

Manuella Neves Félix Correia

Materiais Ferroelétricos Fotovoltaicos

São Carlos

2022

Manuella Neves Félix Correia

Materiais Ferroelétricos Fotovoltaicos

Trabalho Final de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia Física.

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Eiras

São Carlos

2022

Manuella Neves Félix Correia

Materiais Ferrolétricos Fotovoltaicos/ Manuella Neves Félix Correia. – São Carlos, 2022
36 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Eiras

Trabalho Final de Curso – Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física, 2022.

1. 2. 3. I. II. III. Universidade Federal de São Carlos. IV. Departamento de Física. V.
Documento elaborado durante a disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, com o objetivo
de obter o grau de bacharel em Engenharia Física.

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que me apoiaram em minha trajetória até aqui e me incentivaram a procurar ser sempre a melhor versão de mim mesma.

Ao meu pai, que me ensinou a ter disciplina e curiosidade.

À minha mãe, que me ensinou a ser paciente e a confiar na minha capacidade.

À minha avó, que me ensinou a enxergar sempre o lado positivo de uma situação, procurando não me render ao desespero nas horas difíceis.

Aos meus amigos, que estiveram comigo durante todo o caminho, me incentivando e auxiliando sempre que necessário.

Por fim, a todos os meus professores, por me ensinarem lições de valor inestimável que foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Previsão do consumo de energia elétrica no mundo até 2030. Fonte: (VILLALVA, 2015).	10
Figura 2 – Utilização de fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo em 2019. Fonte: (ENERGETICA, 2021).	10
Figura 3 – Mapa de radiação solar no Brasil. Fonte: Adaptado de (SOLAR, 2021a).	11
Figura 4 – Representação de um semicondutor que se comporta como um isolante à $T=0$ e que apresenta promoção dos elétrons para a banda de condução à $T>0$. Fonte: (SOUZA, 2006).	13
Figura 5 – Representação esquemática dos níveis de energia nos semicondutores extrínsecos do tipo-n e do tipo-p, respectivamente. Fonte: (SANTOS, 2020).	13
Figura 6 – Representação esquemática da junção p-n com a formação dos íons em (a) e com a camada de depleção em (b). Fonte: (MALVINO; BATES, 2016).	14
Figura 7 – Polarizações direta e inversa em uma junção p-n. Fonte: (MALVINO; BATES, 2016).	14
Figura 8 – Curva típica de corrente em função da tensão aplicada em um diodo. Fonte: (MALVINO; BATES, 2016).	15
Figura 9 – Curva típica de corrente em função da tensão aplicada em um diodo com valores de escala. Fonte: (TIETZE; SCHENK; GAMM, 2008).	15
Figura 10 – Representação do efeito fotovoltaico em uma célula solar. Nessa imagem, I representa o sentido do fluxo de elétrons, e não o sentido de corrente convencional. Fonte: Adaptado de (CIA, 2016).	17
Figura 11 – Espectro da radiação solar na Terra. Fonte: (INTERNACIONAL, 2016).	17
Figura 12 – Variação da polarização espontânea com a temperatura em materiais ferroelétricos. Fonte: (XU, 1991).	19
Figura 13 – Representação dos domínios ferroelétricos em um material (a) não polarizado (b) quando é aplicado um campo elétrico externo e (c) após o campo externo ser desligado (efeito de memória). Fonte: (SANTOS, 2009).	19
Figura 14 – Curva de histerese de um material ferroelétrico ideal. Fonte: (PARANHOS, 2011).	19
Figura 15 – Imagens resultantes da microscopia de piezoresposta realizada em uma amostra ferroelétrica: (a) PRZ; (b) PRX e (c) PRY. (d) Imagem de topografia. (e) Destaque dos elementos que podem ser visualizados nas imagens de piezoresposta. Fonte: (GONCALVES, 2013).	20
Figura 16 – (a) Imagem de piezoresposta fora do plano (PRZ) em um material ferroelétrico e (b) mesma imagem com paredes de domínio destacadas. Fonte: (GONCALVES, 2013).	20

Figura 17	– Dependência da polarização e da permissividade dielétrica relativa (constante dielétrica) com a temperatura para transições (a) de primeira ordem e (b) de segunda ordem. Fonte: (SANTOS, 2009).	21
Figura 18	– Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica de material ferroelétrico. Fonte: Adaptado de (FIX, 2019).	22
Figura 19	– (a) Imagem gerada por microscopia de piezoresposta que mostra paredes de domínio bem alinhadas em um material ($BiFeO_3$); (b) Esquemático do alinhamento das paredes de domínio e fluxo de corrente quando há incidência luminosa. Fonte: Adaptado de (SEIDEL et al., 2011).	23
Figura 20	– Relação entre V_{oc} e a espessura de domínios. Quanto menor a espessura de cada domínio, maior a quantidade total de domínios alinhados no material. Fonte: Adaptado de (YANG et al., 2010).	23
Figura 21	– Medição de fotocorrente em função do tempo ao incidir uma luz pulsada em um material ferroelétrico. Fonte: Adaptado de (YAO et al., 2021).	24
Figura 22	– Voltagem gerada pela incidência de um laser de 1064 nm e 532 nm em um material ferroelétrico ($LiNbO_3$) no eletrodo positivo (linha vermelha) e no eletrodo negativo (linha azul). Fonte: Adaptado de (LU; ZHAO; LI, 2011).	24
Figura 23	– Dependência temporal da fotocorrente em um material ferroelétrico com a incidência de um laser de comprimento de onda 980 nm na direção oposta à do vetor de polarização espontânea em configuração (a) pulsada e (b) contínua por 10 minutos. Fonte: Adaptado de (MAI et al., 2018).	25
Figura 24	– Representação esquemática do efeito fotovoltaico em (a) uma junção p-n através da camada de depleção e (b) um material ferroelétrico através das paredes de domínio. Fonte: Adaptado de (HUANG, 2010).	26
Figura 25	– Célula Fotovoltaica com grades metálicas formadas por um conjunto de condutores finos ligados a três condutores principais. Fonte: (SOLAR, 2021b).	27
Figura 26	– Painel fotovoltaico. Fonte: (SOLAR, 2021b).	27
Figura 27	– Tipos de painéis fotovoltaicos: (a) silício monocristalino; (b) silício policristalino e (c) filmes finos. Fonte: adaptada de (SOLAR, 2021b).	28
Figura 28	– Estrutura cristalina das perovskitas. Fonte: (TERRON, 2018).	30
Figura 29	– Iodeto de chumbo e metilamônio ($CH_3NH_3PbI_3$), exemplo de perovskita híbrida orgânico-inorgânica. Estrutura: um cátion inorgânico (Pb^{2+}), um cátion orgânico ($CH_3NH_3^+$) e três ânions inorgânicos (I^-). Fonte: (TECNOLOGICA, 2017).	31
Figura 30	– Variações observadas no coeficiente de absorção de $BiFeO_3$ com dopagem de manganês em concentrações 0 mol%, 10 mol%, 30 mol% e 50 mol%, denominadas BM0, BM1, BM3 e BM5, respectivamente. Fonte: Adaptado de (YAN et al., 2017).	31

