o seu custo. Este método consiste no borbulhamento do gás ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em solução aquosa de hidróxido de potássio até a saturação, adicionando em seguida, tanto  $\text{KOH}$ , como  $\text{S}$  nas molaridades desejadas. As reações químicas que ocorrem são as seguintes:

- 1 -  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{S}$  (gás)  $\rightarrow \text{KHS}^- + \text{H}_2\text{O}$ , até o ponto de saturação, que é obtido quando o pH baixa de 14 para valores menores que 12.



Assim, temos a concentração desejada de  $\text{K}_2\text{S}$  e  $\text{S}$ , ou seja, a concentração do par redox  $\text{S}/\text{S}^{2-}$ .

Estas reações são efetuadas em uma atmosfera livre de oxigênio, dentro de uma capela e utilizando água desoxigenada. Neste método, o gás  $\text{H}_2\text{S}$  foi obtido a partir de  $\text{FeS}$  e  $\text{HCl}$  em um aparelho de Kipp de produção contínua, pela reação:



O gás  $\text{H}_2\text{S}$ , assim obtido, é borbulhado em água tridestilada para reter o excesso de  $\text{HCl}$  e, em seguida, passado através de  $\text{CaCl}_2$  sólido para reter impurezas. O eletrólito assim obtido tem um custo cerca de 14 vezes menor que o preparado por solução química. Veja capítulo 5.

### 3.5 - Caracterização dos Filmes Finos de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Policristalinos

Neste trabalho foram utilizadas várias técnicas de caracterização, tais como: curvas  $I \times V$ , fotoluminescência, raios X, etc. Apresentamos a seguir breve descrição destas técnicas, bem como os resultados obtidos juntamente com as suas análises.

## 3.5.1 - Curvas Corrente x Tensão (I X V)

A partir das medidas de corrente x tensão, obtemos informações sobre o desempenho do dispositivo. O esquema da figura 3.3 mostra como são obtidas as curvas I X V. Os equipamentos utilizados são os seguintes: multímetros Keithley modelo 171, Registrador x - y - HP modelo 7004 B e um resistor variável de 10 K log Constantan.

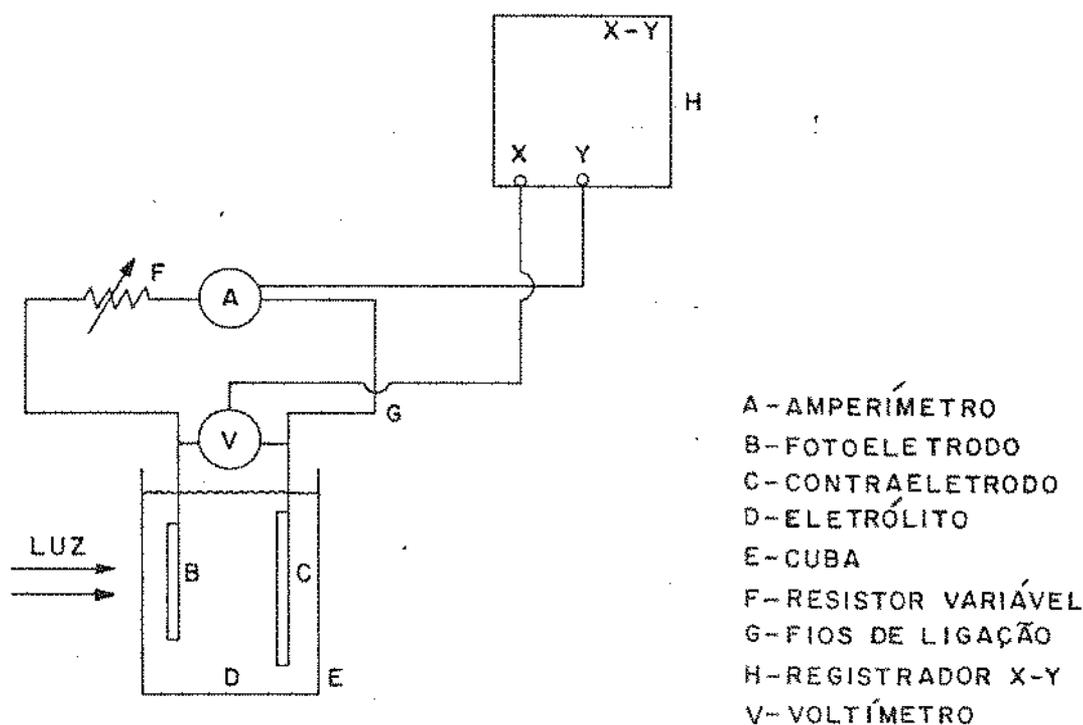


Figura 3.3 - Esquema experimental para medidas de curvas corrente x tensão (I x V).

Este tipo de curva também pode ser obtida utilizando-se um potenciostato. Este instrumento mantém o fotoeletrodo em um potencial pré determinado com relação a um eletrodo de referên-

cia (potencial fixo). Em geral, se usa como referência um eletrodo de Calomelano Saturado (SCE). Quando queremos variar o potencial, como é o caso das curvas I x V (voltametrias), acoplamos ao potenciostato um gerador de rampa. Foram utilizados os potenciostatos EGG-PAR - Modelo 173 acoplado a um programador universal EGG-PAR - Modelo 175 ou FAC - 200 com programador FAC - 201. As curvas I x V obtidas via potenciostato fornecem informações complementares, pois podemos variar o potencial fora da região, onde a célula fornece potência elétrica. Na maioria dos casos, foi utilizado o circuito da figura 3.3, pois isto é suficiente para a maioria das caracterizações de interesse de uma célula.

Na figura 3.4, temos uma curva típica de células fotoeletroquímicas. Os parâmetros que podem ser obtidos a partir deste tipo de curva são:

- $I_{cc}$  - corrente de curto circuito, obtida quando  $R_c \rightarrow 0$ ,  
 $V_{ca}$  - voltagem de circuito aberto, obtida quando  $R_c \rightarrow \infty$ ,  
 $V_{Pmax}$  - voltagem no ponto de potência máxima,  
 $I_{Pmax}$  - corrente no ponto de potência máxima,

$$\text{Eficiência} = \frac{I_{Pmax} \times V_{Pmax}}{\text{Área do fotoeletrodo}} \times \frac{\text{Potência luminosa por unidade de área}}{\text{Potência luminosa por unidade de área}}$$

$$\text{Fator de preenchimento } ff = \frac{I_{Pmax} \times V_{Pmax}}{I_{cc} \times V_{ca}}$$

onde  $R_c$  é a resistência de carga.

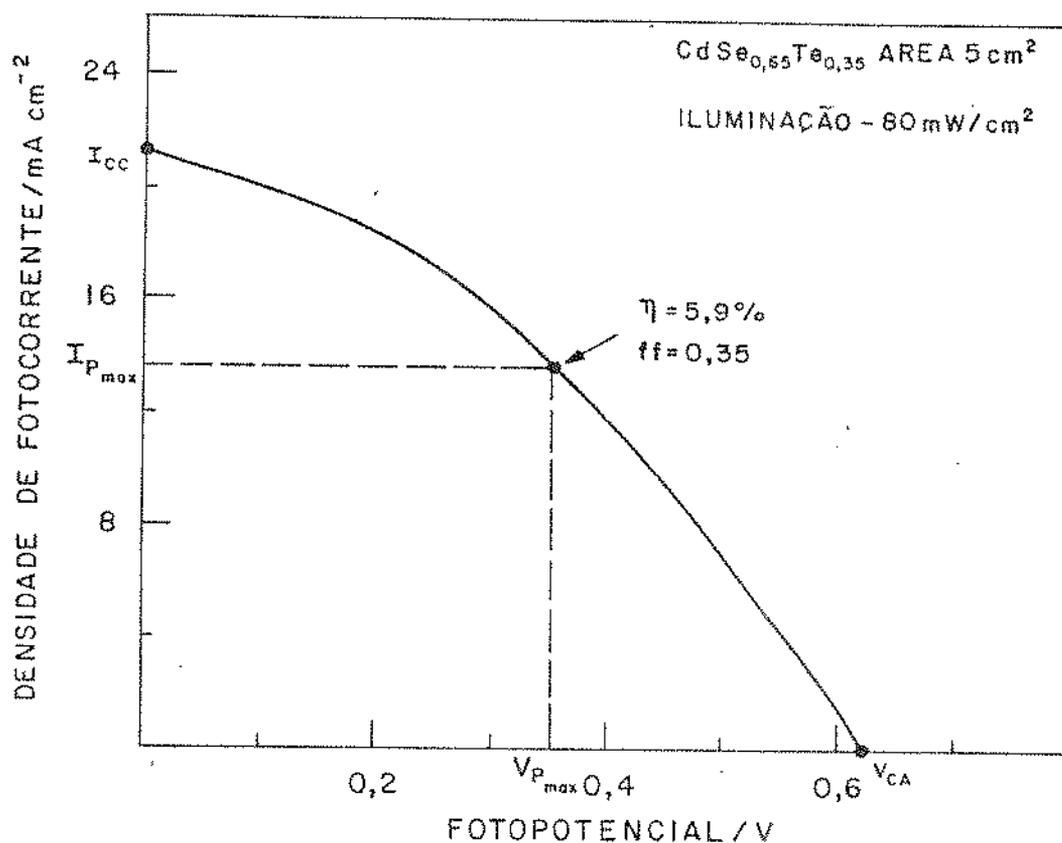


Figura 3.4 - Curva I x V para um fotoeletrodo de CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub>

Para todos os fotoeletrodos construídos são feitas medidas de curvas I x V com iluminação solar simulada da ordem de 80 mW/cm<sup>2</sup>. Utilizamos como simulador solar um projetor de slides IEC MA - 150, acoplado a um filtro de água com 10 cm de espessura. Embora o simulador solar apresente diferenças espectrais em relação à radiação solar, estas medidas são importantes para uma triagem inicial dos fotoeletrodos. Estas medidas são feitas utilizando o circuito da figura 3.3, uma cuba de acrílico com borbulhamento constante de nitrogênio para não deteriorar o eletrólito de polisulfetos e contra

eletrodo de CoS. As curvas de corrente x tensão medidas diretamente à luz solar e as suas análises serão apresentadas no capítulo seguinte.

### 3.5.2 - Análises por Raio X

A análise por raio X foi usada para caracterizar os filmes de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  quanto a sua estrutura cristalina, tamanho do grão e composição química, quando submetidos a tratamentos térmicos entre  $20^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ . Para tanto, foram preparadas amostras eletrodepositadas, utilizando as seguintes soluções eletrolíticas:

Solução A: 0,03M  $\text{SeO}_2$   
 0,2 M  $\text{CdSO}_4$   
 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Solução B: 0,02M  $\text{SeO}_2$   
 0,01M  $\text{TeO}_2$   
 0,2 M  $\text{CdSO}_4$

Solução C: 0,006M  $\text{SeO}_2$   
 0,024M  $\text{TeO}_2$   
 0,2 M  $\text{CdSO}_4$   
 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Os difratogramas destes filmes foram obtidos usando um difratômetro Philips com radiação monocromática  $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$  e padrão interno de KCl. Estas medidas foram feitas no Instituto de Catalisis y Petroelectroquímica - C.S.I.C. em Madrid, em colaboração com o Professor Pedro Salvador [21].

Para determinação dos parâmetros de rede, foram considerados cinco picos para a fase cúbica e dez para a fase hexagonal. O tamanho de grão na direção  $D_{hkl}$  foi calculado da equação de Scherrer [32]

$$\beta_{cs} = \frac{K_{\beta} \lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde  $\beta_{cs}$  é a contribuição no alargamento do pico experimental, devido ao tamanho de grão,  $K_{\beta}$  é uma constante,  $\lambda$  o comprimento de onda e  $\theta$  o ângulo de Bragg. Pela medida da largura do pico a meia altura e do conhecimento da contribuição instrumental no alargamento do mesmo, podemos obter  $\beta_{cs}$ , aplicando a lei de Warren [32].

Na tabela 3.1 [21], mostramos os resultados desta análise em função da temperatura de tratamento térmico e da composição do banho de eletrodeposição. Os banhos A, B e C resultaram em filmes  $CdSe$ ,  $CdSe_{0,7}Te_{0,3}$  e  $CdSe_{0,2}Te_{0,8}$ , respectivamente. Antes do tratamento térmico, os três tipos de filmes apresentaram estrutura cristalina tipo cúbica zinco-blenda.

As amostras obtidas a partir dos banhos A e B, quando tratadas termicamente, apresentaram mudança de fase de cúbica para hexagonal. Esta transformação total é observada a  $400^{\circ}C$  para o  $CdSe$  ( $x = 1$ ) e a  $500^{\circ}C$  para  $CdSe_{0,7}Te_{0,3}$ . Já os filmes obtidos do banho C, não apresentaram mudança de fase. Estes resultados estão de acordo com as observações de Tai e Stuckes [33,34], observações estas que constataam que a fase hexagonal é a estrutura mais estável de  $CdSe_xTe_{1-x}$  para  $x > 0,4$ .

O tamanho do grão cristalino observado antes do tratamento térmico é menor que 100 Å. Como era esperado, a recristalização ocorre com o tratamento térmico; entretanto ela é menos eficiente na liga  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  do que na fase  $\text{CdSe}$  ( $x = 1$ ). Para temperaturas acima de  $400^\circ\text{C}$ , a fase  $\text{CdSe}$  já apresenta um alto grau de cristalinidade (tamanho do grão da ordem de vários milhares de Angstroms), enquanto que isto só ocorre para a liga sempre acima do  $600^\circ\text{C}$ . Na figura 3.5 graficamos o tamanho do grão cristalino dos filmes de  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  e  $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$  em função da temperatura de tratamento térmico, durante 12 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Picos de difração correspondendo a óxidos metálicos ( $\text{CdO}$  e  $\text{TiO}_2$ , preferencialmente) foram detectados nos difratogramas dos filmes tratados a temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ . Embora este tratamento tenha sido feito em atmosfera de nitrogênio, a oxidação do Cd e Ti deve ter ocorrido provavelmente devido a contaminação da atmosfera de tratamento por oxigênio do ar.

A existência de cádmio metálico poderia ser esperada, pois os íons  $\text{Cd}^{2+}$  estão em excesso no banho de eletrodeposição. Entretanto, este metal ou seu óxido são somente detectados nos filmes da liga de  $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$ .

### 3.5.3 - Análise por Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica muito empregada na caracterização de materiais semicondutores. As impurezas ou defeitos no semicondutor implicam no aparecimento de novos estados no interior do "gap". Deste modo, aparecem novos caminhos para a recombinação radiativa dos

Tabela 3.1

	Tratamento Térmico (N <sub>2</sub> )	Fase cristalina	Tamanho de grão D <sub>(110)</sub> (Å)	Constantes de rede (Å)	Composição (CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )
(A)	sem	ZB	100	a=6,06	x = 1
0,03 MSeO <sub>2</sub>	200 <sup>o</sup> C	ZB (W)	180	a=6,06	x = 1
0,2 MCdSO <sub>4</sub>	300 <sup>o</sup> C	ZB (W)	350	a=6,60 a=4,30 a=7,03	x = 1
1 MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400 <sup>o</sup> C	W	5000	a=4,30 c=7,03	x = 1
(B)	sem	ZB	65	a=6,19	x = 0,7
0,02 MSeO <sub>2</sub>	200 <sup>o</sup> C	ZB	65	a=6,19	x = 0,7
0,01 MFeO <sub>2</sub>	400 <sup>o</sup> C	ZB (W)	140	a=6,19 a=4,39 c=7,19	x = 0,7
0,2 MCdSO <sub>4</sub>	500 <sup>o</sup> C	W (CdO)	240	a=4,39 c=7,20	x = 0,7
1 MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	600 <sup>o</sup> C	W (TiO <sub>2</sub> )	390	a=4,37 c=7,12	x = 0,8
	700 <sup>o</sup> C	W (TiO <sub>2</sub> )	5000	a=4,30 c=7,02	x = 1
(C)	sem	ZB (Cd)	70	a=6,40	x = 0,2
0,006 MSeO <sub>2</sub>	200 <sup>o</sup> C	ZB (Cd)	80	a=6,37	x = 0,25
0,024 MFeO <sub>2</sub>	350 <sup>o</sup> C	ZB (CdO)	130	a=6,39	x = 0,2
0,2 MCdSO <sub>4</sub>	500 <sup>o</sup> C	ZB (CdO)	300	a=6,35	x = 0,2
1 MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	600 <sup>o</sup> C	ZB (CdO)	570	a=6,35	x = 0,3
	700 <sup>o</sup> C	CdO TiO <sub>2</sub>	-	-	-

Dados cristalográficos e de composição de filmes típicos de CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> para difratogramas de Raio-X. ZB: zincoblenda, fase cúbica. W: wurzita, fase hexagonal.

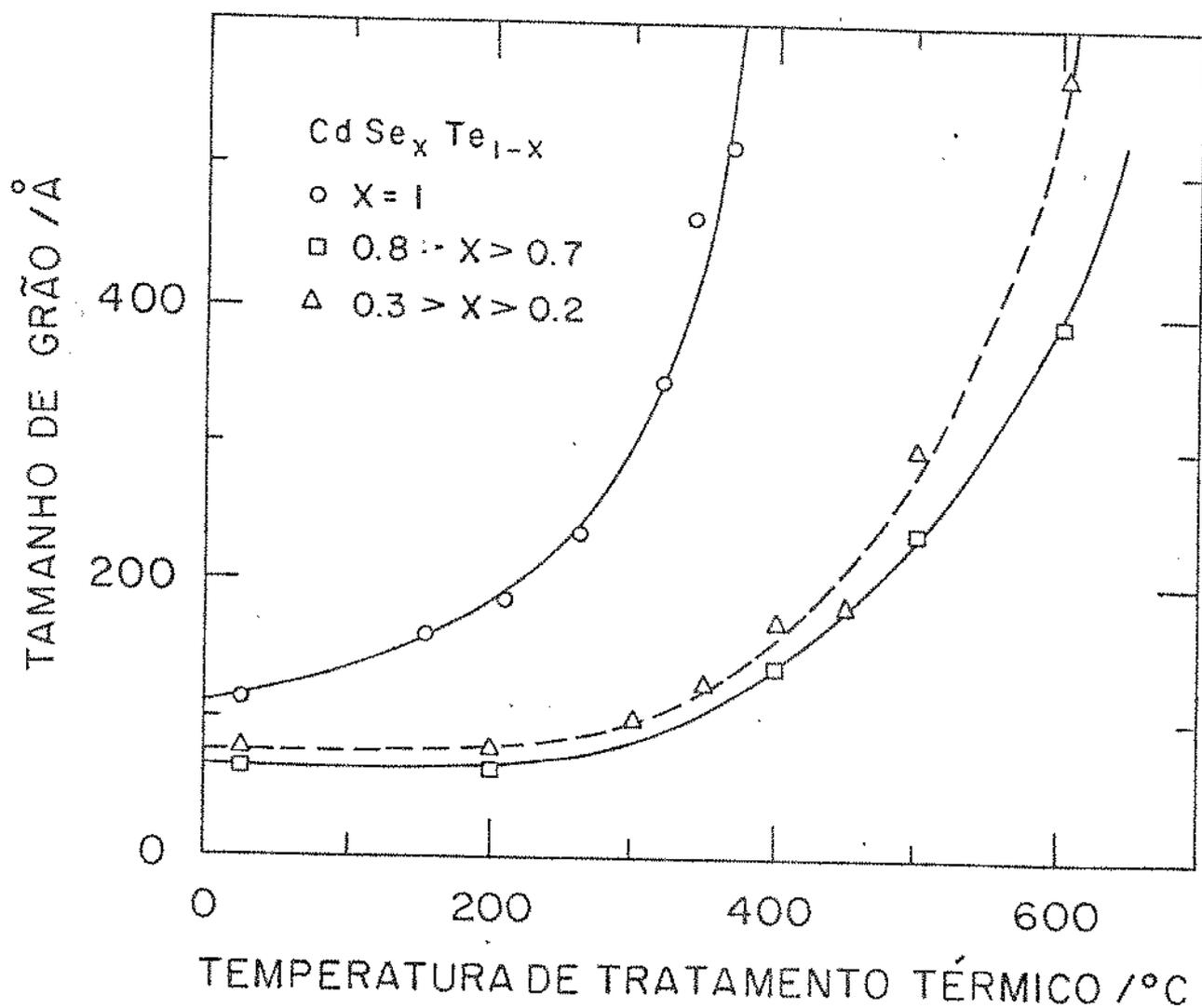


Figura 3.5 - Tamanho do grão cristalino em função da temperatura de tratamento térmico para três tipos de composição da liga  $CdSe_xTe_{1-x}$ , obtidos a partir dos dados de raio-X

portadores excitados. As principais transições que podem ser observadas estão esquematizadas na figura 3.6 [35].

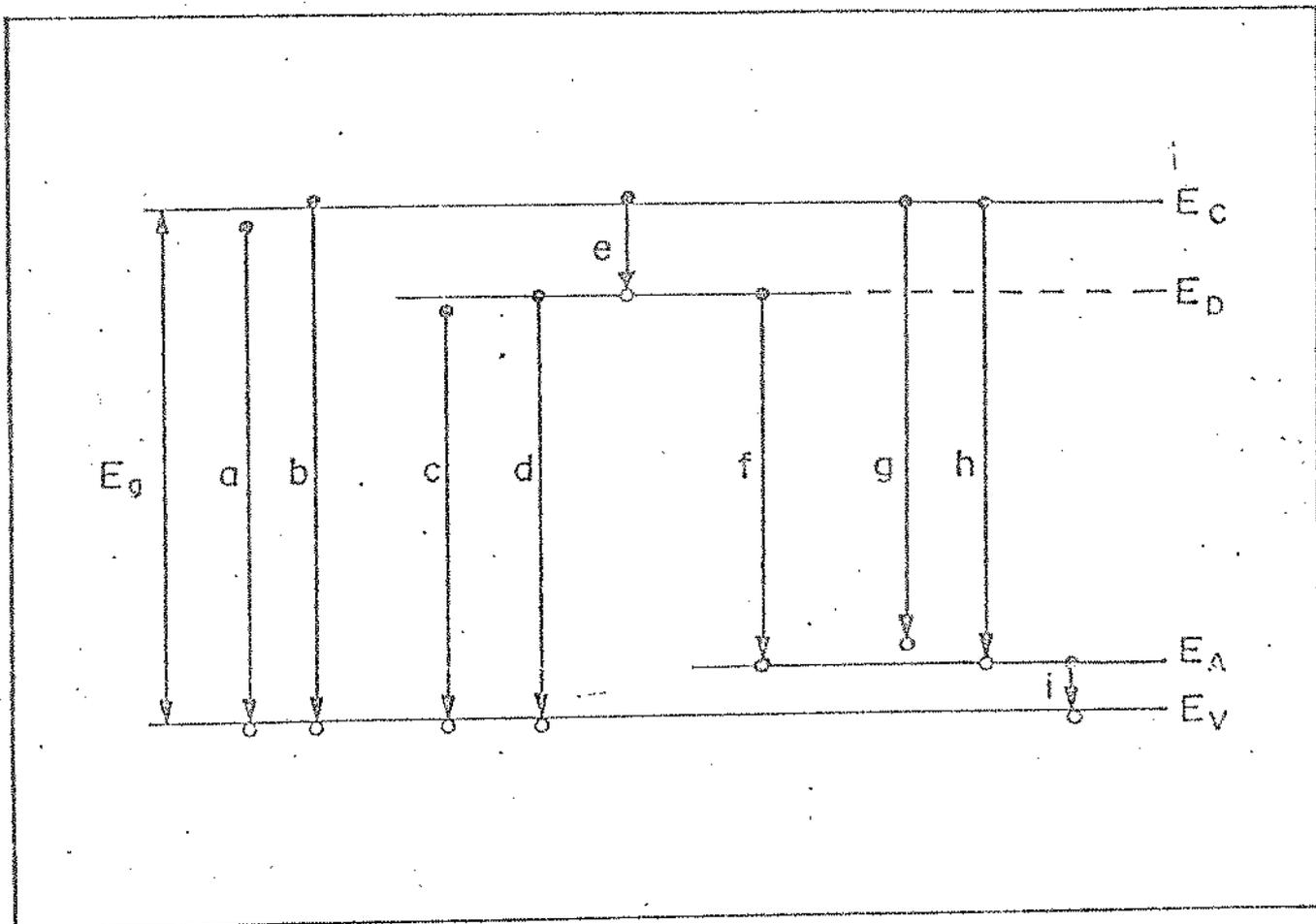


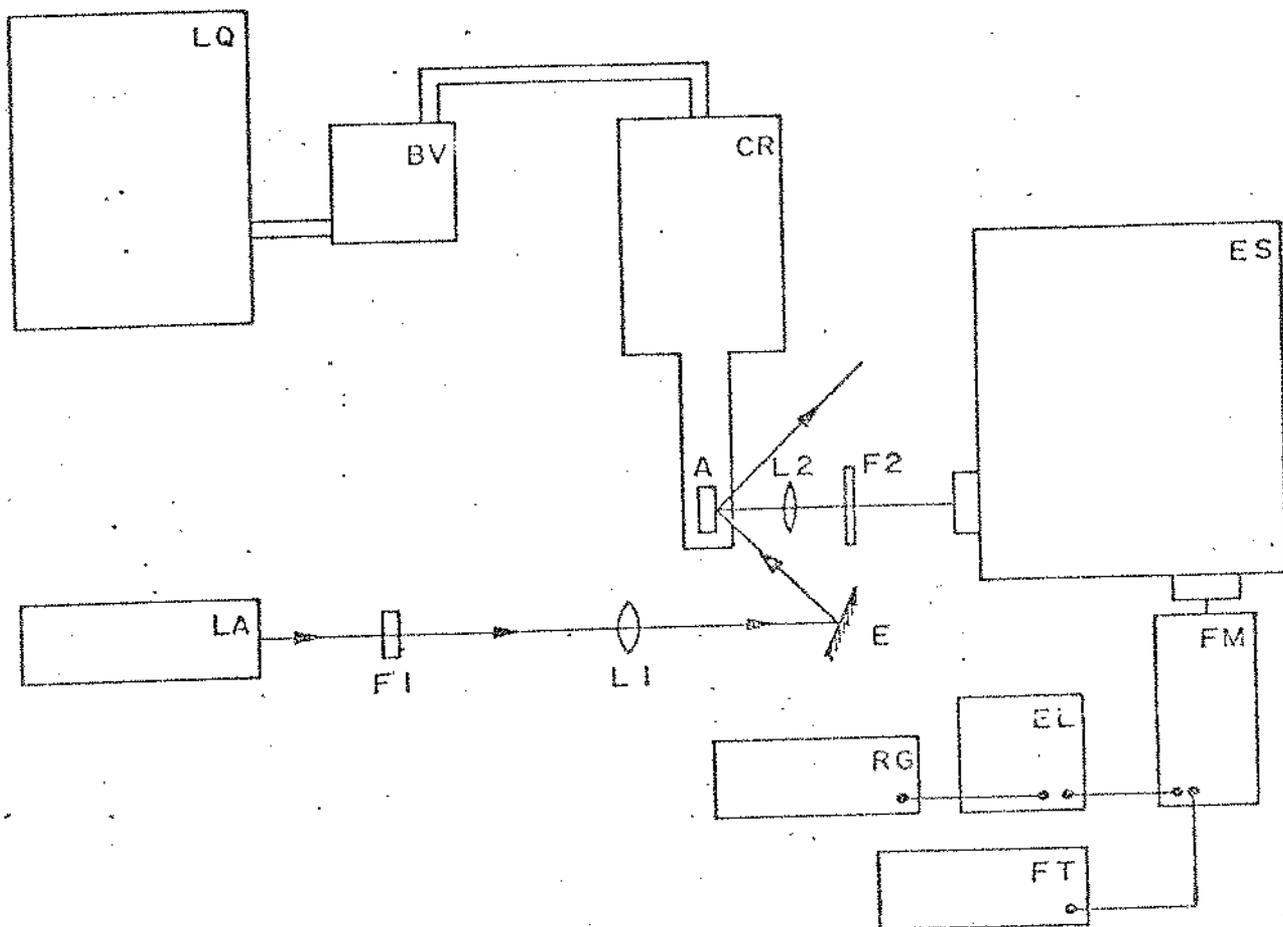
Figura 3.6 - Esquema dos diferentes caminhos para a recombinação radiativa dos portadores excitados num semiconductor com um estado aceitador (nível de energia  $E_A$ ) e um estado doador (nível de energia  $E_D$ ). As flechas indicam a recombinação: (a) de um exciton livre; (b) tipo banda-banda; (c) e (g) de excitons ligados; (d), (e), (h) e (i) tipo banda-impureza; (f) de um par doador-aceitador.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos no laboratório de Espectroscopia II do Departamento de Estado Sólido e Ciência dos Materiais do IFGW. Para excitação, foi

usado um laser de Ar da Coherent Radiation Model 52, sintonizado na linha 5145 Å, cuja potência utilizada foi da ordem de 100 mW/cm<sup>2</sup>. O feixe do laser foi expandido para obtermos uma média da luminescência fornecida por uma área relativamente grande da amostra, e também para não aquecê-la localmente, o que poderia provocar um recozimento localizado, não intencional. A análise da radiação de luminescência foi feita com um espectrômetro simples da Spex M-1870; uma fotomultiplicadora S-1, EMI 9684B, resfriada a nitrogênio líquido; um eletrômetro da Keithley Instruments M-610C e um registrador x - t da Hewlett-Packard HP-7100 BM. Foram feitas medidas a baixas temperaturas, utilizando um criostato tipo "dedo frio" da Air Products modelo LT-3-110. Um esquema da montagem experimental utilizada [35], é mostrado na figura 3.7.

