

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANO APARECIDO DA SILVA JUNIOR

**ESTUDO DE FILME DE EVA COM PARTÍCULAS DO VIDRO
ALUMINOSSILICATO DE CÁLCIO CODOPADO COM ÍONS DE NEODÍMIO E
ITÉRBIO DEPOSITADO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO DE ALTO
DESEMPENHO**

CAMPO MOURÃO

2022

ADRIANO APARECIDO DA SILVA JUNIOR

**ESTUDO DE FILME DE EVA COM PARTÍCULAS DO VIDRO
ALUMINOSSILICATO DE CÁLCIO CODOPADO COM ÍONS DE NEODÍMIO E
ITÉRBIO DEPOSITADO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO DE ALTO
DESEMPENHO**

**Study of EVA film with particles of the calcium aluminosilicate glass co-doped
with neodymium and ytterbium ions deposited in high performance silicon
solar cells**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Inovações
Tecnológicas da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Orientador: Dr. Gilson Junior Schiavon.

Coorientador: Dr. Mauro Luciano Baesso.

CAMPO MOURÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão



ADRIANO APARECIDO DA SILVA JUNIOR

**ESTUDO DE FILME DE EVA COM PARTÍCULAS DO VIDRO ALUMINOSSILICATO DE CÁLCIO
CODOPADO COM ÍONS DE NEODÍMIO E ITÉRBIO DEPOSITADO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO
DE ALTO DESEMPENHO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Inovações Tecnológicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Inovações Tecnológicas.

Data de aprovação: 29 de Agosto de 2022

Dr. Gilson Junior Schiavon, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Eduardo Giometti Bertogna, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Mauro Luciano Baesso, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Dr. Robson Ferrari Muniz, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 29/08/2022.

Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço aos meus pais, Ana e Adriano, por fazerem o meu sonho se tornar o sonho deles e lutarem ao meu lado por isso.

À minha irmã, Ana Carolina, por dividir comigo as atribuições e vitórias que a caminhada do curso trouxe.

Aos meus avós, por fazerem parte da minha formação como ser humano.

Aos meus tios, tias e familiares, pela constante preocupação, pelo incentivo.

À Margareth Miessi e família, pelo exemplo e incondicional apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilson Junior Schiavon, por me acolher e me guiar nesta trajetória.

Aos meus amigos, pelos momentos de conversa, a companhia de vocês foi inestimável para a realização deste trabalho. Um agradecimento especial à Karla, Priscila, Victor Hugo, Luis Angeli, Luiz Gustavo, Hugo, Gustavo e Mário Jun.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, pelo apoio e exemplo diário ao longo dos últimos anos.

Aos professores da UEM, em especial ao Prof. Dr. Elton L. Savi, ao Prof. Dr. Vitor S. Zanuto, ao Prof. Dr. Robson F. Muniz, ao Prof. Dr. Jurandir H. Rohling, ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, ao Prof. Dr. Antônio C. Bento e ao Prof. Dr. Wilson R. Weinand, pelos constantes ensinamentos.

Aos colegas do Departamento de Física da UEM, em especial ao Márcio Babata, pelos incentivos e ensinamentos.

Aos professores do PPGIT, pelos ensinamentos e dedicação.

Aos meus colegas de sala.

A Secretaria do Curso, pela cooperação.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

O ser humano é aquilo que a educação faz dele.
Immanuel Kant

RESUMO

Nos últimos anos, as mudanças climáticas se tornaram uma preocupação mundial. A busca por produção de energia limpa e eficiente se tornou um objetivo global. Sob esta ótica, a energia solar fotovoltaica tem se apresentado como uma solução relevante. Atualmente, o mercado de energia solar é composto em mais de 90% por tecnologias com células solares de silício cristalino. Estas células apresentam limitação de eficiência devido principalmente ao descasamento espectral entre o *band gap* do silício e o espectro da luz solar. Diversas técnicas vêm sendo pesquisadas com o intuito de se desenvolver novas tecnologias de células solares ou de se desenvolver mecanismos que melhorem as tecnologias já existentes, como uso de conversores espectrais. Dessa forma, com o intuito de obter ganhos de eficiência, esse trabalho objetiva estudar o uso do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com íons de neodímio e itérbio como camada de cobertura em células solares de silício cristalino. Foram produzidos dois pares de protótipos, um deles com as células encapsuladas com filme de EVA e outro com as células junto de uma camada de grãos do material vítreo e o encapsulamento de EVA. A verificação de que o material vítreo aderiu à superfície da célula solar foi feita por meio de espectroscopia Raman. Desenvolveu-se uma montagem experimental para obtenção automática das curvas IxV e PxV dos protótipos visando determinar a eficiência fotovoltaica. Os resultados mostraram que as células solares com o material vítreo incorporado apresentaram eficiências relativas de até 5,38% em relação as células encapsuladas apenas com o filme de EVA, além de apresentarem melhoras em todos os parâmetros elétricos como potência máxima, corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto e fator de preenchimento.

Palavras-chave: vidro LSCAS; neodímio; itérbio; célula solar; conversão descendente de energia.

ABSTRACT

Over the last few years, climate change has become a worldwide concern. The search for clean and efficient energy production has become a global goal. From this perspective, photovoltaic solar energy has presented itself as a great solution. Currently, the solar energy market is more than 90% composed of crystalline silicon solar cell technologies. Crystalline silicon solar cells have a theoretical limitation in efficiency due mainly to the spectral mismatch between the cell response and the sunlight spectrum. A number of techniques has been studied with the objective of developing new solar cell technologies or to develop mechanisms to improve existing technologies, such as the use of spectral converters. Therefore, in order to improve the efficiency, this work aims to study the use of aluminosilicate glass particles codoped with neodymium and ytterbium ions as a cover layer in crystalline silicon solar cells. Two pairs of prototypes were produced, one with the cells encapsulated with EVA film and the other with the cells with a layer of grains of the glassy material and the EVA encapsulation. Verification that the glassy material adhered to the surface of the solar cell was done with Raman spectroscopy. An experimental setup was developed to automatically obtain the I-V and P-V curves of the prototypes. The results showed that the solar cells with the glassy material incorporated presented relative efficiencies up to 5,38% compared to the cells encapsulated only with the EVA film and also presented improvements in all the electrical parameters such as maximum power, short circuit current, open circuit voltage and fill factor.

Keywords: LSCAS glasses; neodymium; ytterbium; solar cell; downconversion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação do <i>bandgap</i> dos materiais a) Isolantes; b) semicondutores; c) condutores.....	17
Figura 2 – a) Estrutura de um semicondutor do tipo <i>p</i> ; b) Estrutura de um semicondutor tipo <i>n</i>	17
Figura 3 – Esquemático de operação de uma célula solar.....	19
Figura 4 – Curvas características de <i>I_xV</i> e <i>P_xV</i>	20
Figura 5 – Definição de Massa de Ar	22
Figura 6 – Ilustração bidimensional do arranjo atômico em a) cristal e b) vidro	24
Figura 7 – Diagrama de Dieke.....	28
Figura 8 – Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando possíveis mecanismos <i>Down-shifting</i>	30
Figura 9 – Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando alguns dos possíveis mecanismos <i>Quantum cutting</i>	31
Figura 10 – Diagrama dos níveis de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} e o mecanismo de <i>quantum cutting</i> na LSCAS	33
Figura 11 – Detalhamento do forno utilizado.....	34
Figura 12 – Procedimento de construção do protótipo.....	37
Figura 13 – Etapas de preparação do protótipo de célula solar	38
Figura 14 – Equipamentos utilizados no sistema de obtenção da curva <i>I_xV</i>	40
Figura 15 – Interface do sistema de obtenção da curva <i>I_xV</i>	41
Figura 16 – Montagem experimental para caracterização da célula solar	42
Figura 17 – a) Espectro solar AM 1,5G junto da resposta espectral da célula solar c-Si; b) Espectro solar AM 1,5G junto da resposta espectral da célula solar c-Si, curva de absorção de Nd^{3+} e a banda de emissão do Yb^{3+}	43
Figura 18 – Espectros Raman dos protótipos de células solares.....	45
Figura 19 – Microscopia Raman dos protótipos de células solares.....	45
Figura 20 – a) Curva de <i>I_xV</i> e b) curva de <i>P_xV</i> das células solares SC01 e SC02...	47
Figura 21 – a) Curva de <i>I_xV</i> e b) curva de <i>P_xV</i> das células solares SC03 e SC04...	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de alguns dos primeiros vidros da humanidade	23
Tabela 2 – Configuração eletrônica dos elementos terras raras	26
Tabela 3 – Composição de amostra LSCAS	35
Tabela 4 – Parâmetros elétricos das células solares descobertas	46
Tabela 5 – Eficiência das células fotovoltaicas SC01 e SC02.....	48
Tabela 6 – Eficiência das células fotovoltaicas SC03 e SC04.....	49
Tabela 7 – Comparativo de desempenho de células solares	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	<i>Air Mass</i> (Massa de Ar)
a-Si	<i>Amorphous Silicon</i> (Silício Amorfo)
CdTe	Telureto de cádmio
CDE	Conversão Descendente de Energia
CIGS	Cobre-Índio-Gálio-Selênio
c-Si	<i>Crystalline Silicon</i> (Silício Cristalino)
DM	Decaimento Multifônon
DSSC	<i>Dye-sensitized Solar Cell</i> (Célula Solar Sensibilizada por Corante)
EVA	<i>Ethylene Vinyl Acetate</i> (Etileno Acetato de Vinila)
IR	Infravermelho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LSCAS	<i>Low Silica Calcium Aluminosilicate</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i> (Transistor de Efeito de Campo Metal - Óxido – Semicondutor)
RC	Relaxação Cruzada (também abreviada com CR)
STC	<i>Standard Test Conditions</i> (Condições Padrão de Teste)
TE	Transferência de Energia
TEC	Transferência de Energia Cooperativa
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Célsius, unidade de temperatura
μm	Micrometro, unidade de comprimento
cm	Centímetro, unidade de comprimento
cm ⁻¹	Unidade de número de onda
cm ²	Unidade de área
m ²	Unidade de área
mA	Miliampere, unidade de corrente
mW	Miliwatt, unidade de potência
nm	Nanômetro, unidade comprimento
V	Símbolo e unidade de tensão
W/m ²	Unidade de Irradiância
η	Eficiência
λ	Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Células Solares	16
2.1.1	Características elétricas da célula solar	20
2.1.2	Espectro Solar	21
2.2	Vidro	23
2.2.1	Vidros LSCAS	25
2.3	Terras Raras	25
2.3.1	Íons de Neodímio	28
2.3.2	Íons de Itérbio	29
2.4	Processo de Conversão Descendente de Energia	29
3	METODOLOGIA	34
3.1	Preparação das amostras vítreas	34
3.2	Protótipo de célula solar coberta por filmes de EVA com grão de vidro LSCAS	36
3.3	Espectroscopia Raman	38
3.4	Montagem experimental para obtenção da curva IxV	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Espectroscopia Raman	44
4.2	Caracterização elétrica	46
5	CONCLUSÃO	52
5.1	Perspectivas e Trabalhos futuros	53
5.2	Publicações relacionadas a este trabalho	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico mundial tem sido acompanhado por uma crescente demanda de energia elétrica, de modo que a maioria dos países, particularmente os emergentes, nas últimas décadas, aumentaram suas emissões de gases de efeito estufa. Este fato intensificou os problemas relativos à mudança climática, à segurança energética mundial e fez com que as lideranças mundiais agissem diante deste cenário (NGUYEN; KAKINAKA, 2019).

Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) instituiu a Agenda 2030, que lista 17 objetivos de desenvolvimento sustentável para os quinze anos seguintes, incluindo medidas urgentes acerca das mudanças climáticas e o aumento da proteção planetária contra a degradação, através da gestão sustentável de seus recursos naturais, produção e consumo (FERREIRA *et al.*, 2020; ONU, 2015). Dentre os objetivos, há o objetivo sete, que se direciona especificamente a garantia de acesso à energia limpa, sustentável e moderna a toda população mundial (IMAI *et al.*, 2020; ONU, 2015).

Nos últimos anos, num contexto de esgotamento dos depósitos de petróleo e de crescente pressão em relação aos efeitos do aquecimento global, as células solares surgiram para oferecer uma alternativa viável aos combustíveis fósseis, fornecendo grandes quantidades de energia renovável a preços acessíveis (ALMOSNI *et al.*, 2018).

Segundo a Agência Internacional de Energia, em 2019, os sistemas de geração de energia fotovoltaica já forneciam 2,6% da produção bruta de eletricidade mundial, enquanto a sua contribuição foi inferior a 0,01% em 1990 (IEA, 2021). Este rápido crescimento ilustra a complementaridade da pesquisa de base, dedicada a atingir os mais altos desempenhos, e desenvolvimentos industriais, transformando os resultados laboratoriais em sistemas comerciais.

A utilização da energia solar convertida em energia elétrica, por meio de painéis fotovoltaicos, tem se tornado cada vez mais comum. No entanto, algumas abordagens devem ser estabelecidas para que os sistemas fotovoltaicos sejam considerados uma fonte de energia confiável, isso ocorre devido à sua eficiência de conversão de energia.

Atualmente, as células solares de silício de junção única, que detêm mais de 90% da produção fotovoltaica mundial, têm seu limite teórico de eficiência em cerca

de 31% sob condições típicas da luz solar (BELANÇON *et al.*, 2022; SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017; WANG *et al.*, 2022).

Tal limitação de eficiência ocorre principalmente devido ao descasamento espectral entre a região do espectro de maior resposta da célula (região do infravermelho) em relação a região do espectro solar de maior intensidade de radiação (ultravioleta e visível) (DAY; SENTHILARASU; MALLICK, 2019).

Sabe-se que os conversores espectrais aumentam a conversão de energia fotovoltaica minimizando as perdas devido aos processos fundamentais de não absorção e termalização, e são sugeridos para ultrapassar o limite que determina a máxima eficiência teórica de uma célula fotovoltaica de junção *pn*, também conhecido como o limite de eficiência de Shockley-Queisser (TANIGUCHI *et al.*, 2019).

Uma das abordagens que abre caminho para inovações nessa área, decorre da melhoria do desempenho desses sistemas utilizando com maior efetividade o espectro solar em células solares. A um desses processos dá-se o nome de *downconversion* (ou, conversão descendente de energia), o qual possibilita utilizar uma porção mais ampla do espectro solar, aumentando a eficiência em diferentes tipos de células solares (BENTO *et al.*, 2022).

O trabalho de Borrero-González *et al.* (2013), aponta que a matriz vítrea LSCAS (do inglês, *Low Silica Calcium Aluminosilicate*) codopada de íons de neodímio e itérbio, devido aos mecanismos de conversão descendente de energia, é um ótimo candidato para atuar como conversor espectral e, dessa forma, aumentar a eficiência de células solares.

Assim, por meio de um processo de inovação incremental, este trabalho tem por intuito realizar um estudo do uso dos vidros estudados na pesquisa Borrero-González *et al.* (2013) como camada de cobertura em células solares de silício cristalino, visando o aumento de suas eficiências.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo do uso de partículas de vidros de aluminossilicato de cálcio dopados com íons de neodímio e itérbio como camada de cobertura em células solares de silício cristalino.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir amostras vítreas de matriz LSCAS codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} ;
- Produzir células solares cobertas com grãos de vidro LSCAS: Nd^{3+} - Yb^{3+} e encapsuladas por filmes de EVA;
- Desenvolver plataforma automatizada de obtenção da curva $I \times V$;
- Verificar a eficácia da deposição do material conversor espectral por meio de espectroscopia Raman;
- Caracterizar o desempenho das células por meio da curva $I \times V$;
- Determinar as eficiências fotovoltaicas das células solares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células Solares

O efeito fotovoltaico foi descoberto pelo físico francês Edmond Becquerel, em 1839, durante o estudo dos efeitos elétricos de eletrodos metálicos imersos em eletrólitos (LINCOT, 2017).

Entretanto, somente na segunda metade do século XX, com o trabalho de Chapin, Fuller e Pearson (1954), é apresentada a primeira célula solar de silício de junção *pn* com características semelhantes aos modelos comerciais atuais.

Com o início da corrida espacial, ainda na década de 1950, houve, principalmente pelo lado soviético, grandes avanços no padrão construtivo das células com o intuito de aprimorar suas eficiências para utilização em satélites (KOLTUN, 1996).