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de voltagem de circuito aberto e de corrente de curto circuito com a variação da intensidade do laser de 980 nm incidente. Fonte: (MAI et al., 2018).	25
Tabela 2 – Comparação da eficiência das células fotovoltaicas mais comercializadas atualmente. Fonte: (VILLALVA, 2015).	29

Sumário

Introdução	10
1 Célula Fotovoltaica de Materiais Semicondutores	12
1.1 Materiais Semicondutores Intrínsecos	12
1.2 Materiais Semicondutores Extrínsecos	12
1.3 Dispositivos Semicondutores: Junção p-n	14
1.4 Efeito Fotovoltaico	16
1.5 Célula Fotovoltaica	16
2 Célula Fotovoltaica de Materiais Ferroelétricos	18
2.1 Domínios Ferroelétricos e Curva de Histerese	18
2.1.1 Visualização da Estrutura de Domínios	20
2.2 Temperatura de Curie e Transição de Fase	21
2.3 Campo de Despolarização	21
2.4 Célula Fotovoltaica	22
2.4.1 Resultados Experimentais	23
2.5 Comparação entre Células Fotovoltaicas	25
3 Desafios Tecnológicos	27
3.1 Células e Módulos Comerciais Semicondutores: Panorama Geral	27
3.1.1 Silício Monocristalino	28
3.1.2 Silício Policristalino	28
3.1.3 Filmes Finos	28
3.1.4 Comparação entre as Diferentes Células	29
3.2 Ferroelétricos Fotovoltaicos: Cenário Atual e Perspectiva de Futuro	29
3.2.1 Manipulação da Resposta Fotovoltaica	29
3.2.2 Engenharia de Bandgap	30
Conclusão	33
Referências	34

Resumo

Neste trabalho são analisadas as características de materiais semicondutores e ferroelétricos a fim de explorar o funcionamento de células fotovoltaicas confeccionadas com um ou outro material e compará-las. O objetivo principal desse estudo é o de destacar as vantagens da utilização de materiais ferroelétricos para essa aplicação. Inicia-se por uma introdução sobre semicondutores intrínsecos, com uma descrição aprofundada da teoria de bandas e da energia do gap. São apresentados os semicondutores extrínsecos, explorando o processo de dopagem e a influência do surgimento de níveis aceitadores e doadores no bandgap. É discutida, também a junção p-n, dispositivo semiconductor cujo funcionamento é a base para a compreensão de uma célula fotovoltaica. É também discutido o efeito fotovoltaico e, por fim, utilizam-se todos os conceitos acima mencionados para detalhar o funcionamento de uma célula fotovoltaica baseada em um semiconductor. Posteriormente, são introduzidos os materiais ferroelétricos, discutindo as características estruturais que regem suas propriedades. São analisadas conjuntamente a estrutura de domínios e a curva de histerese ferroelétrica, avaliando sua influência no surgimento do campo de despolarização, que elimina a necessidade de aplicar uma voltagem externa para que a célula fotovoltaica possa gerar uma corrente elétrica, como acontece nos semicondutores. É então apresentado o funcionamento de uma célula fotovoltaica baseada em um material ferroelétrico, comparando-a com a célula anterior. Por fim, é analisado o panorama geral do mercado atualmente, com uma descrição breve dos módulos comerciais de células solares baseadas em semicondutores clássicos, avaliando sua produção e eficiência energética. São, então, enfatizadas características que podem ser manipuladas nos materiais ferroelétricos a fim de aprimorar a resposta fotovoltaica e a eficiência energética desses materiais.

Palavras-chave: Ferroelétricos, Fotovoltaicos, Células Fotovoltaicas, Semicondutores.

Sumário

Introdução	10
1 Célula Fotovoltaica de Materiais Semicondutores	12
1.1 Materiais Semicondutores Intrínsecos	12
1.2 Materiais Semicondutores Extrínsecos	12
1.3 Dispositivos Semicondutores: Junção p-n	14
1.4 Efeito Fotovoltaico	16
1.5 Célula Fotovoltaica	16
2 Célula Fotovoltaica de Materiais Ferroelétricos	18
2.1 Domínios Ferroelétricos e Curva de Histerese	18
2.1.1 Visualização da Estrutura de Domínios	20
2.2 Temperatura de Curie e Transição de Fase	21
2.3 Campo de Despolarização	21
2.4 Célula Fotovoltaica	22
2.4.1 Resultados Experimentais	23
2.5 Comparação entre Células Fotovoltaicas	25
3 Desafios Tecnológicos	27
3.1 Células e Módulos Comerciais Semicondutores: Panorama Geral	27
3.1.1 Silício Monocristalino	28
3.1.2 Silício Policristalino	28
3.1.3 Filmes Finos	28
3.1.4 Comparação entre as Diferentes Células	29
3.2 Ferroelétricos Fotovoltaicos: Cenário Atual e Perspectiva de Futuro	29
3.2.1 Manipulação da Resposta Fotovoltaica	29
3.2.2 Engenharia de Bandgap	30
Conclusão	33
Referências	34

Introdução

A geração de energia para consumo é um tópico de alto impacto no mundo moderno. Isso se deve ao fato de que a sociedade está cada vez mais dependente de energia elétrica para diversas atividades, como pode ser observado na Fig. 1, que mostra o consumo de energia no mundo desde 1980 e prevê a demanda energética até 2030. Apesar de ser impossível prever com precisão, sabe-se que a demanda por energia no mundo tende apenas a crescer, fazendo com que as fontes de energia exploradas atualmente se tornem insuficientes para supri-la (VILLALVA, 2015).

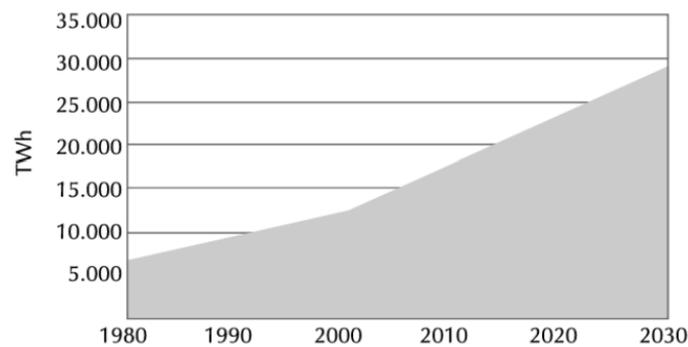


Figura 1 – Previsão do consumo de energia elétrica no mundo até 2030. Fonte: (VILLALVA, 2015).