Os espectros de fotoluminescência, obtidos de amostras eletrodepositadas, mostraram uma forte dependência com a estrutura cristalina [21]. Somente os filmes finos de CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> com estrutura hexagonal mostraram um pico bem definido no vermelho, em 720 nm para x = 1 e em 800 nm para x = 0,7. Apresentaram também uma banda larga em 1050 nm e 1090 nm para x = 1 e x = 0,7 respectivamente. Estes espectros estão mostrados nas figuras 3.8 e 3.9.

A emissão no vermelho em 720 nm para x = 1 corresponde aproximadamente a energia de "bandgap" para CdSe de 1,7 ev [36,37]. O espectro de fotoluminescência para x = 0,7 é deslocado para o infravermelho com relação ao obtido para x = 1, tal resultado concorda com os publicados por Tai [33] sobre a dependência da energia de "bandgap" com a composição da liga CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. A banda larga no infravermelho indica a presença de estados profundos no "gap". Os espectros de lumi-



## LEGENDA

- LA - laser de argônio  
 F1 - filtro de interferência para a linha 5145 Å  
 F2 - filtro de vidro vermelho com transmissão para 6300 Å  
 L1 - lente  
 L2 - lente  
 A - amostra  
 CR - criostato  
 BV - bomba de vácuo  
 LQ - liquefator de hélio  
 ES - espectrômetro  
 FM - fotomultiplicadora  
 FT - fonte de tensão  
 EL - eletrômetro  
 RG - registrador

Figura 3.7 - Esquema da montagem experimental usada para as medidas de fotoluminescência.

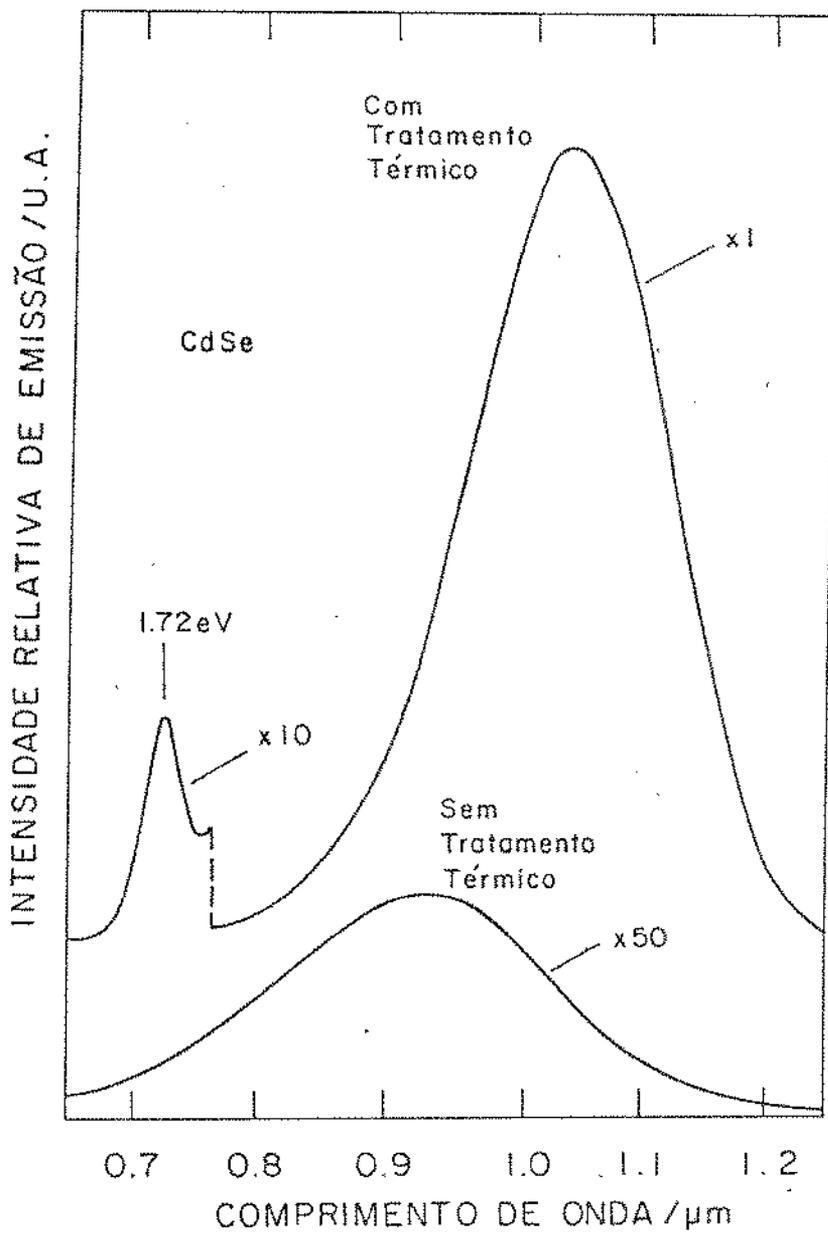


Figura 3.8 - Intensidade relativa de fotoluminescência em função do comprimento de onda, para CdSe ( $x = 1$ ) a 293 K.

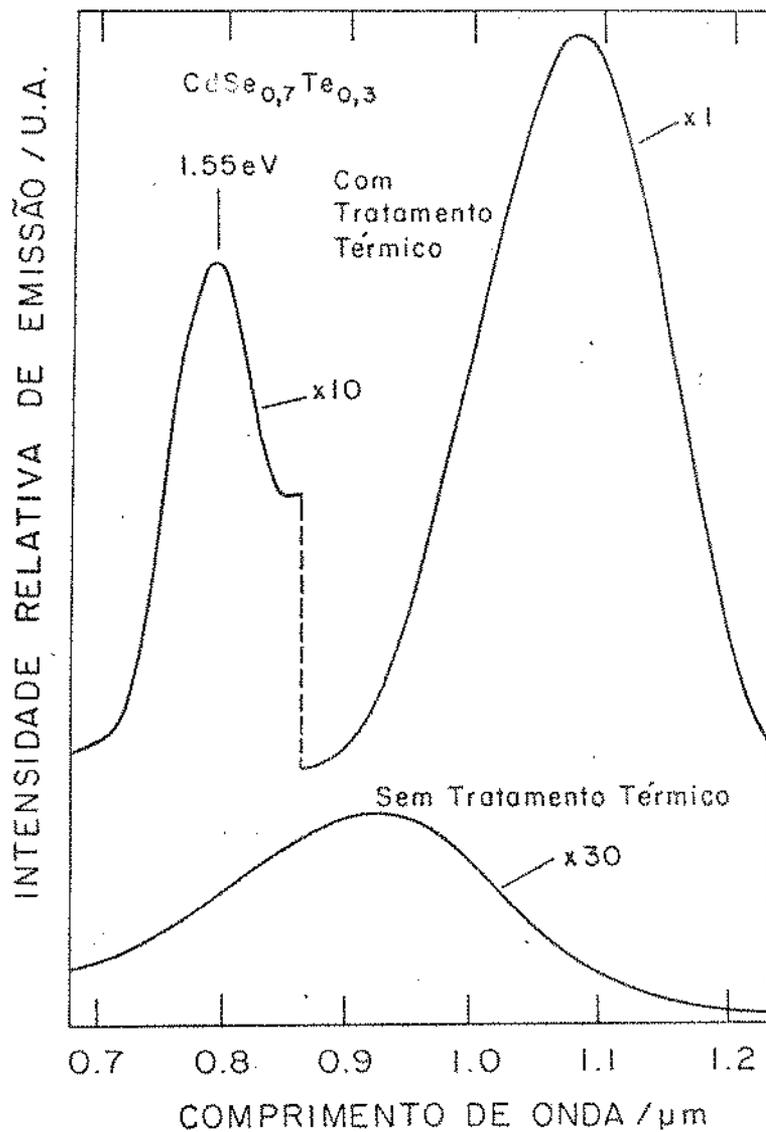


Figura 3.9 - Intensidade relativa de fotoluminescência em função do comprimento de onda para  $\text{CdSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  a 293 K.

nescência dos filmes de  $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$  são diferentes das anteriores e são fracas.

Como mostrado na figura 3.10, o espectro consiste de uma única banda centrada em 960 nm e sem nenhuma estrutura

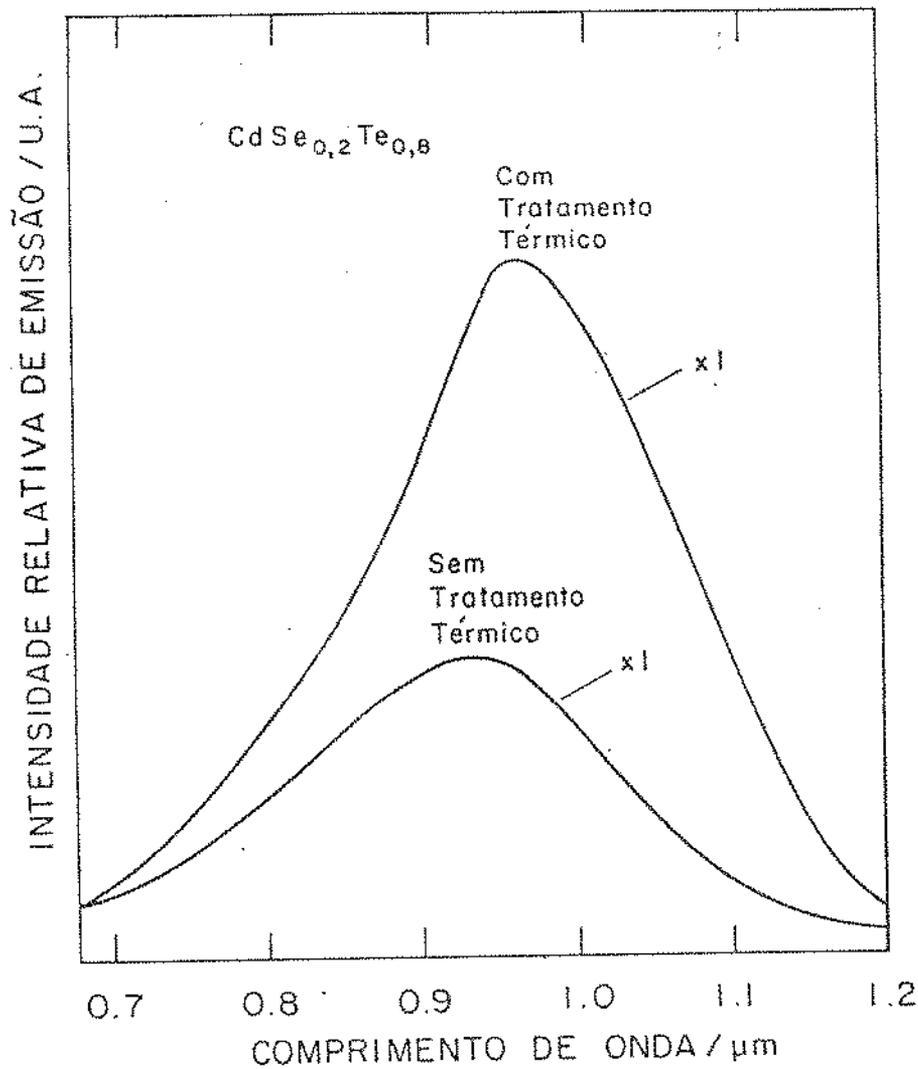


Figura 3.10 - Intensidade relativa de fotoluminescência em função do comprimento de onda para o  $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$  a 293 K.

visível na região correspondente a recombinação banda a banda. Uma banda simples centrada ao redor de 950 nm existe para todos os filmes não tratados termicamente, independente da composição da liga.

Amostras de CdSe eletrodepositado foram estudadas

em maiores detalhes, através de espectros de fotoluminescência obtidos a baixa temperatura. Nas figuras 3.11 e 3.12 temos os espectros de fotoluminescência, obtidos para um monocristal de CdSe a 2 K e CdSe policristalino a 4,2 K, respectivamente.

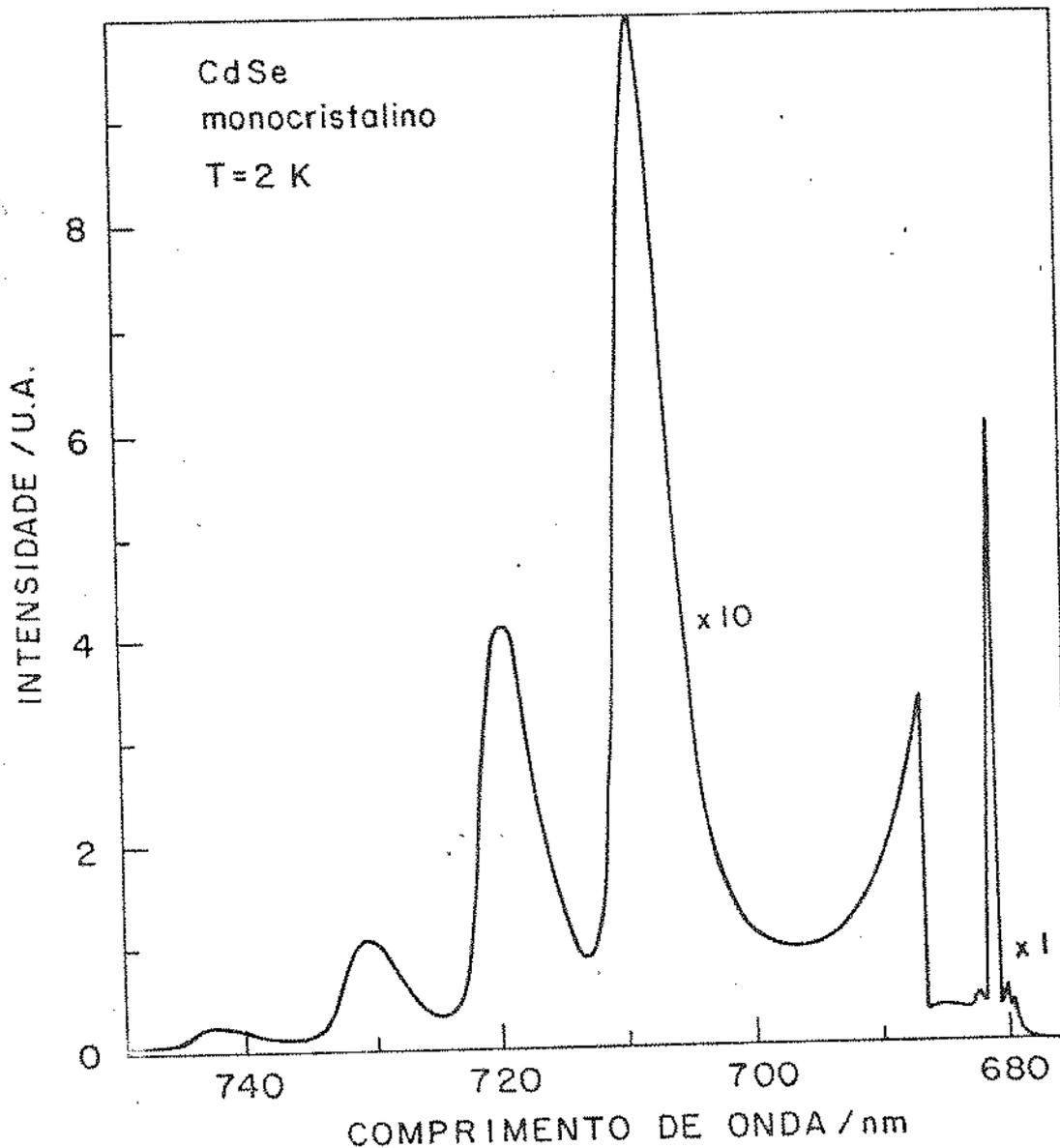


Figura 3.11 - Intensidade relativa de fotoluminescência em função do comprimento de onda para CdSe.

Os espectros do CdSe policristalino a 4,2 K mostram características espectrais semelhantes ao CdSe monocristalino, indicando um alto grau de cristalinidade dos filmes

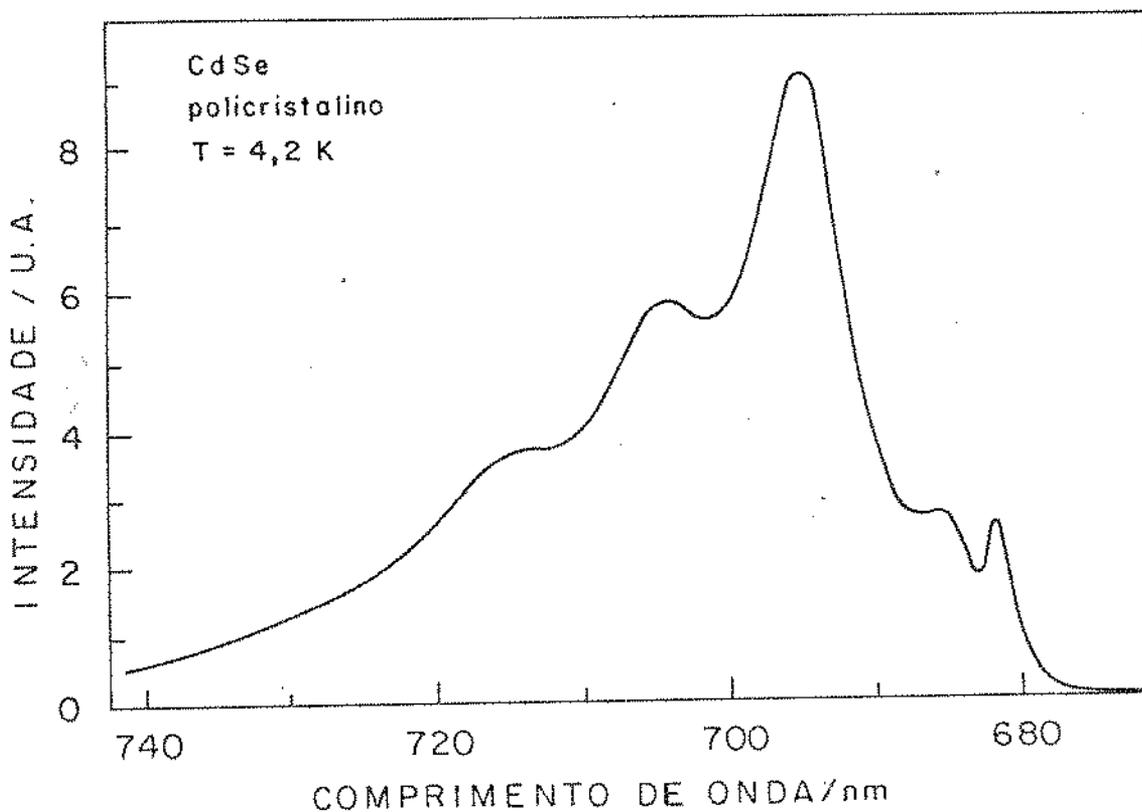


Figura 3.12 - Intensidade relativa de fotoluminescência em função do comprimento de onda para o CdSe.

eletrodepositados e tratados termicamente acima de  $600^{\circ}\text{C}$ . Foram também observados nos espectros de emissão no infravermelho de fotoluminescência, que os filmes policristalinos eletrodepositados de CdSe têm uma alta densidade de estados de energia profundos no "gap", que funcionam como centros de recombinação, os quais podem ser descritos pelo modelo clássico de coordenadas de configuração [35,38].

### 3.5.4 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

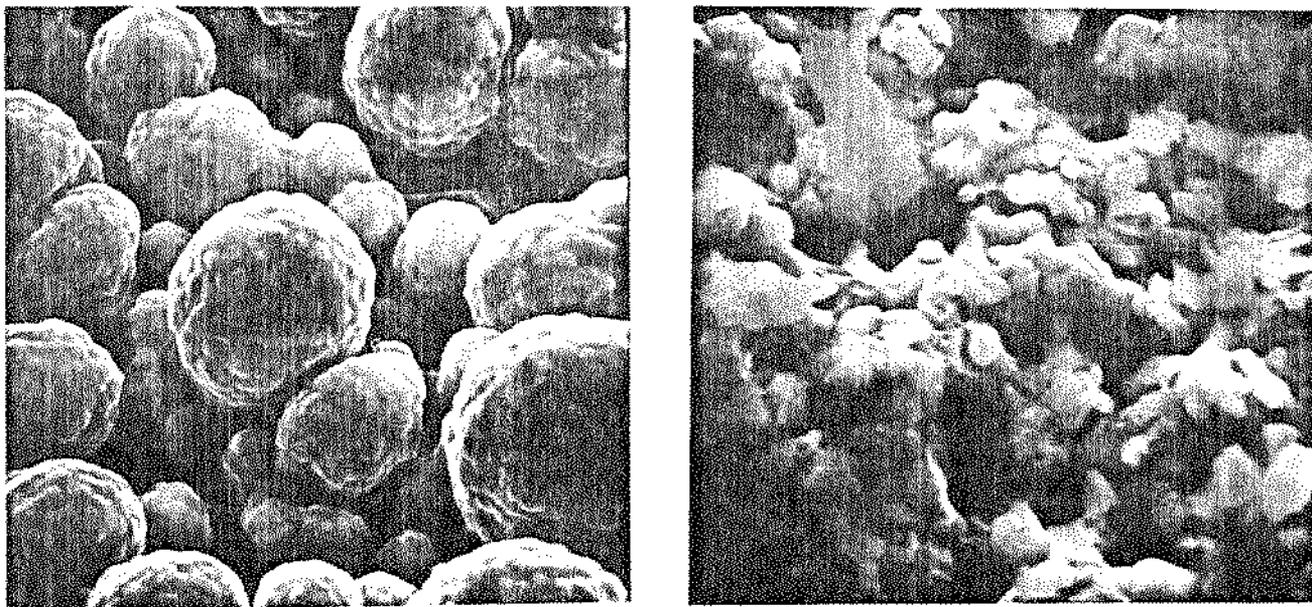
Através da microscopia eletrônica de varredura, analisamos a morfologia superficial de filmes finos. Outras informações, como espessura e mecanismos de crescimento dos filmes também podem ser obtidas. Nossas amostras foram analisadas no microscópio eletrônico Cambridge Stereoscan/S4-10 da Faculdade de Engenharia do Departamento de Engenharia Mecânica e no JEOL - 35 modelo JSM - 35CF CPqD - Telebrás.

O estudo da morfologia superficial dos filmes de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  foi feito em função dos seguintes parâmetros:

- i) composição da liga;
- ii) temperatura de tratamento térmico.

A morfologia dos filmes obtidos por eletrodeposição (item 3.2.2) apresenta uma característica tipo "couve-flor" [20,39] praticamente idêntica para todas as amostras ricas em CdSe. Por outro lado, as amostras ricas em CdTe tem uma morfologia totalmente diferente das anteriores, com granulação bastante heterogênea. Isto pode ser melhor observado nas fotos das figuras 3.13a e 3.13b. Nas amostras obtidas por pintura (item 3.2.2) obtêm-se também diferentes morfologias para os tipos de ligas descritos acima. Veja as figuras 3.14a e 3.14b.

A temperatura de tratamento térmico não tem uma influência marcante na morfologia dos filmes eletrodepositados de CdSe. Amostras com tratamento térmico até temperaturas da ordem de  $650^\circ\text{C}$ , sempre apresentam morfologia do tipo "couve-flor" (figura 3.13a), mas esta morfologia começa a mudar para



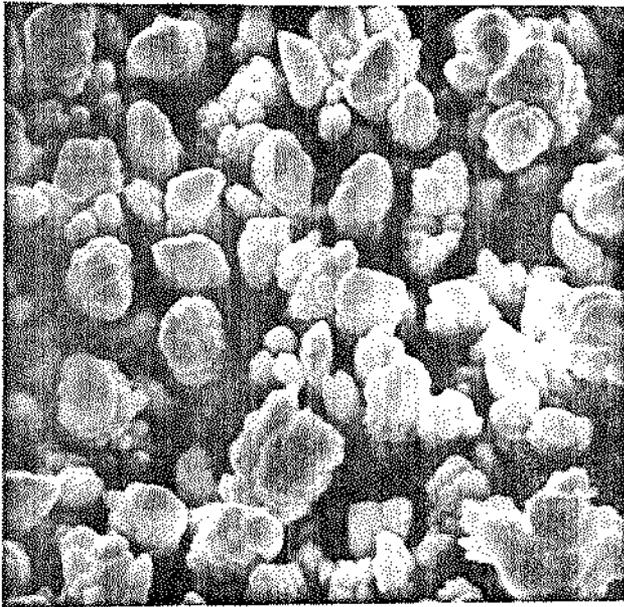
a

b

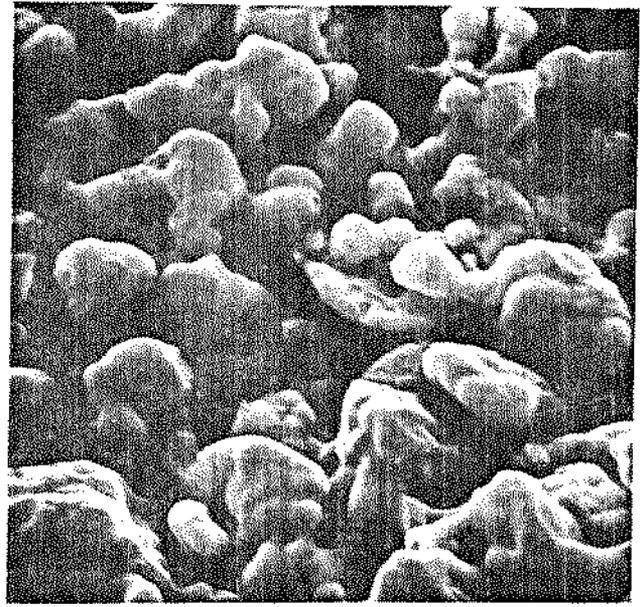
Figura 3.13 - a) Microfotografia aumento 3200 X, de uma amostra de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  eletrodepositada conforme o ítem 3.2.2. Note a estrutura tipo "couve-flor" característica das ligas ricas em selênio.  
b) Microfotografia aumento 3200 X, de uma amostra de  $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$  eletrodepositada, segundo o ítem 3.2.2.

temperaturas acima de  $700^{\circ}\text{C}$  (figura 3.15), provavelmente devido a uma deterioração por evaporação do material.

Variando o tempo de deposição dos filmes de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , eletrodepositados nas condições descritas em 3.2.2, obteremos informações sobre a sua formação e evolução da espessura. Observando a figura 3.16, notamos que para 1,5 minutos de eletrodeposição, o filme apresenta-se praticamente plano com espessura da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . Entretanto, após 15 minutos de deposição, temos uma morfologia tipo "couve flor" com vários mi-



a



b

Figura 3.14 - a) Microfotografia aumento 3200 X, de uma amostra de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  pintada segundo o ítem 3.2.2.

b) Microfotografia aumento 3200 X, de uma amostra de  $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$  pintada segundo o ítem 3.2.2.

crons de espessura sobre um patamar de aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}$ . Esta formação é observada na figura 3.17.

### 3.5.5 - Resposta Espectral

Como vimos no capítulo 2, quando iluminamos uma junção semicondutor - eletrólito com luz de energia maior que a energia do "gap" do semicondutor, geramos pares de elétron-buraco que são separados pelo campo elétrico da região de depleção, produzindo assim uma fotocorrente.