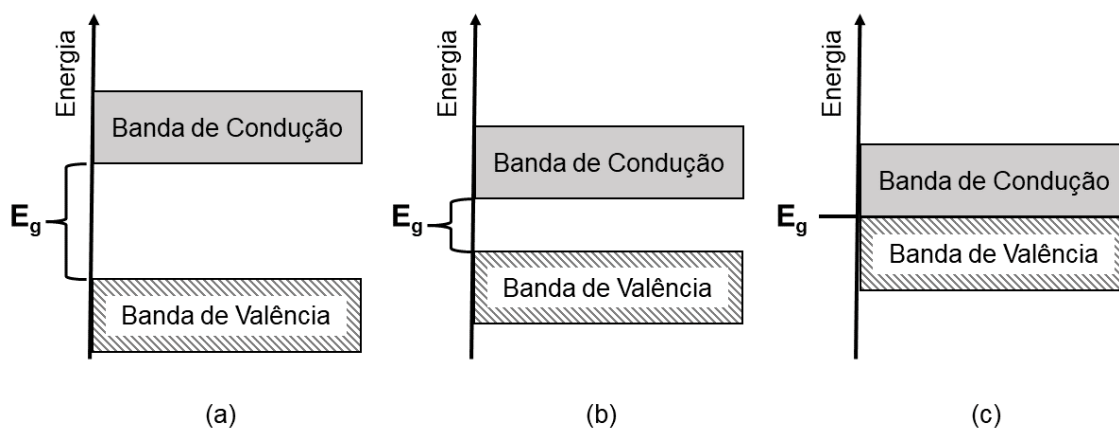
Mesmo com um breve impulso da crise do petróleo, na década de 1970, no uso da energia solar fotovoltaica, o grande avanço da tecnologia de células solares se dá no final do século XX e início do século XXI, graças as quedas nos custos de produção desses materiais e a maior preocupação global com o meio ambiente (LINCOT, 2017; VALLÊRA; BRITO, 2006). Como parâmetro recente, a capacidade fotovoltaica mundial instalada saiu de cerca de 3 GW no ano de 2008 para mais 300 GW em 2016 (LINCOT, 2017).

Para compreender o funcionamento de uma célula solar de silício, faz-se necessário resgatar conceitos básicos dos semicondutores.

Os semicondutores, como o próprio nome indica, são materiais nos quais a condutividade elétrica se localiza entre os condutores e os materiais isolantes (SEDRA *et al.*, 2020). As características elétricas deste tipo de material sólido advém da estrutura de banda e do seu preenchimento com elétrons (CALLISTER; RETHWISCH, 2017; KASAP, 2018; KITTEL, 2004). Na física de estado sólido, o que classifica um semicondutor é o *bandgap* (largura da banda de energia proibida), E_g , isto é, pela proximidade entre a banda de condução e a banda de valência (KITTEL, 2004). O ponto mais baixo da banda de condução é chamado de E_c , já o ponto mais alto da banda de valência é chamado de E_v (CALLISTER; RETHWISCH, 2017; KITTEL,

2004). A Figura 1 ilustra as diferenças entre os materiais, isolantes, semicondutores e condutores.

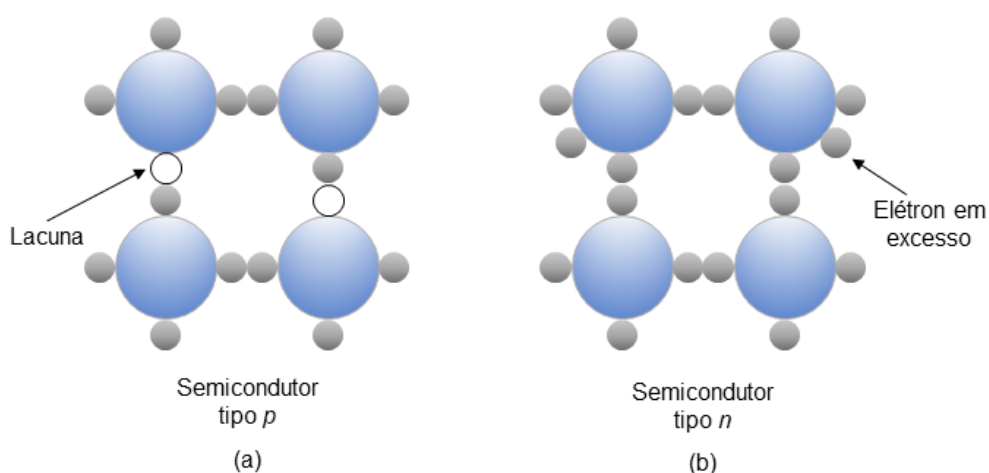
Figura 1 – Representação do *bandgap* dos materiais a) Isolantes; b) semicondutores; c) condutores



Fonte: Adaptado de Pfenning (2015, p. 375)

Uma célula solar, tal qual a maioria dos dispositivos da microeletrônica moderna, é composta por junções do tipo *pn*. Neste tipo de junção são combinados semicondutores do tipo *p*, categorizados por apresentarem lacunas de elétrons nas suas ligações, junto de semicondutores do tipo *n* que apresentam excesso de elétrons, como mostrado na Figura 2 (SEDRA *et al.*, 2020; VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Figura 2 – a) Estrutura de um semicondutor do tipo *p*; b) Estrutura de um semicondutor tipo *n*



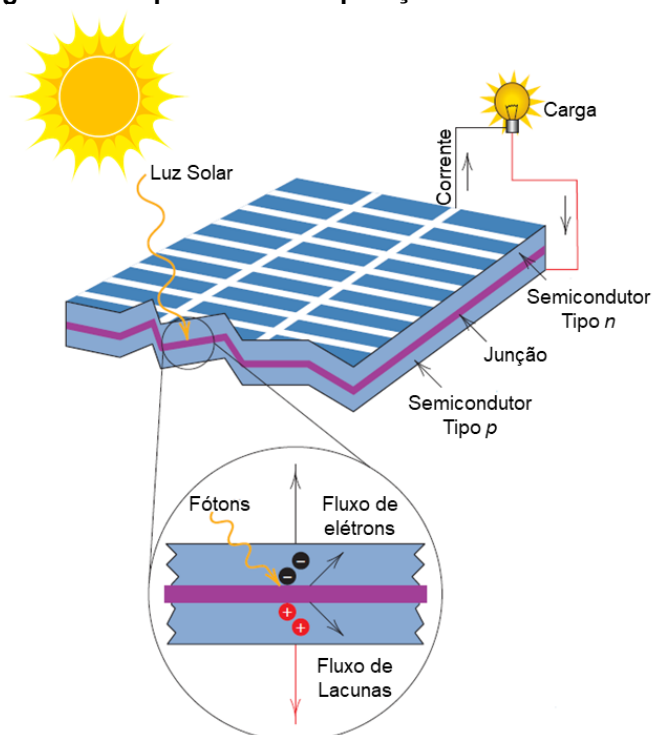
Fonte: Adaptado de Villalva e Gazoli (2012, p. 66)

O princípio de funcionamento das células solares é fundamentado no efeito fotovoltaico, onde há geração de uma diferença de potencial na junção *pn* como resposta à radiação eletromagnética (SMETS *et al.*, 2016; VILLALVA; GAZOLI, 2012). Tal efeito está estreitamente ligado ao efeito fotoelétrico, onde os elétrons são emitidos de um material que absorveu luz com uma frequência acima de uma frequência limite dependente do material (SMETS *et al.*, 2016). Em 1905, Albert Einstein descreveu esse efeito assumindo que a luz consiste de partículas bem definidas, chamadas de fótons. A energia de fóton é dada por $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz (KASAP, 2018).

Portanto, a conversão de luz em corrente elétrica se dá quando a energia de um fóton ($h\nu$) incidente é igual ou superior a energia de *bandgap* do semicondutor, com isso, há o surgimento de pares elétron-lacuna formados pela absorção dos fótons pelo material. Por fim, as lacunas e os elétrons são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico formado pela junção *pn*, dando origem a uma corrente elétrica (KASAP, 2018; SMETS *et al.*, 2016; VILLALVA; GAZOLI, 2012). No caso das células solares de silício cristalino, o *bandgap* é de 1,1 eV (próximo de 1100 nm no espectro) (BENTO *et al.*, 2022).

De modo simplificado, como ilustrado na Figura 3, fótons provenientes da luz do sol excitam os elétrons na banda de condução no lado n da junção e criam lacunas no lado p. Esses elétrons e lacunas são expelidos em direções opostas e tornam-se parte de uma corrente elétrica externa (CALLISTER; RETHWISCH, 2017).

Figura 3 – Esquemático de operação de uma célula solar



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2017, p. 746)

Nos últimos anos, o avanço do uso da energia solar como fonte de energia elétrica fez com que surgissem diversas tecnologias de células solares e, por conta disso, a literatura as distingue em três gerações. A primeira geração é constituída pelas células solares à base de silício cristalino, compostas de pastilhas (*wafers*) de silício e categorizadas em dois subgrupos denominados como célula solar monocristalina de silício e célula solar policristalina de silício (KHATIBI; RAZI ASTARAEI; AHMADI, 2019).

A segunda geração é basicamente composta pelas células solares de filme fino, baseadas em telureto de cádmio (CdTe), cobre-índio-gálio-selênio (CIGS), ou silício amorfo (a-Si). Foram desenvolvidas como uma alternativa, economicamente mais viável, em relação as células de primeira geração (SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015). Enquanto a primeira geração de células solares foi essencialmente um produto da microeletrônica, o desenvolvimento de filmes finos envolveu novos métodos de fabricação e abriu o setor a outros campos, tais como a eletroquímica (ALMOSNI *et al.*, 2018).

As células solares de terceira geração são as novas tecnologias promissoras, mas que ainda não são comercialmente exploradas (SHARMA; JAIN; SHARMA,

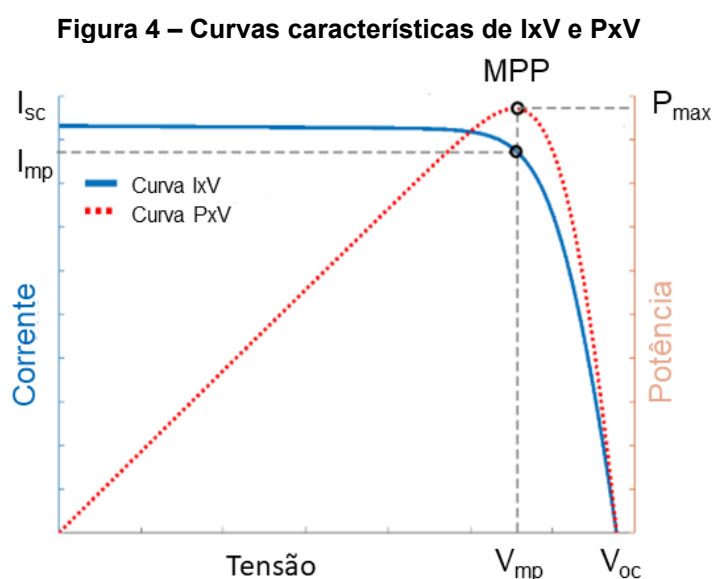
2015). Elas respondem por um amplo espectro de conceitos, que vão desde sistemas de baixo custo e baixa eficiência (sensibilizadas por corantes ou DSSC, células solares orgânicas) até sistemas de alto custo e alta eficiência (multijunções III-V), com várias finalidades desde com integração de edifícios até aplicações espaciais (ALMOSNI *et al.*, 2018).

As células solares de terceira geração também são comumente referidas como "conceitos emergentes". Elas compreendem as células tipo tandem, perovskita, orgânicas, híbridas e técnicas como o uso de sensibilizadores e conversores espectrais em tecnologias de células comercialmente integradas, como é o objetivo deste trabalho (ALMOSNI *et al.*, 2018; SARK, 2012; SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015).

2.1.1 Características elétricas da célula solar

Uma das principais maneiras de avaliação de desempenho e caracterização elétrica de uma célula solar é por meio da obtenção da curva de corrente em relação a tensão ($I \times V$) e, conseqüentemente, da curva de ($P \times V$) (CAMPOS *et al.*, 2018; DURAN *et al.*, 2008).

Como ilustrado na Figura 4, as curvas de $I \times V$ e $P \times V$ trazem informações de corrente de curto circuito (I_{sc}), corrente de máxima potência (I_{mp}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), tensão de máxima potência (V_{mp}), potência máxima (P_{max}) e o ponto de máxima potência (MPP).



Fonte: Adaptado de Campos *et al.* (2018, p. 24)

Ademais, com base nessas curvas e com os dados destas curvas, é possível determinar o fator de preenchimento (FF) da curva e, o mais importante, a eficiência (η) da célula solar.

Por meio da Equação 1, determina-se o fator de preenchimento.

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (1)$$

Por meio da Equação 2, determina-se a eficiência da célula solar.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2)$$

A potência de entrada (P_{in}) é dada pela Equação 3.

$$P_{in} = I \times A \quad (3)$$

Onde, I representa o valor da irradiância da fonte de luz (dada em W/m^2) e A representa a área superficial da célula solar (dada em m^2).

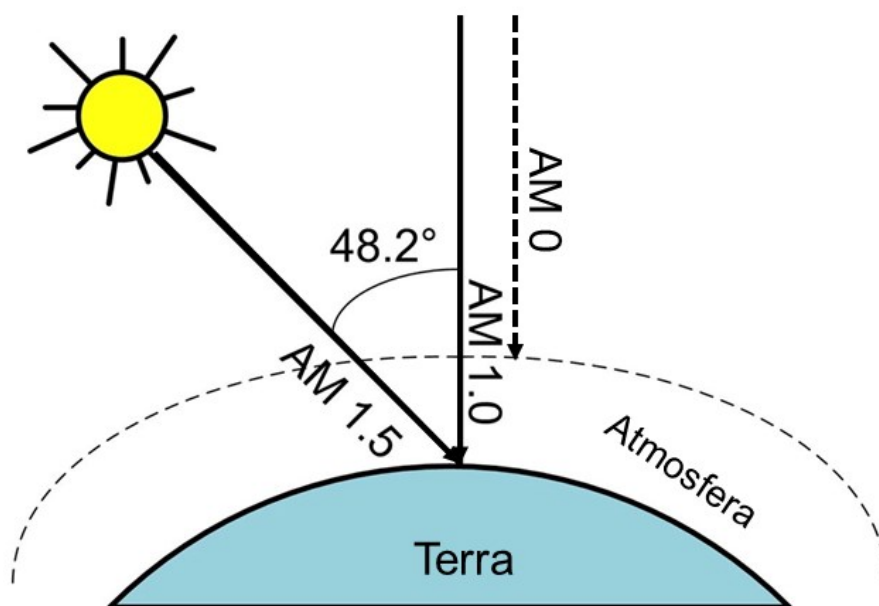
2.1.2 Espectro Solar

O sol é uma estrela que irradia como corpos negros e, portanto, segue as definições da Lei de Planck (RAJASEKAR; MOGANAPRIYA; MOHANKUMAR, 2021; WÜRFEL; WÜRFEL, 2016). Um corpo negro é um corpo hipotético que atua como um perfeito emissor e absorvedor de radiação (NUSSENZVEIG, 2014). A radiação de corpo negro tem a máxima irradiância espectral possível para um corpo aquecido a uma determinada temperatura especificada. Portanto, essa temperatura geralmente é usada como uma linha de base conveniente para comparação com fontes reais de radiação. O sol pode ser considerado como um radiador de corpo negro a uma temperatura de 5777 K, que pode ser aproximada a 5800 K (TAWFIK; TONNELIER; SANSOM, 2018).

Ao passar pela atmosfera da Terra, a radiação solar direta é atenuada pela dispersão e absorção por moléculas gasosas (ou seja, nitrogênio, oxigênio, aerossóis e vapor de água). Portanto, um coeficiente de Massa de Ar (AM) foi definido para caracterizar o espectro solar após a radiação solar ter viajado pela atmosfera (TAWFIK; TONNELIER; SANSOM, 2018; WÜRFEL; WÜRFEL, 2016).

Dessa forma, o espectro fora da atmosfera é designado por AM 0 e aquele na superfície da Terra para incidência normal por AM 1,0. Um espectro típico para climas moderados é AM 1,5, que corresponde a um ângulo de incidência da radiação solar de 48° em relação à superfície terrestre, como ilustrado na Figura 5. O espectro AM 1,5 é subdividido em dois tipos, o AM 1,5 direta (AM 1,5D) e o AM 1,5 global (AM 1,5G). A AM 1,5D diz respeito a radiação AM 1,5 direta do sol, como representado na Figura 5, já a radiação AM 1,5G é representada por um ângulo de incidência de $11,2^\circ$ e irradiância difusa em uma superfície inclinada 37° da horizontal (RIORDAN; HULSTRON, 1990).