A matriz energética mundial é predominantemente formada por fontes não renováveis, que configuram um recurso finito e, portanto, não há perspectiva de que poderão contribuir para suprir a necessidade por energia no futuro. No Brasil, também predomina a utilização de fontes não renováveis, mas o país utiliza mais fontes renováveis que o resto do mundo (Fig. 2). Dentre as fontes utilizadas no Brasil, destaca-se a hidrelétrica que, apesar de renovável, provoca danos ambientais e impacta a população residente no local de sua construção. Mesmo que não houvesse desvantagens na energia advinda de usinas hidrelétricas, o potencial hídrico mundial será insuficiente perante ao aumento da demanda energética (ENERGETICA, 2021).

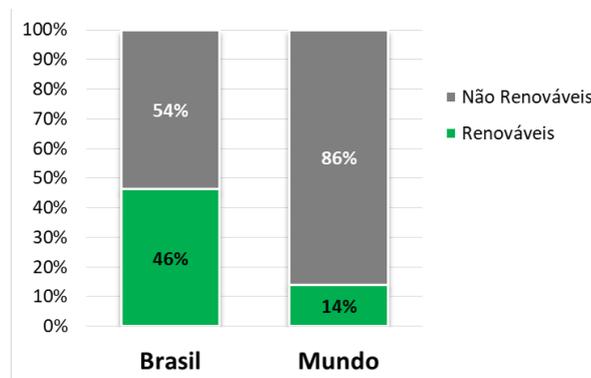


Figura 2 – Utilização de fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo em 2019. Fonte: (ENERGETICA, 2021).

Diante desse cenário, pode-se perceber que é necessário explorar alternativas renováveis com potencial de contribuir amplamente no futuro. Destaca-se, portanto, a energia solar, cuja participação na matriz energética atualmente é pequena e, no entanto, apresenta alto potencial de crescimento. Especialmente no Brasil, devido à posição geográfica e à consequente incidência solar abundante (Fig. 3), a perspectiva de exploração dessa alternativa configura um cenário otimista para pesquisas no ramo (SOLAR, 2021a).

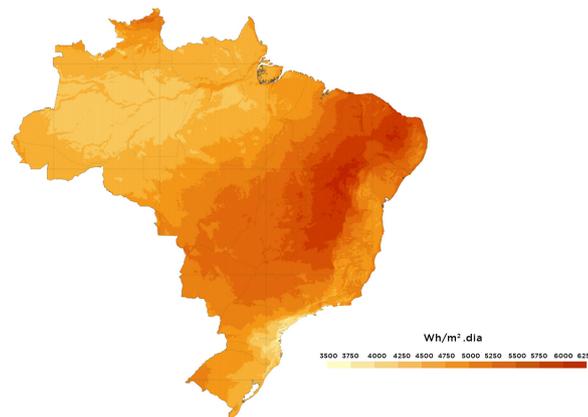


Figura 3 – Mapa de radiação solar no Brasil. **Fonte:** Adaptado de (SOLAR, 2021a).

Os materiais utilizados na confecção de células fotovoltaicas que são comercializadas atualmente são os semicondutores, que fornecem módulos com baixa eficiência de conversão de energia. Diante disso, diversos materiais vêm sendo estudados como alternativa para melhor aproveitamento da radiação eletromagnética incidente na Terra, dentre os quais destacam-se os ferroelétricos, que são o foco deste trabalho.

Os materiais ferroelétricos fotovoltaicos ainda não são utilizados na confecção de módulos comerciais uma vez que a eficiência em laboratório ainda não atingiu valores que justifiquem a substituição dos semicondutores. Entretanto, estudos comprovam que características do material podem ser manipuladas a fim de aprimorar a resposta fotovoltaica e, conseqüentemente, aumentar a eficiência, fazendo com que seu estudo se torne atraente.

Neste trabalho serão analisadas detalhadamente as células fotovoltaicas de semicondutores e de ferroelétricos, explorando as propriedades individuais de cada material. São, também, analisados os módulos comerciais utilizados atualmente e exploradas as características dos ferroelétricos que podem ser manipuladas a fim de fornecer uma boa perspectiva de futuro para sua aplicação.

1 Célula Fotovoltaica de Materiais Semicondutores

Os materiais de natureza semicondutora são aqueles que apresentam condutividade intermediária entre bons condutores e isolantes. Além disso, sua condutividade pode ser controlada pela temperatura ou pela adição de impurezas (dopantes). Sendo assim, os semicondutores se dividem em intrínsecos (puros) e extrínsecos (dopados com impurezas) (CAPAZ, 2019a).

1.1 Materiais Semicondutores Intrínsecos

Em uma estrutura atômica, um elétron pode ocupar apenas níveis determinados de energia, tendendo a ocupar aqueles de mais baixa energia. Entretanto, devido ao princípio de exclusão de Pauli, a quantidade de elétrons por nível energético é limitada, forçando-os a ocupar níveis mais altos conforme os mais baixos são preenchidos. No caso em que é analisado um conjunto muito grande de átomos simultaneamente, como é caso de um sólido, os níveis eletrônicos são muito próximos, formando uma faixa muito densa e quase contínua de energia. Essa faixa pode ser dividida em duas bandas de energia que compreendem, cada uma, aproximadamente metade da quantidade total de níveis energéticos. Os níveis de mais baixa energia ficarão preenchidos e configurarão a banda de valência, enquanto os demais níveis configurarão a banda de condução. Entre essas bandas, existe um intervalo de energia proibido aos elétrons, conhecido como Gap (CAPAZ, 2019b).

Caso a banda de condução apresente alguns níveis vazios e outros preenchidos, o material em questão pode ser classificado como um condutor. Caso todos os níveis da banda de condução estejam vazios, trata-se de um isolante (caso o Gap seja muito grande) ou de um semicondutor intrínseco (quando o Gap é pequeno e pode, portanto, ser vencido por meio de excitação térmica dos elétrons). Na Fig. 4, pode-se observar os níveis de energia de um material que pode ser identificado como um semicondutor, uma vez que à temperatura zero o comportamento é isolante, mas ao aumentar a temperatura, a energia térmica é suficiente para vencer o gap.