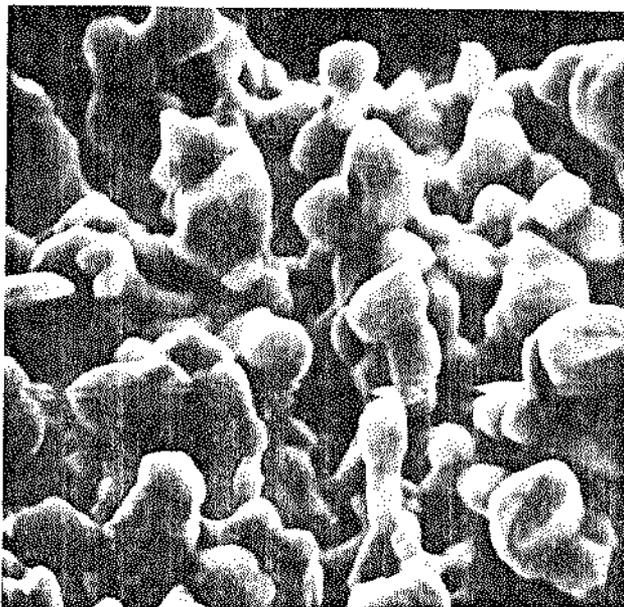


Figura 3.15 - Microfotografia, aumento 3200 X de uma amostra de CdSe eletrodepositada com tratamento térmico a 750°C por 12 minutos. Note a morfologia diferente da de "couve-flor".

A medida dessa fotocorrente, em função dos comprimentos de onda da luz incidente na junção, é chamada de resposta espectral. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Espectroscopia II do DESCM do IF, utilizando o esquema experimental da figura 3.18 com os seguintes equipamentos: lâmpada de tungstênio de 75 w; monocromador simples de 0,5 m modelo Spex 1870; chopper EGG-PAR, modelo 125; Piroradiômetro Laser Precision, modelo RK 5100; amplificador lock in EGG-PAR, modelo 124 com preamplificador modelo PAR 185; multiplicador-divisor analógico EGG-PAR, modelo 193; registrador X - T HP, modelo 7004 B.

Através da medida de resposta espectral, obtemos informações da junção semicondutor-eletrólito do fotoeletrodo

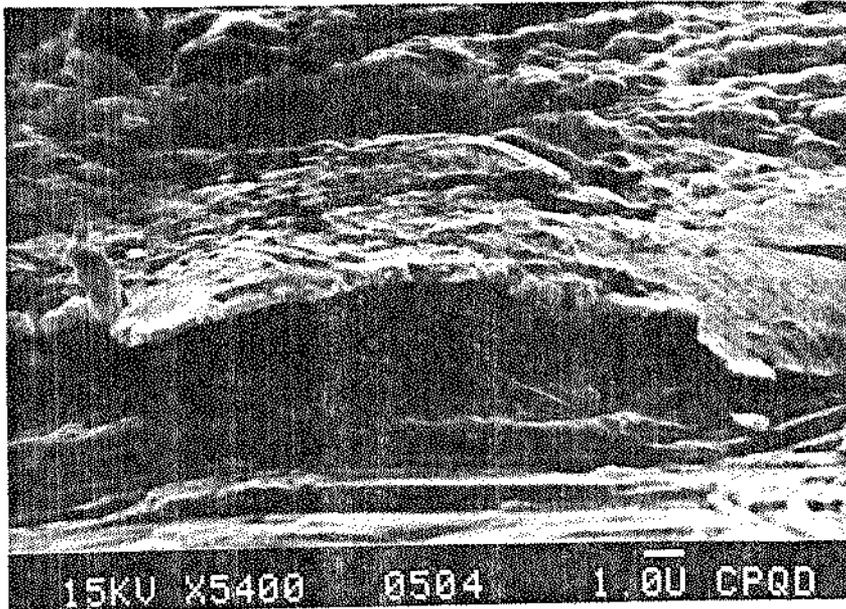


Figura 3.16 - Microfotografia de um filme de CdSe eletrodepositado sobre titânio durante 1,5 minutos, densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$  e potencial de  $-700 \text{ mV} \times \text{SCE}$ .

e do eletrólito, em função da energia da luz incidente na junção. Esta medida também é dependente do potencial aplicado à junção. Nossas medidas foram realizadas em condições de potencial nulo (curto circuito) entre o fotoeletrodo e o contra eletrodo. Medimos a resposta espectral de três tipos de ligas eletrodepositadas de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , ou melhor, para  $x = 1$ ;  $x = 0,65$  e  $x = 0,2$ . As respectivas curvas estão mostradas nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21. Em todas as medidas, usamos contra eletrodo de CoS eletrodepositado sobre aço inox e solução eletrolítica de polisulfeto  $2\text{M KOH} + 2 \text{M Na}_2\text{S} + 2 \text{MS}$ , obtida por dissolução química como veremos no item 3.6. Esta solução absorve prati-

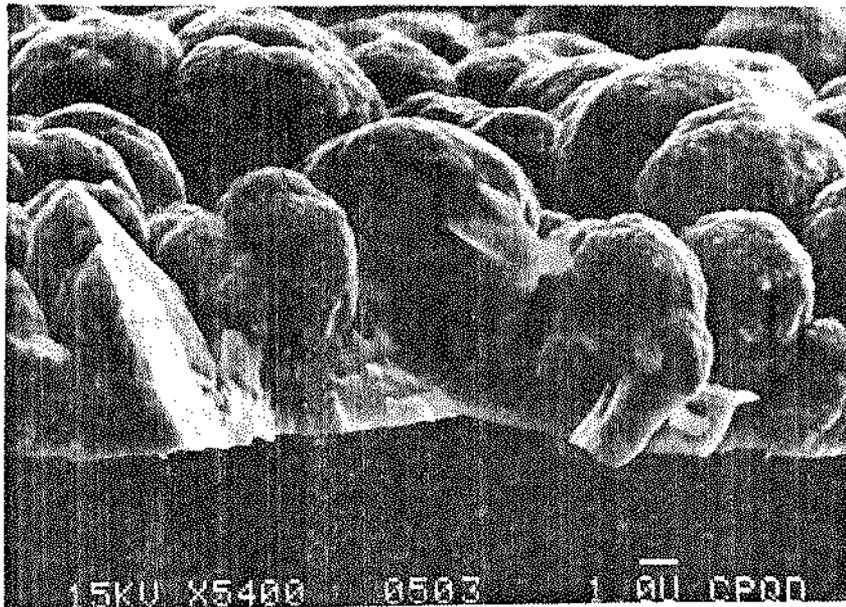


Figura 3.17 - Microfotografia de um filme de CdSe eletrodeposi- tado sobre titânio durante 15 minutos, densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$  e potencial de  $-700 \text{ mV x SCE}$ . Note o aparecimento da morfologia característica tipo "couve-flor".

camente toda luz com comprimentos de onda menores que  $550 \text{ nm}$ .

Para  $x = 1$  (CdSe) temos resposta de fotocorrente até  $\lambda = 750 \text{ nm}$ , veja figura 3.19. Já para  $x = 0,65$ , o corte ocorre ao redor de  $860 \text{ nm}$  (figura 3.20) e para  $x = 0,2$ , este corte ocorre em  $\lambda = 930 \text{ nm}$ . Para CdSe observa-se que o tratamento fotoquímico ("photoetching") causa um aumento generaliza- do no valor da fotoresposta, enquanto que, para  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ , o efeito deste tratamento é o deslocamento do corte da fotores- posta para comprimentos de onda maiores. Quando  $x = 0,2$  ( $\text{CdSe}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$ ) o tratamento de "photoetching" praticamente não

LEGENDA  
 FL - Fonte de luz  
 LE - Lente  
 ES - Monocromador  
 DF - Divisor do feixe de luz  
 DP - Detetor com resposta plana  
 CH - Chopper  
 CFE - Célula fotoeletroquímica  
 LA - Amplificador lock in  
 DA - Divisor analógico  
 RG - Registrador

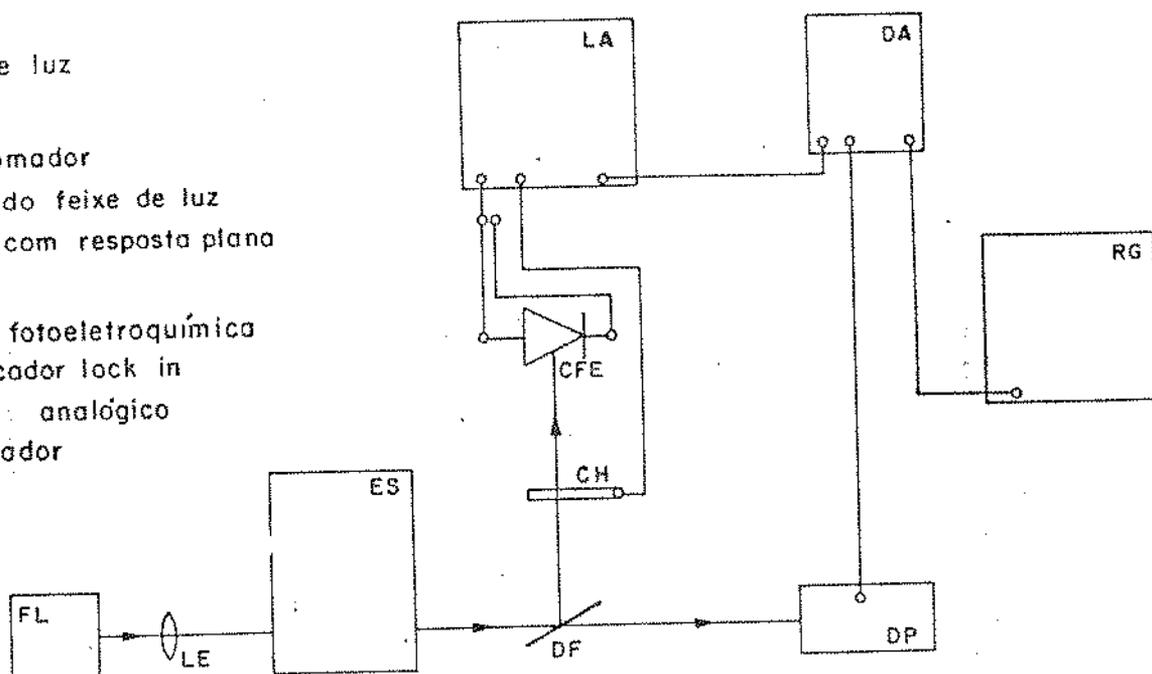


Figura 3.18 - Esquema da montagem experimental para medidas de resposta espectral.

produz efeito, veja figura 3.21.

Das medidas de resposta espectral, pode ser determinada a energia do "gap" do semicondutor. Para tanto, utiliza-se uma simplificação do modelo de Garthner [40,41], graficando-se  $I^2$  (fotocorrente) em função do comprimento de onda para regiões perto do corte. Estas curvas estão nas figuras 3.22, 3.23 e 3.24, respectivamente para  $x = 1, 0,65$  e  $0,2$ . Para o CdSe a energia de "band gap" ( $E_g$ ) encontrada é de  $1,72$  eV, tanto para o filmes com ou sem tratamento fotoquímico. Já para os fotoeletrodos de  $CdSe_{0,65}Te_{0,35}$  os valores obtidos são  $1,61$  eV

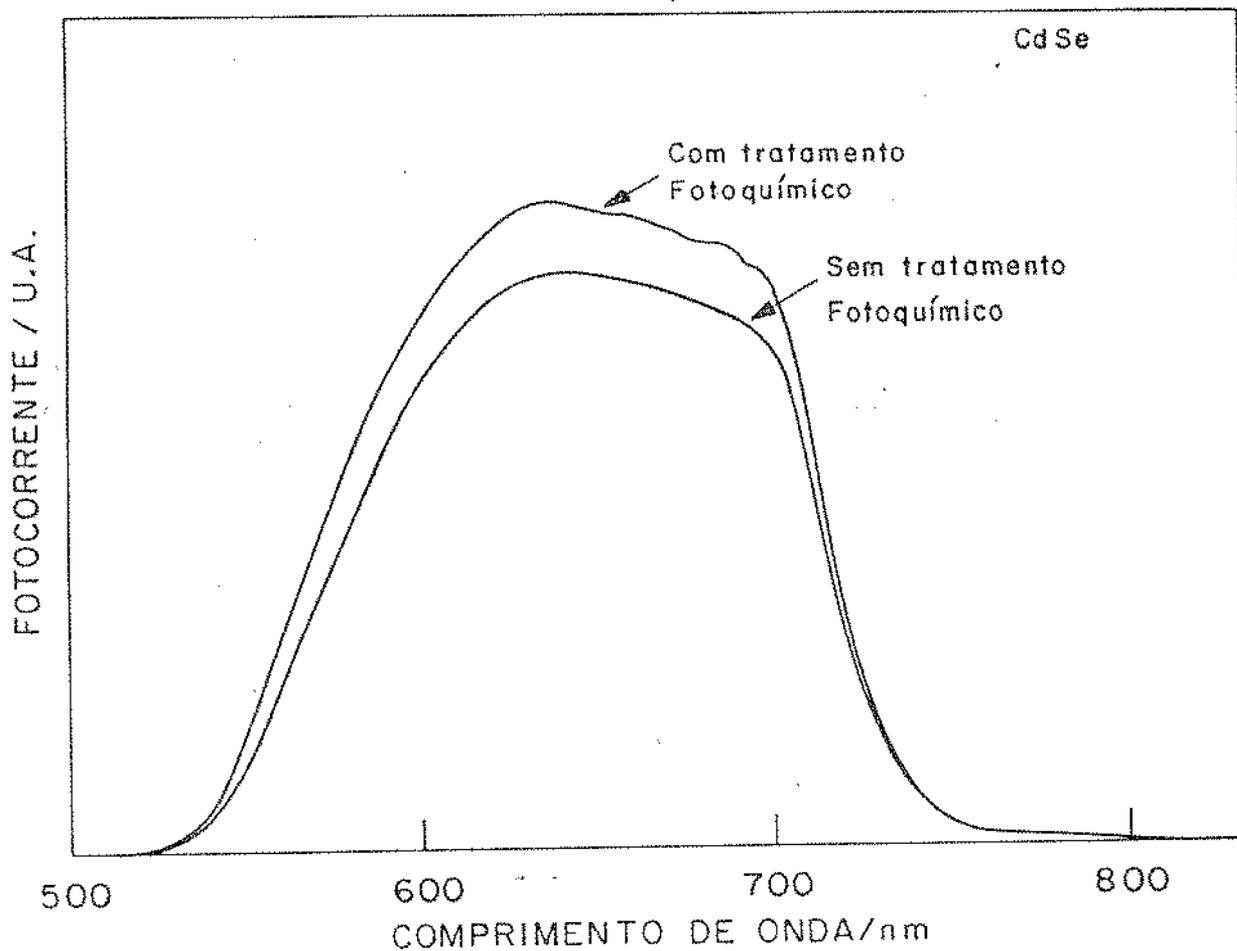


Figura 3.19 - Resposta espectral de um filme fino de CdSe policristalino, obtido por eletrodeposição sobre titânio na condição de curto circuito com o contra eletrodo de CoS, em um eletrólito de 2 M KOH + 2 M Na<sub>2</sub>S + 2 M S.

para amostra sem tratamento fotoquímico e 1,54 eV para as amostras com tratamento fotoquímico. Para o CdSe<sub>0,2</sub>Te<sub>0,8</sub> os valores encontrados para a energia de "bandgap" foram 1,36 eV e 1,37 eV nas amostras com ou sem tratamento fotoquímico. O valor da energia de "band gap" determinado para o filme policristalino de

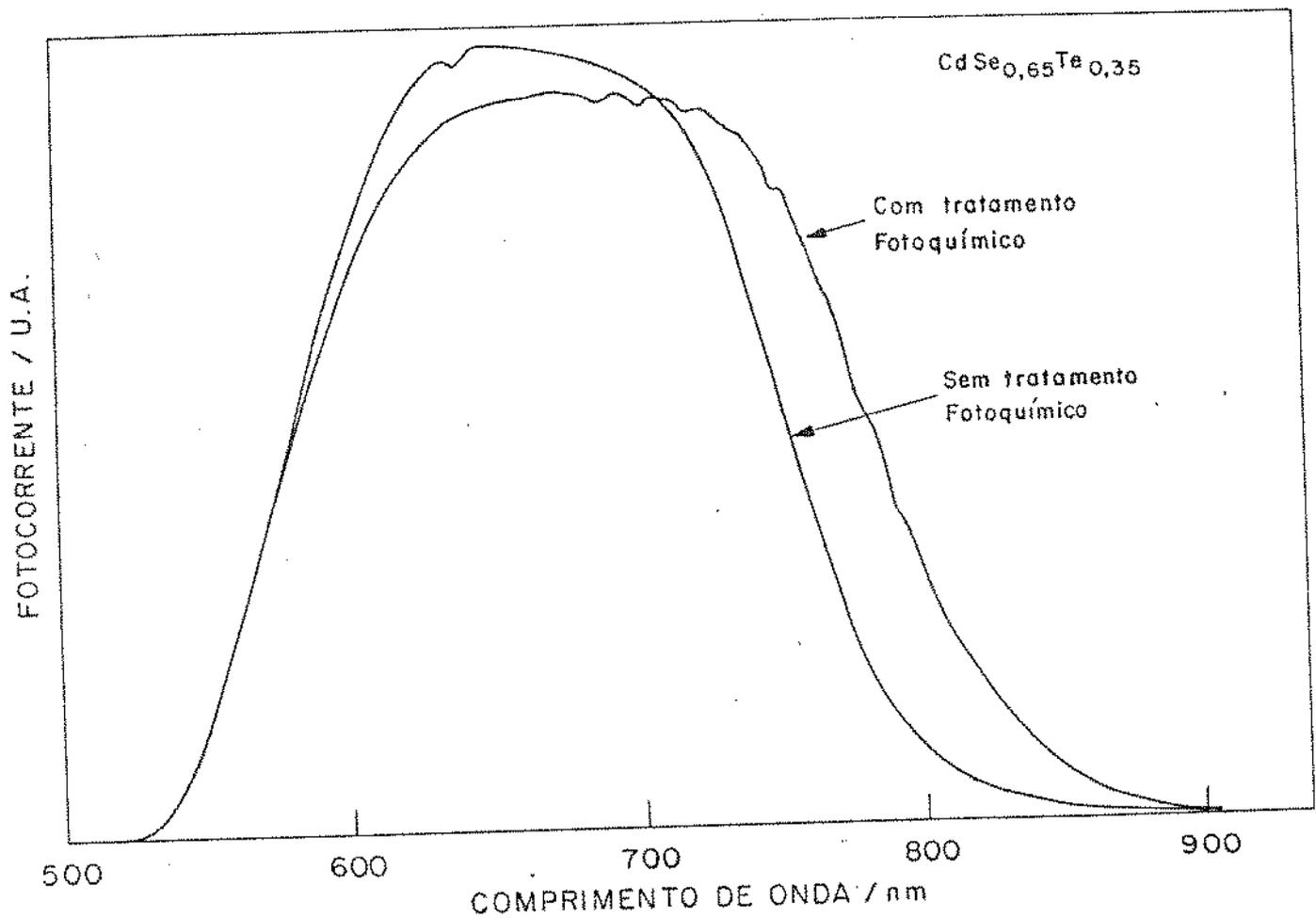


Figura 3.20 - Resposta espectral de um filme fino de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  policristalino, eletrodepositado sobre titânio, na condição de curto circuito com o contra eletrodo de  $\text{CoS}$  em um eletrólito de  $2\text{M KOH} + 2\text{M Na}_2\text{S} + 2\text{M S}$ .

$\text{CdSe}$  é o mesmo que o do monocristal. Nas ligas, os valores publicados são:  $E_g = 1,45\text{ eV}$  e  $E_g = 1,40\text{ eV}$  respectivamente para  $x = 0,65$  e  $0,2$ . Os valores por nós obtidos pouco diferem des-

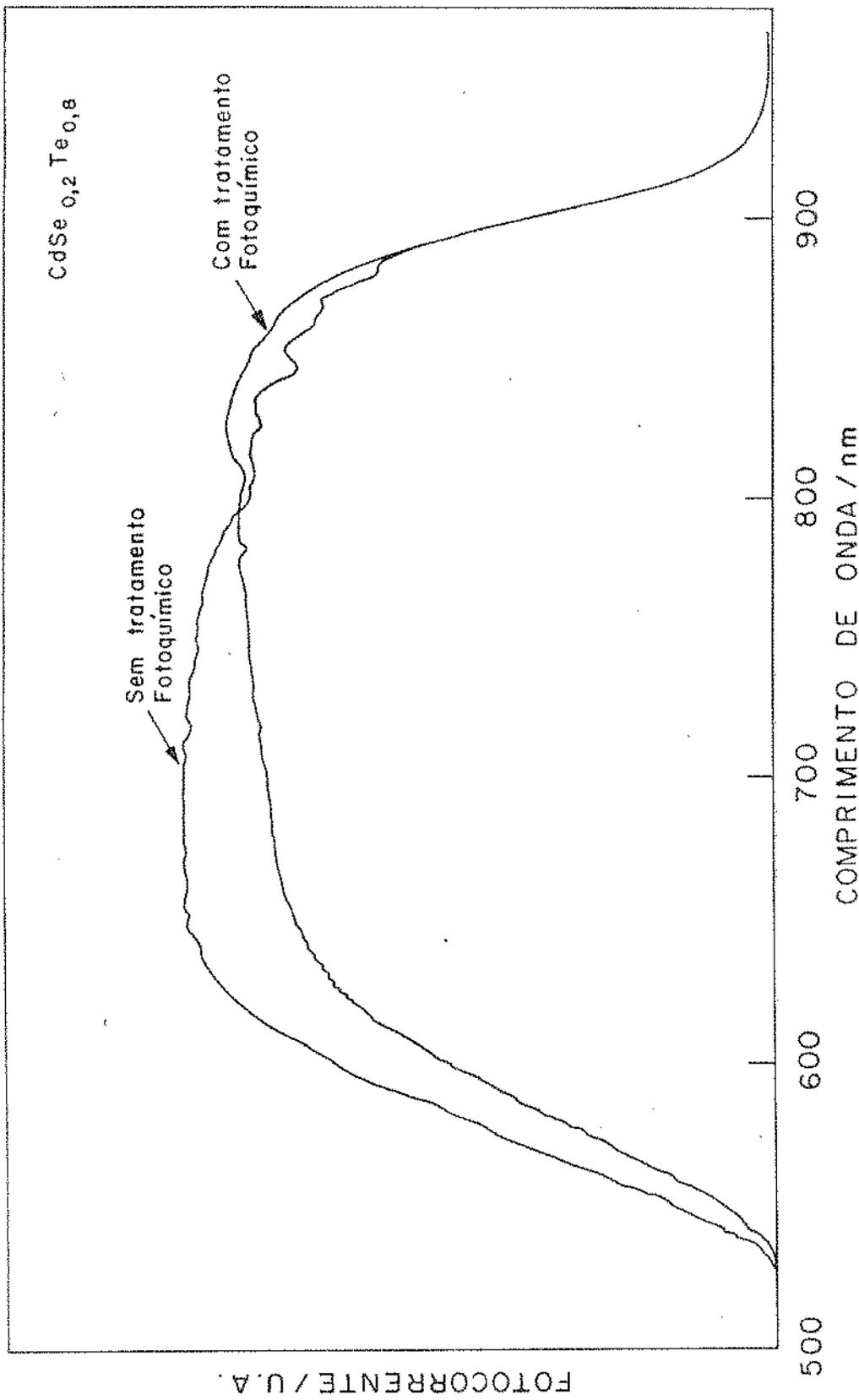


Figura 3.21 - Resposta espectral de um filme fino de CdSe<sub>0,2</sub>Te<sub>0,8</sub> eletrodepositado sobre titânio, na condição de curto circuito com o contra eletrodo de CoS, em um eletrólito de 2M KOH + 2 M Na<sub>2</sub>S + 2 M S.

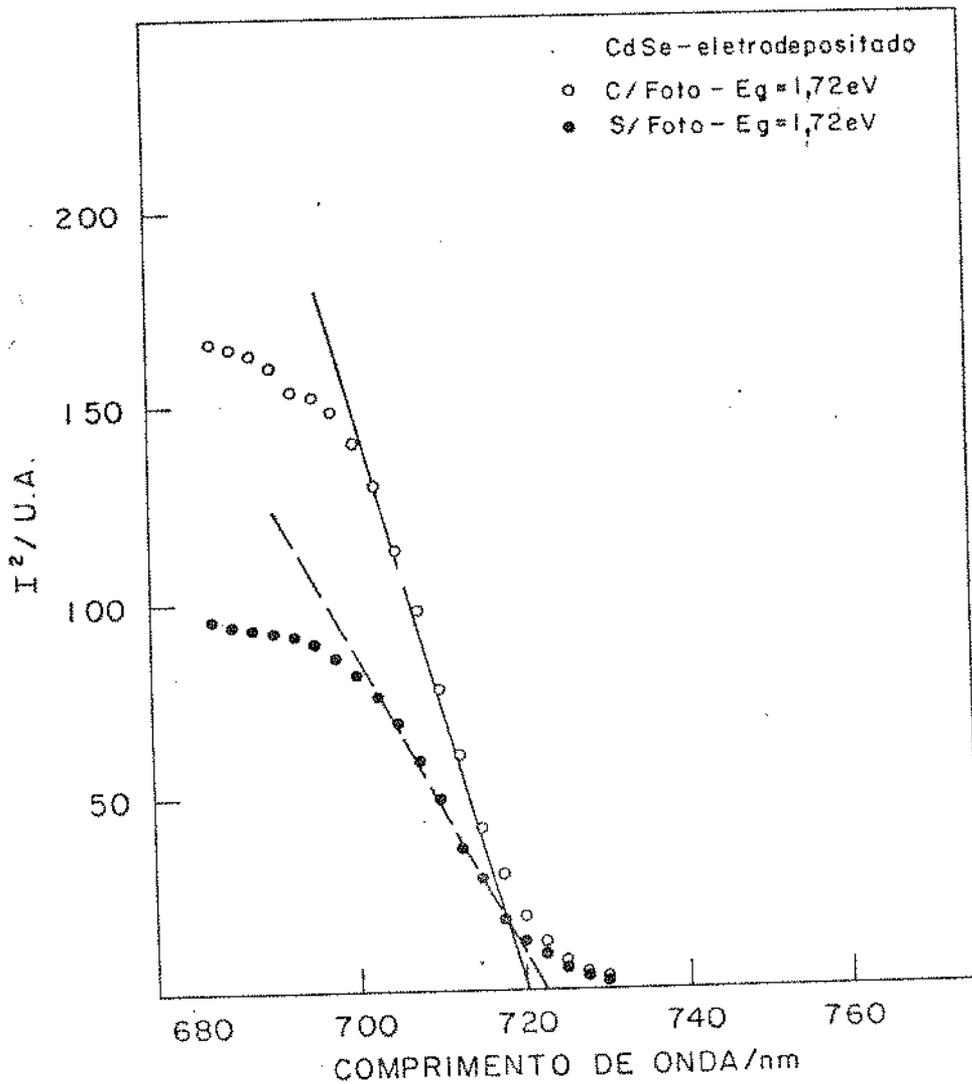


Figura 3.22 - Quadrado da intensidade de corrente em função do comprimento de onda. Dados obtidos a partir das curvas da figura 3.19.

tes, principalmente devido aos diferentes métodos de preparação da liga e tratamentos térmicos e fotoquímicos.

Na tabela 3.2 sumarizamos os valores da energia do "gap" dos filmes de  $CdSe_xTe_{1-x}$  para três valores de  $x$ .