Figura 5 – Definição de Massa de Ar



Fonte: Adaptado de Esen, Sağlamb e Oral (2017, p. 1241)

O espectro solar é dividido em três regiões principais: ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho (IR) com faixas de comprimento de onda de 400 nm, 400-760 nm e 760 nm, respectivamente (TAWFIK; TONNELIER; SANSOM, 2018).

2.2 Vidro

O vidro é um dos primeiros materiais fabricados pelo homem, sua história remonta a mais de dois milênios A.C. e há registros da sua produção por todo Oriente Médio, Egito e China (MYSEN; RICHET, 2019; RASMUSSEN, 2019; SHELBY, 2005).

Os primeiros vidros brutos produzidos pelo homem foram usados para produzir joias ou para moldar ferramentas que exigiam bordas afiadas (SHELBY, 2005).

De forma empírica, os fabricantes de vidro descobriram as ricas possibilidades oferecidas por soluções sólidas contínuas e também observaram que pequenas mudanças nos ingredientes (ou seja, na composição química) poderiam resultar em mudanças acentuadas em uma propriedade física (MYSEN; RICHET, 2019; RASMUSSEN, 2019).

A crescente diversidade de composição química possibilitou a previsão de uma determinada propriedade física a partir da composição do vidro (MYSEN; RICHET, 2019). A Tabela 1 apresenta a composição química de alguns dos primeiros vidros da antiguidade.

Tabela 1 – Composição química de alguns dos primeiros vidros da humanidade

Região/%Reagentes	% SiO₂	%Na₂O	% Al₂O₃	% K₂O	%CaO	%MgO	%Fe₂O₃
Babilônia, séc. XIV A.C.	61-71	9-14	1-3	1-3	5-8	3-6	1-2
Egito, 18ª dinastia	62-66	17-22	1-2	0-1	8-12	4-5	0-1
Índia, entre séc. V e III A.C.	58-71	13-19	2-6	2-5	5-9	1-5	1-2
Alexandria	72,7	19	1,8	0,39	5,2	0,4	0,12
Europa, entre séc. I e IX	65-73	14-20	2-5	0-2	4-9	0-2	0-3
Vidro Islâmico	68	14	3	3	8	4	
Boêmia (Europa Central)	55			32	12		

Fonte: Adaptado de Mysen e Richet (2019, p. 2)

Atualmente, os vidros podem ser fabricados com alto grau de homogeneidade e variedade de formas e tamanhos. Além disso, as matrizes vítreas podem ser dopadas com íons de terras raras e microcristalitos e um amplo espectro de

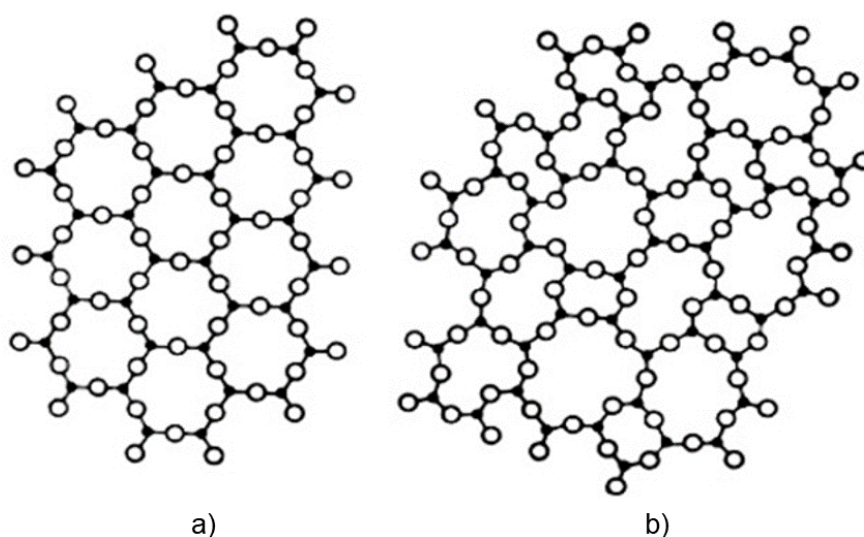
propriedades que podem ser selecionadas para atender às necessidades da aplicação (YAMANE; ASAHARA, 2004).

A comunidade acadêmica define o vidro formalmente como um produto inorgânico de fusão que foi resfriado a uma condição sólida sem cristalização (JIANG; ZHANG, 2014; SHELBY, 2005; YAMANE; ASAHARA, 2004).

No ano de 1932, o cientista norueguês W. H. Zachariasen estabeleceu o paradigma da rede aleatória contínua para a estrutura molecular do vidro, semelhante à do líquido (ZACHARIASEN, 1932). Após isso, por mais de meio século, foram investidos para desenvolver um modelo universal para representar todas as estruturas de vidro. Entretanto, o conceito de um modelo de estrutura universal é incompatível com o fato de que o estado vítreo está em um estado termodinamicamente metaestável, porque uma estrutura específica só pode surgir em um estado termodinamicamente estável (JIANG; ZHANG, 2014).

Dessa forma, o vidro pode ser entendido “como todos os sólidos não cristalinos que apresentam uma transição vítrea, independentemente do método de preparação. Como sugere tal definição, o vidro não pode ser classificado como material de estrutura cristalina, como quartzo ou safira, nem na categoria de líquido. Como sugere a Figura 6, o arranjo atômico de um vidro é diferente de materiais cristalinos e não apresenta regularidade de longo alcance.

Figura 6 – Ilustração bidimensional do arranjo atômico em a) cristal e b) vidro



Fonte: Adaptado de Çelikbilek; Ersundu; Aydın (2012, p. 127)

2.2.1 Vidros LSCAS

A matriz vítrea de aluminato de cálcio foi primeiramente estudada no trabalho de Shepherd e Rankin (1909), as pequenas quantidades de vidros obtidas pelos cientistas eram compostas basicamente de MgO, CaO e Al₂O₃. Décadas mais tarde, outros estudos indicaram que a adição de pequenas quantidades de SiO₂ (sílica) melhoravam a estabilidade do vidro, facilitando a produção de quantidades maiores do material (CORMIER; NEUVILLE; CALAS, 2000; STEIMACHER, Alisson, 2008).

Já no final da década de 1970, ao se produzir amostras vítreas de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica, por meio de um processo de fusão à vácuo, notou-se que era eliminada a indesejável banda de absorção da água (OH⁻) (BAESSO *et al.*, 2000; DAVY, 1978; STEIMACHER, Alisson, 2008; TERRA, 2013). Tal resultado fez com que essas amostras apresentassem transmissão óptica próxima a 6 μm, similar a safira (BAESSO *et al.*, 2000).

Graças a essas evoluções, o vidro de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (tipicamente inferior a 7% em massa), também conhecido como vidro LSCAS (do inglês, *low silica calcium aluminosilicate*), composto por uma base de MgO, CaO, Al₂O₃ e SiO₂, possui uma combinação de propriedades para muitas aplicações óticas, tais como, laser de alta potência, conversores de luz branca sintonizável e conversores espectrais com aplicações em células solares (BAESSO *et al.*, 2000; BORRERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2013; SAVI *et al.*, 2022).

Desde o início dos anos 2000, o grupo de estudos fenômenos fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, é destaque no cenário científico, com mais de uma centena de artigos publicados em revistas internacionais, estudando a matriz vítrea LSCAS com diferentes dopantes de terras raras.

2.3 Terras Raras

Com as primeiras descobertas datadas do final do século XVIII, junto de um processo de separação e classificação que se estendeu por mais de 150 anos, os elementos de terras são vistos como as “vitaminas da indústria moderna” devido ao seu amplo espectro de aplicação, que se estende desde o uso em memórias de

computador, baterias recarregáveis, lâmpadas de LED e vai até o uso em painéis solares (BALARAM, 2019; KLINGER, 2015; SZABADVARY, 1988). Tal grupo de elementos são assim chamados devido à dificuldade de sua separação de outros materiais e não pela escassez dos mesmos (KLINGER, 2015; MARTINS; ISOLANI, 2005).

De acordo com o IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os elementos de terras raras correspondem àqueles categorizados como lantanídeos, localizados entre o Lantânio (La, Z=57) e Lutécio (Lu, Z=71), acrescidos do ítrio (Y, Z=39) e do escândio (Sc, Z=21) (BALARAM, 2019; MARTINS; ISOLANI, 2005).

As características químicas e físicas dos lantanídeos são muito semelhantes, tais semelhanças são decorrentes de suas configurações eletrônicas. Ambos os elementos, como mostrado na Tabela 2, possuem uma parcela de seus elétrons formando uma camada completa à do gás raro xenônio (Xe, Z=54), além de possuir os subníveis $5s^2$ e $5p^6$, oticamente inativos (PFENNING, 2015; ROHLING, 2004).

Tabela 2 – Configuração eletrônica dos elementos terras raras

Elemento	Configuração Eletrônica
Sc (21)	[Ar] $4s^2$
Y (39)	[Kr] $5s^2$
La (57)	[Xe] $6s^2 5d$
Ce (58)	[Xe] $6s^2 4f^2$
Pr (59)	[Xe] $6s^2 4f^3$
Nd (60)	[Xe] $6s^2 4f^4$
Pm (61)	[Xe] $6s^2 4f^5$
Sm (62)	[Xe] $6s^2 4f^6$
Eu (63)	[Xe] $6s^2 4f^7$
Gd (64)	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$
Tb (65)	[Xe] $6s^2 4f^9$
Dy (66)	[Xe] $6s^2 4f^{10}$
Ho (67)	[Xe] $6s^2 4f^{11}$
Er (68)	[Xe] $6s^2 4f^{12}$
Tm (69)	[Xe] $6s^2 4f^{13}$
Yb (70)	[Xe] $6s^2 4f^{14}$
Lu (71)	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^1$

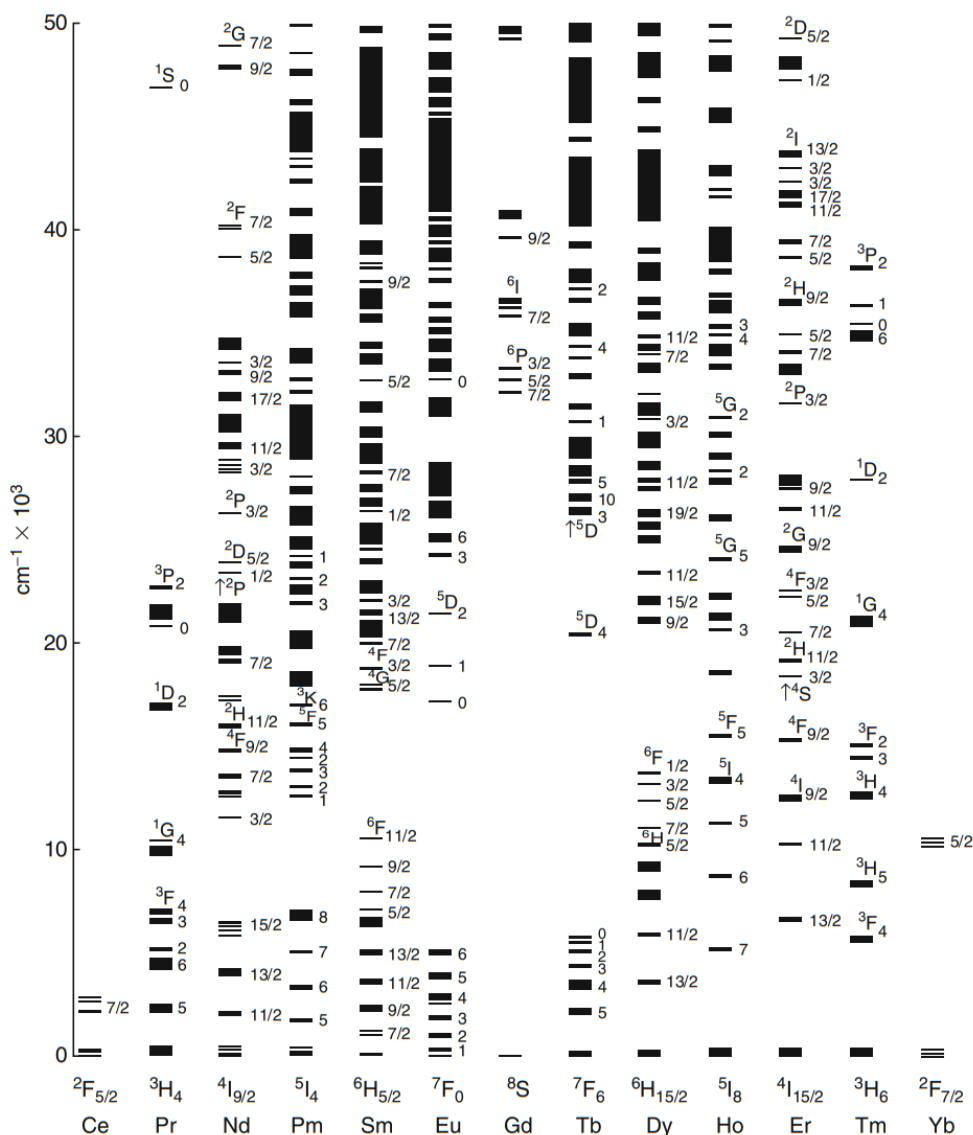
Fonte: Pfenning (2015, p. 97)

Junto disso, a maioria das terras raras possuem o subnível 4f parcialmente preenchido, algo que viabiliza uma variedade de efeitos magnéticos e espectroscópicos de luminescência (BALARAM, 2019; ROHLING, 2004).

Por possuírem o subnível 4f incompleto e configuração eletrônica muito próxima, os elementos de terras raras apresentam predominantemente estados de oxidação +2, +3, podendo, também, apresentar o nível +4 (ROHLING, 2004). Apesar de os estados de oxidação +2 e +3 compartilharem semelhanças, a camada ópticamente ativa dos íons divalentes possibilita intensas interações com o meio. Enquanto os íons trivalentes, por possuírem blindagem eletrônica nos subníveis 5s e 5p, não sofrem influência do campo cristalino da matriz que os hospedam (ROHLING, 2004; WITHNALL; SILVER, 2012).

Durante as décadas de 1950 e 1960, foram realizados intensos estudos acerca dos níveis de energias no subnível 4f dos lantanídeos, parte relevante deste trabalho foi realizado pelo físico G. H. Dieke e seus colaboradores (PEIJZEL *et al.*, 2005). Na Figura 7 se encontra o diagrama parcial dos níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes, comumente chamado de “diagrama de Dieke”.

Figura 7 – Diagrama de Dieke



Fonte: Withnall e Silver (2012, p. 1022)

2.3.1 Íons de Neodímio

Em 1885, o químico austríaco Carl Auer von Welsbach isolou e nomeou o neodímio (THORNTON; BURDETTE, 2017). Esta terra rara é usada em aplicações diversas como alto-falantes, satélites, motores elétricos, discos rígidos e lasers (PECORARO *et al.*, 2000; SOUSA *et al.*, 2003; SPRECHER; KLEIJN; KRAMER, 2014).

O neodímio é um elemento químico com símbolo Nd e número atômico 60, esta terra rara possui a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^4 6s^2$ (PFENNING, 2015; ROHLING, 2004).

O neodímio é comumente encontrado na natureza no estado de oxidação +3 (Nd^{3+}). Na matriz vítrea LSCAS, o Nd^{3+} , cujo o nível fundamental de energia é $^4I_{9/2}$, possui dois picos de absorção de interesse para este trabalho, ambos na região ultravioleta-visível do espectro. O primeiro próximo de 325 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{7/2}$) e o segundo próximo de 520 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$) (BARRERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2013; PECORARO *et al.*, 2000; SAVI *et al.*, 2022; SOUSA *et al.*, 2003; STEIMACHER *et al.*, 2014).

2.3.2 Íons de Itérbio

O itérbio foi isolado em 1878 por Jean Charles Galissard de Marignac na Universidade de Genebra (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2022). Tal elemento químico possui aplicações em diversas áreas, como na composição de ligas de aço inoxidável, dispositivos de iluminação e lasers com emissões na região do infravermelho do espectro (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

O itérbio é um elemento químico com símbolo Yb e número atômico 70, esta terra rara possui a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$ (PFENNING, 2015).