1.2 Materiais Semicondutores Extrínsecos

A dopagem consiste na inserção de pequenas quantidades de impurezas substitucionais em um material, funcionando como um “defeito” na estrutura cristalina, de forma que um átomo do cristal seja substituído por outro. Para o caso dos semicondutores, é interessante que o átomo inserido possua valência diferente dos átomos do material, ou seja, possua uma quantidade maior ou menor de elétrons de valência. Dessa forma, podemos ter dopantes de dois tipos: doadores e aceitadores (CAPAZ, 2019a).

No caso de doadores (material tipo-n), insere-se um átomo com um elétron a mais de valência (inserção de um átomo do grupo V em um cristal do grupo IV, por exemplo). Tal elétron

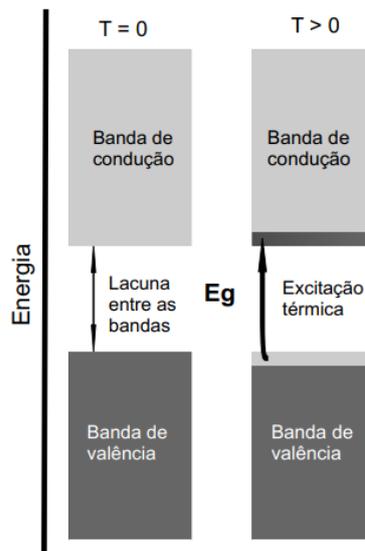


Figura 4 – Representação de um semicondutor que se comporta como um isolante à $T=0$ e que apresenta promoção dos elétrons para a banda de condução à $T>0$. Fonte: (SOUZA, 2006).

não ficará livre, mas sim preso ao centro de carga positivo. No entanto, a energia de ligação é pequena, de forma que mesmo à temperatura ambiente a energia térmica é capaz de desprender o elétron do próton e promovê-lo para a banda de condução. A energia de ligação da impureza doadora é menor, o que faz com que o nível de energia doador E_d fique um pouco abaixo da banda de condução (CAPAZ, 2019a).

Analogamente, no caso de aceitadores (material tipo-p), insere-se um átomo com um elétron a menos de valência (inserção de um átomo do grupo III em um cristal do grupo IV, por exemplo). A ausência de elétron pode ser tratada como um “buraco”. O nível de energia do aceitador E_a fica um pouco acima da banda de valência (CAPAZ, 2019a). Na Fig. 5 podem ser observados os níveis de energia doador para o material tipo-n e aceitador para o material tipo-p.

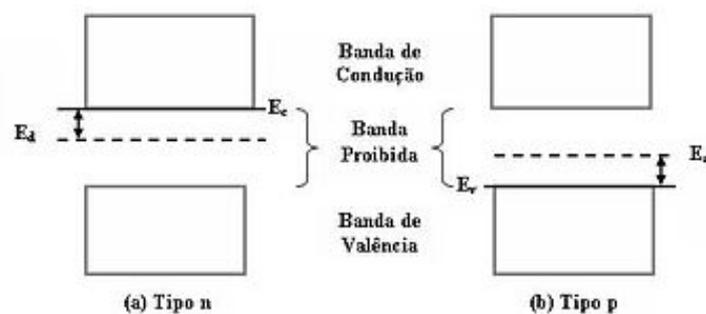


Figura 5 – Representação esquemática dos níveis de energia nos semicondutores extrínsecos do tipo-n e do tipo-p, respectivamente. Fonte: (SANTOS, 2020).

1.3 Dispositivos Semicondutores: Junção p-n

O semicondutor tipo-n recebe esse nome por apresentar uma densidade n de elétrons na banda de condução. Analogamente, o material tipo-p apresenta uma densidade p de buracos. Quando dois semicondutores de tipos diferentes são colocados em contato, origina-se uma junção p-n (diodo de junção) na qual os elétrons da região n tenderão a se difundir para a região p e os buracos da região p se difundirão para a região n. Dessa forma, gera-se um acúmulo de carga negativa na região p e de carga positiva na região n que se restringe a uma região chamada camada de depleção, próxima à superfície. A difusão dará origem a um campo elétrico que aumenta até que seja atingida uma situação de equilíbrio na qual o campo elétrico impede que a difusão continue (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Na Fig. 6 está representada a junção p-n antes e depois da formação da camada de depleção.

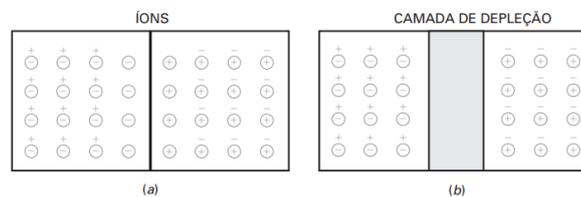


Figura 6 – Representação esquemática da junção p-n com a formação dos íons em (a) e com a camada de depleção em (b). **Fonte:** (MALVINO; BATES, 2016).

Quando não é aplicada tensão sobre a junção, não haverá circulação de corrente. Quando se aplica uma tensão, ela pode ter polarização inversa ou direta (Fig. 7).

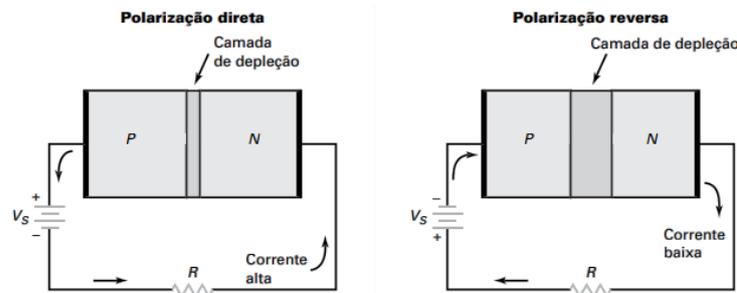


Figura 7 – Polarizações direta e inversa em uma junção p-n. **Fonte:** (MALVINO; BATES, 2016).

Na polarização direta, aplica-se tensão positiva ao lado p do material e tensão negativa do lado n do material. Dessa forma, os sinais iguais das cargas da fonte e do material farão com que os portadores de carga tendam a se aproximar da região de junção, diminuindo a camada de depleção. Caso a tensão aplicada seja maior que a tensão da camada de depleção (tensão de joelho), os elétrons da região n terão energia suficiente para entrar na região p, de onde seguirão até o lado oposto do diodo, configurando, assim, a passagem de uma corrente contínua pelo material (MALVINO; BATES, 2016).