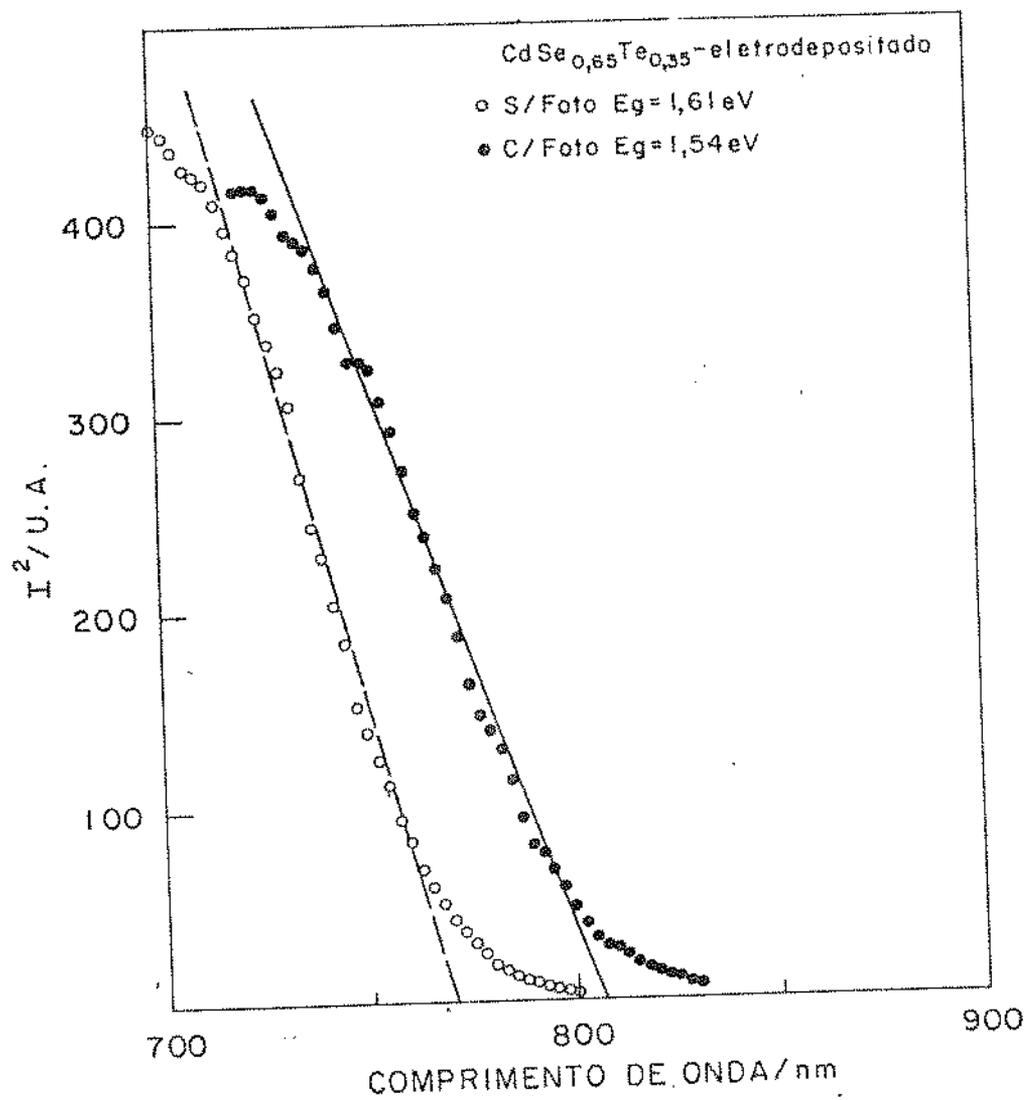


Figura 3.23 - Quadrado da intensidade de fotocorrente em função do comprimento de onda. Dados obtidos a partir da figura 3.20.

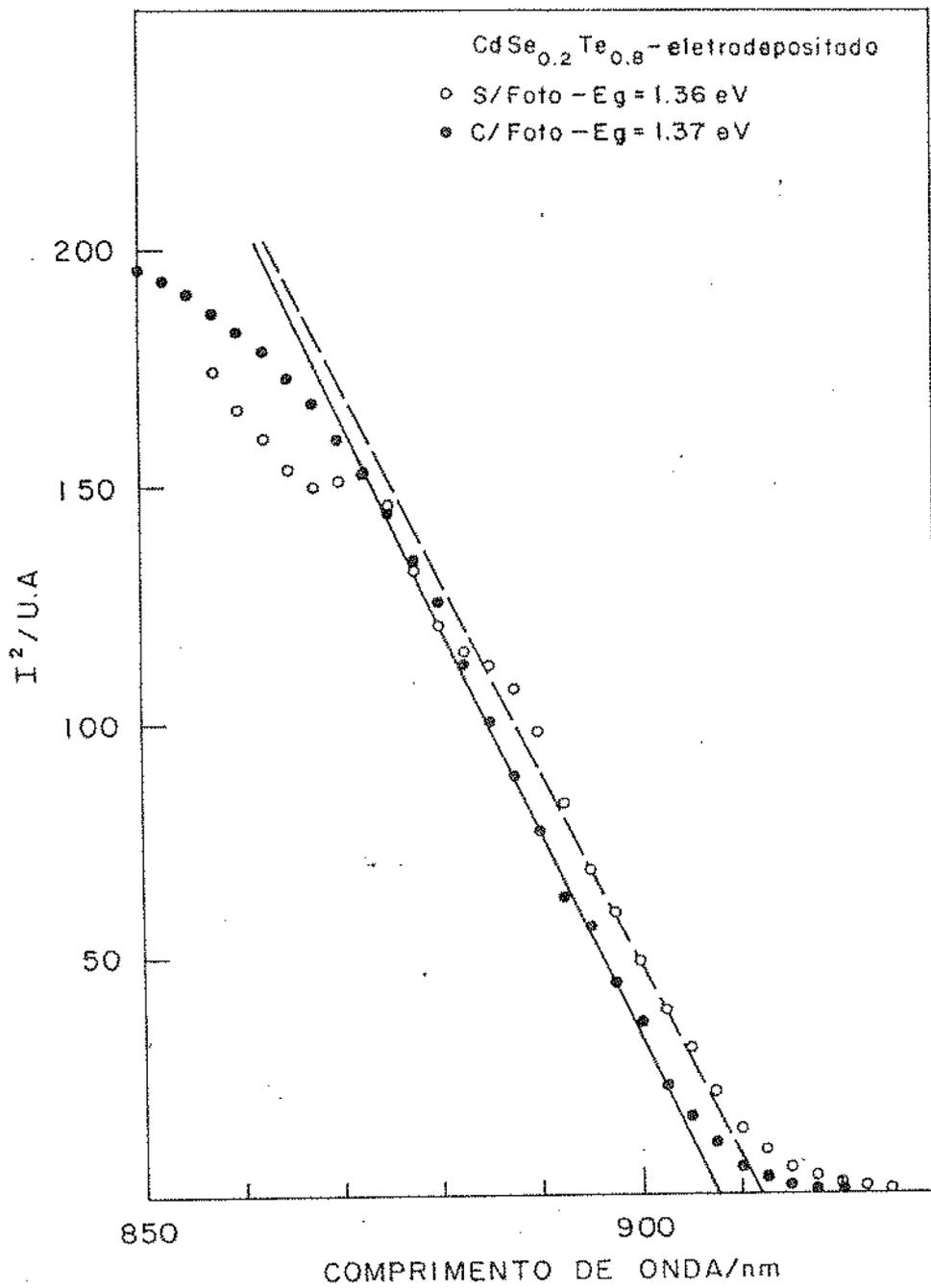


Figura 3.24 - Quadrado da intensidade de fotocorrente em função do comprimento de onda. Dados obtidos a partir das curvas da figura 3.21.

Tabela 3.2 - Valores da energia do gap de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  eletrode-  
positado

x	$E_g$ (eV) <sup>(a)</sup>	$E_g$ (eV) <sup>(b)</sup>	$E_g$ (eV) <sup>(c)</sup>
0,20	1,37	1,36	1,40
0,65	1,61	1,54	1,45
1,00	1,72	1,72	1,72

- a) obtido pelo método descrito no texto sem tratamento fotoquímico.  
 b) obtido pelo método descrito no texto com tratamento fotoquímico.  
 c) valores publicados na referência [33].

### 3.6 - Caracterização do Eletrólito

Em geral, as soluções contendo KOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  e S, em concentrações acima de 0,5 molar cada, são indicadas para células fotoeletroquímicas de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  com contra eletrodos de CoS [27]. No entanto, seu principal problema é a sua cor vermelho-alaranjada, pois devido a isto, parte da luz solar é absorvida no eletrólito. Este fato é agravado com o aumento da concentração dos solutos e além disto, em concentrações acima de 2 molar, pode-se iniciar um processo de recristalização dos sais, acarretando efeitos negativos ao funcionamento da célula. Por outro lado, baixas concentrações podem favorecer a fotocorrosão do fotoeletrodo. Deste modo, objetivando encontrar a melhor concentração, foram pesquisadas as correlações entre a concentração do eletrólito, a eficiência e a fotocorrosão nas células, através das medidas de fotoabsorção, eficiência de conversão so

lar e durabilidade. Para tanto, utilizando os métodos de obtenção dos eletrólitos de polisulfetos descritos no ítem 3.4, foram preparadas quatro soluções de KOH; Na<sub>2</sub>S e S respectivamente com as seguintes concentrações molares: 1:1:1; 2:2:2; 3:3:3 e 2,0:1,4:2,6. Pelo método de borbulhamento gasoso, preparamos eletrólitos contendo K<sub>2</sub>S e S nas concentrações 1:1; 2:2 e 3:3 molar.

### 3.6.1 - Espectro de Absorção do Eletrólito

Se um feixe de luz com intensidade  $I_0$  incide sobre uma amostra de eletrólito com espessura  $x$  colocada entre duas janelas, veja figura 3.25, a intensidade do feixe transmitido é dada por:

$$I_{Tx} = I_0 (1-R_1)^2 (1-R_2)^2 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

onde:

$\alpha$  é o coeficiente de absorção;

$R_1$  e  $R_2$  são os coeficientes de reflexão respectivamente das interfaces ar-janela e janela-eletrólito;

$I_0$  é a intensidade do feixe incidente;

$I_{Tx}$  é a intensidade do feixe transmitido.

As quantidades  $I_0$  e  $I_{Tx}$  são medidas com um fotodetector. Se tomarmos duas espessuras diferentes de eletrólito  $X_1$  e  $X_2$ , da expressão 3.2, teremos:

$$I_{T_{x_1}} = I_0 (1-R_1)^2 (1-R_2)^2 e^{-\alpha x_1} \quad (3.3)$$

e

$$I_{T_{x_2}} = I_0 (1-R_1)^2 (1-R_2)^2 e^{-\alpha x_2} \quad (3.4)$$

dividindo (3.3) por (3.4) e supondo que as interfaces sejam iguais, temos:

$$\frac{I_{T_{x_1}}}{I_{T_{x_2}}} = e^{-\alpha(x_1-x_2)} \quad (3.5)$$

Deste modo, conhecendo-se as espessuras  $x_1$  e  $x_2$  da amostra e medindo-se as quantidades  $I_{T_{x_1}}$  e  $I_{T_{x_2}}$ , podemos determinar o coeficiente de absorção  $\alpha$ . Para as medidas da intensidade de luz transmitida, foram construídas três cubas de acrílico, com janelas idênticas, com espessura de 3,2 mm. As espessuras do eletrólito em cada uma das cubas foram de 2,3 mm, 5,9 mm e 12,3 mm, respectivamente. As medidas de  $I_{T_{x_1}}$ ,  $I_{T_{x_2}}$  e  $I_{T_{x_3}}$  foram obtidas utilizando os seguintes equipamentos: lâmpada de tungstênio 75 w; Chopper EGG-PAR modelo 125; monocromador duplo Spex modelo 1400; fotodetector EEG-SGD 100 e amplificador lock in EGG-PAR, modelo 124, segundo o esquema mostrado na figura 3.26.

Com estas medidas e as espessuras das amostras, obtivemos para cada comprimento de onda da luz incidente três valores para o coeficiente de absorção  $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}$ .

O valor médio de  $\alpha$ , bem como o seu desvio, estão mostrados na figura 3.27. Neste gráfico, podemos observar que os eletrólitos preparados por borbulhamento de  $\text{H}_2\text{S}$  têm a borda



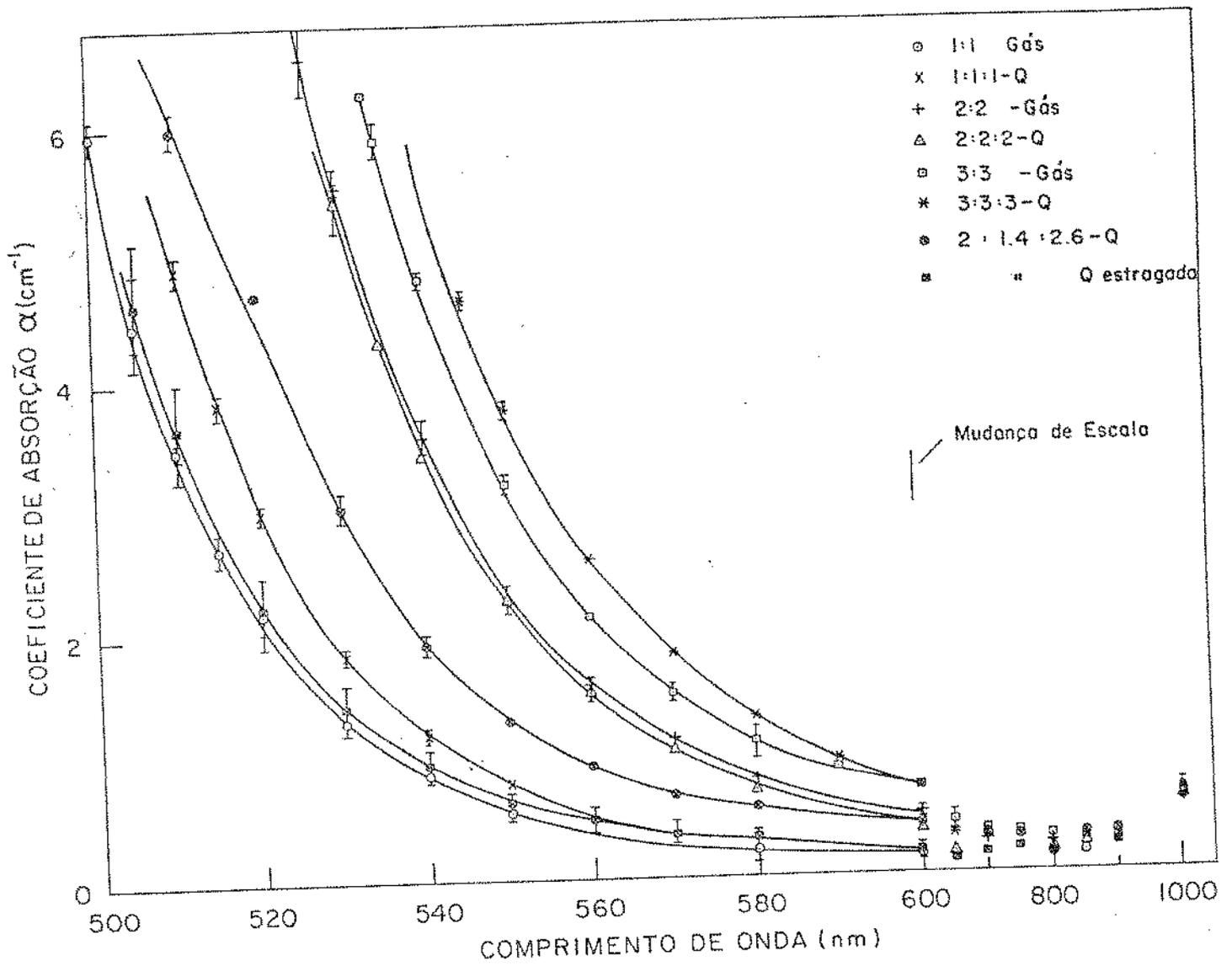
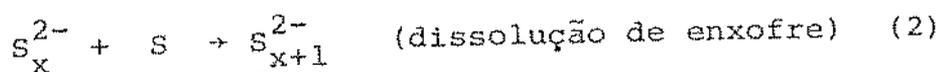
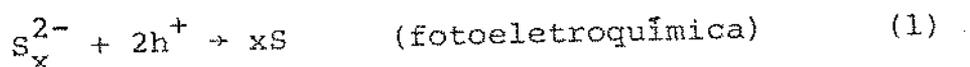


Figura 3.27 - Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para vários eletrólitos.

do espectro de absorção deslocada para os menores comprimentos de onda. O mesmo tipo de deslocamento é observado também com a diminuição da concentração de  $K_2S$  e  $S$ . Notamos também este comportamento à medida que o eletrólito envelhece.

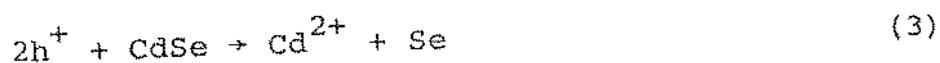
### 3.6.2 - Escolha da Melhor Espessura de Eletrólito entre a Janela e o Semicondutor

Para que a perda por absorção da luz no eletrólito seja desprezível, para um dado comprimento de onda, é necessário que a distância entre a janela e o fotoeletrodo seja muito menor que  $\alpha^{-1}$ . Por outro lado, nas interfaces  $n\text{-CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ /eletrólito de polisulfetos as reações que ocorrem na superfície do fotoeletrodo são as seguintes: [42]



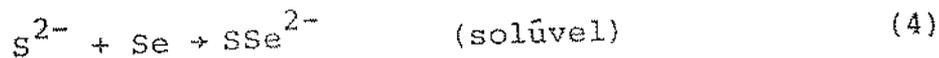
onde  $x = 1, 2, 3, \dots$

Quando a reação (1) é rápida comparada com (2) acumula-se enxofre na superfície do fotoeletrodo, impedindo a chegada de  $S_x^{2-}$ , provocando desta forma uma reação de fotocorrosão do tipo: [43]



e assim os íons  $\text{Cd}^{2+}$  se incorporam ao eletrólito restando na superfície do semicondutor somente  $\text{Se}$ , que não é fotoativo. Se o eletrólito contém suficiente concentração de pares redox

$xS/S_x^{2-}$  a fotocorrosão se processa de modo diferente. O selênio é dissolvido e se incorpora ao eletrólito segundo a reação:



Enquanto que os íons  $Cd^{2+}$  na presença de  $S^{2-}$  formam um filme de CdS sobre o fotoeletrodo, através da reação:



Deste modo, a camada de eletrólito deve ter íons suficientes para que se processem as reações (1) e (2) em uma taxa que não favoreça a reação (3). A velocidade de fotocorrosão via reação (3), é muito maior quando comparada as reações (4) e (5), mas podemos evitá-la com uma camada suficiente de eletrólito, enquanto que (4) e (5) sempre se processam ainda que com pequena probabilidade. Na figura 3.28 [44] observamos que a densidade de fotocorrente decresce com o aumento da espessura do eletrólito, o que ocorre devido a fotoabsorção no eletrólito, como vimos em 3.6.1.

Como existem muitas variáveis diretamente relacionadas com a espessura da camada do eletrólito influenciando a favor ou contra o bom desempenho do dispositivo, é praticamente impossível equacioná-las de uma maneira quantitativa. Assim, determinamos experimentalmente a melhor espessura, levando em conta a eficiência de conversão e a durabilidade do fotoeletrodo para um eletrólito de 1 M KOH + 1 M  $Na_2S$  + 1 M S em solução aquosa, usando uma iluminação de  $115 \text{ mW/cm}^2$  durante 700 horas de teste. Detalhes deste estudo estão apresentados no item 4.5, onde concluimos que a melhor espessura é de 1 a 2 mm.

Assim, para o eletrólito acima estamos aproveitando a radiação solar compreendida entre 540 nm até 820 nm, que corresponde ao "gap" do  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ . É lógico, que para cada concentração do eletrólito temos uma espessura, onde o dispositivo apresenta melhor desempenho [44].

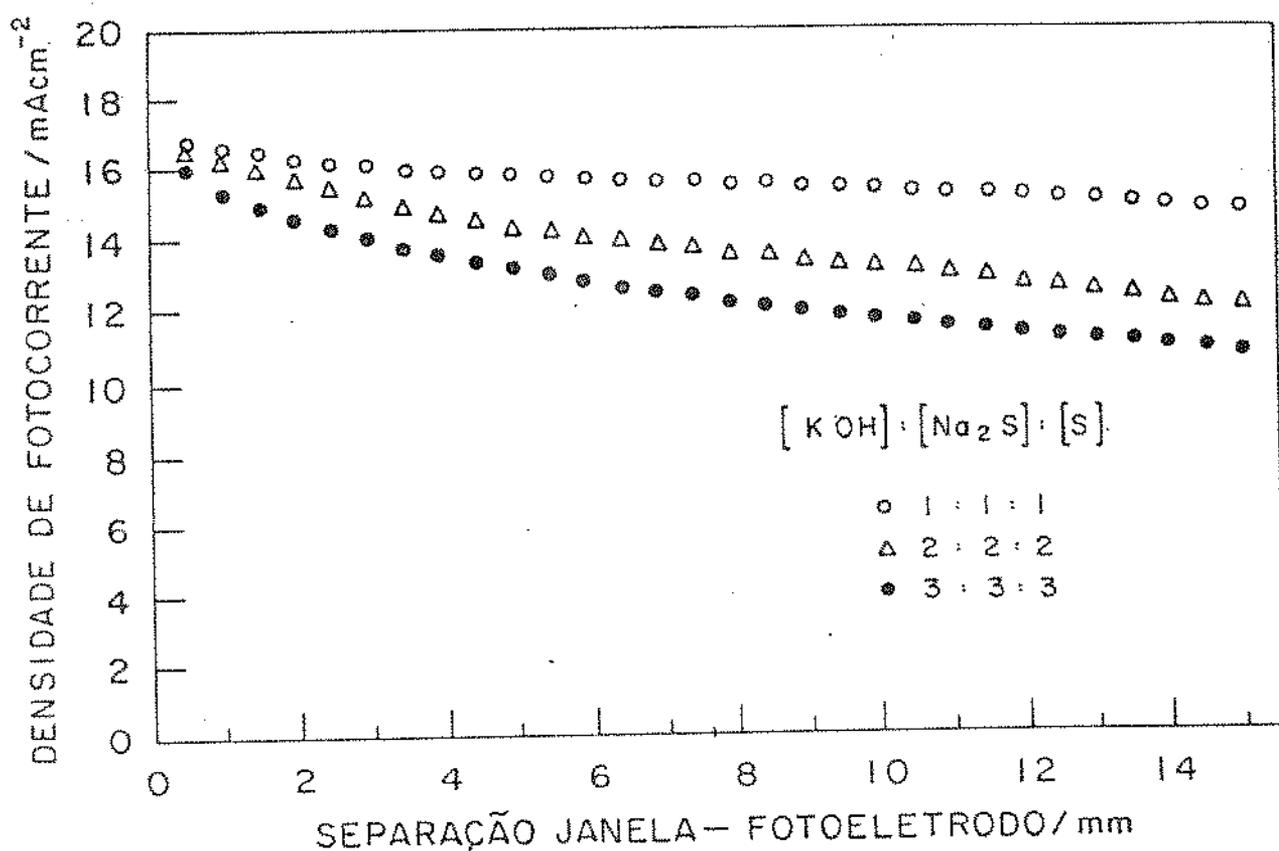


Figura 3.28 - Densidade de fotocorrente em função da separação janela-fotoeletrodo de CdSe.

### 3.7 - Caracterização do Contra Eletrodo (CE)

Na caracterização dos contra eletrodos, utilizamos a voltametria simples, via potenciostato. Já a sua influência

direta nas CFE foi obtida através de curvas I x V simples sem eletrodo de referência. Tais técnicas, bem como os equipamentos utilizados, foram descritos no item 3.5.1. A principal informação obtida da voltametria é o sobrepotencial do CE, o qual, idealmente, deve ser mínimo em relação ao potencial redox do eletrólito.

Nas figuras 3.29a e 3.29b, temos as voltametrias simples, em solução química aquosa de 2 MKOH + 2 MNa<sub>2</sub>S + 2 MS, do fotoeletrodo de CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub>, e eletrodos de CoS e Pt.

Dessas curvas, observamos que no ponto de máxima potência fornecida pelo fotoeletrodo de CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub> a densidade de fotocorrente é de 15 mA/cm<sup>2</sup>. Nestas condições, os contra eletrodos de CoS e platina apresentam sobrepotenciais de 60 mV e 360 mV, respectivamente, em relação ao potencial redox da solução, que neste caso é de -770 mV x SCE. Embora os sobrepotenciais dos contra eletrodos sejam significativamente diferentes, não se observa variação na voltametria do CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub>. Este fato mostra que por voltametria não podemos observar de modo direto a influência do contra eletrodo sobre o fotoeletrodo, pois por esta técnica os potenciais são medidos em relação a um padrão, em geral um eletrodo de Calomelano saturado (SCE) e não entre o fotoeletrodo e o contra eletrodos.

Como no funcionamento normal de uma CFE a potência fornecida é dada pelo produto da diferença de potencial entre o contra e fotoeletrodos e a corrente que circula entre eles, o efeito do contra eletrodo é bastante pronunciado. Podemos observar este efeito diretamente de curvas I x V. Deste modo, utilizando o mesmo fotoeletrodo de CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub> e contra eletrodos de CoS e platina, traçamos suas curvas I x V com uma iluminação solar simulada de 83 mW/cm<sup>2</sup>. Estes resultados estão nas figuras

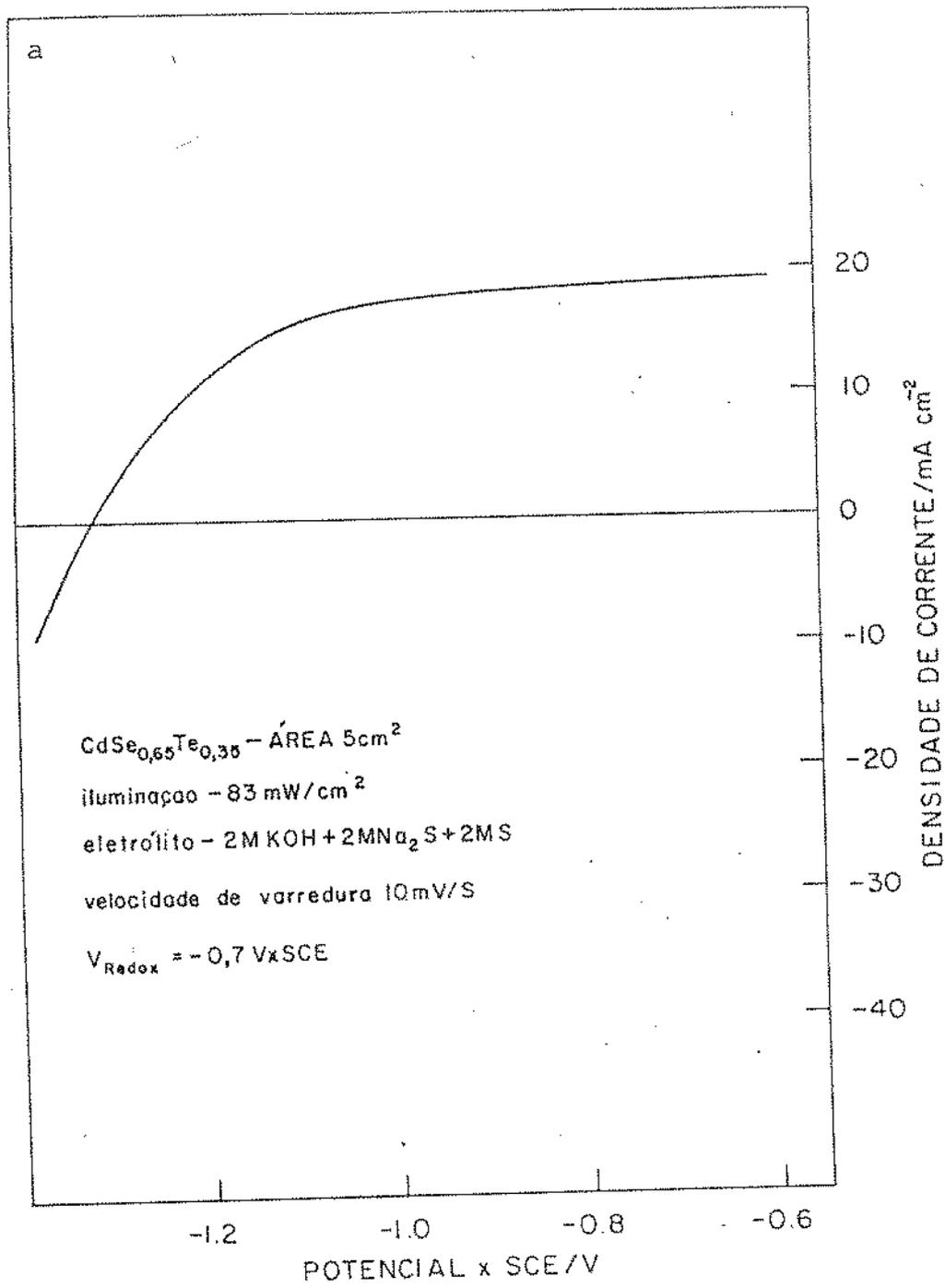


Figura 3.29a - Voltametria simples do  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$

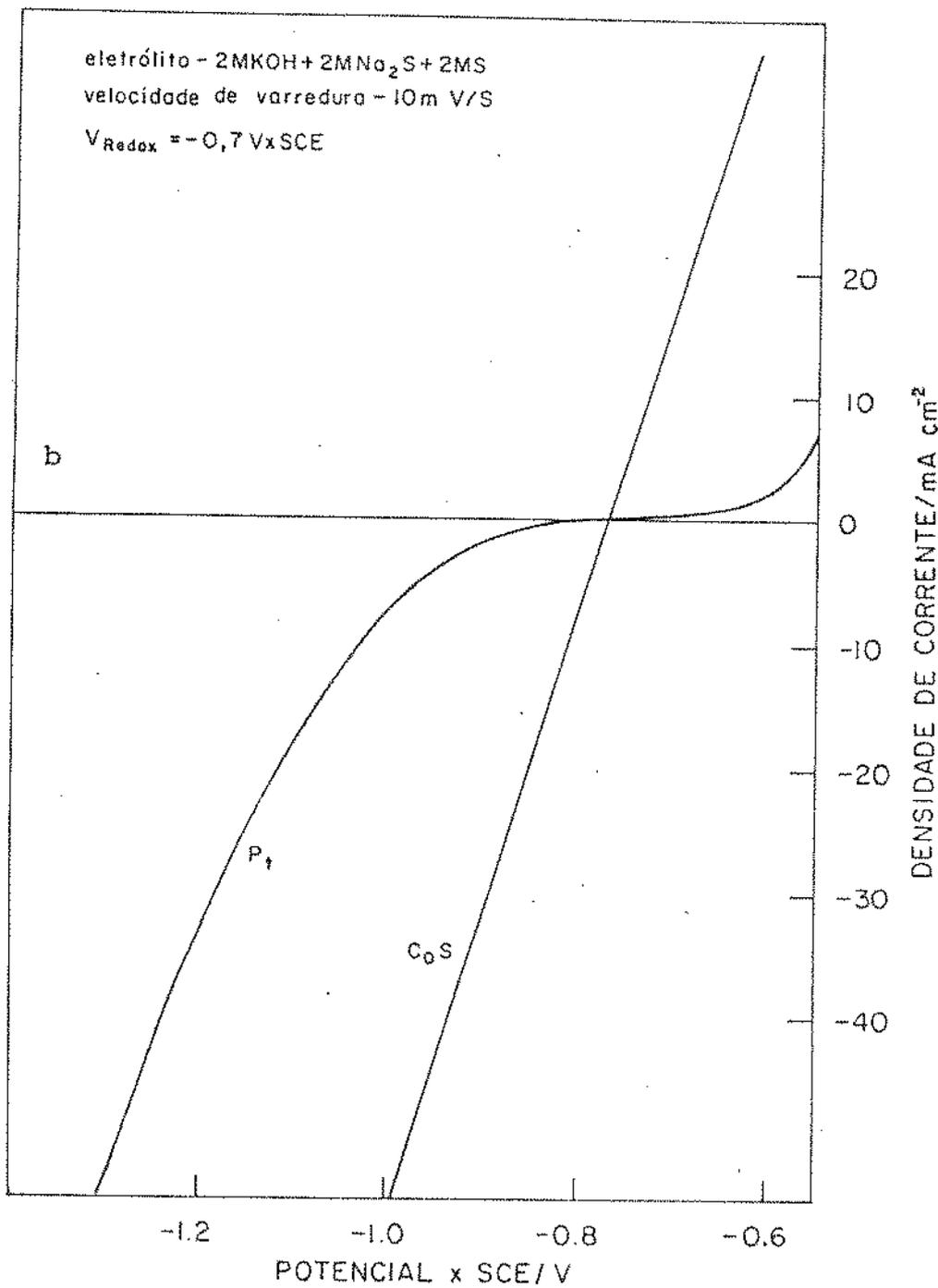


Figura 3.29b - Voltametria simples de CoS e Pt

3.30a e 3.30b, onde também foram traçadas as curvas de densidade de potência em função do fotopotencial. O parâmetro mais afetado é a eficiência de conversão, cujo valor obtido na curva potenciostática (independente do contra eletrodo, figuras 3.29a), é de 6,4%, enquanto que os obtidos das curvas I x V (figuras 3.30a e 3.30b) são de 5,9% e 2%, respectivamente. Este decréscimo das eficiências é devido aos sobrepotenciais de cada contra eletrodo.