O itérbio é comumente encontrado na natureza no estado de oxidação +3 (Yb^{3+}). Na matriz vítrea LSCAS, o Yb^{3+} , cujo o nível fundamental de energia é $^2F_{7/2}$, possui uma banda de emissão de interesse para este trabalho, localizada na região infravermelho do espectro. Tal banda se estende de uma região próxima de 980 nm e vai até próximo de 1050 nm ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) (SAVI *et al.*, 2022). Ressalta-se que, na matriz LSCAS, numa codopagem de íons de neodímio e itérbio, surge um pico de emissão do Yb^{3+} em torno de 1030 nm, próxima de um pico de emissão do neodímio (BARRERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2013).

2.4 Processo de Conversão Descendente de Energia

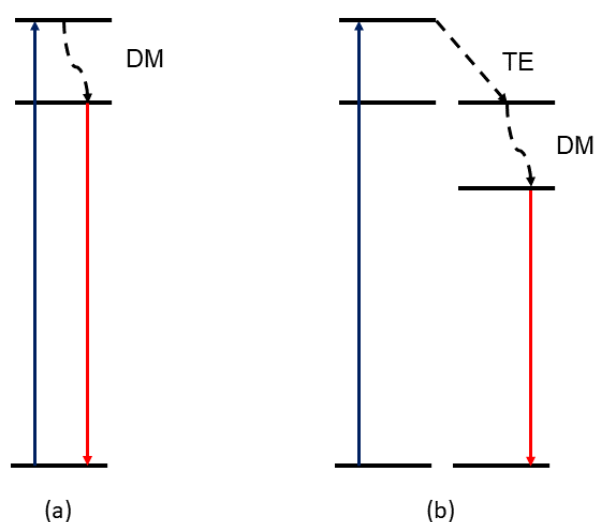
O processo de conversão descendente de energia (CDE) ou *downconversion* foi proposto na segunda metade do século XX por Dexter (1957) e vem sendo observado em materiais dopados com impurezas iônicas. Neste processo, os fótons de alta energia (na região do UV e começo do visível) são convertidos em fótons de

energia mais baixa utilizando-se de materiais dopados com impurezas iônicas, terras raras e metais transição (DATT *et al.*, 2022). No caso de uma célula fotovoltaica à base de silício, os fótons da região do ultravioleta serão convertidos para fótons em uma região do espectro de maior eficiência solar, geralmente na região do infravermelho.

Existem dois principais mecanismos geradores de CDE, o *Down-shifting* e *Quantum cutting*. No *Down-shifting* um fóton de alta energia é convertido para um de menor energia, a conversão acontece acompanhada de relaxação não radiativa (TERRA, 2013).

A Figura 8 apresenta diagramas hipotéticos de *Down-shifting*. Na Figura 8a, após uma excitação de um sistema dopado com alguma impureza iônica, numa região de alta energia, há um decaimento não radiativo multifônon (DM), ou seja, uma perda vibracional de energia para o sistema, seguida da emissão de um fóton de menor energia. Tal condição é comumente observada em sistemas dopados com Eu^{3+} (YANG *et al.*, 2020).

Figura 8 – Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando possíveis mecanismos *Down-shifting*



Fonte: Autoria própria (2022)

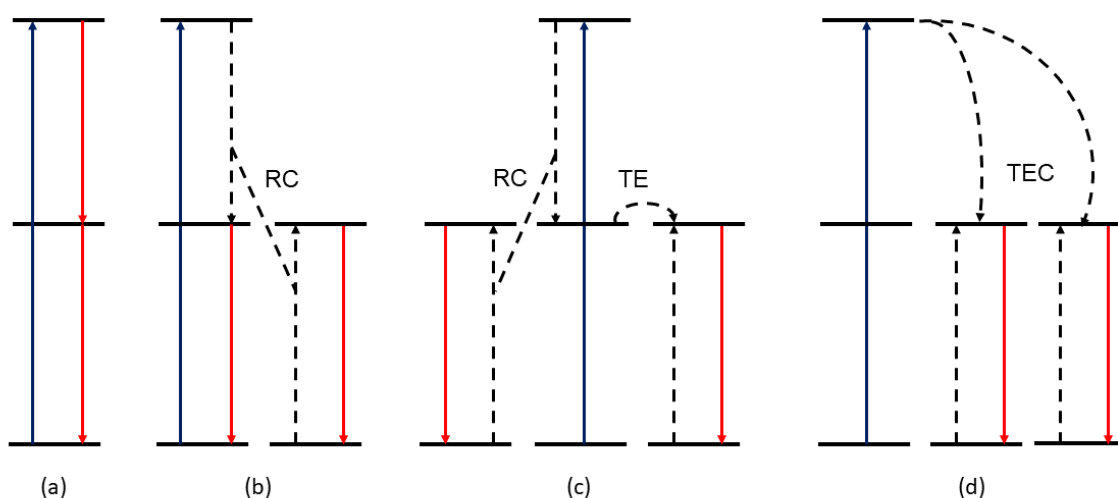
Situações como a ilustrada na Figura 8b ocorrem em sistemas codopados, onde a transferência de energia (TE) pode ocorrer entre as impurezas iônicas ou entre a matriz e os íons, sempre seguida de uma perda vibracional de energia para o sistema. Como parte da energia é perdida no decaimento não radiativo multifônon, a

razão entre fótons incidentes e portadores de carga, conhecida como eficiência quântica, é inferior a 100% (DATT *et al.*, 2022; TERRA, 2013).

No segundo mecanismo, o *quantum cutting*, um fóton de alta energia na luz visível é convertido em dois ou mais fótons com baixa energia com uma eficiência quântica potencialmente bem superior a 100% (TERRA, 2013; WEGH *et al.*, 1999; YU *et al.*, 2022).

O mecanismo *quantum cutting* pode ocorrer de diversas maneiras. Como nota-se na Figura 9a, o sistema está dopado com apenas um tipo de íon e a emissão dos dois fótons com energia inferior ao de excitação pode acontecer sequencialmente, como relatado com sistemas dopados com Pr^{3+} (Praseodímio), Tm^{3+} (Túlio), Gd^{3+} (Gadolínio), entre outros (TERRA, 2013). Ou no sistema codopado, como os por Nd^{3+} - Yb^{3+} , há uma relaxação cruzada (RC) entre os íons doadores e aceitadores, é o que ocorre na Figura 9b (TERRA, 2013; BORRERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2013).

Figura 9 – Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando alguns dos possíveis mecanismos *Quantum cutting*



Fonte: Autoria própria (2022)

Em alguns sistemas codopados como por Gd^{3+} - Eu^{3+} , Pr^{3+} - Yb^{3+} e Gd^{3+} - Er^{3+} - Tb^{3+} , o mecanismo *Quantum cutting* ocorre em duas etapas de transferência de energia. Na primeira etapa, o íon doador transfere parte da energia para um íon fisicamente próximo por meio de um mecanismo de relaxação cruzada, porém, como o íon doador ainda está em um estado excitado, isso permite que ele transfira sua energia excedente para um segundo íon aceitador vizinho (BORRERO-GONZÁLEZ

et al., 2014; TERRA, 2013). Deste modo, como mostra a Figura 9c, os dois íons aceitadores emitem fótons com energia inferior à do fóton excitador (TERRA, 2013).

Outro modo de conversão do mecanismo *quantum cutting* é a transferência de energia cooperativa (TEC). Assim como nota-se na Figura 9d, no sistema codopado, o íon doador excitado pelo fóton de alta energia transfere ao mesmo tempo a energia para dois íons aceitadores vizinhos, que irão emitir dois fótons de menor energia (TERRA, 2013).

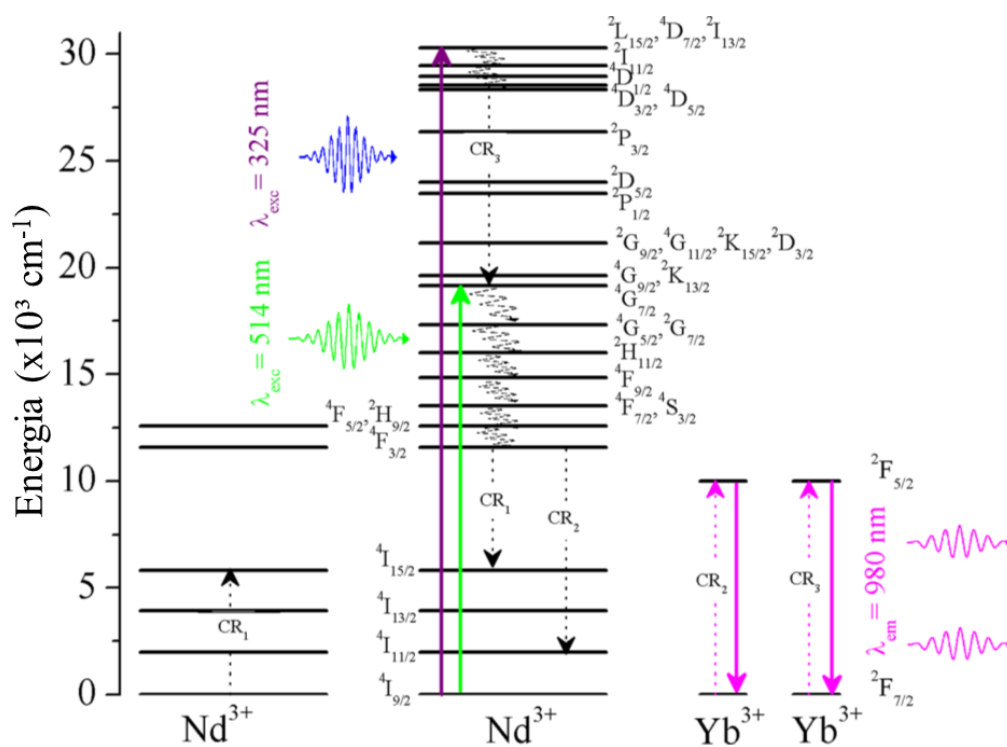
Sob o ponto de vista deste trabalho, nas amostras de vidro LSCAS codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} ocorrem três transições, todas pelo mecanismo de relaxação cruzada.

Como ilustrado na Figura 10, a primeira transição (CR_1) ocorre da transferência de energia de um íon de Nd^{3+} para outro Nd^{3+} vizinho, referente a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon doador, que coincide com a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon aceitador. As transições CR_2 e CR_3 estão relacionadas com a transferência do íon doador, Nd^{3+} , para o íon aceitador, Yb^{3+} .

A transição CR_2 tem origem na transferência de energia referente a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^2\text{I}_{11/2}$ do íon doador, gerando a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do íon aceitador. Enquanto a CR_3 tem origem da transferência de energia referente a transição $^4\text{D}_{5/2} \rightarrow ^2\text{K}_{13/2}$ do íon doador, gerando a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do íon aceitador.

Dessa forma, os mecanismos de relaxação cruzada CR_2 e CR_3 proporcionam transições que povoam níveis excitados do íon Yb^{3+} , o qual pode emitir a partir desse nível, na região do infravermelho do espectro.

Figura 10 – Diagrama dos níveis de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} e o mecanismo de *quantum cutting* na LSCAS



Fonte: Adaptado de Borrero-González et al. (2013, p. 3)

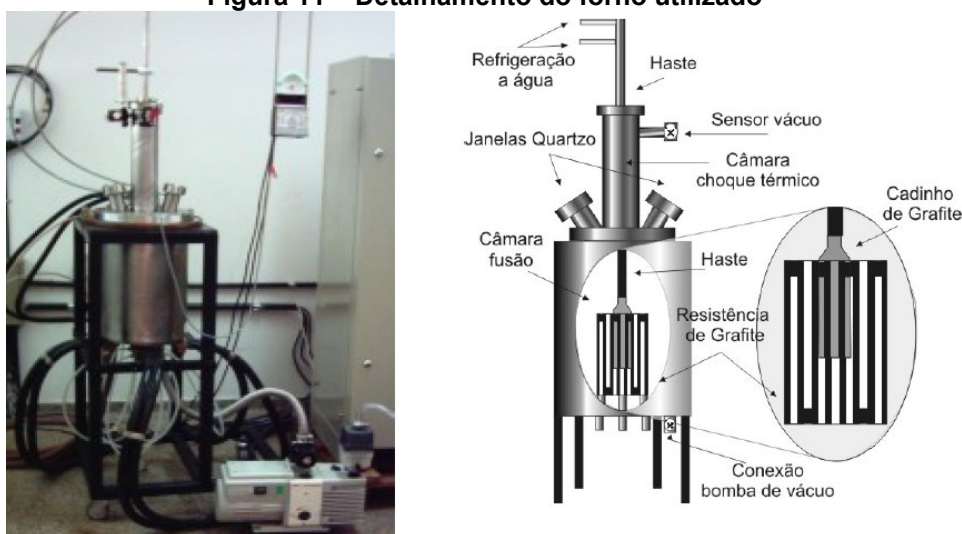
3 METODOLOGIA

Este capítulo é subdividido em quatro seções, nelas serão descritas o processo de preparação da amostra de vidro LSCAS codopado de íons de neodímio e itérbio, o processo de encapsulamento e montagem dos protótipos de células solares com os grãos deste vidro, os detalhes da caracterização ótica por meio da espectroscopia Raman e as especificidades e processo de caracterização elétrica dos protótipos por meio da curva IxV.

3.1 Preparação das amostras vítreas

As amostras de LSCAS foram preparadas num sistema de forno à vácuo, composto por: a) uma fonte de alimentação (gradador trifásico) com potência de 30 kVA; b) o forno em si, subdividido em duas câmaras (uma sobre a tampa, utilizada para o tratamento térmico da amostra, e uma inferior, onde se localiza a resistência de grafite e é fundido os materiais da amostra); c) uma bomba de vácuo e manômetro para controle da atmosfera do forno e d) um sistema de refrigeração, para a manutenção da temperatura da estrutura do forno. A Figura 11 traz o detalhamento do forno utilizado na preparação de amostras, à esquerda se encontra uma foto do forno e, à direita, um desenho com detalhes do equipamento.

Figura 11 – Detalhamento do forno utilizado



Fonte: Steimacher (2008, p. 108)

Ao longo desta pesquisa foram estudadas diferentes amostras de vidro LSCAS dopados com distintos íons de terras raras para atuarem como conversores espectrais no protótipo. Dentre essas amostras, destacam-se aquelas codopadas com íons de európio e itérbio, cujos estudos recentes geraram um trabalho submetido ao *Journal of Luminescence*, e aquelas codopadas com íons de neodímio e itérbio.

Dessa forma, como já mencionado, baseado no trabalho desenvolvido por Borrero-González *et al.* (2013) e nos resultados obtidos no trabalho de Savi *et al.* (2022), publicado durante esta pesquisa, elegeu-se as amostras vítreas de LSCAS codopadas de Nd³⁺ e Yb³⁺ como o material conversor espectral a ser estudado.

A amostra vítrea tem sua composição apresentada na Tabela 3 em massa percentual. As escolhas de concentração dos dopantes deu-se com base no trabalho de Borrero-González *et al.* (2013), que mostrou processos de downconversion otimizados para emissão em torno de 950–1200 nm para a amostra com 1% Nd₂O₃ + 4% Yb₂O₃. Destaca-se o alto grau de pureza dos reagentes, com valores superiores a 99,99%.

Tabela 3 – Composição de amostra LSCAS

Matriz/%Reagentes	%CaO	%Al ₂ O ₂	%SiO ₂	%MgO	%Yb ₂ O ₃	%Nd ₂ O ₃
LSCAS	44,9	39	7	4,1	4	1

Fonte: Autoria própria (2020)

Os reagentes foram misturados por 12 horas com o uso de um moinho de bolas. Em seguida a amostra, alocada dentro de um cadinho de grafite, é fundida numa temperatura de 1600 °C sob um vácuo de (10⁻³ Mbar) por um período de 2 horas (BORRERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2013; PECORARO *et al.*, 2000; ROCHA *et al.*, 2012; SOUSA *et al.*, 2000; ZANUTO *et al.*, 2021). Esta condição de preparo garante a minimização da presença de moléculas de OH⁻ em sua estrutura, o que resulta em vidro com grande transparência na região do infravermelho do espectro, o que é essencial para o processo descendente de conversão de energia (STEIMACHER, A. *et al.*, 2006).