Na polarização inversa aplica-se tensão positiva ao lado n do material e tensão negativa do lado p do material. Dessa forma, os portadores de carga serão atraídos à fonte, tendendo

a se afastar da região de junção e, conseqüentemente, aumentando a camada de depleção até que sua diferença de potencial se iguale à tensão aplicada. Nessa configuração, pares de elétrons livres e lacunas são gerados por energia térmica e podem conseguir cruzar a junção caso estejam em número suficiente, fazendo com que circule uma pequena corrente no circuito (corrente de saturação), que independe da tensão aplicada. Pode-se ter, também, uma corrente de fuga da superfície causada por impurezas e imperfeições. Ainda assim, a corrente na polarização inversa é pequena demais para ser notada, podendo ser considerada como aproximadamente zero. Ao seguir aumentando a tensão reversa, pode-se atingir a tensão de ruptura do diodo, na qual o dispositivo é danificado e passa a conduzir corrente intensamente. A curva típica de um diodo pode ser observada na Fig. 8 (MALVINO; BATES, 2016).

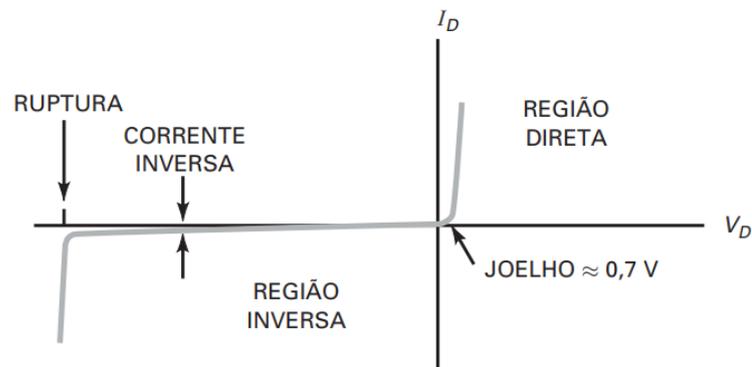


Figura 8 – Curva típica de corrente em função da tensão aplicada em um diodo. **Fonte:** (MALVINO; BATES, 2016).

Na Fig. 9 pode-se visualizar os valores para as tensões na região direta e para a tensão de ruptura.

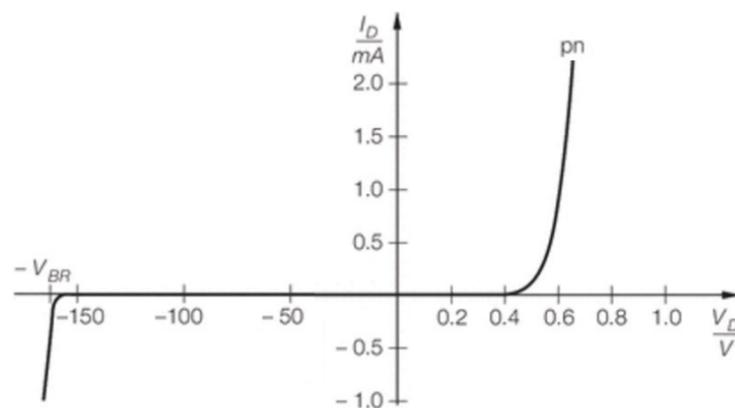


Figura 9 – Curva típica de corrente em função da tensão aplicada em um diodo com valores de escala. **Fonte:** (TIETZE; SCHENK; GAMM, 2008).

A densidade de corrente total J_{tot} no diodo na polarização direta é dada por:

$$J_{tot}(\Delta V) = J_{nr}(0) \left[e^{\frac{e\Delta V}{k_B T}} - 1 \right] \quad (1.1)$$

Onde ΔV é a tensão aplicada, J_{nr} é a corrente de recombinação no diodo, e é a carga

do portador de carga, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Essa equação é conhecida como Equação de Shockley, ou equação do diodo ideal (CAPAZ, 2019a). A corrente de recombinação representa um fluxo de elétrons da região n para a região p e é proporcional à tensão da barreira de potencial V_0 da seguinte forma:

$$J_{nr}(0) \propto e^{\frac{-eV_0}{k_B T}} \quad (1.2)$$

A energia do Gap de uma junção p-n pode ser obtida de diversas formas diferentes, dentre as quais uma das mais simples consiste em fazer incidir luz com comprimentos de onda diferentes no material. Varre-se todo o espectro de frequências até que o feixe possua energia o suficiente para vencer o gap, ou seja, a partir desse momento a junção funciona como se o potencial fosse nulo, obtendo-se uma fotocorrente de curto circuito (J_{sc} - *short circuit*). Dessa forma, a partir do momento em que J_{sc} é medida, conhecemos o gap de energia (BUTLER; FROST; WALSH, 2015).

1.4 Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico é o fenômeno no qual elétrons são promovidos para a banda de condução em um semicondutor devido à incidência de radiação eletromagnética, gerando uma corrente elétrica (SOLAR, 2021c). Isso é possível porque a luz é quantizada, ou seja, é composta por “pacotes” (*quanta*) de energia chamados fótons (CARUSO; OGURI, 2006). A energia do fóton incidente ($h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência) deve ser maior ou igual à energia do Gap entre as bandas para que o efeito seja possível.

No entanto, quando o elétron é promovido, sua tendência natural é a de retornar à situação estável e decair novamente para a banda de valência ou para o nível doador por meio da emissão de um fóton. Dessa forma, para que seja gerada uma corrente elétrica, é necessário que seja aplicada uma tensão ao sistema, que será responsável por ordenar o movimento dos elétrons promovidos, impedindo, assim, que retornem à banda de valência ou ao nível aceitador.

1.5 Célula Fotovoltaica

Uma célula fotovoltaica é um dispositivo de junção p-n que gera corrente elétrica a partir da incidência de radiação eletromagnética, fazendo uso, portanto, do efeito fotovoltaico. Dessa forma, ao incidir radiação eletromagnética em uma célula fotovoltaica de semicondutor, a energia dos fótons incidentes será transferida para elétrons no semicondutor tipo-n, excitando-os para a banda de condução. Na ausência de uma tensão aplicada, os elétrons tenderão a retornar à situação estável por meio da emissão de um fóton, mas quando há tensão na polarização direta, os elétrons são orientados e, caso a voltagem supere a barreira da camada de depleção, passam para o material tipo-p e assim é gerada uma corrente elétrica (CIA, 2016).

Na Fig. 10, pode-se observar uma célula solar. Silício é dopado com fósforo (impureza doadora) para que se torne um material tipo-n. Quando dopado com boro (impureza aceitadora) o silício se torna um material tipo-p. Ao colocar em contato os dois materiais em uma junção p-n

e fazer incidir sobre o sistema uma radiação eletromagnética, os elétrons se desprenderão do nível doador para a banda de condução no material tipo-n. Ao adicionar uma fonte de tensão nesse sistema, os elétrons serão ordenados a percorrer o caminho do material tipo-n para o material tipo-p (polarização direta) gerando, portanto, corrente.