### 3.7.1 - Voltametrias Para Escolha do Melhor Contra Eletrodo

Da voltametria podemos conhecer o sobrepotencial do contra eletrodo. Esta informação é importante, pois conhecido este valor, saberemos se o contra eletrodo analisado será ou não eficiente em uma CFE de dois eletrodos. Esta técnica também permite estudos fora de região, onde a CFE fornece potência.

Foram pesquisados vários tipos de contra eletrodos, principalmente, aqueles que apresentam um baixo sobrepotencial, sendo os melhores os sulfetos metálicos [26].

Na figura 3.31 mostramos as voltametrias de vários contra eletrodos por nós estudados: dois tipos de CuS, um sobre tela de latão e outro sobre chapa de latão; dois tipos de CoS, um pintado e outro eletrodepositado (ver Ítem 3.2.2); um eletrodo de carbono e outro de platina. As voltametrias foram efetuadas em solução aquosa de 2 MKOH 2 MNa<sub>2</sub>S 2 MS, com potencial redox de -720 mV x SCE, a uma velocidade de varredura de 10 mV/S. Os eletrodos estudados têm uma área de  $\sim 8 \text{ cm}^2$ . Podemos notar claramente que contra eletrodos de carbono ou platina apresentam sobre potenciais grandes, comparados aos sulfetos metálicos para uma mesma densidade de corrente. Deste modo, tais contra

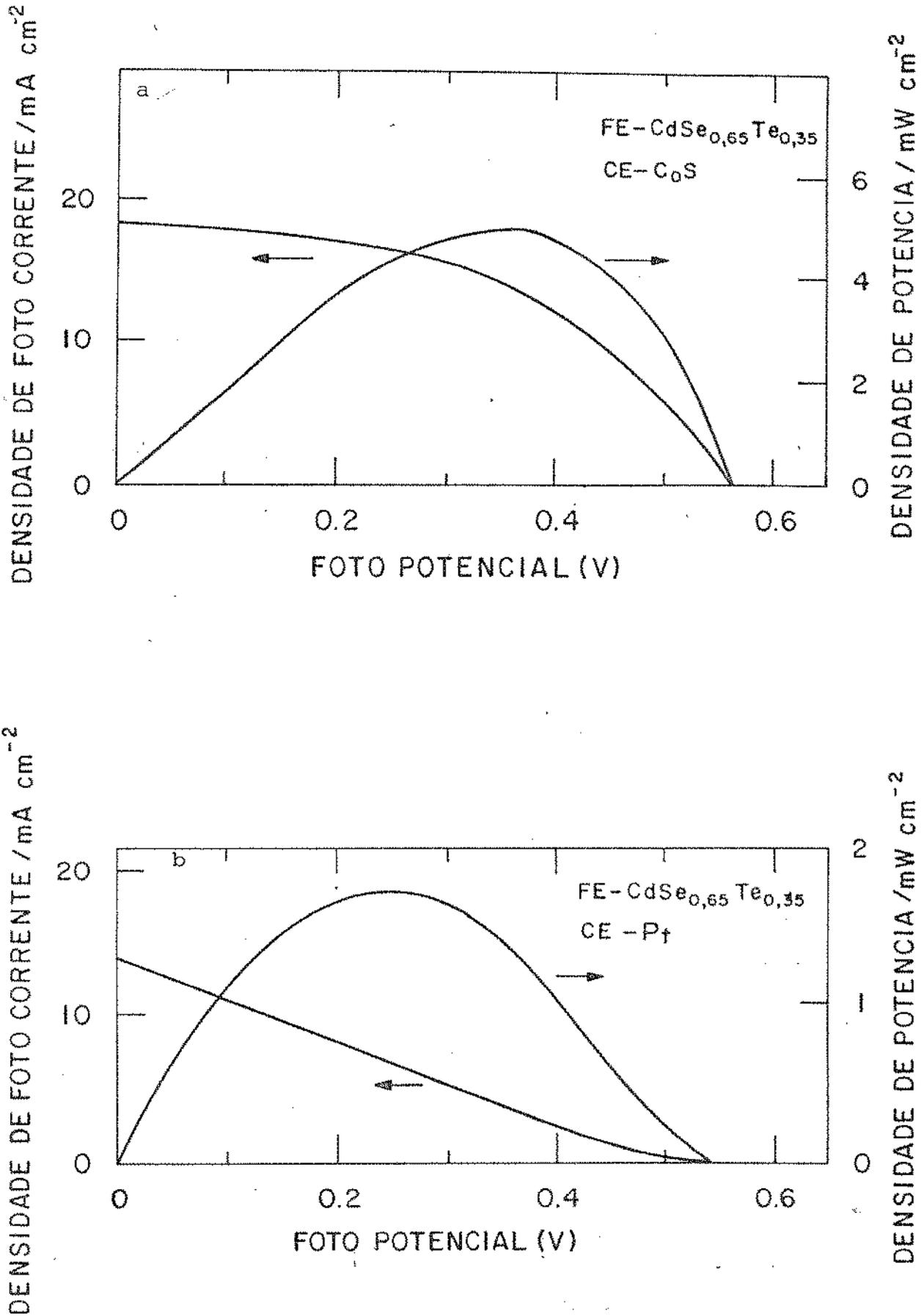


Figura 3.30 - Curvas I x V de densidade de potência em função do fotopotencial para um fotoeletrodo de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  com iluminação solar simulada de  $83 \text{ mW/cm}^2$ . a) contra eletrodo de CoS. b) contra eletrodo de platina.

eletrodos são ineficientes em CFE com soluções de polisulfetos. Já, entre os sulfetos metálicos, o que apresenta menor sobrepotencial é o  $\text{CoS}$  eletrodepositado sobre aço inox, sendo portanto uma boa escolha. Em geral, nas CFE fabricadas e testadas durante este trabalho, usamos este tipo de contra eletrodo.

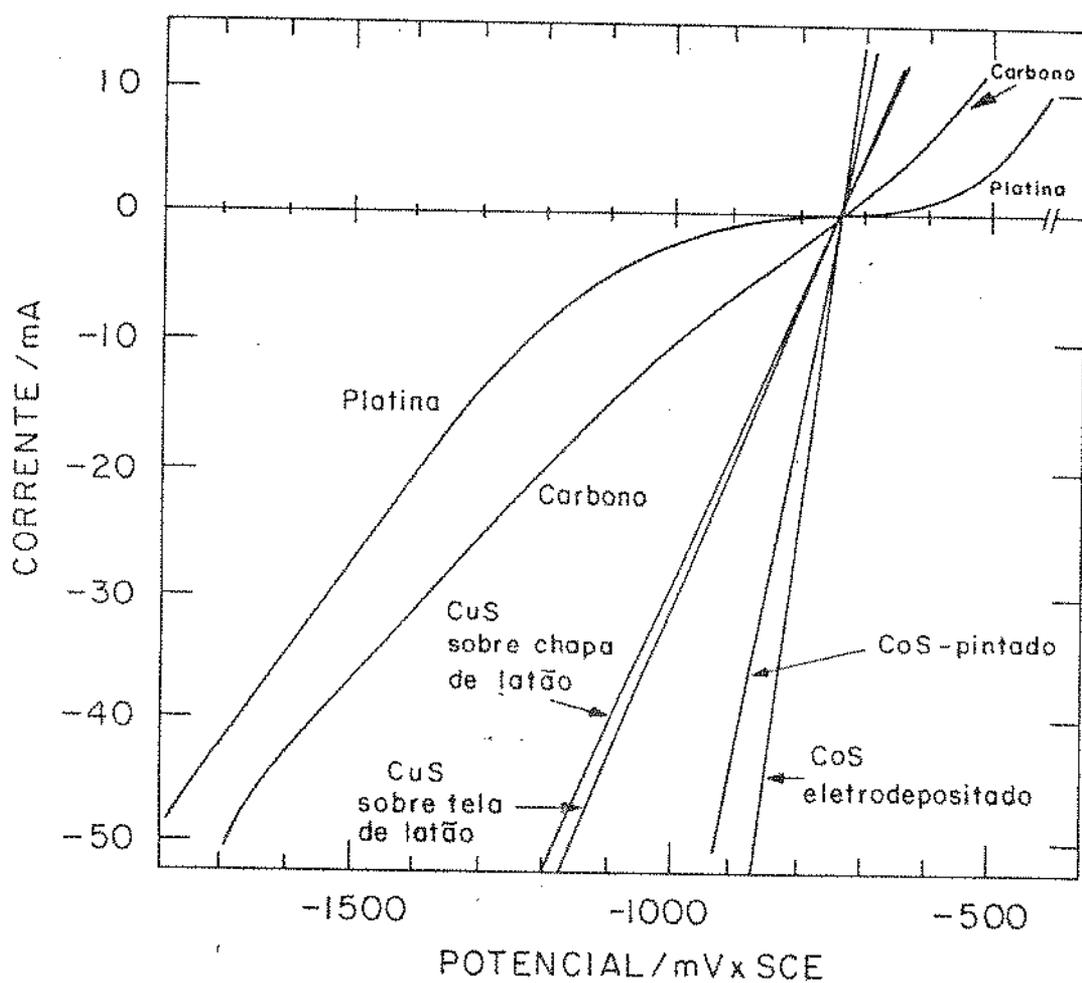


Figura 3.31 - Voltametrias simples para vários eletrodos testados como contra eletrodos nas CFE.

## CAPÍTULO 4 - MONTAGEM E TESTES DOS DISPOSITIVOS

### 4.1 - Introdução

Como vimos anteriormente, uma CFE é constituída de quatro partes: fotoeletrodo, contra eletrodo, eletrólito e recipiente. A caracterização e fabricação das três primeiras foram descritas no capítulo anterior. Já a construção do recipiente, montagem do dispositivo, bem como seus testes de avaliação e durabilidade em condições reais de operação, serão vistos neste capítulo.

### 4.2 - Fabricação de Protótipos

#### 4.2.1 - Fabricação do Recipiente

Quando expomos uma célula fotoeletroquímica ao sol o eletrólito atinge temperaturas da ordem de  $70^{\circ}\text{C}$ . Este fato provoca um aumento da pressão hidrostática no seu interior e diferentes dilatações térmicas dos materiais constituintes do invólucro, com conseqüente risco de vazamentos do eletrólito. Tais vazamentos são indesejáveis, pois tanto a perda de eletrólito, como a entrada do oxigênio da atmosfera nas CFE acarretam uma deterioração na potência fornecida pelo dispositivo. Deste modo, é necessário que o invólucro seja estanque. Com este objetivo, foram desenvolvidos vários tipos de recipientes, onde as vedações foram feitas com resinas do tipo epoxi ou poliéster. Porém, tais tipos de vedantes não suportaram os ciclos térmicos diários e ocorreram vazamentos. Tais recipientes, já montados como CFE, podem ser vistos na figura

4.1, da esquerda para direita temos:

- a) Protótipo construído em acrílico, vedação de borracha e fixada com parafusos. Devido ao aquecimento houve vazamentos na vedação de borracha;
- b) Protótipo construído a partir de um recipiente de aço inox, com vedação de resina epoxi entre a janela de acrílico e o aço inox. Apresentou vazamentos na vedação;
- c) protótipo construído a partir de um recipiente de aço inox com vedação de borracha e vedação de resina epoxi na conexão eletromecânica do fotoeletrodo. Houve vazamento na conexão;
- d) protótipo construído a partir de um vaso de aço inox, com um anel de acrílico onde foram feitos canais para anéis de vedação de borracha ("O-ring") e vedação da conexão eletromecânica através de resina de poliéster. Apresentou vazamentos nesta vedação. Este tipo de protótipo foi testado por vários meses seguidos, (protótipo OlJ1), veja item 4.4.1.

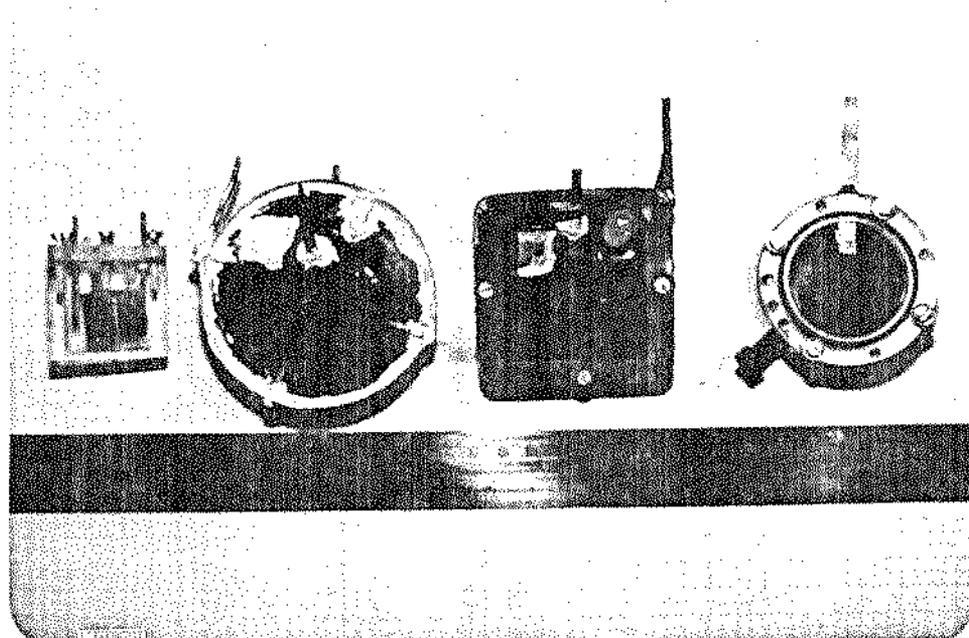


Figura 4.1 - Fotografia de vários protótipos de CFE

Como os vazamentos sempre ocorriam nas vedações de resina, foram construídos outros recipientes sem o uso desta, objetivando o estancamento, constituídos basicamente de quatro partes:

- 1 - janela de acrílico de 3 mm de espessura;
- 2 - tampa traseira de aço inox, com espessura de 1 mm, sobre a qual está eletrodepositado o contra eletrodo de CoS;
- 3 - anel de "nylon", separando a janela e a tampa traseira, onde são feitos canais para "O-ring" de borracha para vedação; um furo com rosca para colocação do eletrólito, que é selado posteriormente com um parafuso e um pino de titânio, embutido sob pressão, para a conexão eletromecânica do fotoeletrodo;
- 4 - anéis metálicos (alumínio ou latão), com seis furos para parafusos de fixação.

Este tipo de recipiente estanque foi desenvolvido em duas versões, um para 5 cm<sup>2</sup> de área ativa do fotoeletrodo e outro para 40 cm<sup>2</sup>. Na figura 4.2a temos uma fotografia onde os protótipos usando este tipo de recipiente são ilustrados. O maior protótipo de 40 cm<sup>2</sup> de área ativa (O2J2), e o menor é de 5 cm<sup>2</sup> (O5J1). Na figura 4.2b é apresentado o esquema de sua construção.

#### 4.2.2 - Montagem do Dispositivo (Protótipo)

A montagem da CFE inicia-se pela fixação do fotoeletrodo ao pino de titânio por solda ponto; colocação da janela de acrílico e a tampa de aço inox (contra eletrodo) sobre os

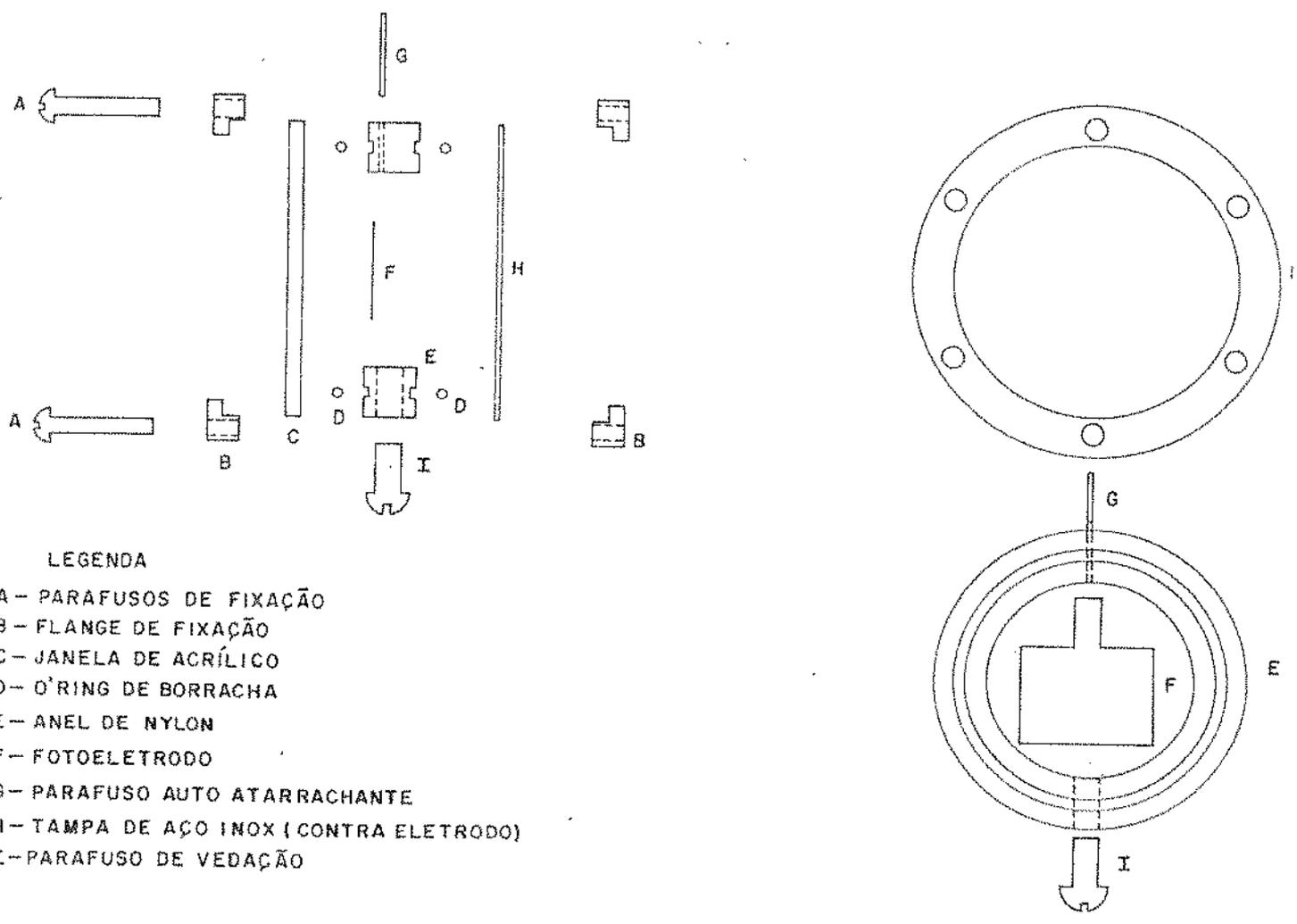
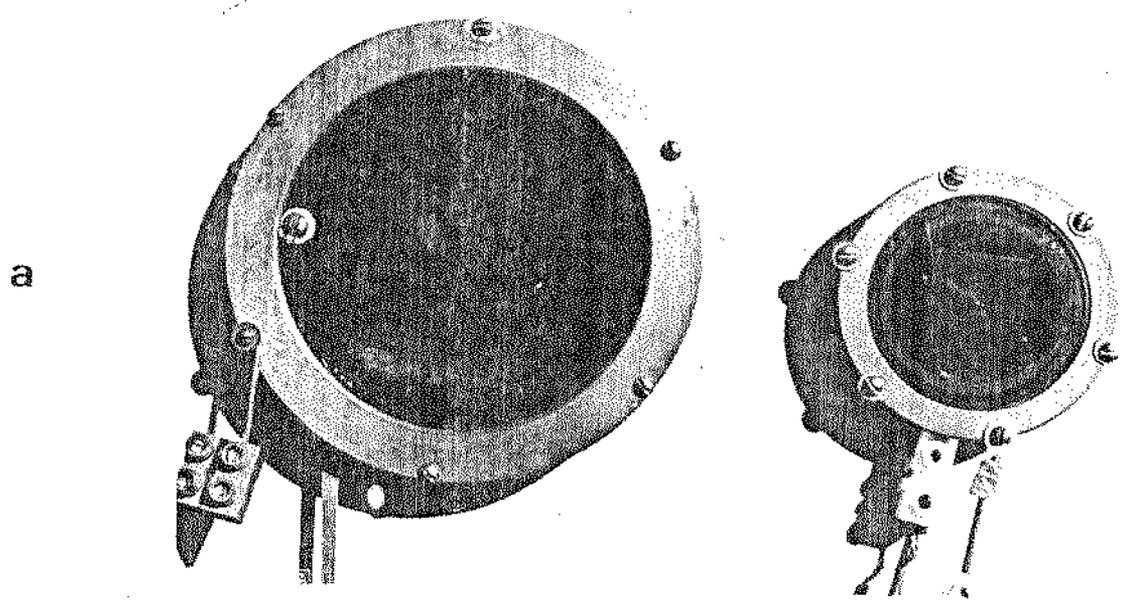


Figura 4.2 - a) Fotografia de protótipos estanques.  
 b) Esquema de construção dos protótipos.

"O-rings" de borracha, e aperto final das flanges metálicas com parafusos. Tendo o recipiente sido fechado, injeta-se nitrogênio por 5 minutos através do orifício no anel de "nylon" para eliminar o oxigênio de dentro da célula. Ainda mantendo a atmosfera de nitrogênio, injeta-se pelo mesmo orifício o eletrólito. A seguir, sela-se a célula com um parafuso. Desta forma se tem um protótipo estanque, que está pronto para os testes de laboratório ou de campo.

#### 4.3 - Testes de Dispositivo com Iluminação Solar Simulada (Laboratório)

Em laboratório, foram feitos testes simulados de pequena e longa duração, tanto dos fotoeletrodos numa cuba aberta, como também dos dispositivos já montados. Nos dois tipos de testes, foram utilizados as curvas corrente x tensão, veja item 3.5.1, seguidos de cálculos para determinação da eficiência de conversão. Foi realizado um teste de ~ 06 horas de duração com o protótipo 06J1, sob iluminação de  $83 \text{ mW/cm}^2$ . Este protótipo foi constituído de um fotoeletrodo  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  com  $5 \text{ cm}^2$  eletrodepositado, de um contra eletrodo de  $\text{CoS}$  eletrodepositado sobre aço inox e eletrólito de  $2\text{MKOH} + 2 \text{MNa}_2\text{S} + 2\text{MS}$  em solução aquosa. Os parâmetros relevantes obtidos neste teste são mostrados na tabela 4.1.

Da tabela a seguir, observamos que a voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) e o "fill factor" (ff), praticamente, não variaram, enquanto que a corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) e a eficiência de conversão ( $\eta$ ) decresceram de modo significativo;  $I_{cc}$  e  $\eta$  caíram respectivamente de 13% e 17% dos seus valores iniciais.

TEMPO horas	iluminação mW/cm <sup>2</sup>	I <sub>cc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>ca</sub> mV	I <sub>Pmax</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>Pmax</sub> mV	η %	ff
0	83	20,2	490	14,0	320	5,4	0,45
0,51	83	19,4	495	13,4	320	5,2	0,45
2,01	83	20,0	455	13,8	300	5,0	0,45
3,00	83	19,4	485	13,6	300	4,9	0,43
4,00	83	17,4	480	12,2	310	4,6	0,45
5,20	83	17,6	470	12,5	295	4,5	0,45
5,80	83	17,6	470	12,4	300	4,5	0,45

Tabela 4.1 - Teste de laboratório da célula 06J1, com iluminação solar simulada.

I<sub>cc</sub> = corrente de curto circuito

V<sub>ca</sub> = voltagem de circuito aberto

I<sub>Pmax</sub> = corrente no ponto de potência máxima

V<sub>Pmax</sub> = voltagem no ponto de potência máxima

η = eficiência

ff = fator de preenchimento

#### 4.4 - Testes de Campo dos Dispositivos

Uma avaliação real do desempenho do dispositivo pode ser obtida somente através dos testes de campo em condições reais de operação. Até hoje pouco se tem estudado sobre a durabilidade das CFE [45-48]. Para avaliação das nossas CFE foi construída uma bancada de testes ao ar livre, no Instituto de Física. Nesta etapa, foram avaliadas somente as células montadas com fotoeletrodos de eficiência (η) inicial acima de 5%, selecionadas nos testes rápidos de laboratório com cuba aberta.

#### 4.4.1 - Testes de Campo com Células de 5 cm<sup>2</sup> de Área Ativa

Foram testadas em condições reais de operação as células: 01J1; 02J1; 05J1 e 08J1 cada uma com área ativa de 5 cm<sup>2</sup>. A seguir será descrito cada um destes protótipos, bem como os resultados fornecidos pelos testes.