Para a obtenção do vidro realiza-se uma têmpera do material dentro de uma câmara secundária do forno, ainda em vácuo, cuja a temperatura é reduzida para valores entre 600 °C e 800 °C, seguida de um processo de recozimento atingindo a temperatura ambiente em cerca de três horas (FARIAS *et al.*, 2015; SAVI *et al.*, 2022).

3.2 Protótipo de célula solar coberta por filmes de EVA com grão de vidro LSCAS

A escolha pelo método de deposição representa um dos pontos de maior estudo deste trabalho, técnicas de como integrar o material conversor espectral às células solares têm sido um grande desafio científico nos últimos anos.

Inicialmente, baseado nas técnicas empregadas no trabalho de Garcia *et al.* (2019), optou-se por alocar uma fina lâmina da amostra vítrea sobre a célula solar tendo a glicerina como meio para minimização das perdas óticas, por casamento de índice de refração. Apesar das variações entre as medidas, os resultados iniciais mostraram-se promissores, entretanto, os trabalhos de Han, Wang e Zhu (2011) e de Abrahamyan *et al.* (2002) mostram que tais ganhos de eficiência se davam devido ao fato de a glicerina ser um fluido dielétrico e melhorar as propriedades óticas, elétricas e térmicas do sistema.

Além disso, estudou-se a possibilidade de se utilizar a técnica de deposição por meio de laser pulsado para crescer um filme fino da amostra vítrea sobre a célula solar. No entanto, a temperatura em que as amostras são submetidas (cerca 600° C) poderiam comprometer a integridade física das células solares (SAVI *et al.*, 2022).

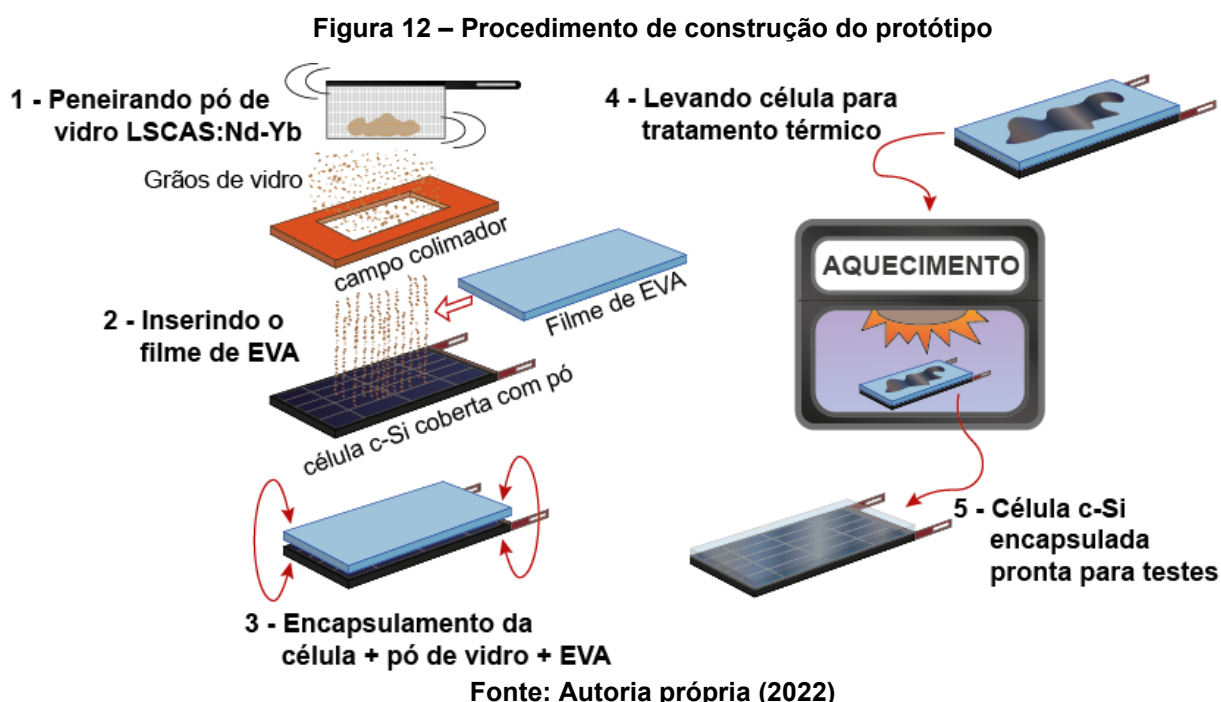
Dessa forma, com o propósito de se aprimorar a eficiência de conversão energética do sistema, optou-se por acoplar microgrãos da amostra de LSCAS codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺ a célula fotovoltaica de silício policristalino utilizando um filme de EVA (*ethylene vinyl acetate*). Realizou-se o procedimento de forma análoga ao trabalho de Karunakaran *et al.* (2019) e foi adaptado as condições do laboratório. Estudos anteriores mostram a eficiência das amostras LSCAS codopadas com elementos terras-raras como conversor espectral e, assim, podendo ser testado no desenvolvimento de células solares híbridas mais eficientes do que as convencionais (BENTO *et al.*, 2022; BORRERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2013; SAVI *et al.*, 2022; TERRA, 2013).

Primeiramente, reduziu-se a amostra de LSCAS em grãos utilizando-se de um almofariz de mármore. Assim, os grãos passaram por uma peneira de malha de abertura de 45 µm. Em seguida, os microgrãos foram espalhados de forma homogênea sobre as células fotovoltaicas de silício. Utilizou-se aproximadamente 16 mg de pó de amostra vítrea LSCAS em cada célula de 7,41 cm² (1,9 cm x 3,9 cm,

conforme Figura 13a), tal concentração foi a máxima depositada sem que comprometesse opticamente a superfície da célula.

Após essa etapa, as células contendo a cobertura dos microgrãos de vidro LSCAS foram encapsuladas com um filme de EVA, utilizando-se de um soprador térmico da Makita (modelo HG5030K). O processo é finalizado levando a célula fotovoltaica ao forno a 180 °C, durante 60 min. Esse tratamento térmico faz com que o EVA acople melhor à célula fotovoltaica, fixando os grãos de vidro sobre à superfície da célula e retirando as bolhas de ar do filme. Esse mesmo processo foi repetido em outras células apenas utilizando o EVA, sem a camada de grãos de vidro. As células sem o vidro foram produzidas para fins de comparação entre os sistemas. Faz-se necessário ressaltar que o filme de EVA utilizado no encapsulamento dos protótipos se trata do mesmo utilizado no encapsulamento dos módulos fotovoltaicos comerciais.

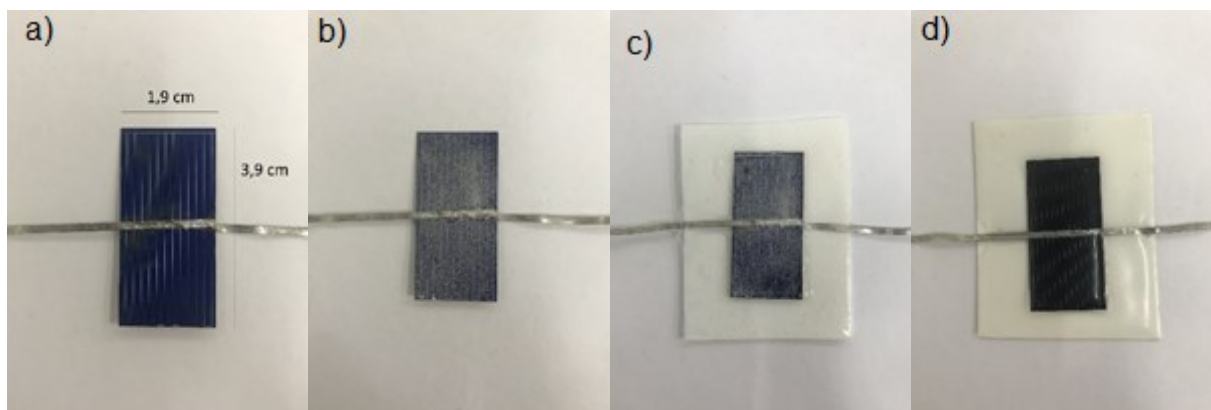
De forma simplificada, a Figura 12 mostra o passo-a-passo deste procedimento.



Ao todo, foram produzidas e caracterizadas quatro amostras, duas amostras contendo vidro (SC01 e SC04) e EVA e duas amostras apenas com EVA (SC02 e SC03). A Figura 13 mostra as fotos das células fotovoltaicas em cada uma das etapas de preparação. Onde a) representa a célula solar descoberta; b) a célula solar com 16 mg de microgrãos de vidro LSCAS codopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} ; c) célula com grãos de

vidro encapsulada com EVA, antes do tratamento térmico; d) célula solar com grãos de vidro encapsulada com EVA, após tratamento térmico de 60 min sob 180 °C.

Figura 13 – Etapas de preparação do protótipo de célula solar



Fonte: Autoria própria (2020)

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional onde as frequências vibracionais, rotacionais e os modos de baixa frequência de um sistema, causados pela dispersão inelástica da luz (o deslocamento Raman), são monitorados (SMITH; DENT, 2019). Essas frequências vibracionais são amplamente utilizadas para fornecer informações sobre estruturas químicas e formas físicas, para identificar substâncias a partir dos padrões espectrais característicos ('impressão digital') e para determinar quantitativa ou semiquantitativamente a quantidade de uma substância em uma amostra (VANDENABEELE, 2013).

Os deslocamentos Raman, também chamados de *Raman Shift*, são dados tipicamente em números de onda, que possuem unidades de comprimento inverso, geralmente em cm^{-1} . Para converter os valores dos deslocamentos Raman para valores em comprimento de onda (λ), em nm, utiliza-se a Equação 4.

$$\lambda[\text{nm}] = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{ex}[\text{nm}]} - \frac{\text{Deslocamento Raman} [\text{cm}^{-1}]}{10^7}} \quad (4)$$

Em que λ_{ex} representa o valor do comprimento de onda de excitação do laser do microscópio Raman.

Os espectros foram obtidos utilizando um microscópio Raman Confocal modelo Senterra (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, DEU) equipado com fonte de excitação laser de 785 nm. A potência do laser foi de 100 mW focado na amostra com lente de magnificação de 20x em temperatura ambiente. Utilizou-se resolução espacial de 9 cm⁻¹ a 15 cm⁻¹ no intervalo espectral de 3500 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ com fenda de 25x1000 μ m. Cada espectro teve uma média de 5 aquisições com tempo de integração do detector de 3 segundos.

3.4 Montagem experimental para obtenção da curva IxV

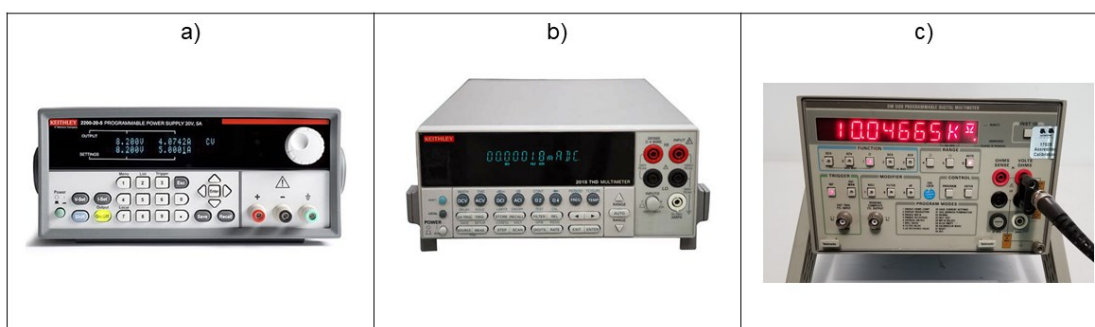
Existem diferentes formas de se obter a curva de IxV de células solares. De modo mais simples, ela pode ser auferida manualmente variando-se uma resistência de carga e registrando-se os níveis de tensão e corrente desde a condição de circuito aberto até a condição de curto-circuito (DURAN *et al.*, 2008). Entretanto, este método leva um tempo considerável (de alguns minutos) para conclusão e está sujeito a erros humanos, tanto de operação, no ato das leituras e dos ajustes manuais, quanto a erros devido as possíveis variações ambientais, tais como variação da irradiância da fonte de luz e aumento de temperatura que, de acordo com Chander *et al.* (2015), ocasiona perdas de eficiência da célula solar.

Assim sendo, com o objetivo de se otimizar a obtenção da curva de IxV e minimizar fatores de erros, desenvolveu-se um sistema automatizado para auferir os dados.

Inicialmente, implementou-se uma carga eletrônica que, de acordo com Campos *et al.* (2018), dentre os métodos mais comuns de se traçar a curva de IxV, tal carga variável apresenta uma das melhores capacidades de aferição, custo acessível e alta adaptabilidade. Esta carga tem um circuito composto basicamente por um transistor de efeito de campo do tipo MOSFET. O circuito, por sua vez, é controlado por uma fonte programável da Keithley, modelo 2200, Figura 14a.

Para coletar os dados de tensão e corrente de forma simultânea utilizaram-se o multímetro Keithley modelo 2015 (Figura 14b) e o multímetro da Tektronix modelo DM5120 (Figura 14c), respectivamente.

Figura 14 – Equipamentos utilizados no sistema de obtenção da curva $I \times V$



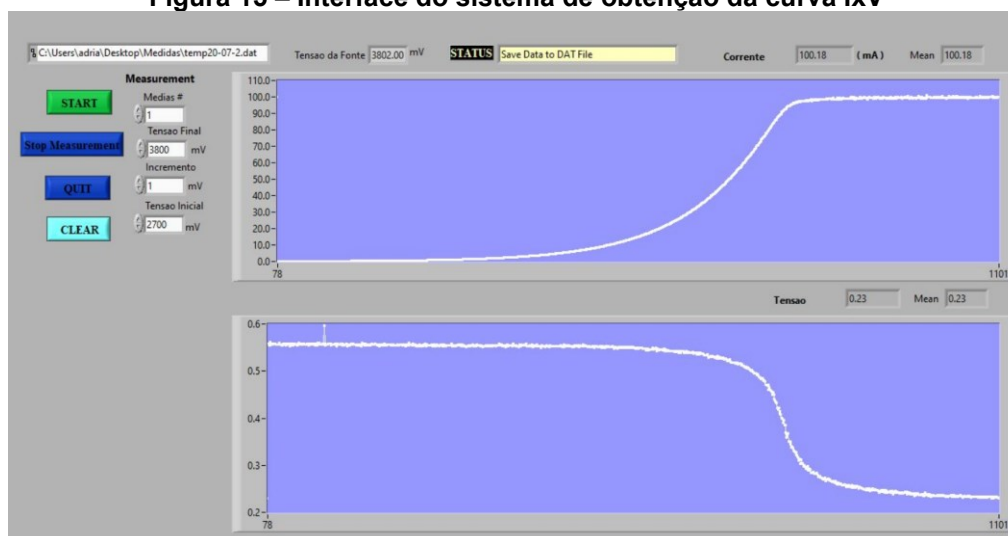
Fonte: Autoria própria (2021)

Todo o sistema de carga e de coleta de dados foi automatizado por meio do *LabVIEW*, *software* de instrumentação virtual. Utilizou-se, para a comunicação da fonte e de ambos os multímetros, a interface *GPIB-USB* da *National Instruments*, fabricante do *software*.

Neste sistema, a medida em que a fonte aumenta a tensão no *gate* do MOSFET, varia-se a carga na célula solar. A célula sai da condição de circuito aberto, onde a tensão é máxima e a corrente é nula, e vai até a condição de curto-circuito, onde a corrente é máxima e a tensão é nula. Durante o processo de variação da carga são coletados, de forma simultânea, um valor superior a 800 pontos de corrente e tensão da célula solar, tal medida leva em torno de 120 segundos para ser concluída.

A Figura 15 retrata o painel frontal do sistema automatizado de medida, por meio de tal interface é possível definir os parâmetros de variação de tensão da fonte sobre a carga eletrônica, além disso, é possível acompanhar em tempo real e armazenar as medidas de corrente e tensão da célula solar.

Figura 15 – Interface do sistema de obtenção da curva IxV



Fonte: Autoria própria (2021)

Faz-se necessário destacar que ambos os instrumentos de medida possuem amplo intervalo de medida e precisão. O multímetro Keithley, modelo 2015, possui precisão para medida de tensão de corrente contínua de 99,998%, com um intervalo de medida de 0,1 μV a 1000 V e corrente num intervalo de 10 nA a 3 A e o multímetro da Tektronix, modelo DM5120, possui resoluções análogas, com tensão num intervalo de 0,1 μV a 1000 V e corrente num intervalo de 10 nA a 3 A.