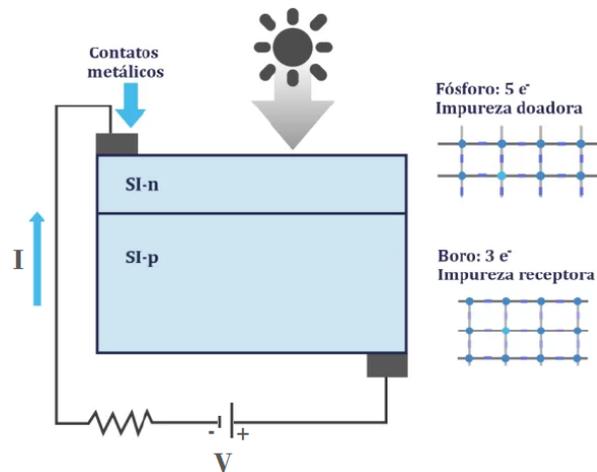


Figura 10 – Representação do efeito fotovoltaico em uma célula solar. Nessa imagem, I representa o sentido do fluxo de elétrons, e não o sentido de corrente convencional. **Fonte:** Adaptado de (CIA, 2016).

Quando a célula fotovoltaica opera em comprimentos de onda incidentes correspondentes à luz visível, ela pode ser chamada de célula solar, uma vez que a radiação solar que chega à Terra é mais abundante nesse intervalo de frequências, como pode ser visualizado na Fig. 11.

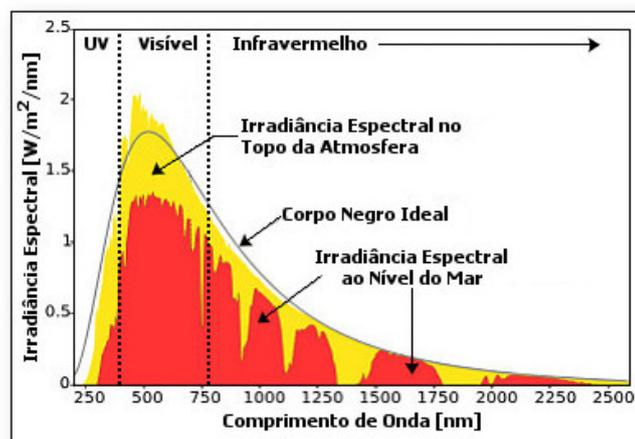


Figura 11 – Espectro da radiação solar na Terra. **Fonte:** (INTERNACIONAL, 2016).

2 Célula Fotovoltaica de Materiais Ferroelétricos

Cristais são formados por pequenas partes que configuram um arranjo periódico (ordenamento de longo alcance) e, a esse arranjo, dá-se o nome de estrutura cristalina. A definição das diferentes formas de organização dos pontos geométricos de um cristal se dá por meio das Redes de Bravais, que consistem em um conjunto infinito de pontos com determinado arranjo e orientação, de forma que pareçam sempre os mesmos quando observados de quaisquer outros pontos da rede (KITTEL, 2018). Além da simetria de translação, as Redes de Bravais podem ter outros tipos de simetrias pontuais (rotações, reflexões e inversões que levam a rede nela mesma). Existem, ao todo 32 grupos pontuais que correspondem às 32 possíveis operações diferentes de simetria em um cristal, ignorando operações de translação (CAPAZ, 2019c; XU, 1991).

Sabe-se que as simetrias estruturais de um cristal afetam suas propriedades físicas e estruturais, tais como propriedades dielétricas, ferroelétricas, entre outras. Vinte e um dos trinta e dois grupos pontuais existentes não possuem simetria central, o que significa que cristais desses grupos podem possuir um ou mais eixos cristalográficos. Dez desses grupos não centrossimétricos apresentam apenas um eixo de direção única no qual a distribuição atômica é diferente em cada extremidade, configurando o que se denomina polarização espontânea. O eixo de polarização normalmente coincide com o eixo cristalino (XU, 1991).

A polarização espontânea pode ser visualizada como uma distribuição de íons positivos e negativos no cristal a uma certa temperatura de modo que o centro de cargas positivas não coincida com o centro de cargas negativas. Dessa forma, os íons podem ser considerados dipolos elétricos que configurarão a polarização do material (XU, 1991).

Ainda que o cristal seja não centrossimétrico, a soma total dos momentos elétricos ao longo dos eixos polares pode ser nula, não havendo, portanto, polarização. Dessa forma apenas cristais com um único eixo de polarização apresentarão um vetor P_s de polarização espontânea. O vetor P_s depende da temperatura (Fig. 12) e, quando o cristal apresenta polarização espontânea em um intervalo de temperatura e a direção de P_s pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo, ele recebe o nome de cristal ferroelétrico (XU, 1991).

2.1 Domínios Ferroelétricos e Curva de Histerese

Em materiais ferroelétricos, os dipolos elétricos são uniformemente alinhados em regiões denominadas domínios. A interface entre dois domínios recebe o nome de parede de domínio. Caso o material seja não polarizado, a distribuição dos domínios é feita aleatoriamente, de forma que a soma total das contribuições de domínios seja nula. Quando um campo elétrico externo é aplicado, no entanto, os domínios são orientados em uma mesma direção e, ao desligar o campo externo, parte dos domínios permanecerá orientada (efeito de memória) (SANTOS, 2009). A estrutura de domínios de um material ferroelétrico está representada na Fig. 13.

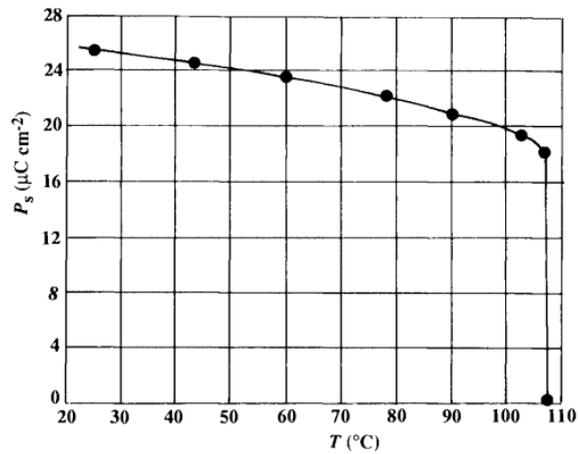


Figura 12 – Variação da polarização espontânea com a temperatura em materiais ferroelétricos. **Fonte:** (XU, 1991).