Os protótipos 01J1 e 02J1 foram fabricados com fotoeletrodos de CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub> e contra-eletrodos de CoS, obtidos por pintura. O eletrólito foi constituído de 2,0 MKOH + 1,4 MNa<sub>2</sub>S + 2,6 MS em solução aquosa. Os recipientes foram vedados com resina poliéster, veja figura 4.1. Estes protótipos caracterizaram-se por uma eficiência inicial  $\eta_0$  de conversão solar relativamente alta,  $\eta = 4,4\%$  (01J1) e  $\eta_0 = 3,9\%$  (02J1), seguida por uma queda rápida em poucos dias. O protótipo 01J1 passou de  $\eta_0 = 4,4\%$  a  $\eta = 2,2\%$  em 13 dias e o 02J1 de  $\eta_0 = 3,9\%$  a  $\eta = 1,9\%$  em 6 dias. Esta queda na eficiência foi mais pronunciada do que a prevista, sendo a mesma atribuída à entrada de ar no dispositivo, com conseqüente deterioração do eletrólito por oxidação, devido ao oxigênio do ar. Assim, pouco tempo depois do início dos testes, observou-se um vazamento do eletrólito, perdendo-se praticamente a metade do seu volume. Este fato comprova a nossa afirmação de que o recipiente do dispositivo deve ser estanque. Mesmo com os vazamentos, estes protótipos continuaram a ser testados e as suas eficiências mantiveram-se em torno de 1% durante todo o tempo de testes. Os parâmetros das células observados durante os testes estão mostrados na tabela 4.2.

Os protótipos 05J1 e 08J1 foram construídos a partir de recipientes estanques (veja figura 4.2). Tanto os fotoeletrodos de CdSe<sub>0,65</sub>Te<sub>0,35</sub>, como os contra eletrodos de CoS usados

Tabela 4.2 - Testes dos protótipos O1J1 e O2J1 em 1985

Parâmetros de célula O1J1/O2J1

Data do teste	Dias em testes	Hora do teste	Iluminação solar (mW/cm <sup>2</sup> )	I <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>ca</sub> (mV)	I <sub>Pmax</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>Pmax</sub> (mV)	η (%)	ff	R <sub>carga</sub> (Ω)	Observações
24/01	0	9:00	50,0	13,7	445	8,5	250	4,3	0,35	7,0	inicial
31/01	0	9:00	50,0	11,6	475	7,0	275	3,9	0,35	7,9	inicial vazamentos
06/02	13/06	11:00	80,0	10,7/	460/480	6,3/5,2	280/280	2,2/1,8	0,36/0,35	7,0/7,9	
25/02	32/25	10:50	78,0	7,6/	470/450	4,6/3,5	270/270	1,6/1,2	0,35/0,35	7,0/7,9	
07/05	104/97	11:30	83,0	3,9/	340/350	3,0/1,9	190/200	0,7/0,5	0,43/0,31	7,0/7,9	preenchidos em 22/08
29/08	218/211	11:50	80,0	4,0/	445/455	2,6/3,0	260/290	0,8/1,1	0,38/0,38	7,0/7,9	
01/10	250/243	10:55	90,0	3,8/	440/460	2,2/2,9	275/290	0,7/0,9	0,36/0,39	7,0/7,9	
06/11	286/279	12:35	95,0	1,6/	440/475	0,9/2,8	275/275	0,3/0,8	0,35/0,38	7,0/7,9	vazamento na O1J1
06/12	316/309	12:40	95,0	1,6/	435/470	0,8/2,8	275/275	0,2/0,8	0,35/0,38	7,0/7,9	
27/12	337/330	13:00	94,0	1,4/	430/460	0,7/2,6	270/270	0,2/0,7	0,35/0,38	7,0/7,9	

nestes protótipos, foram obtidos por eletrodeposição. No protótipo 05J1, foi utilizada como eletrólito uma solução aquosa de 2 MKOH + 1,4 MNa<sub>2</sub>S + 2,6 MS. Já no protótipo 08J1, o eletrólito foi obtido por absorção gasosa de H<sub>2</sub>S em KOH1M, com concentração final de K<sub>2</sub>S e S, de 1 M cada.

A célula 05J1 apresentou uma eficiência de conversão solar inicial de 3,4%. Este valor decresceu vagarosamente, chegando a 2,6% em 76 dias. Após este período, houve uma queda acentuada para 1,8%, sem que houvessem vazamentos. A seguir, a célula apresentou-se novamente estável, mantendo a sua eficiência ao redor destes 1,8% durante 40 dias. Uma nova queda da eficiência para 0,4% foi constatada após 160 dias. Os testes prosseguiram por mais trinta dias, após os quais não foi mais possível se detectar corrente ou tensão na célula através das curvas I x V. Os dados experimentais dos testes do protótipo 05J1 estão mostrados na tabela 4.3.

A célula 08J1 apresentou uma eficiência de conversão solar inicial de 4,5%, caindo para 3,8% em poucas horas. Tal comportamento foi considerado normal, pois o fotoeletrodo deste protótipo foi tratado com íons de cromo, os quais aumentam o fotopotencial da célula, mas cujo efeito desaparece em poucas horas devido a dessorção desses íons no eletrólito. A seguir, sua eficiência se manteve quase constante por aproximadamente 30 dias. Após este período, houve uma queda bastante pronunciada na eficiência passando de 3,5% a 1,5%, fato este que também ocorreu com o protótipo 05J1. A seguir, esta célula apresentou-se novamente quase estável ao redor de 1,5% de eficiência durante 60 dias. Após este período, houve outra queda brusca para 0,4%. Os dados experimentais relativos aos testes deste protótipo estão

Tabela 4.3 - Testes de campo do protótipo O5J1 durante 1985

Data do teste	Dias em testes	Hora do teste	Iluminação solar ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	$I_{cc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{ca}$ (mV)	$I_{Pmax}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{Pmax}$	$\eta$ (%)	ff	$R_{carga}$ ( $\Omega$ )	Observações
30/05	0	12:10	80,0	13,0	475	9,2	295	3,4	0,44	6,9	inicial
20/06	21	11:00	79,8	12,1	490	8,5	320	3,2	0,46	6,7	
21/06	22	12:05	76,0	11,2	480	7,6	320	3,2	0,45	7,0	
26/06	27	12:20	76,0	11,4	480	7,6	325	3,3	0,45	7,0	
27/06	28	12:30	76,0	11,4	480	7,6	330	3,3	0,46	7,0	
28/06	29	12:15	79,8	11,4	480	8,0	305	3,1	0,45	7,0	
01/07	32	12:50	79,8	11,0	505	7,6	330	3,2	0,45	7,0	
05/07	36	11:25	76,0	11,2	505	7,4	315	3,1	0,41	7,0	limpeza
07/07	38	13:00	87,4	11,6	505	7,2	320	2,6	0,39	7,0	não alinhada
08/07	39	14:00	87,4	10,7	490	6,6	320	2,4	0,40	7,0	não alinhada
11/07	42	13:50	83,6	11,1	540	7,8	330	3,1	0,43	7,0	alinhada
12/07	43	14:10	87,4	11,2	520	8,0	325	3,0	0,45	7,0	
15/07	46	13:30	83,6	11,4	520	8,0	330	3,2	0,45	7,0	
17/07	48	12:05	87,4	11,5	530	8,2	325	3,1	0,44	7,0	
19/07	50	12:05	89,3	11,5	515	7,6	335	2,9	0,43	7,0	
01/08	63	13:20	83,6	10,6	475	7,0	315	2,6	0,44	7,0	
14/08	76	12:25	83,6	10,3	480	6,8	315	2,6	0,43	7,0	
29/08	91	12:00	78,5	8,0	455	5,4	270	1,9	0,40	7,0	
13/09	106	11:00	80,0	7,3	455	5,5	260	1,8	0,43	7,0	
01/10	124	10:45	80,0	6,6	455	5,6	260	1,7	0,49	7,0	
06/11	160	11:30	95,0	2,2	380	1,5	235	0,4	0,42	7,0	
06/12	190	13:00	94,0	0,3	150	0,1	75	-	-	7,0	

na tabela 4.4.

Pode-se notar que os protótipos 05J1 e 08J1, que não apresentaram vazamentos, tiveram períodos de relativa estabilidade, seguindo-se quedas bruscas na sua eficiência. Podem ser levantadas pelo menos duas hipóteses para explicar este comportamento:

- i) uma lenta oxidação do eletrólito, devido a permeação do oxigênio do ar através dos materiais plásticos do recipiente.
- ii) fotocorrosão do eletrodo de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ , com formação de uma camada isolante de CdS na superfície do eletrodo.

A segunda hipótese foi estudada com particular atenção e está exposta no ítem seguinte. Quanto a primeira, sabe-se que materiais plásticos permeam oxigênio [49], mas para que se possa ter dados conclusivos seria necessário um estudo sistemático de envelhecimento e oxidação do eletrólito, acondicionado em recipientes semelhantes ao dos constituintes dos protótipos. Porém, tal estudo ainda não foi realizado.

#### 4.4.2 - Estudo da Fotocorrosão do Fotoeletrodo no Protótipo 08J1 e sua Recuperação Parcial

Como o protótipo 08J1 apresentou eficiência de conversão solar inicial (4,5%), foi importante que o seu desempenho fosse acompanhado com particular atenção. Convém lembrar que o recipiente deste protótipo não apresentou vazamentos (figura 4.2) e que seu eletrólito foi obtido por borbulhamento gasoso com molaridades de 1 M para o  $\text{K}_2\text{S}$  e S. Comparando este eletrólito

Tabela 4.4 - Testes de campo do protótipo O8J1 durante 1985

Data do teste	Dias em testes	Hora do teste	Iluminação solar ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	$I_{cc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{ca}$ (mV)	$I_{Pmax}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{Pmax}$ (mV)	$\eta$ (%)	$ff$	$R_{carga}$ ( $\Omega$ )	Observações
04/07	0	12:05	81,7	15,8	540	11,4	320	4,5	0,43	5,0	inicial
05/07	1	11:20	76,0	13,6	490	9,4	320	3,9	0,45	5,5	
07/07	3	13:15	87,4	14,7	530	10,2	325	3,8	0,43	5,0	
08/07	4	13:50	87,4	14,4	510	10,0	325	3,7	0,44	5,0	
10/07	6	10:25	81,7	13,5	525	9,6	315	3,7	0,43	5,0	
11/07	7	13:45	83,6	13,4	550	9,6	315	3,6	0,41	5,0	dia frio
12/07	8	14:05	87,4	13,5	525	9,6	320	3,5	0,43	5,0	dia frio
15/07	11	13:25	83,6	14,0	525	10,0	315	3,8	0,43	5,0	dia frio
17/07	13	12:00	87,4	14,5	535	10,4	315	3,8	0,42	5,0	dia frio
19/07	15	12:00	89,3	14,4	535	10,6	305	3,6	0,42	5,0	
26/07	22	14:10	76,0	12,0	515	9,1	300	3,6	0,44	5,0	
01/08	28	13:15	83,6	13,2	505	10,0	290	3,5	0,44	5,0	
14/08	41	12:15	83,6	9,6	500	4,2	295	1,5	0,26	5,0	
29/08	56	12:05	78,5	9,6	505	4,4	300	1,7	0,27	5,0	
13/09	71	11:05	80,0	8,4	500	3,8	280	1,3	0,25	5,0	
01/10	89	10:40	80,0	7,2	495	3,3	255	1,2	0,24	5,0	
06/11	123	11:25	95,0	3,6	495	1,8	220	0,4	0,22	5,0	
06/12	153	12:50	95,0	10,0	500	7,8	320	2,6	0,50	5,0	recondicionada
27/12	174	14:20	91,2	9,0	510	6,3	310	2,1	0,43	5,0	

to ao do O5J1 (2,0 MKOH + 1,4  $MNa_2S$  + 2,6 MS), obtido por dissolução aquosa, pode-se entender porque o protótipo O8J1 apresentou inicialmente eficiência superior e a seguir, inferior ao O5J1. Sendo o eletrólito mais transparente (corte em comprimentos de onda menores, veja Ítem 3.6.1) aproveitou melhor a radiação solar incidente, apresentando uma eficiência maior. Após certo tempo, esta eficiência baixou porque, sendo o eletrólito menos concentrado, provavelmente, se degradou mais rapidamente por oxidação ou favoreceu o processo de fotocorrosão do eletrodo semiconductor. Após 150 dias de testes, por espectroscopia Raman e por análises da fotoresposta espectral, foi confirmada a fotocorrosão do eletrodo. A espectroscopia Raman permite detectar a presença de pequenas quantidades de CdS, pois neste composto a interação entre a luz e os modos de vibrações ópticos da rede cristalina é intensificada principalmente devido ao efeito de ressonância. Foi visto, anteriormente, que a fotocorrosão do CdSe ou do  $CdSe_xTe_{1-x}$  em eletrólitos de polisulfetos forma um filme de CdS sobre o fotoeletrodo (veja Ítem 3.6.2). Deste modo, pode-se portanto, detectar sua presença por espectroscopia Raman em amostras submetidas a testes de campo prolongados. Na figura 4.3 é apresentado um espectro Raman do fotoeletrodo retirado da célula O8J1, após 150 dias de testes. É possível observar não somente o pico Raman 1 LO em  $\Delta k = 305 \text{ cm}^{-1}$ , mas também algumas ordens sucessivas desta mesma vibração (2 LO, 3 LO). A partir destes dados, pode-se concluir que o eletrodo já sofreu uma severa fotocorrosão.

A recuperação do fotoeletrodo da célula O8J1 consiste na remoção da camada superficial de CdS. Inicialmente, foi feito um ataque químico de 5 segundos em uma solução de HCl concentrado e água na proporção de 1 : 1 em volume. Analisando a

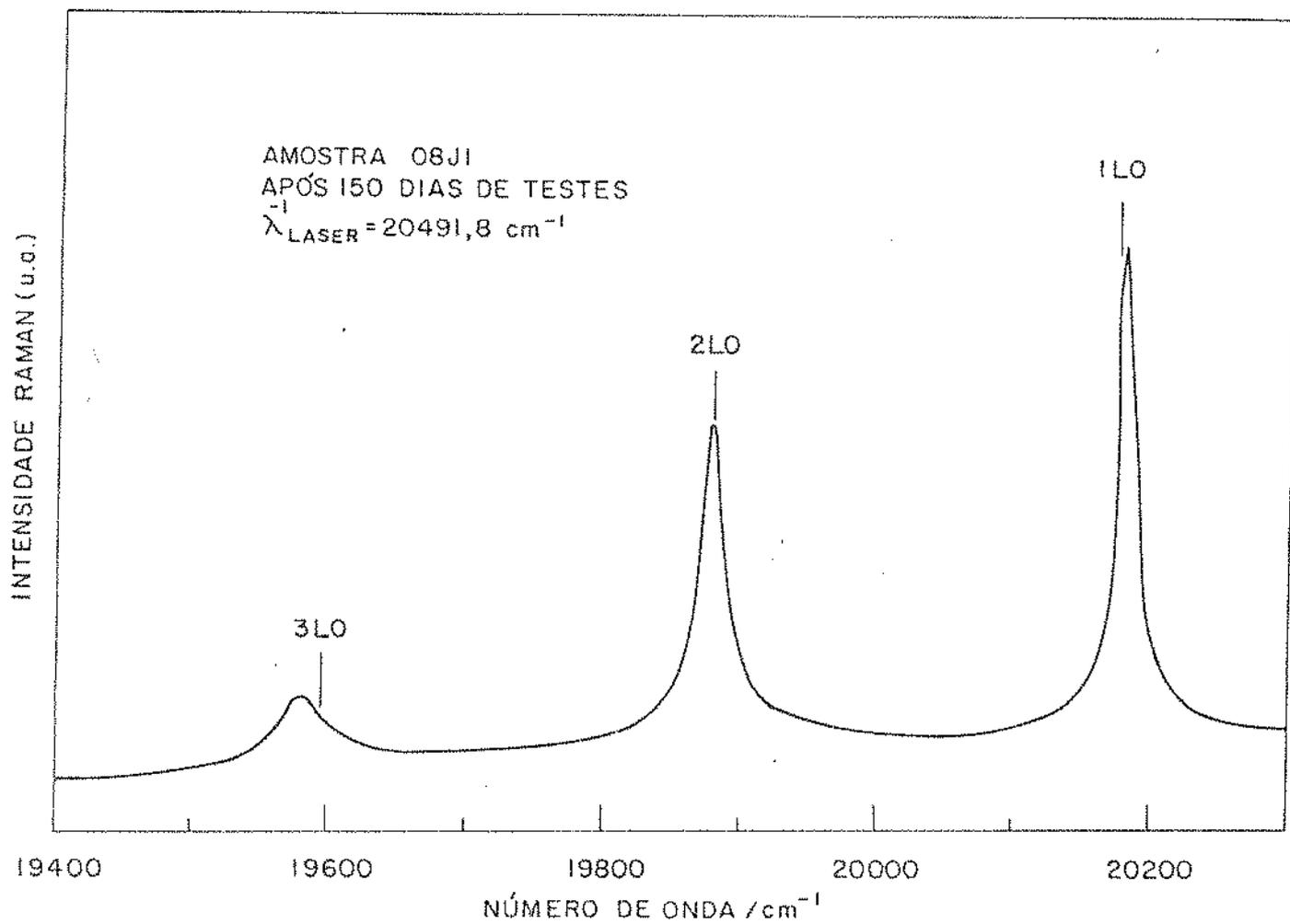


Figura 4.3 - Espectro Raman do fotoeletrodo de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  usado no protótipo 08J1.

amostra, após este ataque por espectroscopia Raman, observou-se que este ainda apresentava espectros característicos do CdS. Então a amostra foi submetida ao mesmo ataque por 10 segundos e novamente foi observado por Raman o espectro característico do CdS. A seguir, o fotoeletrodo foi submetido a um ataque fotoquímico ("Photoetching", veja Ítem 3.2.4) em água régia diluída na razão 1:9 em volume e luz branca de  $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ . Feito este tratamento, não foi mais detectado o espectro característico do CdS através da espectroscopia Raman, concluindo que o filme de CdS fora removido. Deste modo, a célula O8J1 foi remontada e sua resposta espectral está na figura 4.6. Pode-se notar das curvas I x V mostradas na figura 4.4, que a recuperação da célula após ser recondicionada foi parcial, pois a tem valores de eficiência de conversão solar da ordem de 50% do valor inicial em 04/07/85. A figura 4.4 mostra também a evolução da curva I x V durante os testes de campo e após a recuperação parcial. Uma melhor visualização do comportamento da eficiência em função do tempo de testes de campo de todos os protótipos testados estão apresentados na figura 4.5.

Da figura 4.6 pode-se notar que a resposta nos comprimentos de ondas menores é bem menor para a amostra envelhecida. Não se pode atribuir este fato apenas a camada superficial de CdS, pois mesmo tendo sido esta removida por "photoetching" a forma da resposta espectral não foi recuperada. Assim, provavelmente todo o filme pode ter sofrido uma transformação através de uma interação lenta com o eletrólito, inclusive podendo ter formado compostos quaternários do tipo CdS Se Te numa forma não muito cristalina. Estas hipóteses ainda precisam ser comprovadas através de um estudo detalhado de caracterização do filme envelhecido.

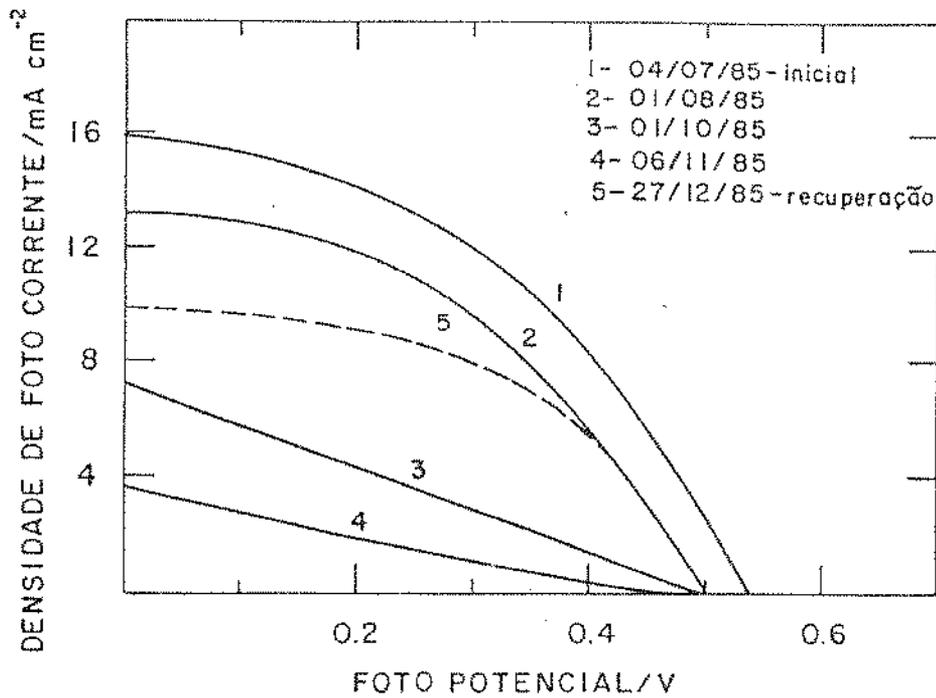


Figura 4.4 - Curvas I x V com iluminação solar, para o protótipo O8J1.

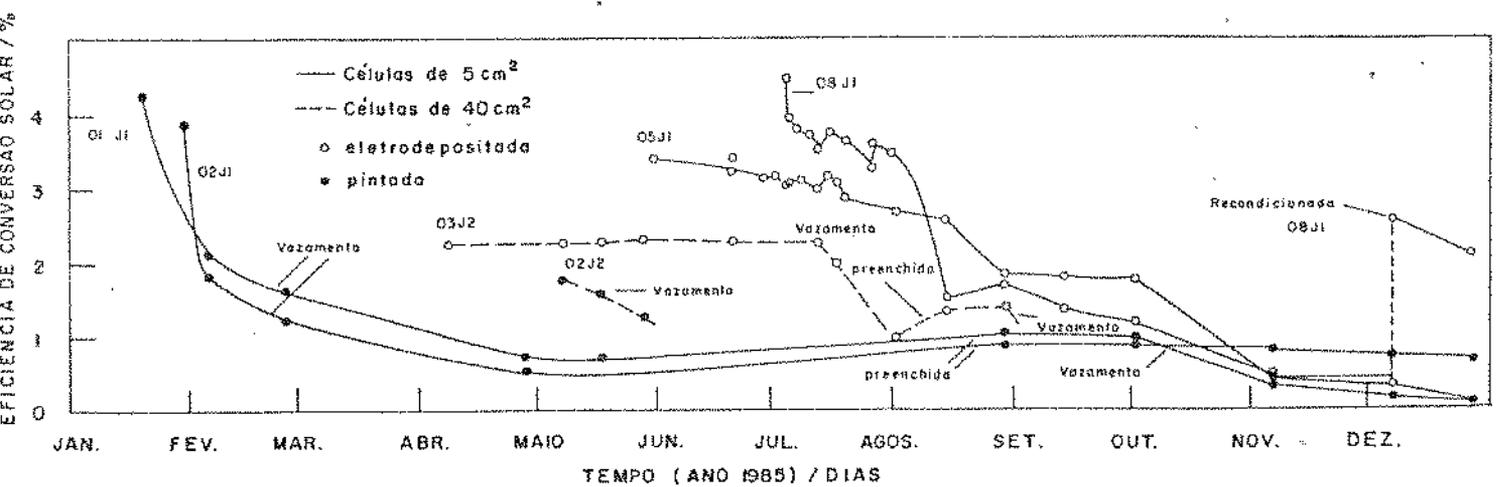


Figura 4.5 - Variação da eficiência de conversão solar dos protótipos de células fotoeletroquímicas, submetidos às condições normais de operação (testes de campo), durante 1985.

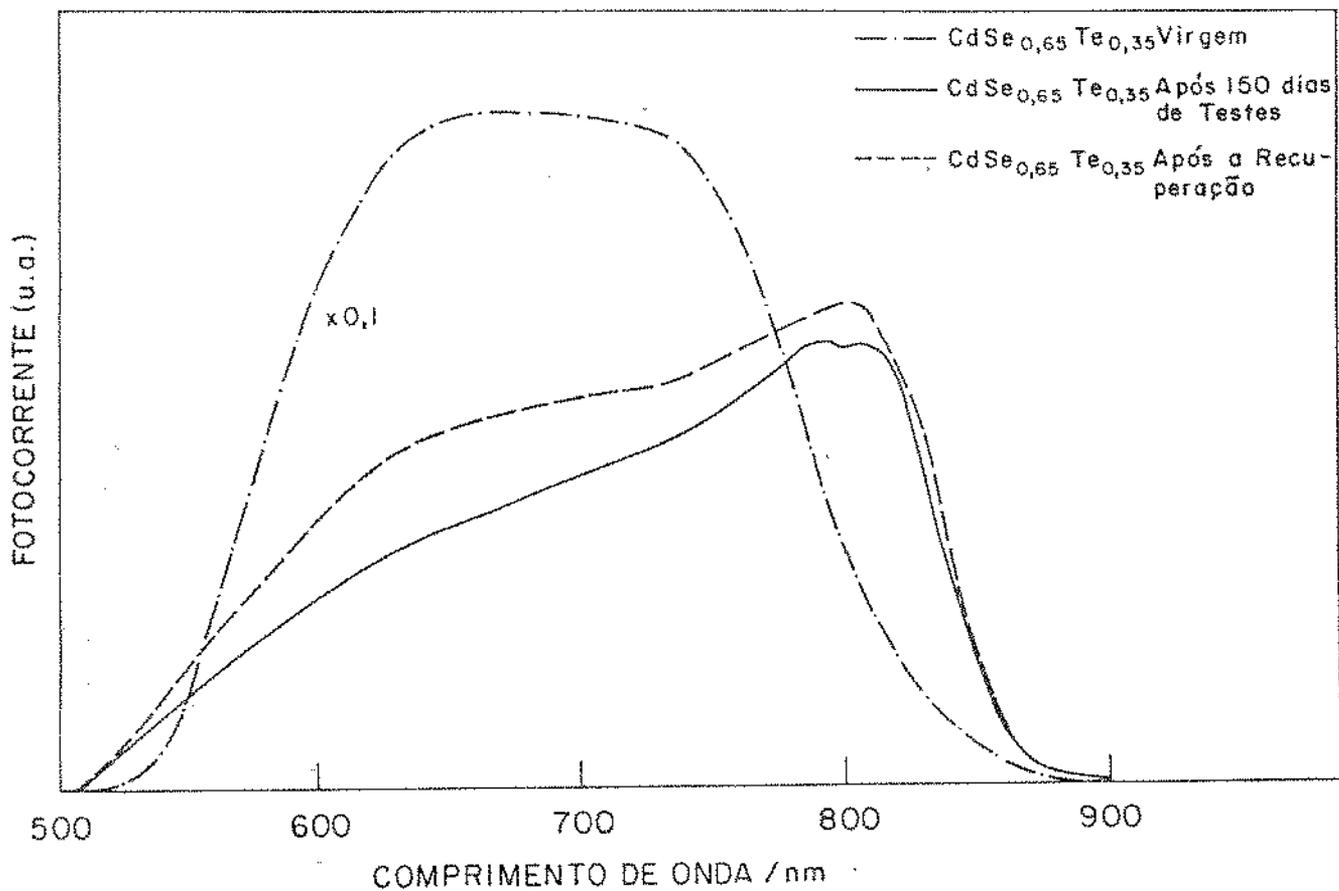


Figura 4.6 - Resposta espectral de amostras de filmes finos de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  eletrodepositadas sobre titânio.

#### 4.4.3 - Testes de Campo com Células de $40 \text{ cm}^2$ de Área Ativa

Foram construídas e testadas em condições reais de uso as células O2J2 e O3J2 com  $40 \text{ cm}^2$  de área ativa. O O2J2 foi fabricada a partir de quatro fotoeletrodos de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ , com  $10 \text{ cm}^2$  de área cada um, obtidos por pintura. O contra eletrodo utilizado foi de CoS pintado sobre aço inox. Como eletrólito foi usada solução aquosa de  $2 \text{ M KOH} + 1,4 \text{ M Na}_2\text{S} + 2,6 \text{ M S}$ . Esta célula foi montada usando um recipiente descrito no item 4.2. (figura 4.2), mas a selagem da conexão eletromecânica foi

feita com resina epoxi. Como já foi dito anteriormente, este tipo de vedação não suporta os ciclos térmicos diários e, após duas semanas de testes, foi constatado vazamento exatamente neste selo. Devido a este fato, foi possível testar esta célula por apenas um mês e neste período a sua eficiência baixou de 1,9% (valor inicial) para 1,3%. Este teste não forneceu resultados significativos, quanto a durabilidade dos eletrodos, mas foi fundamental para o nosso trabalho, pois foi a partir dele que os mecanismos de vazamento foram definidos e os recipientes estanques foram construídos.