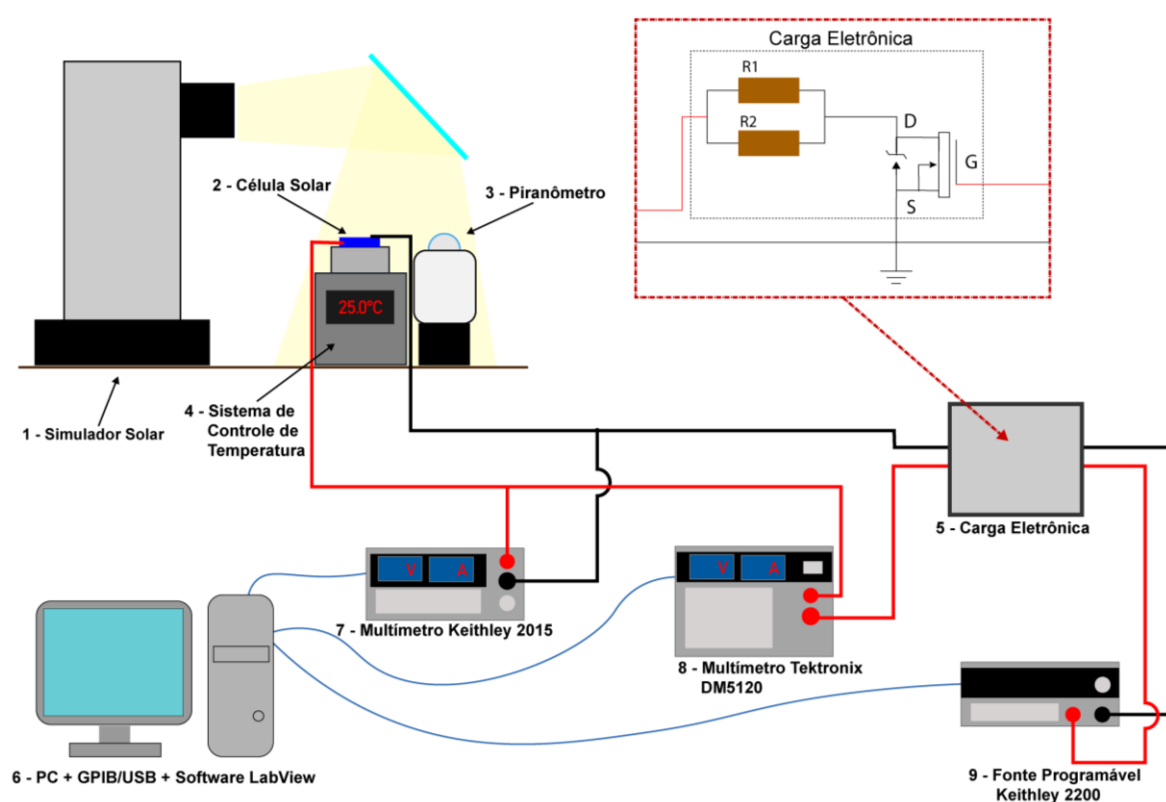
Não obstante, para que haja reprodutibilidade e qualidade dos dados elétricos coletados das células solares, não basta apenas um sistema automatizado para traçar a curva IxV e, por consequência a curva PxV, tendo em vista que a fonte de luz e a variação de temperatura do ambiente influenciam nas medidas. Portanto, para que haja base de comparação entre as características elétricas das células solares, é necessário que haja um conjunto de condições operacionais padronizados. O principal conjunto de condições de operação é chamado de *Standard Test Conditions* (STC). Amplamente utilizado na indústria e na academia, ele prevê que as curvas de IxV das células solares sejam obtidas sob um espectro solar global com massa de ar 1,5 (AM 1,5 G), com irradiância de 1000 W/m^2 , além disso, a célula deve ser testada numa temperatura padrão de 25 °C (PARANTHAMAN; WONG-NG; BHATTACHARYA, 2016).

Dessa forma, além do sistema de obtenção da curva IxV, desenvolveu-se um suporte para acomodar a célula solar durante a medida e garantir que a temperatura fosse sempre mantida em 25 °C. Tal suporte, tem acoplado sob sua superfície uma

pastilha *Peltier*, esta, por sua vez, é alimentada pelo controlador de temperatura da Melcor, modelo MTTTC1410.

Por último, como fonte de luz padronizada, utilizou-se o simulador solar Sciencetech (modelo SS 2.5kW) com o filtro de AM 1,5 G acoplado. Com o intuito de garantir que a irradiância durante a medida fosse sempre a mesma utilizou-se um piranômetro da Eko Instruments, modelo MS-80. A Figura 16, ilustra a montagem experimental para teste das células solares.

Figura 16 – Montagem experimental para caracterização da célula solar



Fonte: Autoria própria (2022)

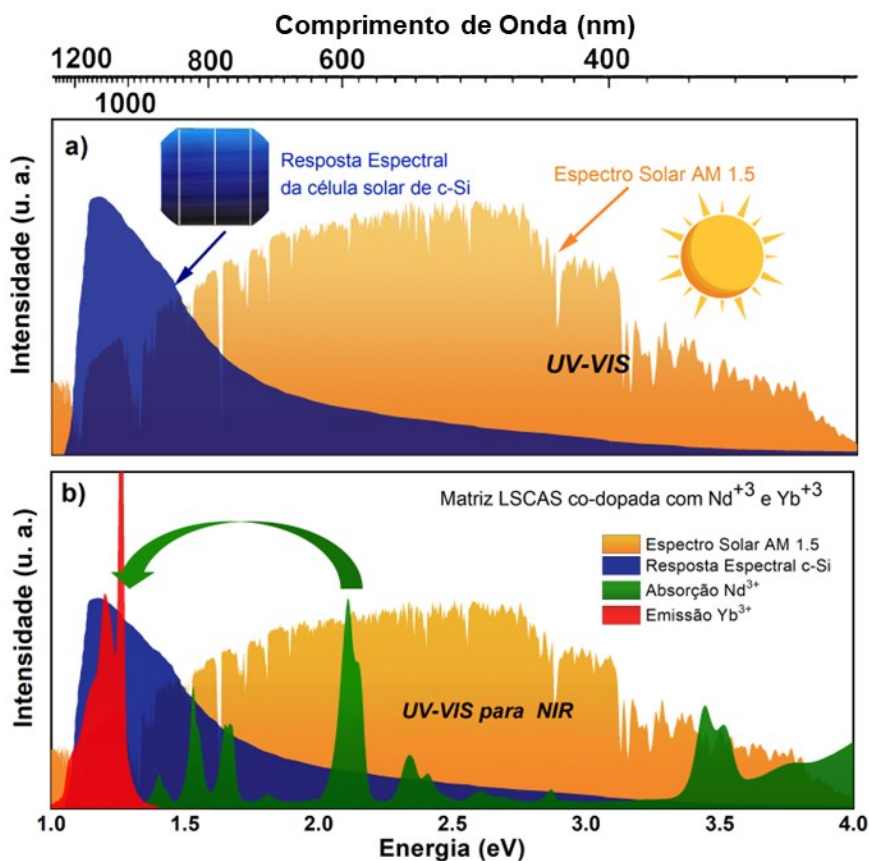
O sistema de medidas da curva I-V ainda foi utilizado para caracterizar um conjunto de células fotovoltaicas cobertas com os vidros borossilicato, zinco-telurito, zinco-telurito dopado com Pr^{3+} e o vidro convencional usado na indústria. Essas amostras foram produzidas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus de Medianeira. As medidas das curvas I-V fizeram parte de uma colaboração entre UTFPR e a Universidade Estadual de Maringá e serviram de complemento a um conjunto de análises que vinham sendo feitas no trabalho de Belançon *et al.* (2022).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material conversor espectral, utilizado com o intuito de propiciar um ganho de eficiência da célula solar de silício cristalino, tem o princípio de funcionamento apresentado na Figura 17. A incompatibilidade espectral entre a resposta espectral da célula solar de cristalino (c-Si) é bem evidente quando comparada com o espectro solar (AM 1,5G), ilustrado na Figura 17a.

Nessa proposta, como mostra a Figura 17b, por mecanismos de conversão descendente de energia, quando incorporados na matriz vítrea LSCAS, os íons de Nd^{3+} , com suas bandas de absorção nas regiões ultravioleta e visível do espectro, atuam como coletores de fótons em regiões onde a resposta espectral deste tipo de célula solar é pequena. Tal processo excita os íons de Yb^{3+} que, por sua vez, têm uma banda de emissão na região do infravermelho, onde a célula de c-Si tem alta resposta espectral e o espectro solar tem emissão deficitária.

Figura 17 – a) Espectro solar AM 1,5G junto da resposta espectral da célula solar c-Si; b) Espectro solar AM 1,5G junto da resposta espectral da célula solar c-Si, curva de absorção de Nd^{3+} e a banda de emissão do Yb^{3+}



Fonte: Adaptado de Bento *et al.* (2022, p. 3)

Como apresentado na metodologia deste trabalho (Seção 3), foram desenvolvidos protótipos de células solares incorporadas de grãos do material conversor espectral. Finalmente, na seção 4.2 serão analisadas a aderência do material conversor espectral sobre a superfície da célula solar e, na seção 4.2 são apresentados os seus dados de desempenho elétrico em comparação a células sem tal material.

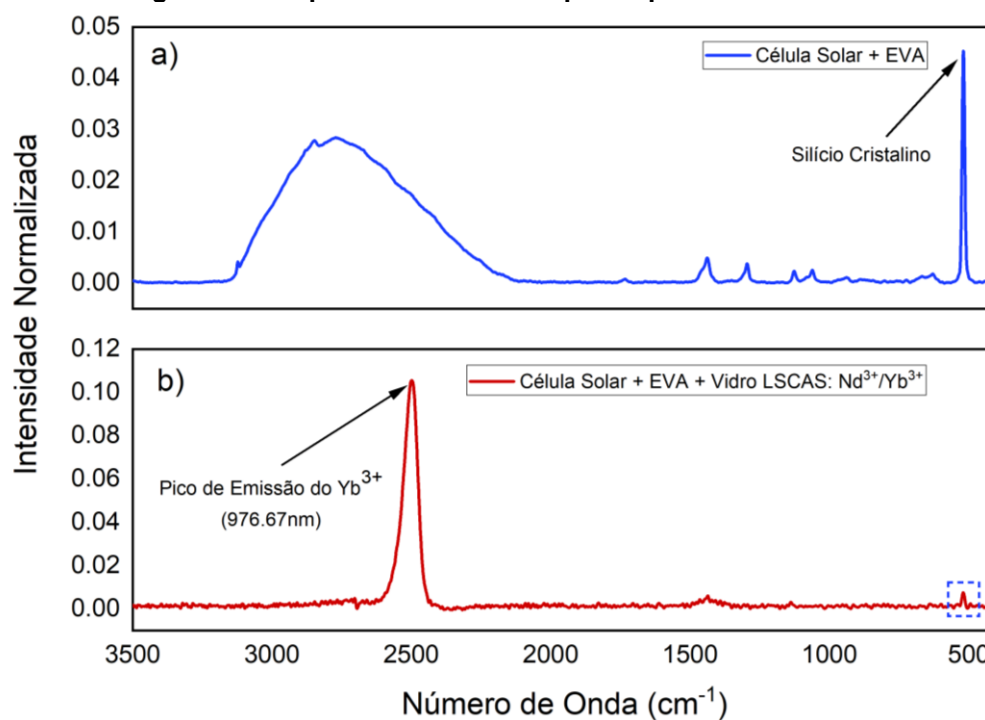
4.1 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, a utilização da espectroscopia Raman tem como objetivo determinar a existência dos microgrãos material conversor espectral (vidro LSCAS codopado com Nd^{3+} e Yb^{3+}) incorporado nas células solares. Para tal, foram obtidos espectros dos protótipos de células solares cobertas apenas do filme de EVA e das células que, antes do encapsulamento de EVA, receberam uma cobertura de material conversor espectral.

O espectro apresentado Figura 18a, traz um pico, próximo de 520 cm^{-1} , muito característico na literatura que, como relatado por Li, Yu e Zhang (1999), faz referência ao silício cristalino, material que compõe a célula solar.

No espectro da Figura 18b há um pico de grande intensidade próximo de 2500 cm^{-1} (ou $\sim 977 \text{ nm}$), região onde, de acordo com Borrero-González *et al.* (2013), há um pico de emissão característico do itérbio, íon dopante do material conversor. Tal pico, com intensidade tão evidente, é efeito faz interações entre os íons de neodímio e itérbio. Nota-se ainda a existência de um pico de menor intensidade próximo de 520 cm^{-1} que, como mencionado, é referente ao silício cristalino.

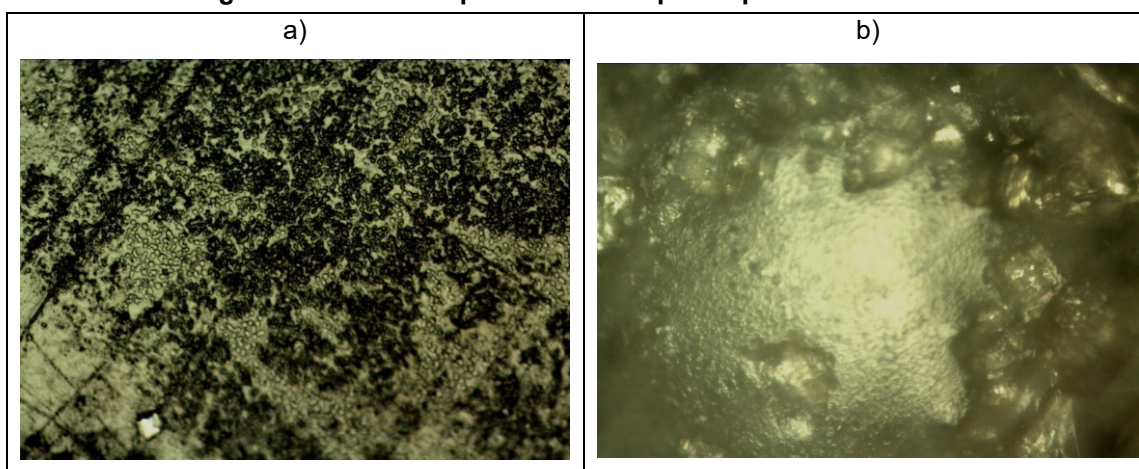
Figura 18 – Espectros Raman dos protótipos de células solares



Fonte: Autoria própria (2022)

Em complemento a medida de espectroscopia Raman, obteve-se também micrografias das superfícies dos protótipos. A Figura 19a retrata a célula solar encapsulada como o filme de EVA, já a Figura 19b traz a imagem do protótipo da célula solar com o material conversor espectral junto do encapsulamento de EVA. Na Figura 19b dá-se ênfase para um microgrão de vidro sobre a célula.

Figura 19 – Microscopia Raman dos protótipos de células solares



Fonte: Autoria própria (2022)

4.2 Caracterização elétrica

Inicialmente, fez-se a caracterização elétrica das quatro células solares descobertas, com o objetivo de mostrar o estado inicial de tais dispositivos antes de serem encapsulados com os filmes de EVA. Devido ao próprio processo de produção da célula solar, pode ocorrer delas terem características levemente diferentes, alterando a eficiência de uma para outra. Portanto, torna-se fundamental medir a eficiência das células, antes de iniciar o processo de encapsulamento com apenas o filme de EVA ou com o filme de EVA junto do vidro LSCAS:Nd³⁺-Yb³⁺. Os dados de eficiência, corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto das células descobertas estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros elétricos das células solares descobertas

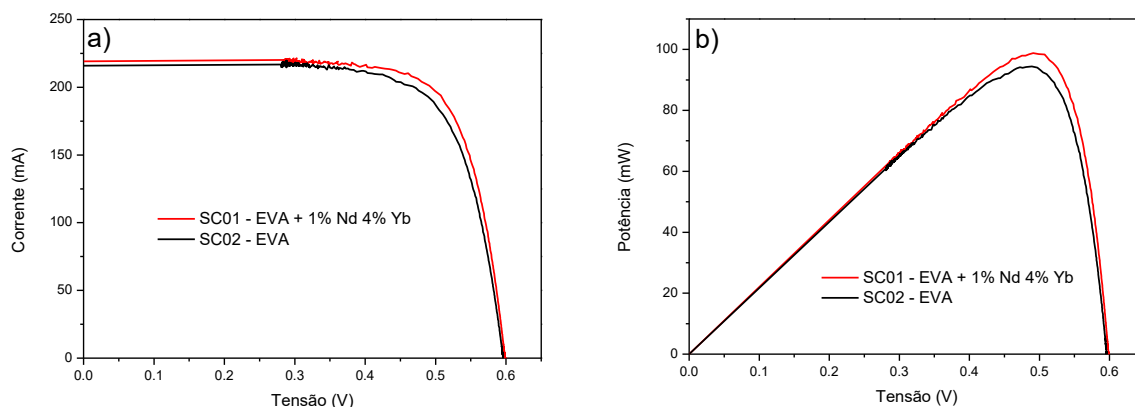
Célula	SC01	SC02	SC03	SC04
η	13,01%	13,09%	12,93%	12,88%
I_{sc} (mA)	198	201	199	199
V_{oc} (V)	0,594	0,598	0,593	0,587

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar os resultados, nota-se que as amostras SC01 e SC02 têm parâmetros próximos, assim como SC03 e SC04, dessa forma, formaram-se dois pares (SC01 com a SC02 e SC03 com a SC04). Finalmente, em cada um dos pares, uma célula foi encapsulada apenas com o filme de EVA (SC02 e SC03) e a outra encapsulada com o filme de EVA incorporado de microgrãos de vidro LSCAS codopado com íons de neodímio e itérbio (SC01 e SC04).