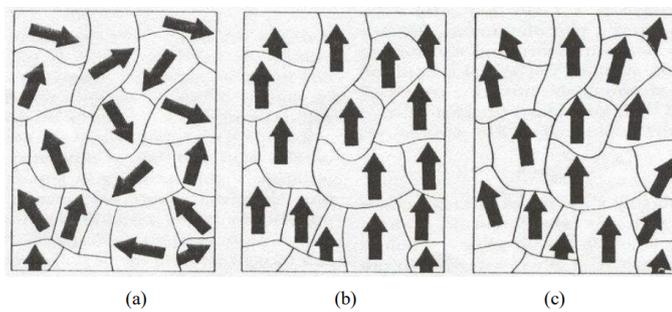


Figura 13 – Representação dos domínios ferroelétricos em um material (a) não polarizado (b) quando é aplicado um campo elétrico externo e (c) após o campo externo ser desligado (efeito de memória). **Fonte:** (SANTOS, 2009).

Dessa forma, o vetor de polarização apresenta dependência não linear com o campo elétrico, podendo essa dependência ser representada pela curva de histerese ferroelétrica (Fig. 14).

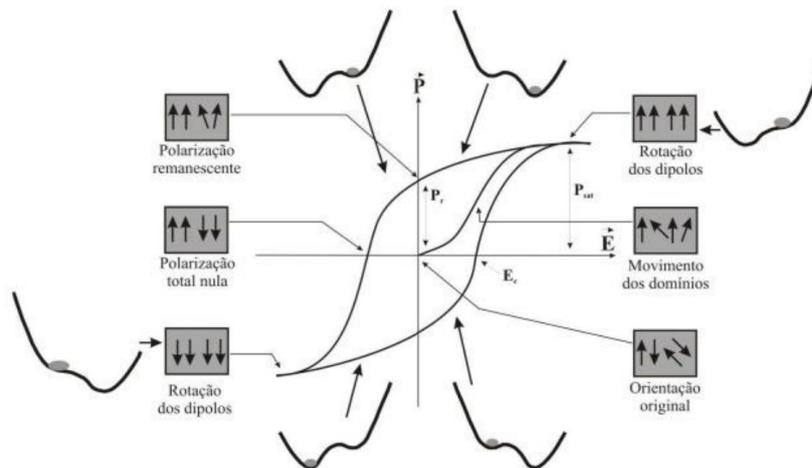


Figura 14 – Curva de histerese de um material ferroelétrico ideal. **Fonte:** (PARANHOS, 2011).

2.1.1 Visualização da Estrutura de Domínios

É possível visualizar a estrutura de domínios de um material ferroelétrico por meio de um método de caracterização por imageamento chamado de Microscopia de Piezoresposta (PFM - *Piezoresponse Force Microscopy*). Nessa técnica, uma ponteira condutora faz uma varredura da amostra e é aplicada uma diferença de potencial entre a ponta do aparato e a amostra, de forma que, se a amostra for ferroelétrica, essa diferença de potencial irá gerar uma vibração na amostra (efeito piezoelétrico inverso), que é detectada. Podem ser obtidas respostas de deformação na direção vertical (fora do plano - PRZ) ou na direção horizontal (no plano - PRX e PRY) (GONCALVES, 2013).

Na Fig. 15 pode-se observar imagens de piezoresposta obtidas em uma cerâmica transparente. As paredes que separam as regiões claras e escuras adjacentes que aparecem em (e) são paredes de 180° . A separação de faixas com diferentes contrastes representa uma parede de 90° e as listras menores distribuídas pelo grão são também domínios separados por paredes de 90° . Essas paredes podem ser observadas em destaque na Fig. 16.

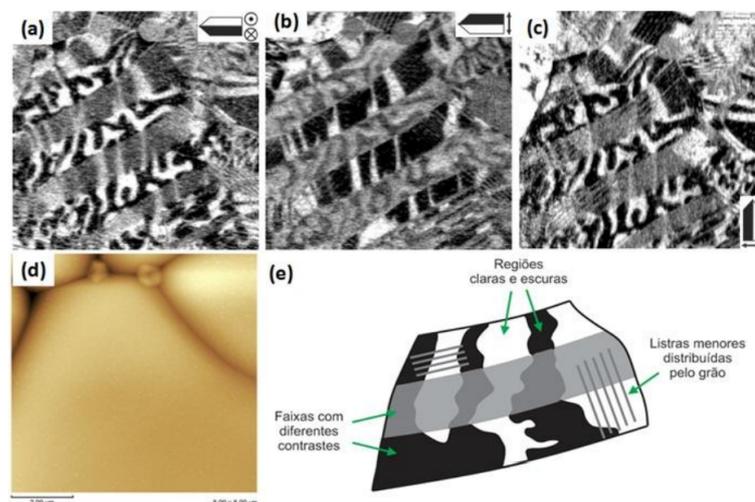


Figura 15 – Imagens resultantes da microscopia de piezoresposta realizada em uma amostra ferroelétrica: (a) PRZ; (b) PRX e (c) PRY. (d) Imagem de topografia. (e) Destaque dos elementos que podem ser visualizados nas imagens de piezoresposta. **Fonte:** (GONCALVES, 2013).

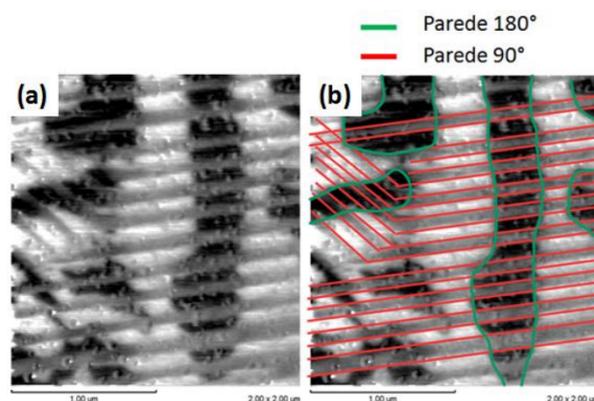


Figura 16 – (a) Imagem de piezoresposta fora do plano (PRZ) em um material ferroelétrico e (b) mesma imagem com paredes de domínio destacadas. **Fonte:** (GONCALVES, 2013).

2.2 Temperatura de Curie e Transição de Fase

Os materiais ferroelétricos normais apresentam uma temperatura de transição de fase denominada Temperatura de Curie (T_c) acima da qual o material passa a ser paraelétrico, ou seja, o material muda da fase ferroelétrica para uma não polar. A essa transição, associa-se uma mudança na estrutura cristalina do material, sendo a estrutura mais simétrica na fase paraelétrica. Na temperatura de transição de fase o material atinge o valor máximo possível de permissividade dielétrica. Na fase paraelétrica a permissividade irá diminuir com o aumento da temperatura (SANTOS, 2009).

Pode-se observar pela Fig. 17 que, de fato, na transição de primeira ordem o parâmetro de ordem, que é a polarização, cai abruptamente para zero, enquanto na transição de segunda ordem a polarização varia continuamente até se anular.