O protótipo O3J2 foi fabricado a partir de 08 fotoeletrodos de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  eletrodepositados sobre titânio, com área de  $5 \text{ cm}^2$  cada um. O contra eletrodo utilizado foi de CoS pintado sobre aço inox. Como eletrólito foi utilizado uma solução aquosa de 2 MKOH + 1,4  $\text{MNa}_2\text{S}$  + 2,6 MS. O recipiente foi do mesmo tipo do protótipo O2J2, sendo que a vedação da conexão eletromecânica foi feita com resina de poliéster. Esta vedação suportou melhor os ciclos térmicos, mas, após 100 dias de testes, também apresentou vazamento. Antes do vazamento, este protótipo teve um comportamento estável e sua eficiência de conversão solar manteve-se ao redor de 2,3%. Após o vazamento, a eficiência caiu para 0,9%. A seguir, a célula foi preenchida e sua eficiência voltou para 1,4% e funcionou por mais duas semanas, quando houve um vazamento significativo e a célula se deteriorou por completo. Os parâmetros desta célula obtidos durante os testes estão na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Testes de campo do protótipo O3J2 (40 cm<sup>2</sup>) durante 1985

Data do teste	Dias em testes	Hora do teste	Iluminação solar (mW/cm <sup>2</sup> )	I <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>ca</sub> (mV)	I <sub>Pmax</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>Pmax</sub> (mV)	n (%)	ff	R <sub>carga</sub> (Ω)	Observações
08/04	0	12:15	90,0	11,0	410	6,8	300	2,3	0,45	5,0	inicial
07/05	29	11:45	83,0	10,0	480	6,3	300	2,3	0,39	5,0	
17/05	39	12:20	86,0	9,9	500	6,9	280	2,3	0,39	5,0	
28/05	50	12:30	79,0	9,7	500	6,3	290	2,3	0,38	5,0	
20/06	73	12:20	83,0	9,8	505	6,5	290	2,3	0,38	5,0	
12/07	95	14:00	87,4	9,5	520	6,5	300	2,2	0,39	5,0	
17/07	100	12:15	87,4	9,1	530	5,9	290	2,0	0,35	5,0	vazamento
01/08	115	13:30	83,6	6,0	475	3,1	250	0,9	0,27	5,0	
14/08	128	11:50	83,0	5,4	535	3,7	295	1,3	0,29	5,0	preenchida
29/08	143	11:40	81,0	6,9	485	4,4	250	1,4	0,33	5,0	
13/09	158	11:15	80,0	não foi detectado	corrente e tensão						

#### 4.5 - Testes de Durabilidade de Fotoeletrodos de CdSe e $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ com Iluminação Solar Simulada

Os testes de campo mostraram dados reais sobre a utilização dos protótipos nas condições normais de uso. Analisando as tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 e a figura 4.5, pode-se notar que a aquisição de dados não foi ideal para o estudo dos protótipos, pois existem períodos dos testes onde os dados estão em excesso, e outros, onde estão em falta, especialmente quando a eficiência da célula está caindo rapidamente. Este fato não é devido somente a falhas humanas mas, principalmente, aos períodos de clima adverso, como chuvas, nuvens, etc., o que conseqüentemente impediu a tomada de dados com a iluminação solar necessária. Para contornar este problema, foi instalada uma bancada com iluminação solar simulada, adequada para testes de durabilidade de várias centenas de horas. Para tanto, foi utilizada uma lâmpada de filamento PHILIPS modelo FM de 300 W e um filtro infravermelho de água. A principal função deste filtro foi não permitir o aquecimento excessivo da célula. Esta iluminação forneceu uma luz branca de boa uniformidade, com uma potência luminosa de  $\sim 115 \text{ mW/cm}^2$ . A célula foi uma cuba de acrílico com capacidade de 70 ml, que pode conter dois fotoeletrodos de  $2,5 \text{ cm}^2$  cada um. Utilizando este sistema, foi possível realizar testes de durabilidade acelerados, pois a intensidade de iluminação foi de uma vez e meia a solar. Como a durabilidade depende da espessura do eletrólito contido entre a janela e o fotoeletrodo, foi feito um arranjo experimental, no qual um fotoeletrodo plano ficou inclinado em relação a janela, com uma extremidade encostada nesta. Este arranjo está mostrado na figura 4.7.

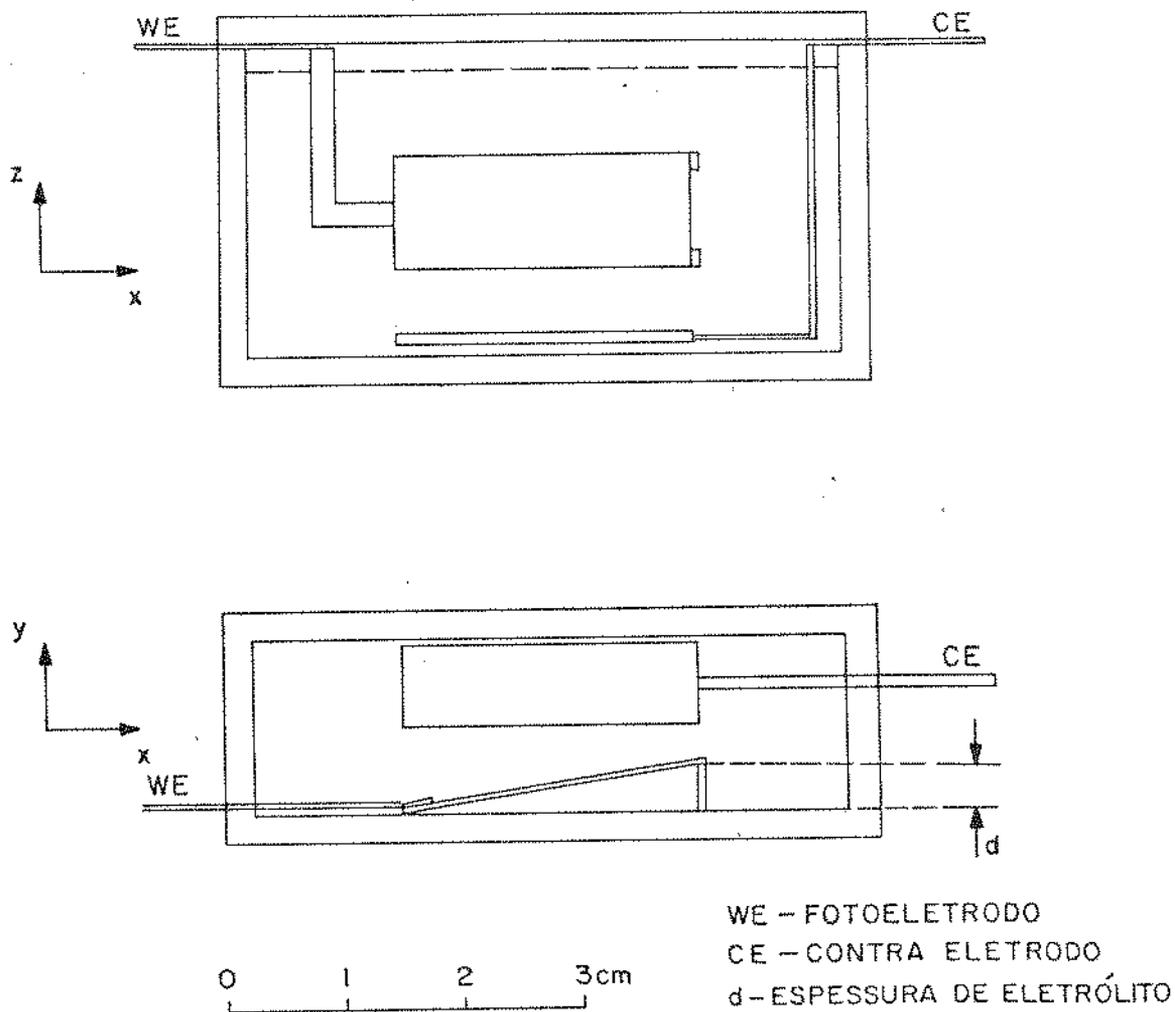


Figura 4.7 - Esquema experimental da célula para testes de durabilidade em laboratório.

#### 4.5.1 - Medidas de Fotocorrente

Como vimos na figura 4.7 a espessura do eletrólito varia ao longo do fotoeletrodo. Assim, se a fotocorrosão depender dessa espessura, a amostra apresentará fotocorrentes dependentes da posição sobre o fotoeletrodo. Deste modo, a medida da fotocorrente deve ser feita ponto a ponto. Para tanto, foi uti-

lizado como fonte de luz um laser de He-Ne de 1 mW, cujo diâmetro do feixe tem aproximadamente 0,8 mm; e para o posicionamento da amostra um x - y - oriel. Um chopper EGG-PAR, modelo 192; um amplificador lock in EGG-PAR, modelo 124 e mais um registrador x - y HP, modelo 7100 B fizeram parte do sistema de medidas experimentais. Fotocorrentes para fotoeletrodos de CdSe e  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  colocados perpendicularmente ao feixe de laser estão mostrados nas figuras 4.8 e 4.9, respectivamente para diversos tempos de testes. Dessas figuras pode-se observar, que inicialmente a fotocorrente foi praticamente constante ao longo da amostra, mas com o decorrer do tempo de testes, a fotocorrente foi diminuindo, principalmente na parte da amostra envelhecida sob menor espessura do eletrólito, tanto para o CdSe como para o  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ . Este envelhecimento foi mais acelerado, principalmente, com espessuras de eletrólito menores que 1 mm. Por outro lado, como o aumento da espessura implica em perdas por absorção no eletrólito, conforme verificamos no item 3.6, pode-se concluir que a melhor espessura da camada de eletrólito, entre a janela e o fotoeletrodo, deve ter no mínimo 1 mm e no máximo 2 mm [44].

Objetivando confirmar que a fotocorrosão ocorre inicialmente em espessuras de eletrólito mais finos e que o produto desta fotocorrosão é a formação de uma película de CdS sobre o fotoeletrodo, foram feitas medidas de espectroscopia Raman, ao longo da amostra ponto a ponto, para diversos tempos de teste. Pode-se observar da figura 4.10, que inicialmente a fotocorrosão ocorreu principalmente nas regiões, onde a espessura do eletrólito foi menor que 1 mm. Com o decorrer do tempo de testes, observou-se que a fotocorrosão foi aumentando até que no final existia um filme de CdS em toda a amostra [50].

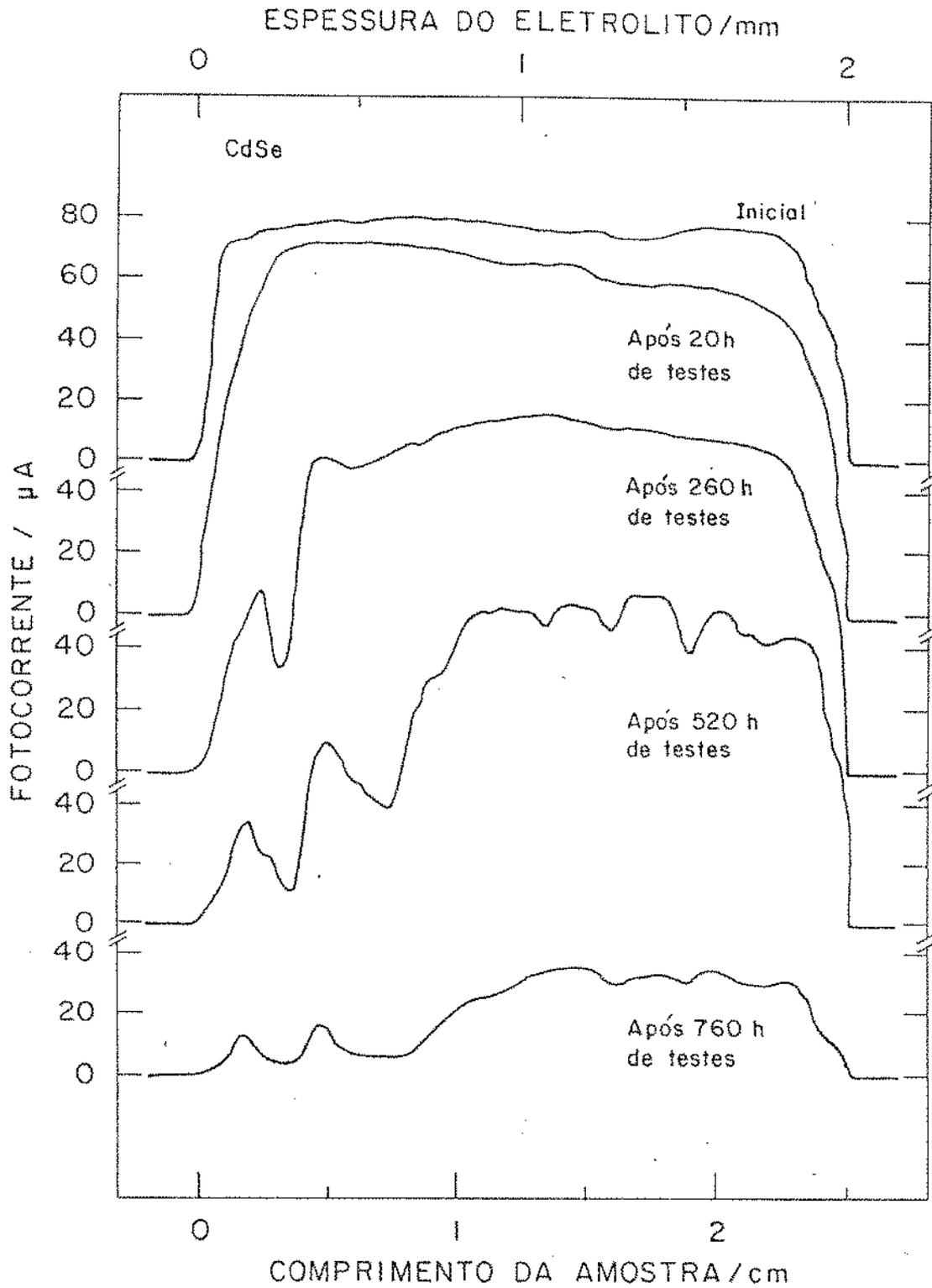


Figura 4.8 - Medida do fotocorrente ponto a ponto em função da espessura de eletrólito.

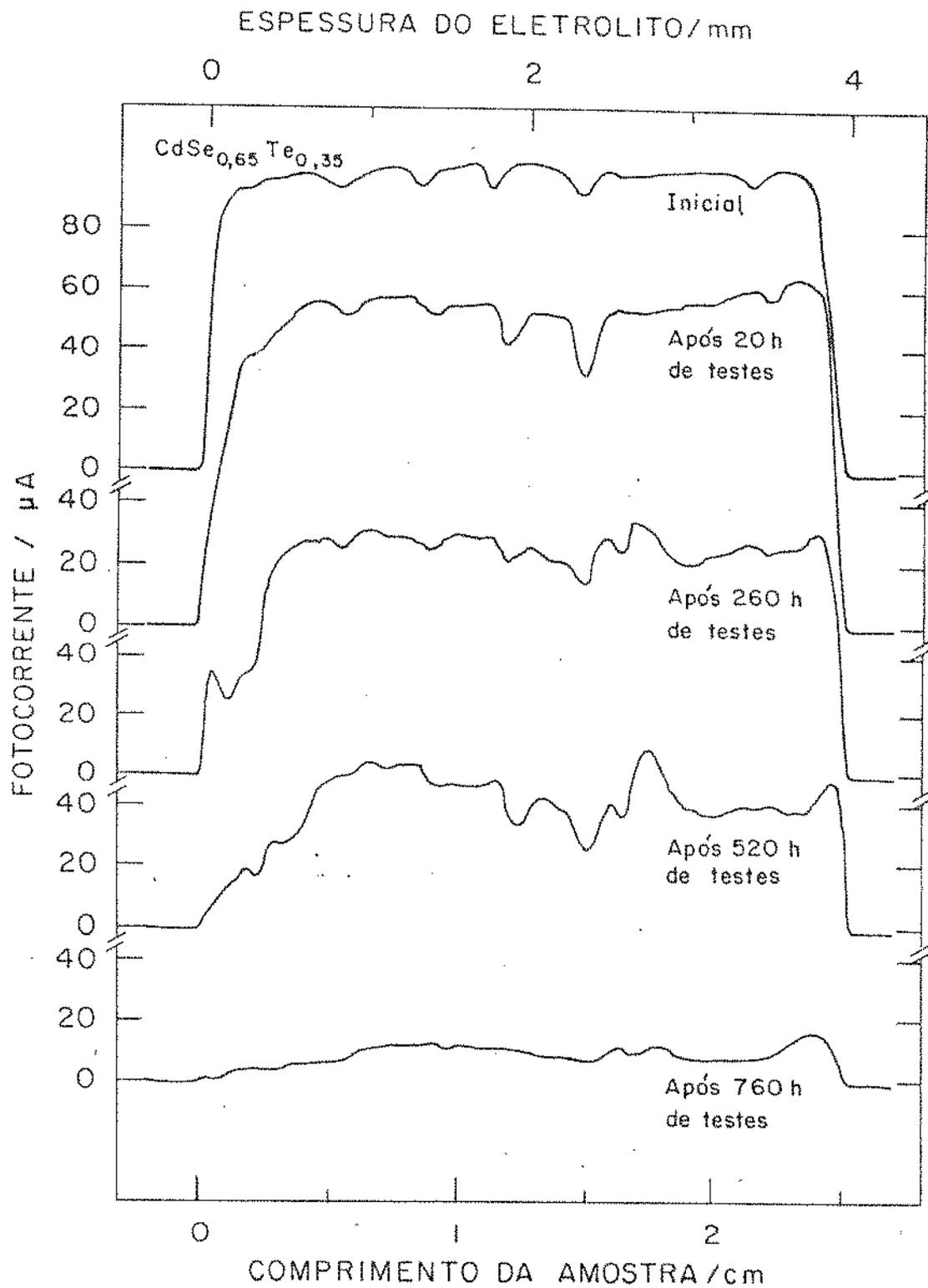


Figura 4.9 - Medida da fotocorrente ponto a ponto em função da espessura do eletrólito.

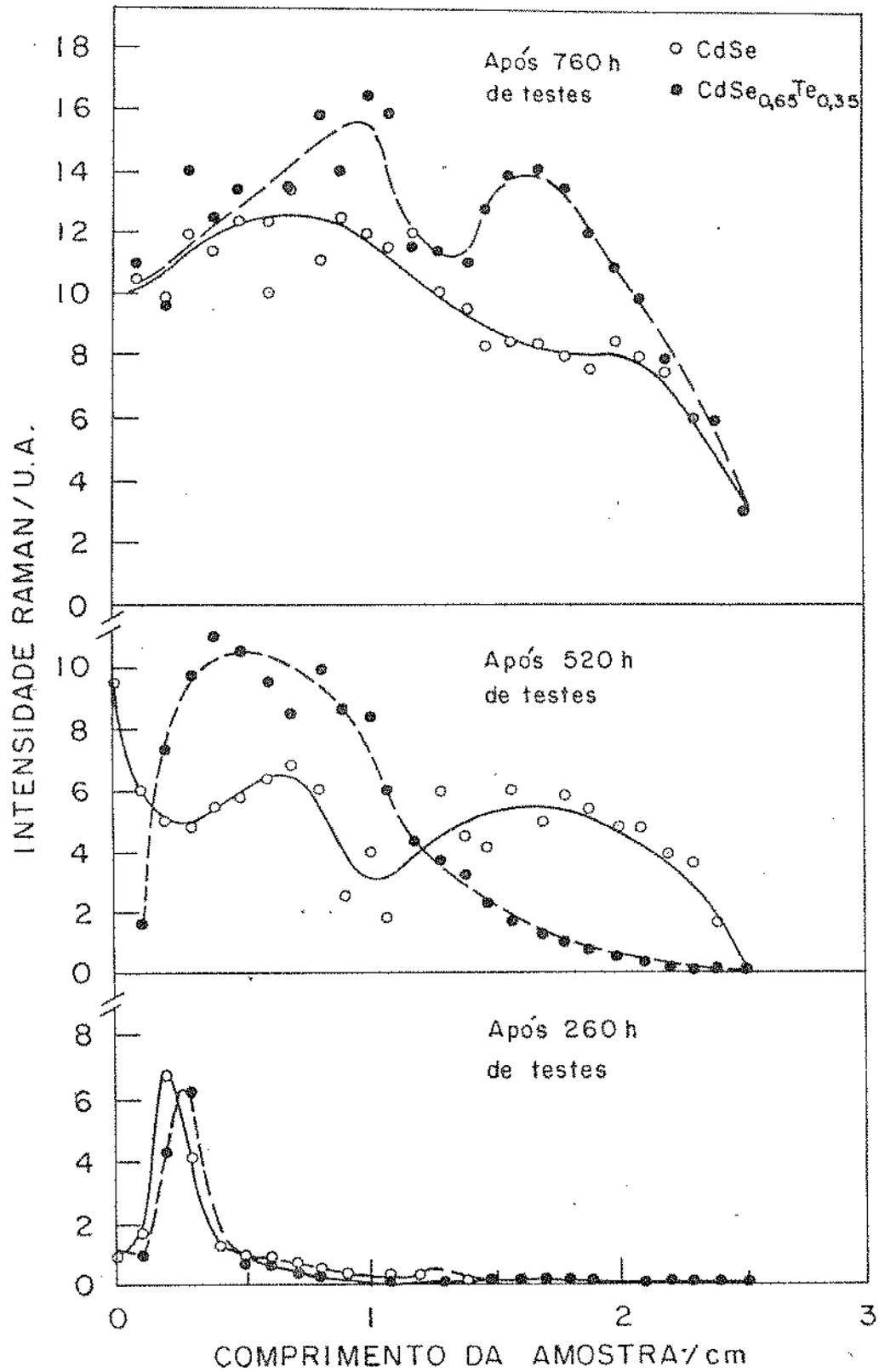


Figura 4.10 - Intensidade de Raman ponto a ponto ao longo da amostra (espessura do eletrólito), em várias épocas do teste de durabilidade. Note o aumento de sinal ao longo da amostra, com o tempo de testes. As curvas traçadas são para uma melhor visualização.

Outro dado relevante obtido durante os testes foi a medida da fotocorrente de curto circuito. Esta medida foi feita diretamente colocando-se um amperímetro em série, entre o fotoeletrodo ( $\text{CdSe}$  ou  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ ) e o contra-eletrodo ( $\text{CoS}$ ). A solução eletrolítica usada nesta célula foi 1 MKOH + 1  $\text{MNa}_2\text{S}$  + 1 MS obtida por dissolução aquosa. A variação da densidade de fotocorrente de curto circuito de cada amostra, em função do tempo de teste, está mostrada na figura 4.11.

Desta figura, nota-se que o número de pontos experimentais foi superior aos obtidos nos testes de campo (compare por exemplo figura 4.11 com a figura 4.5). Pode-se desta forma, afirmar que o acompanhamento dos testes de durabilidade de laboratório foi mais detalhado que nos testes de campo. O aumento da fotocorrente observado nas primeiras horas do teste, devido provavelmente ao fato de que a fotocorrosão ser benéfica no período inicial, trata-se de um "photoetching" (ver item 3.2.2.) prolongado. O decaimento da fotocorrente que ocorre a seguir é contínuo e similar ao comportamento, apresentado pelas células O5J1 e O8J1 nos testes de campo durante os primeiros meses. Contudo, não se pode esquecer que a taxa de corrosão durante os testes de laboratório foi mais rápida que nos testes de campo, devido a maior intensidade de iluminação usada. Observa-se também que o decaimento da fotocorrente da amostra de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  foi mais rápido que para a de  $\text{CdSe}$ . Isto devido ao fato de ser o  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  mais eficiente que o  $\text{CdSe}$ , com diferente energia do "gap", como vimos no item 3.5.5, ou seja, o  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  opera com densidades de fotocorrentes superiores às do  $\text{CdSe}$ . Desse modo, amostras de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  são fotocorroídas mais rapidamente que as de  $\text{CdSe}$ , quando submetidas às mesmas condições de iluminação. Este fato também foi comprovado nos testes de campo

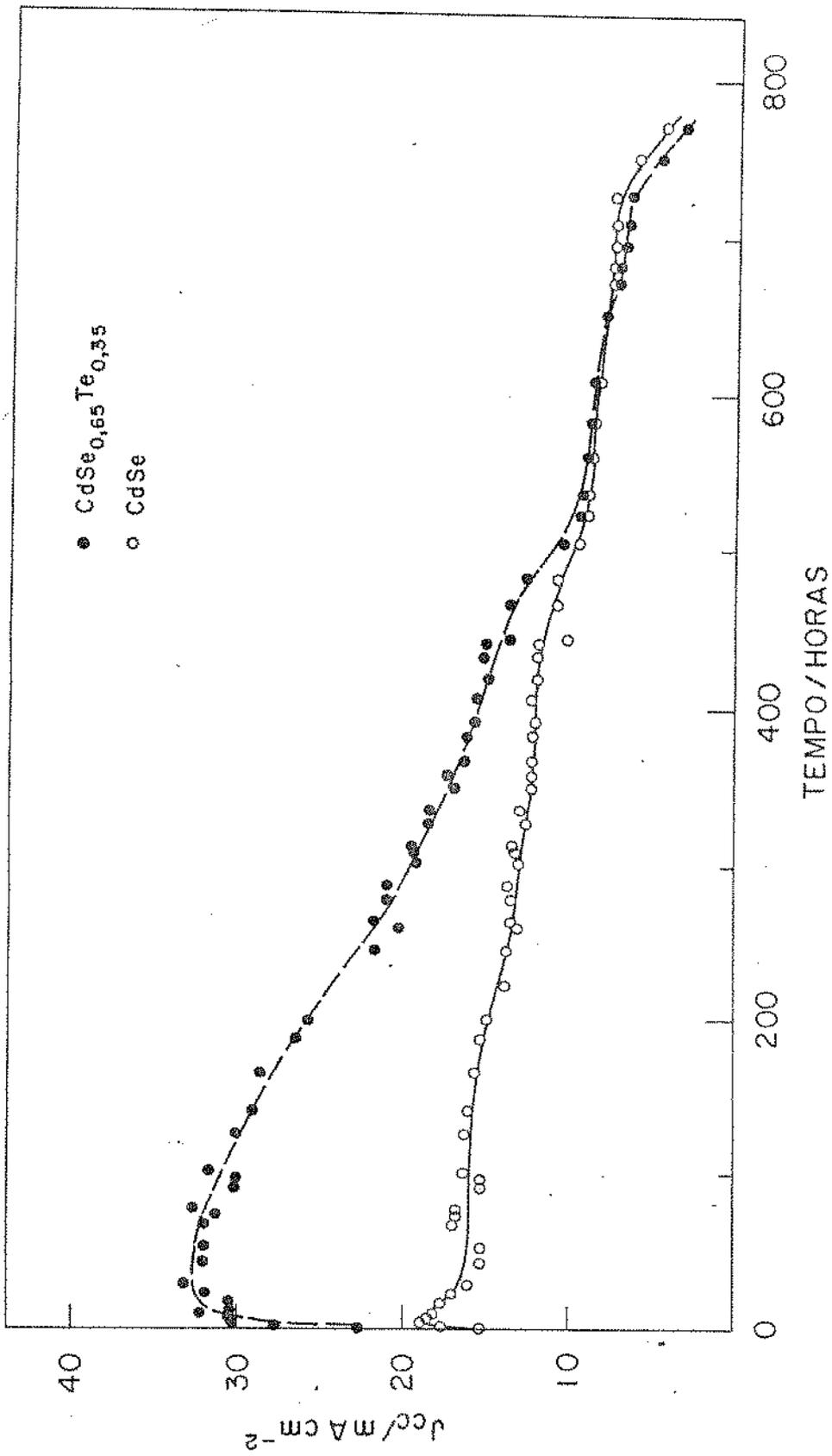


Figura 4.11 - Densidade de corrente de curto circuito em função do tempo de testes.

das células 05J1 e 08J1. O protótipo 08J1 foi inicialmente mais eficiente que o 05J1, veja figura 4.5, mas, no decorrer dos testes, foi o que apresentou maior perda na eficiência. Este resultado mostra também a impossibilidade de usar concentradores solares.