Após o encapsulamento das células, foi realizada a obtenção das curvas IxV e PxV para cada uma das células. A Figura 20a traz as curvas IxV da SC01 e da SC02, já a Figura 20b traz a curva PxV das mesmas células. Como é possível notar, ambas as curvas mostram que o protótipo SC01, que possui microgrãos do vidro codopado das terras raras, apresenta desempenho superior ao protótipo SC02, encapsulado apenas com o filme de EVA.

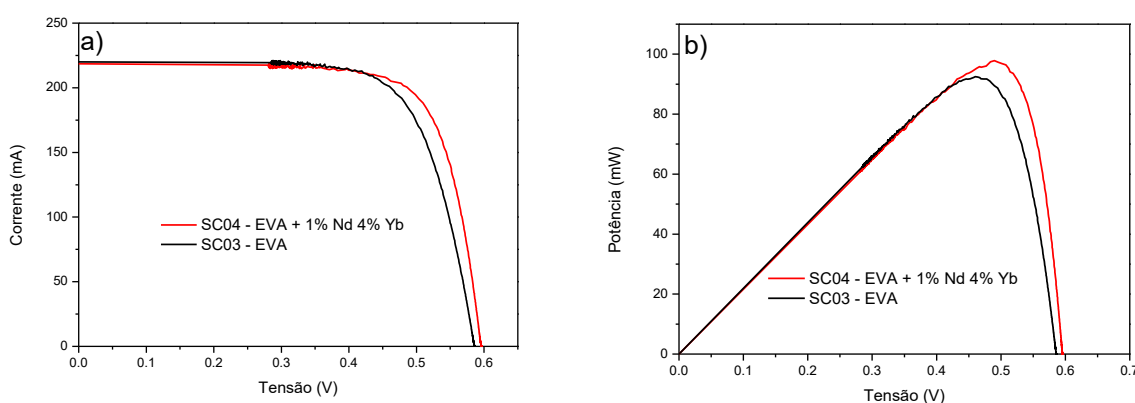
Figura 20 – a) Curva de IxV e b) curva de PxV das células solares SC01 e SC02



Fonte: Autoria própria (2022)

De forma análoga, a Figura 21a traz as curvas IxV da SC03 e da SC04, já a Figura 21b traz as curvas PxV das mesmas células. Como é possível notar, ambas as curvas mostram que o protótipo SC04, que possui microgrãos do vidro codopado com as terras raras, apresenta desempenho superior ao protótipo SC03, encapsulado apenas do filme de EVA.

Figura 21 – a) Curva de IxV e b) curva de PxV das células solares SC03 e SC04



Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 5 compila as características elétricas dos protótipos SC01 e SC02, tais dados foram extraídos das curvas IxV e PxV apresentadas na Figura 20. A Tabela 5 também mostra os valores das espessuras dos filmes produzidos, medidos com o uso de um microscópio (por meio do cálculo de deslocamento da lente objetiva do equipamento), além de trazer o valor de eficiência relativa ($\Delta\eta$) da célula SC01, que

tem filme de EVA incorporado dos grãos de vidro, em relação a sua célula de referência (SC02), sem grãos de vidro incorporado no filme.

Tabela 5 – Eficiência das células fotovoltaicas SC01 e SC02

Célula	SC02	SC01 (com vidro)
η	12,747%	13,329%
I_{sc} (mA)	215,911	219,159
V_{oc} (V)	0,596	0,599
P_{max} (mW)	94,454	98,772
V_{mp} (V)	0,489	0,491
I_{mp} (mA)	193,058	201,091
FF	0,734	0,753
$\Delta\eta$	-	4,572%
Espessura do filme	686 $\mu\text{m} \pm 17 \mu\text{m}$	778 $\mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$

Fonte: Autoria própria (2022)

Nota-se, através dos dados da Tabela 5, que a SC01 possui um desempenho superior ao da SC02. Além de apresentar valores maiores em todos os parâmetros elétricos relevantes, a SC01 apresenta um ganho de eficiência de 4,572% em relação a SC02.

Sob as mesmas condições, a Tabela 6 compila as características elétricas dos protótipos SC03 e SC04, ambos os dados foram extraídos das curvas I_xV e P_xV , ambos constantes na Figura 21. A Tabela 6 também traz os valores das espessuras dos filmes produzidos, além de trazer o valor de eficiência relativa ($\Delta\eta$) da célula SC04, que tem filme de EVA incorporado dos grãos de vidro, em relação a sua célula de referência (SC03), sem grãos de vidro incorporado no filme.

Tabela 6 – Eficiência das células fotovoltaicas SC03 e SC04

Célula	SC03	SC04 (com vidro)
η	12,482%	13,153%
I_{sc} (mA)	220,077	218,5
V_{oc} (V)	0,587	0,597
P_{max} (mW)	92,489	97,465
V_{mp} (V)	0,46	0,486
I_{mp} (mA)	201,077	200,628
FF	0,716	0,748
$\Delta\eta$	-	5,380%
Espessura do filme	717 $\mu\text{m} \pm 26 \mu\text{m}$	711 $\mu\text{m} \pm 16 \mu\text{m}$

Fonte: Autoria própria (2022)

Os dados compilados na Tabela 6, mostram que a SC04 possui um desempenho superior ao da SC03. Além de apresentar valores maiores em todos os parâmetros elétricos relevantes, a SC04 apresenta um ganho de eficiência de 5,38% em relação a SC03.

Como fica evidente, os protótipos de células solares com material conversor espectral, produzidos durante este trabalho, apresentam um ganho relativo de eficiência tanto em relação as encapsuladas somente com o filme de EVA quanto em relação a elas mesmas descobertas, antes da aplicação de qualquer filme.

A Tabela 7 apresenta dados comparativos de protótipos de células solares de silício com conversores espectrais que se utilizam das propriedades óticas das terras raras, todos os protótipos foram testados, sob condições de teste padrão, com temperatura de 25 °C e com uso de simulador solar com irradiância de 1000 W/m² e AM 1,5.

Tabela 7 – Comparativo de desempenho de células solares

Tipo de material conversor	Eficiência sem conversor	Eficiência com conversor	$\Delta\eta$	Referência
Camada de SiO ₂ dopado com Eu	11,14%	13,07%	17,39%	(HO; LIU; KE, 2022)
Fósforos de silicato dopado com Eu ³⁺	11,20%	12,77%	14,02%	(HO <i>et al.</i> , 2017)
Camada de vidro de telurito (matriz TZNO) dopado com Eu ³⁺	10%	11,12%	11,2%	(GARCIA <i>et al.</i> , 2019)
Camada de vidro telurito dopado com Tb ³⁺	6,9818%	7,4692%	6,981%	(FLORÊNCIO <i>et al.</i> , 2016)
Camada de vidro fosfato dopado com Tb ³⁺	14,21%	15,1%	6,263%	(SONG; ZHANG; ZHU, 2015)
Camada de vidro fosfato dopado com Eu ³⁺	14,21%	14,87%	4,645%	(SONG; ZHANG; ZHU, 2015)
Camada de vidro de telurito (matriz TZO) dopado com Eu ³⁺	10%	10,45%	4,5%	(GARCIA <i>et al.</i> , 2019)
Filme de EVA incorporado de partículas de YAG dopado com Ce ³⁺ e Yb ³⁺	15,96%	16,63%	4,19%	(KARUNAKARAN <i>et al.</i> , 2019)
Filme de EVA incorporado de partículas de YAG dopado com Ce ³⁺	15,71%	16,06%	2,76%	(KARUNAKARAN <i>et al.</i> , 2019)
Camada de vidro telurito dopado com Tb ³⁺ e Yb ³⁺	6,9818%	6,811%	-2,446%	(FLORÊNCIO <i>et al.</i> , 2016)
Filme de EVA incorporado de partículas de vidro LSCAS codopado com Nd ³⁺ e Yb ³⁺	12,482%	13,153%	5,380%	Este trabalho

Fonte: Autoria Própria (2022)

Ainda não há na literatura nenhum protótipo de célula solar de silício cristalino integrada de um conversor espectral que se utiliza de algum material codopado com íons de Nd³⁺ e Yb³⁺.

Mesmo não tendo um parâmetro de comparação direto, quando se comparam os valores de eficiência relativa ($\Delta\eta$) obtidos nas amostras deste trabalho com os valores exibidos na Tabela 7, nota-se que o desempenho está dentro de uma margem comum para células de c-Si que se utilizam de conversores espectrais de diferentes terras raras.

Um fator relevante que também deve ser considerado neste trabalho se refere as propriedades óticas, mecânicas e de resistência contra degradação do vidro

LSCAS que são superiores em relação as dos outros vidros encontrados na literatura (SAVI *et al.*, 2022). Isto reforça que este sistema pode ser vantajoso para ser utilizado em ambientes hostis, como nos casos das condições de operação dos painéis solares.

5 CONCLUSÃO

O objetivo primordial deste trabalho foi estudar a aplicabilidade do vidro LSCAS codopados com íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} como conversor espectral em células solares de silício cristalino, com propósito de se atingir ganhos de eficiência na conversão de energia das mesmas.

Para isso, baseado em métodos disponíveis na literatura, optou-se por fragmentar a amostra vítrea até uma granulometria inferior a $45 \mu\text{m}$, com intuito de formar uma fina camada de material conversor espectral sobre a célula. Ressalta-se que, após isso, a célula foi encapsulada por um filme de EVA que é o material utilizado comercialmente em módulos fotovoltaicos como encapsulante.

Durante este trabalho desenvolveu-se uma montagem experimental completa para obtenção automática da curva $I \times V$ das células solares, inclusive com controle de temperatura, dessa forma garantiu-se estabilidade e precisão durante a medida, e reprodutibilidade.

Os dados comparativos de espectroscopia Raman evidenciaram, por meio do pico de emissão do itérbio, em 2500 cm^{-1} , a aderência da camada de material conversor espectral sobre a superfície dos protótipos das células solares. Isso mostra que o método de deposição, apesar de ainda abrir margens para aprimoramentos, tem eficácia.

Com as curvas $I \times V$ e $P \times V$, traçadas sob condições de teste padronizadas, com espectro AM 1,5G, irradiância de 1000 W/m^2 e temperatura controlada em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, assim como é utilizado na literatura, obteve-se os principais parâmetros elétricos das células solares. Constatou-se melhorias em parâmetros como potência máxima, corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto e fator de preenchimento das células solares com camada de material conversor espectral (microgrãos de vidro) (SC01 e SC04) em relação as células solares de referência (SC02 e SC03), sem a camada dos grãos de vidro. Além disso, os resultados indicaram uma eficiência relativa de até 5,38% do protótipo de célula solar com conversor espectral (SC04) em relação ao protótipo de referência (SC03), indicando atendimento ao principal objetivo deste trabalho.

Quando se recorre a literatura, nota-se que ainda não há trabalhos publicados relacionados a um protótipo de célula solar de silício cristalino integrada com um conversor espectral que se utiliza de algum material hospedeiro com íons de Nd^{3+} e

Yb^{3+} . Assim, mesmo não tendo um parâmetro de comparação direto, quando se comparam os valores de eficiência relativa ($\Delta\eta$) obtidos nas amostras deste trabalho com trabalhos que têm objetivos análogos, nota-se que o desempenho está dentro de uma margem comum para células de c-Si que se utilizam de conversores espectrais de diferentes terras raras.

Como visto, o uso do vidro LSCAS codopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} como conversor espectral com o objetivo de aprimorar a eficiência de células solares de c-Si tem resultados promissores. Os protótipos das células com uma camada de microgrãos de vidro apresentaram um ganho de eficiência quando comparadas as células encapsuladas somente com o filme de EVA. O filme de EVA que, como mencionado, é utilizado pela indústria na fabricação dos módulos fotovoltaicos, junto da pouca quantidade de amostra utilizada na fabricação dos protótipos das células, faz com o que esse método possua vantagens dentro da indústria. Os resultados, abrem uma nova linha de estudos para melhorar o processo de produção das células solares com material conversor espectral junto do encapsulamento de EVA.

5.1 Perspectivas e Trabalhos futuros

Para a continuidade deste trabalho propõe-se estudar outras composições de conversores espectrais, como variações de dopantes como Tb^{3+} - Yb^{3+} , Eu^{2+} - Yb^{3+} ou, até mesmo, diferentes concentrações de Nd^{3+} - Yb^{3+} na matriz vítrea LSCAS. Além disso, podem ser analisadas novas técnicas de deposição, como *spin-coating*.

5.2 Publicações relacionadas a este trabalho

Vale destacar que, no decorrer do mestrado, alguns trabalhos foram publicados com resultados obtidos durante a pesquisa e com resultados obtidos em colaboração com outros pesquisadores. Ressalta-se, também, o depósito de uma patente relacionada ao sistema caracterização elétrica das células solares. Abaixo, encontra-se a lista de trabalhos publicados.

- [1] IMAI, H. E. *et al.* Simulação computacional como ferramenta de otimização na geração de energia solar fotovoltaica. **Revista Brasileira de Gestão Urbana**, v. 12, abr. 2020.
- [2] BELANÇON, M. P. *et al.* Float, borosilicate and tellurites as cover glasses in Si photovoltaics: Optical properties and performances under sunlight. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 161, out. 2021.
- [3] SAVI, E. L. *et al.* Thin-film of Nd³⁺–Yb³⁺ co-doped low silica calcium aluminosilicate glass grown by a laser deposition technique. **Journal of Applied Physics**, v. 131, n. 5, p. 55304, fev. 2022.
- [4] SCHIAVON, Gilson Junior *et al.* **Equipamento e sistema automático com controle de temperatura para caracterização de células solares fotovoltaicas não encapsuladas**. Depositante: Copel Distribuição S/A. BR n. BR102022001877-4. Depósito: 01 fev. 2022.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMYAN, Y. A. *et al.* The efficiency of solar cells immersed in liquid dielectrics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2002. v. 73, n. 4, p. 367–375. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024801002203>. Acesso em: 20 dez. 2021.
- ALMOSNI, S. *et al.* Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies. **Science and Technology of Advanced Materials**, 31 dez. 2018. v. 19, n. 1, p. 336–369. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1433439>. Acesso em: 20 jul. 2022.
- BAESSO, M.L. *et al.* Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, out. 2000. v. 276, n. 1–3, p. 8–18. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309300002726>. Acesso em: 5 mar. 2022.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, jul. 2019. v. 10, n. 4, p. 1285–1303. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1674987119300258>. Acesso em: 5 dez. 2021.
- BELANÇON, M. P. *et al.* Float, borosilicate and tellurites as cover glasses in Si photovoltaics: Optical properties and performances under sunlight. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2022. v. 161, n. October 2021, p. 110396. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110396>. Acesso em: 10 abr. 2022.
- BENTO, A. C. *et al.* Photoacoustic and photothermal and the photovoltaic efficiency of solar cells: A tutorial. **Journal of Applied Physics**, 8 abr. 2022. v. 131, n. 141101, p. 1–18. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0088211>. Acesso em: 5 maio 2022.
- BORRERO-GONZÁLEZ, L. J. *et al.* Near-infrared quantum cutting in OH – free Nd 3+ -Yb 3+ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Applied Physics**, 7 jul. 2013. v. 114, n. 1, p. 013103. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4812373>. Acesso em: 10 fev. 2020.
- BORRERO-GONZÁLEZ, L. J. *et al.* Spectroscopic studies and downconversion luminescence in OH–-free Pr3+–Yb3+ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, 2014. v. 145, p. 615–619. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231313005139>. Acesso em: 5 dez. 2021.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 10. ed. Hoboken: Wiley, 2017.
- CAMPOS, R. E. *et al.* A Review of the Main Methods to trace the I-V Characteristic Curve of PV Sources. *In*: 2018 13TH IEEE International Conference on Industry Applications (INDUSCON), 13., 2018, São Paulo. **Anais [...]**. [S.L.]: Ieee, 2018. p. 24-30. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8627254/>. Acesso em: 8 jun. 2020.