## CAPÍTULO 5 - ANÁLISE DE CUSTO DO MATERIAL

### 5.1 - Introdução

As CFE solares, com fotoeletrodos de filmes finos de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  policristalinos, exigem uma tecnologia de fabricação relativamente simples, pois utilizam materiais comerciais de pureza P.A. (para análise). Apesar disso, estas células apresentam eficiências de conversão solar relativamente altas ou seja de 3% a 4% para áreas efetivas de até  $5 \text{ cm}^2$ . Estes fatos mostram uma potencialidade na utilização em larga escala das CFE. Neste capítulo, serão feitas análises técnica e econômica destas CFE, comparando as mesmas aos dispositivos fotovoltaicos comerciais de silício monocristalino. Entretanto, vale enfatizar que esta comparação será feita entre um dispositivo em produção numa escala comercial (célula de Si monocristalino) e um protótipo de laboratório em fase de pesquisa, cujo custo ainda não foi minimizado (CFE).

### 5.2 - Custo do Protótipo

O levantamento de custo do nosso protótipo baseia-se em uma tomada de preços efetuada na última semana de abril de 1986, (preços de varejo no comércio da cidade de Campinas). Como o custo obtido é o de um protótipo em estágio de pesquisa, para maior clareza, foi levantado o custo de cada parte do dispositivo, separadamente, e a seguir, obtido o seu custo total.

### 5.2.1 - Custo do Fotoeletrodo

O fotoeletrodo, obtido por eletrodeposição, tem basicamente o mesmo custo para as diferentes composições da liga  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ . Isto pode ser melhor observado na tabela 5.1. Entretanto, nos fotoeletródos obtidos por pintura o custo apresenta-se ligeiramente superior. Para o levantamento destes custos, não foi feita uma avaliação sistemática, em função da área recoberta numa dada eletrodeposição com um determinado volume de eletrólito. Entretanto, pela nossa experiência, com 40 ml de solução eletrolítica para deposição de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ , obtêm-se  $\sim 100 \text{ cm}^2$  de filme semicondutor de boa qualidade. Desse modo, foi extrapolado que com 1 litro de solução eletrolítica poderemos obter  $0,25 \text{ m}^2$  de filme semicondutor, dando um custo de Cz\$  $0,45/\text{cm}^2$ . Já, para os filmes obtidos por pintura, 1 grama de matéria prima ( $\text{CdSe} + \text{CdTe}$ ) apresenta-se suficiente para produzir  $100 \text{ cm}^2$  de filme, como mostrado na tabela 5.1c, a um custo de Cz\$  $0,47/\text{cm}^2$ .

### 5.2.2 - Custo do Contra Eletrodo

Foram determinados os custos dos contra eletrodos de CoS obtidos tanto por pintura, como por eletrodeposição sobre a própria tampa posterior da célula feita com um disco de aço inox com espessura de 0,5 mm. Nos protótipos menores ( $5 \text{ cm}^2$  de fotoeletrodo), o disco tem 10 cm de raio e o filme de CoS depositado, concentricamente, tem um raio de  $\sim 2,2 \text{ cm}$ , dando uma área de  $\sim 15 \text{ cm}^2$ . Nos protótipos maiores ( $40 \text{ cm}^2$  de fotoeletrodo) o filme de CoS tem raio de  $\sim 4,7 \text{ cm}$ , dando uma área de  $\sim 70 \text{ cm}^2$ .

Tabela 5.1 - Custos de preparação do fotoeletrodo

a)  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  eletrodepositado

material	Cz\$/grama	Cz\$/litro de solução	Cz\$/ $\text{cm}^2$	Cz\$/ $5 \text{ cm}^2$
$\text{CdSO}_4$	1,18	60,53	0,024	0,12
$\text{SeO}_2$	96,00	211,20	0,085	0,43
$\text{TeO}_2$	48,00	76,80	0,031	0,16
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,04	2,32	0,001	0,005
Triton	0,04	0,11		
Substrato				
Ti(0,2 mm)	3,00		0,30	1,50
Total	148,26		0,45	2,25

## b) CdSe eletrodepositado

material	Cz\$/grama	Cz\$/litro de solução	Cz\$/ $\text{cm}^2$	Cz\$/ $5 \text{ cm}^2$
$\text{CdSO}_4$	1,18	59,00	0,024	0,12
$\text{SeO}_2$	96,00	316,00	0,13	0,65
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,04	2,32	0,001	0,005
Triton	0,04	0,11		0,001
Substrato				
Ti(0,2 mm)	3,00		0,30	1,50
Total	100,26		0,46	2,30

c)  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  pintado

material	Cz\$/grama	Cz\$/solução	Cz\$/ $\text{cm}^2$	Cz\$/ $5 \text{ cm}^2$
CdSe	20,00	4,98	0,10	0,35
CdTe	20,00	3,36	0,07	0,25
Substrato				
Ti(0,2 mm)	3,00		0,30	1,50
Total	43,00	8,34	0,47	2,35

Os custos tanto do filme de CoS, como do substrato estão mostrados na tabela 5.2. Para este levantamento, foram utilizados os seguintes dados:

- i) no processo de pintura não foi feito um controle efetivo da espessura do filme de CoS obtido, mas verificou-se que 10 ml de solução de  $\text{KOH} + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  foram suficientes para produzir  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , para cobrir a área de  $\sim 15 \text{ cm}^2$  do contra eletrodo do protótipo menor. Para o protótipo maior foram necessários aproximadamente 20 ml da mesma solução. Assim, os custos dos contra eletrodos pintados (filme de CoS + tampa de aço inox) foram de Cz\$ 6,45 para o protótipo menor e Cz\$ 13,92 para o protótipo maior.
- ii) no processo de eletrodeposição, 100 ml de solução eletrolítica contendo  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  foram suficientes para produzir entre 10 a 15 contra eletrodos para o protótipo menor e entre 5 a 6 para o protótipo maior. Neste caso, também não foi feito um estudo sistemático de minimização do custo. Entretanto, pelos gastos de preparação dos contra eletrodos para os nossos protótipos, os custos resultaram em Cz\$ 3,70 para a célula menor e Cz\$ 8,74 para a célula maior. Nos custos do CoS eletrodepositado não foi colocado o custo do anodo de cobalto, pois durante todo o tempo de fabricação dos contra eletrodos, não foi constatada variação significativa da sua massa.

### 5.2.3 - Custo do Eletrólito

O eletrólito, usado nos protótipos, pode ser preparado por dois métodos (veja item 3.4) e os cálculos dos seus custos estão mostrados na tabela 5.3. Tendo em vista o custo

Tabela 5.2 - Custo para preparação do contra eletrodo (CoS)

## a) Contra eletrodo pintado

material	Cz\$/g	Cz\$/litro solução	Cz\$/protó- tipo 5 cm <sup>2</sup>	Cz\$/protó- tipo 40 cm <sup>2</sup>
KOH	0,18	9,00	0,09	0,18
Co(CA <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10,00	500,00	5,00	10,00
Substrato				
aço inox			1,36	3,74
Total		509,00	6,45	13,92

## b) Contra eletrodo eletrodepositado

material	Cz\$/g	Cz\$/litro solução	Cz\$/protó- tipo 5 cm <sup>2</sup>	Cz\$/protó- tipo 40 cm <sup>2</sup>
Buffer pH=5		1,00	0,01	0,02
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10,00	249,00	2,49	4,98
Substrato				
aço inox			1,20	3,74
Total		250,00	3,70	8,74

do Na<sub>2</sub>S, o eletrólito preparado por absorção gasosa apresenta um custo bem menor que o preparado por dissolução química. Assim, para os nossos cálculos foi considerado apenas o eletrólito de menor custo, pois em termos de desempenho, os dois eletrólitos são igualmente eficientes. O custo para 20 ml de eletrólito, quantidade utilizada no protótipo de 5 cm<sup>2</sup>, foi de Cz\$ 1,98 e de Cz\$ 9,40 para o de 40 cm<sup>2</sup> (95 ml).

Tabela 5.3 - Custo do eletrólito

a) Solução aquosa 2MKOH; 2M Na<sub>2</sub>S; 2 MS

material	Cz\$/g	Cz\$/litro solução	Cz\$/protó- tipo 5 cm <sup>2</sup>	Cz\$/protó- tipo 40 cm <sup>2</sup>
KOH	0,18	20,20	0,40	1,92
Na <sub>2</sub> S	2,46	1427,69	28,55	135,63
S	0,05	3,20	0,06	0,30
Total		1450,69	29,01	137,85

b) Solução por absorção de gás em KOH 2M K<sub>2</sub>S; 2 MS

material	Cz\$/g	Cz\$/litro solução	Cz\$/protó- tipo 5 cm <sup>2</sup>	Cz\$/protó- tipo 40 cm <sup>2</sup>
KOH	0,18	40,40	0,81	3,84
S	0,05	3,20	0,06	0,30
FeS	0,26	45,34	0,91	4,31
HCl	0,02	10,00	0,20	0,95
Total		98,94	1,98	9,40

## 5.2.4 - Custo do Recipiente

A tabela 5.4 apresenta o custo do recipiente para protótipos de 5 cm<sup>2</sup> e 40 cm<sup>2</sup>. Foram avaliados dois tipos de recipientes feitos de materiais diferentes. No primeiro, foram utilizadas flanges de fixação de latão e janela de acrílico e, no segundo, flanges de alumínio e janela de vidro. Pode-se observar que o segundo tipo tem uma redução apreciável no custo, principalmente, para os protótipos de 5 cm<sup>2</sup>.

Tabela 5.4 - Custo do recipiente

material	Cz\$/unidade	Cz\$/protótipo	
		5 cm <sup>2</sup>	40 cm <sup>2</sup>
Latão	39,10/Kg	31,28	70,80
Alumínio	46,80/Kg	11,70	32,00
Nylon	198,00/Kg	17,82	52,35
Vidro	120,00/Kg	0,48	1,36
Acrílico	790,00/Kg	3,16	6,20
O-ring	4,00	8,00	10,00
Parafuso	0,40	2,80	2,80
Contato	0,10	0,20	0,20
Total: recipiente-latão e acrílico:		63,26	142,35
Total: recipiente-alumínio e vidro:		41,00	98,71

Conhecidos os custos de cada parte do dispositivo, pode-se obter o custo total dos protótipos de 5 cm<sup>2</sup> e 40 cm<sup>2</sup>. Estes valores foram colocados na tabela 5.5, onde pode se notar que a maior parte do custo final do dispositivo está centrado no preço do recipiente.

### 5.3 - Comparação de Custos de uma CFE e uma célula fotovoltaica de Si, Custo de Fabricação e Custo do Watt (W)

O custo da CFE, estimado no ítem anterior, pode ser melhor visualizado na figura 5.1. Nota-se que o custo do dispositivo está praticamente concentrado no recipiente, ou seja, cerca de 84% do custo total num protótipo de 5 cm<sup>2</sup>, enquanto que o semiconductor (filme fino de CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, policristali-

no, eletrodepositado sobre titânio) representa apenas 4,6%. Desta forma, admitindo uma possibilidade na redução do custo do recipiente, o uso das CFE como conversores de energia torna-se potencialmente promissor.

Tabela 5.5.- Custo total dos protótipos de 5 cm<sup>2</sup> e 40 cm<sup>2</sup>, em Cz\$

PROTÓ- TIPOS	FOTOELETRODO	CONTRA ELETRODO	ELETRODO	ELETRÓLITO	RECI- PIENTE	CUSTO TOTAL	
	Pinta- do	Eletrode positado	Pinta- do	Eletrode positado	Solução aquosa	Absorção gasosa	
5 cm <sup>2</sup>	2,35	-	6,45	-	29,00	-	78,69
	-	2,25	-	3,70	-	2,00	41,00
40 cm <sup>2</sup>	16,80	-	13,92	-	137,85	-	267,35
	-	16,00	-	8,74	-	9,40	98,71
							132,92

Para que se possa fazer uma comparação quantitativa entre as CFE e os dispositivos fotovoltaicos convencionais de silício, torna-se necessário levantar os parâmetros custo do watt e durabilidade. As células comerciais de silício apresentam um custo da ordem de Cz\$ 318,80 por watt e uma durabilidade estimada de 20 anos [51]. Como foi visto no capítulo anterior, as nossas células podem durar vários meses com uma eficiência variável entre 4% a 2%. Por exemplo, o protótipo 05J1, funcionou bem por 0,25 anos (veja figura 4.6), com uma eficiência de conversão solar média da ordem de 3%. O custo do watt para este protótipo pode ser obtido a partir da tabela 5.6. Tomando-se uma irradiação solar 100 mW/cm<sup>2</sup> e eficiência da CFE de 3%, seriam necessários 334 cm<sup>2</sup> de fotoeletrodo para produzir 1 watt de potência elétrica. Esta área pode ser obtida, por

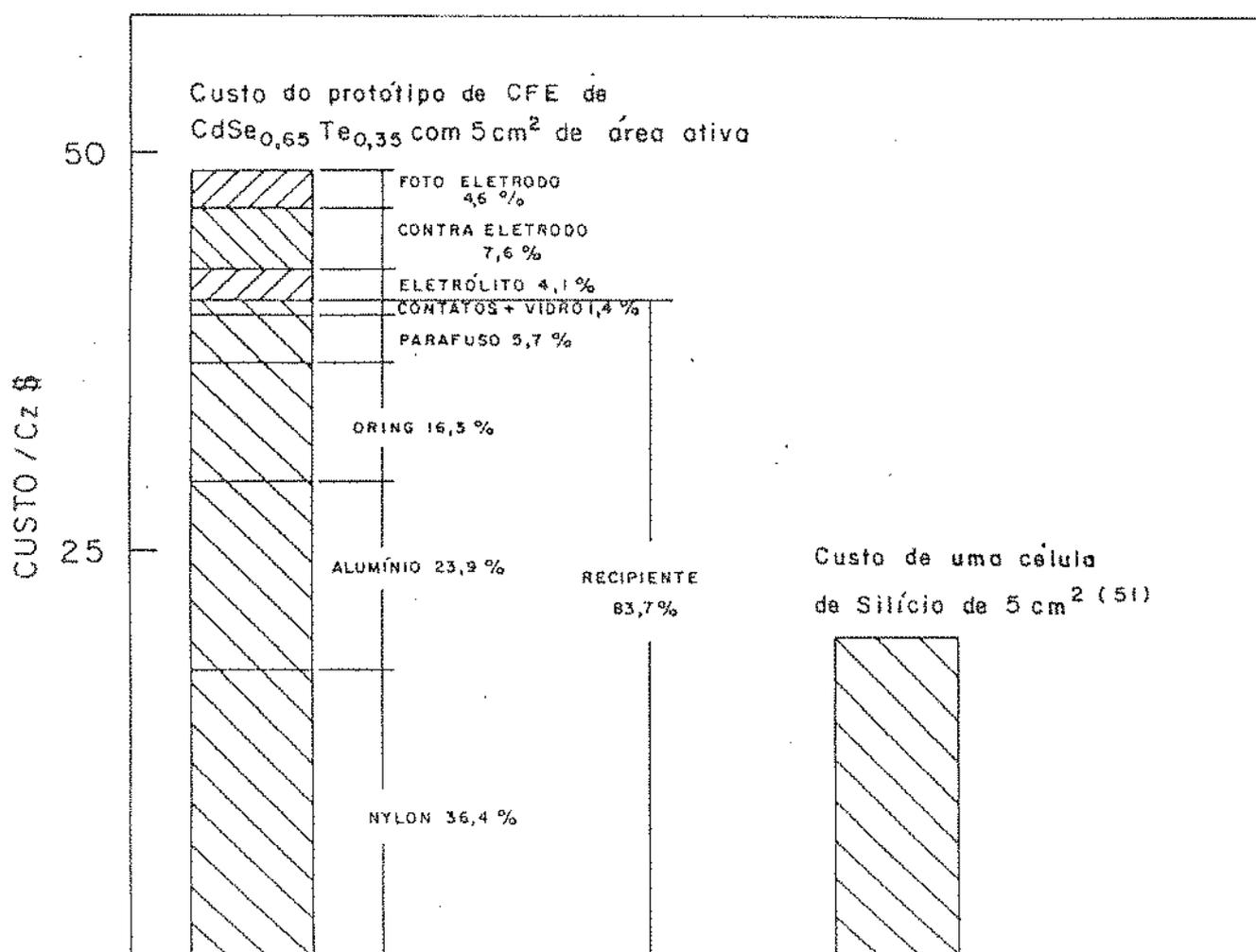


Figura 5.1 - Esquema comparativo mostrando os custos de um protótipo de CFE de  $5\text{cm}^2$  de área ativa em comparação com uma célula comercial de silício com a mesma área fotoativa.

exemplo, associando-se  $\sim 67$  protótipos de  $5\text{cm}^2$ , sendo o custo do watt de Cz\$ 3.280,99. Se forem associados vários painéis com  $40\text{cm}^2$  de área ativa com eficiências de 2%, (protótipo O3J2, por exemplo), este custo cai para Cz\$ 1.661,50, o que, evidentemente, ainda é muito superior ao das células fotovoltaicas comerciais de silício com custo de produção industrial otimizado.

Entretanto, com relação às fotovoltaicas de silício, seu custo é basicamente dado pelo semicondutor, o qual dificilmente poderá ser reduzido, enquanto que, nos nossos protótipos o preço do semicondutor apresenta-se insignificante comparado ao preço final. Deste modo, a fabricação de CFE, ou outro dispositivo em que o preço do semicondutor seja insignificante e os custos das demais partes apresentem a possibilidade de serem reduzidos, poderá ser economicamente viável em comparação às células fotovoltaicas de silício. Por exemplo, o custo dos fotoeletrodos com filmes policristalinos de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , obtidos por eletrodeposição sobre titânio com 0,2 mm de espessura, é dado pelo preço do substrato, cerca de 66%. Desta forma, foi utilizado um substrato mais fino, da ordem de 0,1 mm, o que é perfeitamente possível, o custo do semicondutor mais substrato cai de  $\sim 30\%$ , ou seja, aproximadamente Cz\$ 3.000,00/m<sup>2</sup>. Pode-se também substituir o recipiente utilizado no protótipo por caixa de plástico injetado, feita em grande escala.

#### 5.4 - Avaliação das Dificuldades de Fabricação sob o Ponto de Vista da Engenharia e de Projeto

Como a fabricação de dispositivos fotovoltaicos convencionais de Si existe em escala comercial, uma avaliação das dificuldades na fabricação de CFE de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  pode ser obtida comparando as etapas de cada processo de produção. Para um melhor entendimento, estas comparações serão divididas em duas partes; obtenção do semicondutor e construção do dispositivo.

#### 5.4.1 - Obtenção do Semicondutor

Para as células fotovoltaicas de Si, o semicondutor deve ter um alto grau de pureza (material grau eletrônico), o que acarreta custos elevados para sua produção, devido a sua complexidade tecnológica. Por outro lado, nas CFE os filmes de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  precisam ser apenas de uma pureza a níveis de "puro para análise" (P.A), o que facilita bastante a tecnologia de produção. Também são necessários equipamentos especiais de corte e polimento para o semicondutor (silício) utilizado nas células fotovoltaicas, enquanto que para as CFE esta operação não existe na produção do filme de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Outro fator importante a ser considerado é o tempo de produção do semicondutor. Para  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , este tempo se reduz praticamente a ~ 20 minutos de eletrodeposição e a ~ 15 minutos de tratamento térmico a  $640^\circ\text{C}$ , enquanto que, para o silício o tempo de crescimento é da ordem de muitas horas em temperaturas em torno de  $1400^\circ\text{C}$ . Deve-se lembrar também que o  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  obtido já está com um contato ôhmico formado com o substrato de titânio, ou seja, está pronto para ser utilizado nas CFE.

#### 5.4.2 - Construção do Dispositivo

Nesta parte é que se evidenciam as diferenças entre os processos de fabricação de uma CFE e uma célula fotovoltaica de silício.

Na fabricação de células fotovoltaicas de Si, após a obtenção das lâminas com espessura de ~ 200  $\mu\text{m}$ , são feitos tratamentos químicos para remoção das imperfeições introduzidas du-

rante o corte e polimento mecânicos. A seguir, o semiconductor é submetido a processos de difusão de dopantes com temperaturas controladas ao redor de  $1000^{\circ}\text{C}$  para a formação da junção p-n. Formada a junção, são feitos contatos metálicos com junção ôhmicas em cada um dos seus lados, tais contatos são feitos em alto vácuo da ordem de  $10^{-6}$  torr.

No capítulo 3 foi descrito como são obtidos as partes principais de uma CFE. Comparando-se estes processos com os de obtenção das células fotovoltaicas de Si, nota-se que estes são relativamente simples, principalmente por não se trabalhar com materiais de alta pureza. Como foi visto no capítulo 4 e nos itens 5.1 e 5.2 o problema na construção de uma CFE está no seu encapsulamento estanque. As fotovoltaicas não apresentam este problema. Evidentemente, o encapsulamento do nosso protótipo, além de ser parte significativa no custo do dispositivo, pode apresentar alguns problemas que ainda necessitam ser solucionados para uma implantação industrial. Provavelmente com as tecnologias de injeção de plásticos, será possível a confecção de invólucros de simples construção e de baixo custo.

A produção comercial de CFE poderá ser atrativa, devido principalmente ao custo reduzido do semiconductor empregado (veja figura 5.1). Um projeto de CFE poderá apresentar dificuldades no que se refere a manipulação de eletrólito de polissulfetos. Este eletrólito é corrosivo e suas características somente podem ser mantidas em atmosfera sem oxigênio. No que se refere a toxidez dos materiais empregados na fabricação das CFE, pode-se dizer que a mesma é muito inferior à apresentada na produção das fotovoltaicas. Deste modo, não são necessários equipamentos especiais de segurança.

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

Foi mostrado que a utilização das CFE em larga escala, usando filmes finos policristalinos de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , pode ser economicamente viável, pois associado ao baixo custo do semiconductor utilizado que é de pureza (P.A), implicando em uma tecnologia de fabricação relativamente simples, as eficiências de conversão solar são relativamente altas ( $\sim 4\%$ ). Entretanto, os testes de durabilidade, acompanhados de caracterizações dos seus componentes, revelaram que o principal problema dos protótipos das CFE estudadas está na durabilidade do fotoeletrodo devido a fotocorrosão. Sob o ponto de vista puramente econômico, o principal problema está no custo do recipiente.

Estudos, objetivando a diminuição da fotocorrosão do semiconductor, já foram iniciados, pesquisando com maiores detalhes os processos de envelhecimento do dispositivo, seguido de uma otimização tanto da composição da liga de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , como da concentração do eletrólito. Quanto ao custo do recipiente, provavelmente os processos de injeção de plásticos, poderão minimizá-los.

Os mecanismos de fotocorrosão poderão ser eliminados se for utilizada uma heterojunção de dois filmes [52-54] depositados sobre substratos convenientes na fabricação da célula solar. Este é um assunto que também está sendo iniciado no laboratório de Fotoeletroquímica, pois já se dispõe da tecnologia de produção de filmes policristalinos de semicondutores.

## REFERÊNCIAS E NOTAS

1. G. Hodes, S.J. Fonash, A. Heller and B. Miller, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, V. 13, pg. 113, 1985, Edited by H. Gerischer, John Wiley & Sons Inc.
2. C.L. Clement, R. Triboulet, J. Rioux, A. Etcheberry, S. Licht and R. Tenne; *J. Appl. Phys.* 58, 4703, (1985).
3. S. Licht, R. Tenne, G. Dagan, G. Hodes, J. Manassen, R. Triboulet, J. Rioux and C.L. Clement, *Appl. Phys. Lett.* 46, 608, (1985).
4. M. Tomkiewicz, I. Ling and W.S. Parsons, *J. Electrochem. Soc.* 129, 2016, (1982).
5. R.C. Kainthla, J.F. McCann and D. Haneman, *Solar Energy Materials* 7, 491, (1983).
6. D. Cahen, J. Manassen and G. Hodes, *Solar Energy Materials*, 1, 343, (1979).
7. W.H. Brattain and C.G.B. Garrett, *Bell System Tech. J.* 34, 129 (1955).
8. W.H. Brattain and C.G.B. Garrett, *Phys. Rev.* 99, 376 (1955).
9. H. Gerischer, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. P. Delahay, V. 1, pg. 139, Interscience N.Y. (1961).
10. N.F. Mott, *Proc. R. Soc.*, A171, 27, (1939).
11. W. Schottky, *Z. Physik* 118, 539, (1942).
12. W. Schottky, *Z. Physik* 113, 367, (1939).
13. D. Davydov, *J. Phys. USSR* 1, 167 (1939).
14. A.B. Ellis, PhD. Thesis, Cal. Inst. Tech. (1977).
15. F. Decker, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp (1979).

16. J.F. Julião, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp (1980).
17. H. Gerischer, Topics in Applied Physics, Solar Energy Conversion, V. 31, pg. 115, Springer-Verlag, N.Y. (1979).
18. G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, Inorganic Syntheses, 54, 4676 (1983).
19. G. Hodes; Nature 285, 29 (1980).
20. G. Hodes, J. Manassen, S. Neagu, D. Cahen and Y. Mirovisky; Thin Solid Films, 90, 433 (1982).
21. M. Abramovich, M.J.P. Brasil, F. Decker, J.R. Moro, P. Motisuke, N. Müller-St and P. Salvador; J. Solid State Chemistry, 59, 1, (1985).
22. R. Tenne and G. Hodes; Surface Science 135, 453 (1983).
23. R. Garuthara and M. Tomkiewicz; Phys. Review B, 31, 7844, (1985).
24. N. Müller-St, M. Abramovich, F. Decker, F. Iikawa and P. Motisuke, J. Electrochem. Soc., 131, 2204, (1984).
25. N. Müller-St and R. Tenne, Appl. Phys. Lett., 39, 283, (1981).
26. G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, J. Electrochem. Soc., 127, 544, (1980).
27. G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, Nature, 261, 403, (1976).
28. A.B. Ellis, J.M. Bolts, S.W. Kaiser and M.S. Wrighton, J. Am. Chemical Soc., 99, 2848, (1977).
29. S. Licht, R. Tenne, H. Flaisher and J. Manassen, J. Electrochem. Soc., 133, 52, (1986).
30. S. Licht, J. Manassen and G. Hodes, J. Electrochem. Soc., 133, 272, (1986).
31. S. Licht and J. Manassen, J. Electrochem. Soc., 133, 277, (1986).

32. L.V. Azaroff; "Elements of X-ray Crystallography", McGraw-Hill Co., N.Y. 1968.
33. H. Tai, S. Nakashima and S. Hori, Phys. Stat. Sol., (a) 30, K115, (1975).
34. A.S. Stuckes and G. Farrel, J. Phys. Chem. Solids, 25, 477 (1964).
35. M.J.S.P. Brasil, Tese de Mestrado, IFGW - Unicamp, 1985.
36. R.P. Silberstein and M. Tomkiewicz, J. Appl. Phys., 54, 5428, (1983).
37. Landolf-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - V. 17 - Semiconductors, Springer-Verlag-Berlin-N.Y. 1982.
38. M.J.S.P. Brasil, J.R. Moro and P. Motisuke, Anais V E. Bras. de Semicondutores, S.P. 1985.
39. M. Tomkiewicz, I. Ling and W.S. Parsons, J. Electrochem. Soc., 129, 2016, (1982).
40. Y. Mirovsky, R. Tenne, G. Hodes and D. Cahen, Thin Solid Films, 91, 349, (1982).
41. J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications, N.Y., 1971.
42. D. Lando, J. Manassen, G. Hodes and D. Cahen, J. Am. Chem. Soc., 101, 3969, (1979).
43. D. Cahen, G. Hodes and J. Manassen, J. Electrochem. Soc., 125, 1623, (1978).
44. F. Decker, M.F. Decker, J.R. Moro and P. Motisuke, aceito para publicação no Solar Cells.
45. G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, Solar Energy Materials 4, 373, (1981).
46. N. Müller, R. Tenne and D. Cahen, J. Electroanal. Chem., 130, 373, (1981).

47. D. Haneman, G.H.J. Wantenaar and R.C. Kainthla, Solar Energy Materials, 10, 69, (1984).
48. R. Garuthara and M. Tomkiewicz, J. Appl. Phys., 58, 1662, (1985).
49. Polymer Handbook - Editors: J. Brandrup and E.H. Immergut, pgs. III-229 a III-244, John Wiley & Sons, N.Y., 1975.
50. F. Decker, J.R. Moro e P. Motisuke, artigo em preparação.
51. Informação telefônica da empresa Heliodinâmica S.A. em 07/05/86. Painel montado com 36 células de 100 mm de diâmetro, custa Cz\$ 11.105,00. Durabilidade estimada do painel, 20 anos.
52. L.C. Isett, J. Appl. Phys., 56, 12, (1984).
53. M. Takahashi, K. Uosaki, H. Kita and Y. Susuki, J. Appl. Phys. 58, 4292, (1985).
54. B.M. Basol, S. Simon Ou and O.M. Stafsudd, J. Appl. Phys., 58, 3809, (1985).
55. N. Müller and D. Cahen, Solar Cells (Switzerland) 9, 229, (1983).