ÇELIKBILEK, M.; ERSUNDU, A. E.; AYDIN, S. Crystallization Kinetics of Amorphous Materials. **Advances in crystallization processes**, 2012. v. 35347.

CHANDER, S. *et al.* A study on photovoltaic parameters of mono-crystalline silicon solar cell with cell temperature. **Energy Reports**, 2015. v. 1, p. 104–109. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egy.2015.03.004>.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, 1 maio. 1954. v. 25, n. 5, p. 676–677. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1721711>. Acesso em: 11 out. 2021.

CORMIER, L.; NEUVILLE, D. R.; CALAS, G. Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, set. 2000. v. 274, n. 1–3, p. 110–114. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930000209X>. Acesso em: 8 nov. 2021.

DATT, R. *et al.* Down-conversion materials for organic solar cells: Progress, challenges, and perspectives. **Aggregate**, 26 jun. 2022. v. 3, n. 3, p. e185. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/agt2.185>. Acesso em: 8 dez. 2021.

DAVY, J. R. Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 μm . **Glass Technology**, 1978. v. 19, p. 32–36.

DAY, J.; SENTHILARASU, S.; MALLICK, T. K. Improving spectral modification for applications in solar cells: A review. **Renewable Energy**, 2019. v. 132, p. 186–205. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096014811830898X>. Acesso em: 13 nov. 2019.

DEXTER, D. L. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. **Physical Review**, 1 nov. 1957. v. 108, n. 3, p. 630–633. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.630>.

DURAN, E. *et al.* Different methods to obtain the I–V curve of PV modules: A review. *In*: 2008 33RD IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 33., 2008, San Diego. **Anais [...]**. [S.L.]: IEEE, 2008. p. 1-6. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4922578>. Acesso em: 8 jun. 2020.

ESEN, V.; SAĞLAM, Ş.; ORAL, B. Light sources of solar simulators for photovoltaic devices: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, set. 2017. v. 77, p. 1240–1250. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117303787>. Acesso em: 6 maio 2022.

FARIAS, Aline M. *et al.* Emission tunability and local environment in europium-doped OH–free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications. **Materials Chemistry and Physics**, 15 abr. 2015. v. 156, p. 214–219. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058415001534>. Acesso em: 8 dez. 2021.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e**

reciclagem. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

FERREIRA, R. A. S. *et al.* Spectral converters for photovoltaics – What's ahead. **Materials Today**, mar. 2020. v. 33, p. 105–121. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702119308041>. Acesso em: 11 out. 2021.

FLORÊNCIO, L. De A. *et al.* Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb-doped tellurite glass. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, dez. 2016. v. 157, p. 468–475. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024816302550>. Acesso em: 12 nov. 2019.

GARCIA, J. A. M. *et al.* Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu³⁺ and silver nanoparticles. **Optical Materials**, fev. 2019. v. 88, n. November 2018, p. 155–160. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346718307638>. Acesso em: 10 dez. 2020.

HAN, X.; WANG, Y.; ZHU, L. Electrical and thermal performance of silicon concentrator solar cells immersed in dielectric liquids. **Applied Energy**, dez. 2011. v. 88, n. 12, p. 4481–4489. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911003321>. Acesso em: 8 jun. 2022.

HO, W.-J. J. *et al.* Enhancing Photovoltaic Performance Using Broadband Luminescent Down-Shifting by Combining Multiple Species of Eu-Doped Silicate Phosphors. **Nanomaterials**, 21 out. 2017. v. 7, n. 10, p. 340. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4991/7/10/340>. Acesso em: 5 dez. 2021.

HO, W.-J.; LIU, J.-J.; KE, B.-X. Characterization of Luminescent Down-Shifting Spectral Conversion Effects on Silicon Solar Cells with Various Combinations of Eu-Doped Phosphors. **Materials**, 7 jan. 2022. v. 15, n. 2, p. 452. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/2/452>. Acesso em: 9 dez. 2021.

IEA. Electricity Information: Overview. **IEA**, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/electricity-information-overview>. Acesso em: 6 out. 2021.

IMAI, H. E. *et al.* Simulação computacional como ferramenta de otimização na geração de energia solar fotovoltaica. **Revista Brasileira de Gestão Urbana**, 1 abr. 2020. v. 12, n. 0 SE-Artigos. Disponível em: <https://periodicos.pucpr.br/Urbe/article/view/27262>. Acesso em: 12 mar. 2021.

JIANG, Z.-H.; ZHANG, Q.-Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. **Progress in Materials Science**, abr. 2014. v. 61, n. December 2013, p. 144–215. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642513000868>. Acesso em: 9 nov. 2021.

KARUNAKARAN, S. K. *et al.* Efficiency improvement of Si solar cells by down-shifting Ce³⁺-doped and down-conversion Ce³⁺-Yb³⁺ co-doped YAG phosphors. **Solar Energy**, 1 ago. 2019. v. 188, n. March, p. 45–50. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X19305584>. Acesso em: 5 dez.

2021.

KASAP, S. O. **Principles of Electronic Materials & Devices**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018.

KHATIBI, A.; RAZI ASTARAEI, F.; AHMADI, M. H. Generation and combination of the solar cells: A current model review. **Energy Science & Engineering**, 5 abr. 2019. v. 7, n. 2, p. 305–322. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ese3.292>. Acesso em: 12 out. 2021.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Berkeley: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

KLINGER, J. M. A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. **The Extractive Industries and Society**, ago. 2015. v. 2, n. 3, p. 572–580. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214790X15000891>. Acesso em: 5 dez. 2021.

KOLTUN, M. M. History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potential for this technology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, dez. 1996. v. 44, n. 4, p. 293–317. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024896000463>. Acesso em: 12 out. 2021.

LI, B.; YU, Dapeng; ZHANG, S.-L. Raman spectral study of silicon nanowires. **Physical Review B**, 15 jan. 1999. v. 59, n. 3, p. 1645–1648. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1645>. Acesso em: 6 jul. 2022.

LINCOT, D. The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity. **Comptes Rendus Physique**, set. 2017. v. 18, n. 7–8, p. 381–390. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631070517300555>. Acesso em: 12 out. 2021.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, fev. 2005. v. 28, n. 1, p. 111–117. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100020&lng=pt&nrm=iso&tling=pt. Acesso em: 6 dez. 2021.

MYSEN, B.; RICHET, P. The Discovery of Silicate Melts: An Applied and Geological Perspective. **Silicate Glasses and Melts**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2019, p. 1–38.

NGUYEN, K. H.; KAKINAKA, M. Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: Some evidence from panel cointegration analysis. **Renewable Energy**, mar. 2019. v. 132, p. 1049–1057. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096014811831019X>. Acesso em: 11 out. 2021.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica - Vol. 4**. 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2014.

ONU. Agenda 2030: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. **Organização das Nações Unidas**, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 6 maio 2022.

PARANTHAMAN, M. P.; WONG-NG, W.; BHATTACHARYA, R. N. **Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells**. Cham: Springer International Publishing, 2016. V. 218.

PECORARO, E. *et al.* Spectroscopic properties of water free Nd₂O₃-doped low silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, nov. 2000. v. 277, n. 2–3, p. 73–81. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309300003161>. Acesso em: 8 nov. 2021.

PECORARO, Edinson *et al.* Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd³⁺. **Química Nova**, abr. 2000. v. 23, n. 2, p. 161–166. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000200004&lng=pt&nrm=iso&tng=pt. Acesso em: 8 nov. 2021.

PEI SONG; CHAOMIN ZHANG; PENGFEI ZHU. Research Phosphate Glass in Combination With Eu/Tb Elements on Turning Sunlight into Red/Green Light as Photovoltaic Precursors. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, jun. 2015. v. 51, n. 6, p. 1–5. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7093134/>. Acesso em: 8 dez. 2021.

PEIJZEL, P. S. *et al.* A complete 4f_n energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. **Journal of Solid State Chemistry**, 2005. v. 178, n. 2, p. 448–453. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245960400427X>. Acesso em: 8 dez. 2021.

PFENNING, B. W. **Principles of inorganic chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

RAJASEKAR, R.; MOGANAPRIYA, C.; MOHANKUMAR, A. (Org.). **Materials for Solar Energy Conversion: Materials, Methods and Applications**. Beverly: Wiley-Scrivener, 2021.

RASMUSSEN, S. C. A Brief History of Early Silica Glass: Impact on Science and Society. **Substantia**, 2019. v. 3, p. 125–138. Disponível em: <https://riviste.fupress.net/index.php/subs/article/view/267>.

RIORDAN, C.; HULSTRON, R. What is an air mass 1.5 spectrum? (solar cell performance calculations). *In*: IEEE Conference on Photovoltaic Specialists, 1990, Kissimmee. **Anais [...]**. [S.L.]: IEEE, 1990. p. 1085-1088. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/111784/>. Acesso em: 6 maio 2022.

ROCHA, A. C. P. *et al.* Tunable color temperature of Ce³⁺/Eu²⁺, 3+ co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting. **Opt. Express**, 2012. v. 20, n. 9, p. 10034–10041. Disponível em: <http://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-20-9-10034>. Acesso em: 10 dez. 2021.

ROHLING, Jurandir Hillmann. **Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio**. 2004. 164 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.. Disponível em: http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/09/jurandir_hillmann_rohling_2004.pdf. Acesso em: 10 abr.

2020.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Ytterbium - Element information, properties and uses. **Royal Society of Chemistry**, 2022. Disponível em: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/70/ytterbium>. Acesso em: 7 jun. 2022.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jul. 2017. v. 74, p. 590–601. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117303076>. Acesso em: 11 out. 2021.

SARK, W. G. J. H. M. VAN; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles. *In*: MEIJERINK, A (Org.). **Third Generation Photovoltaics**. Rijeka: InTech, 2012, p. Capítulo 1.

SAVI, E. L. *et al.* Thin-film of Nd 3+ –Yb 3+ co-doped low silica calcium aluminosilicate glass grown by a laser deposition technique. **Journal of Applied Physics**, 7 fev. 2022. v. 131, n. 5, p. 055304. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0067794>. Acesso em: 6 abr. 2021.

SEDRA, A. S. *et al.* **Microelectronic Circuits**. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2020.

SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, Ashutosh. Solar Cells: In Research and Applications—A Review. **Materials Sciences and Applications**, 2015. v. 06, n. 12, p. 1145–1155. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2015.612113>. Acesso em: 13 out. 2021.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. S. The binary systems of alumina with silica, lime, and magnesia; with optical study by Fred. Eugene Wright. **American Journal of Science**, 1909. v. s4-28, n. 166, p. 293–333.

SMETS, A. *et al.* **Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems**. Cambridge: UIT Cambridge, 2016.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – a practical approach**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2019.

SOUSA, D. F. De *et al.* Energy transfer and the 2.8- μm emission of Er³⁺ and Yb³⁺ doped low silica content calcium aluminate glasses. **Physical Review B**, 1 ago. 2000. v. 62, n. 5, p. 3176–3180. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.3176>. Acesso em: 13 dez. 2021.

SOUSA, D. F. DE *et al.* Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺ doped calcium aluminosilicate glass. **Applied Physics B**, 1 ago. 2003. v. 77, n. 1, p. 59–63. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00340-003-1247-y>. Acesso em: 13 dez. 2021.

SPRECHER, B.; KLEIJN, R.; KRAMER, G. J. Recycling Potential of Neodymium: The Case of Computer Hard Disk Drives. **Environmental Science & Technology**,

19 ago. 2014. v. 48, n. 16, p. 9506–9513. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es501572z>. Acesso em: 13 dez. 2021.

STEIMACHER, A. *et al.* Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, set. 2006. v. 352, n. 32–35, p. 3613–3617. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306007319>. Acesso em: 10 nov. 2021.

STEIMACHER, A. *et al.* Nd³⁺ doped CAS glasses: A thermo-optical and spectroscopic investigation. **Optical Materials**, nov. 2014. v. 37, p. 531–536. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346714003486>. Acesso em: 10 nov. 2021.

STEIMACHER, Alisson. **Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺**. 2008. 135 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008. Disponível em: http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/09/alysson_steimacher_2008.pdf. Acesso em: 10 jul. 2020.

SZABADVARY, F. Chapter 73 - The history of the discovery and separation of the rare earths. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.l.]: Elsevier, 1988, V. 11, p. 33–80.

TANIGUCHI, M. M. *et al.* Glass engineering to enhance Si solar cells: A case study of Pr³⁺–Yb³⁺ codoped tellurite-tungstate as spectral converter. **Journal of Non-Crystalline Solids**, dez. 2019. v. 526, n. 119717, p. 1–6. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309319305885>. Acesso em: 8 nov. 2021.

TAWFIK, M.; TONNELIER, X.; SANSOM, C. Light source selection for a solar simulator for thermal applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2018. v. 90, p. 802–813. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118301321>. Acesso em: 6 maio 2022.

TERRA, I. A. A. **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺**. 2013. 218 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. Disponível em:
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-26082013-172114/pt-br.php>. Acesso em: 10 jul. 2020.

THORNTON, B. F.; BURDETTE, S. C. The neodymium neologism. **Nature Chemistry**, 24 fev. 2017. v. 9, n. 2, p. 194–194. Disponível em:
<http://www.nature.com/articles/nchem.2722>. Acesso em: 3 mar. 2022.

VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta de Física**, 2006. v. 29, n. 1&2, p. 10–15. Disponível em:
<https://www.spf.pt/magazines/GFIS/76/article/472/pdf>. Acesso em: 10 dez. 2020.

VANDENABEELE, P. **Practical Raman spectroscopy: an introduction**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.

VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia Solar Fotovoltaica - Conceitos e Aplicações - Sistemas Isolados e Conectados à Rede**. 1. ed. São Paulo: Editora Érica, 2012.

WANG, K. *et al.* Overcoming Shockley-Queisser limit using halide perovskite platform? **Joule**, 2022. v. 6, n. 4, p. 756–771. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435122000411>. Acesso em: 6 maio 2022.

WEGH, René T. *et al.* Visible quantum cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ through downconversion. **Science**, 1999. v. 283, n. 5402, p. 663–666.

WITHNALL, R.; SILVER, J. Physics of Light Emission from Rare-Earth Doped Phosphors BT - Handbook of Visual Display Technology. *In*: CHEN, J.; CRANTON, W.; FIHN, M. (Org.). **Handbook of Visual Display Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, p. 1019–1028.

WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. **Physics of Solar Cells**. 3. ed. Weinheim, German: Wiley-VCH, 2016.

YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glasses for Photonics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

YANG, Daqing *et al.* A large-area luminescent downshifting layer containing an Eu³⁺ complex for crystalline silicon solar cells. **Dalton Transactions**, 2020. v. 49, n. 15, p. 4725–4731. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9DT04858H>. Acesso em: 5 jan. 2022.

YU, Dechao *et al.* Recent Advances in Luminescent Downconversion: New Materials, Techniques, and Applications in Solar Cells. **Advanced Optical Materials**, 10 jun. 2022. v. 10, n. 12, p. 2200014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.202200014>. Acesso em: 12 jul. 2022.

ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **Journal of the American Chemical Society**, 1 out. 1932. v. 54, n. 10, p. 3841–3851. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006>. Acesso em: 10 nov. 2021.

ZANUTO, V.S. *et al.* Two ratiometric thermometry methods based on the interplay between Eu²⁺ and Eu³⁺ and single Eu³⁺ emissions on OH⁻-free low-silica calcium aluminosilicate glass. **Materials Research Bulletin**, mar. 2021. v. 135, n. 111115. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540820315968>. Acesso em: 13 dez. 2021.