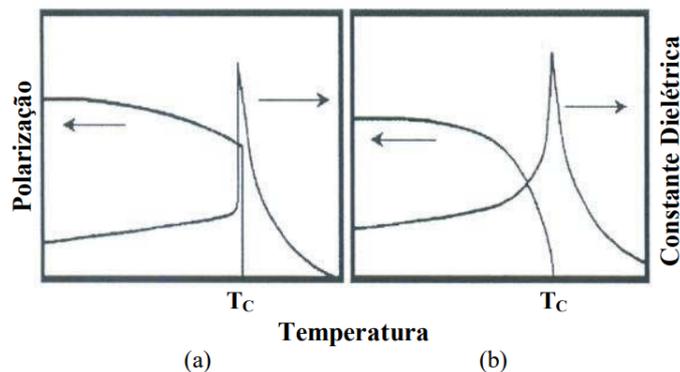


Figura 17 – Dependência da polarização e da permissividade dielétrica relativa (constante dielétrica) com a temperatura para transições (a) de primeira ordem e (b) de segunda ordem. **Fonte:** (SANTOS, 2009).

2.3 Campo de Despolarização

O campo de despolarização surge em oposição à polarização espontânea do material ferroelétrico e é proporcional a esta. Buscando atingir a situação mais energeticamente estável, a polarização espontânea se divide na estrutura de domínios, o que acaba por diminuir a influência do campo de despolarização. Nos materiais ferroelétricos, há ainda a presença de portadores de carga livres, que também contribuem para a diminuição desse campo por meio de acúmulo próximo à superfície perpendicular à polarização (WURFEL; BATRA, 1976).

Em alguns materiais, conectá-los em curto circuito compensa completamente o campo de despolarização, mas quando a polarização não é homogênea isso não é possível, nesse caso o campo apenas suaviza o valor da polarização espontânea no interior do material e não a destrói completamente (GLINCHUK; ELISEEV; STEPHANOVICH, 2002).

A espessura do material e , conseqüentemente, a espessura dos domínios, apresenta dependência inversa com o campo de despolarização, ou seja, quanto mais fino for o material, maior será o valor do campo. Esse valor aumenta até que a espessura do filme seja equivalente à espessura crítica, na qual o material sofrerá transição para a fase paraelétrica. Na transição, o valor do campo cai abruptamente para zero (GLINCHUK; ELISEEV; STEPHANOVICH, 2002).

O principal efeito desse campo é a diminuição da temperatura crítica e o aumento da espessura crítica. Dessa forma, sua influência é direta sobre a estrutura de domínios e sobre a condutividade do material (GLINCHUK; ELISEEV; STEPHANOVICH, 2002).

2.4 Célula Fotovoltaica

Nos materiais ferroelétricos, as paredes de domínio atuam de maneira análoga à camada de depleção nas junções p-n de materiais semicondutores. A polarização espontânea existente nesses materiais gera um desequilíbrio nas cargas nas paredes de domínio, induzindo uma queda no potencial eletrostático através destas de maneira semelhante ao que acontece na camada de depleção da junção p-n. No entanto, como as paredes de domínio podem ser muito finas (2 nm), o campo elétrico é muito mais forte e a separação de cargas acontece de maneira mais eficiente nos ferroelétricos. Na Fig. 18 está representado esquematicamente o funcionamento desse dispositivo (BUTLER; FROST; WALSH, 2015).

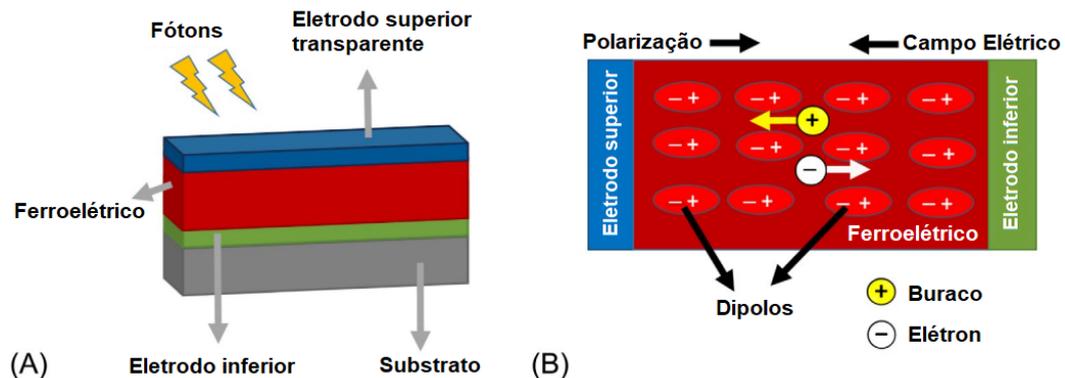


Figura 18 – Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica de material ferroelétrico. **Fonte:** Adaptado de (FIX, 2019).

Ao incidir radiação eletromagnética em uma célula fotovoltaica de ferroelétrico, a energia dos fótons incidentes será transferida para o par elétron-buraco, separando-os em portadores de cargas livres que são imediatamente orientadas pelo campo de despolarização, de forma que não tendem a retornar à situação estável por meio da emissão de um fóton. Assim, os elétrons percorrem o caminho da parede de domínio até chegar ao domínio ferroelétrico vizinho e assim por diante, conduzindo corrente elétrica no material (BUTLER; FROST; WALSH, 2015).

Caso apenas um elétron fosse passado pela parede de domínio, este deveria ter um tempo de recombinação grande o suficiente para que chegasse à outra extremidade do material e pudesse ser fornecido ao circuito antes de sofrer recombinação, ou seja, o tempo de vida no estado excitado deveria ser grande. Como, no entanto, são diversos os elétrons que passam de uma região para a outra, esse tempo não tem grande influência sobre a geração de corrente, uma vez que com vários elétrons livres o movimento não depende que todos eles percorram individualmente o caminho inteiro até o final do material.

Nos ferroelétricos, a voltagem de circuito aberto (V_{oc} - *open circuit voltage*), que representa a voltagem máxima que pode ser gerada pela célula, tem relação direta com a estrutura

de domínios. Resultados experimentais mostram que a melhor resposta fotovoltaica é obtida quando os domínios são ordenados periodicamente e com polarização total alinhada perpendicularmente às paredes de domínio. Quando as medidas são tomadas paralelamente às paredes de domínio, a voltagem de circuito aberto é nula, enquanto na direção perpendicular mede-se altos valores para essa V_{oc} (YANG et al., 2010). Na Fig. 19 pode-se observar a estrutura de domínios no material e a corrente elétrica gerada pela incidência de uma radiação eletromagnética.

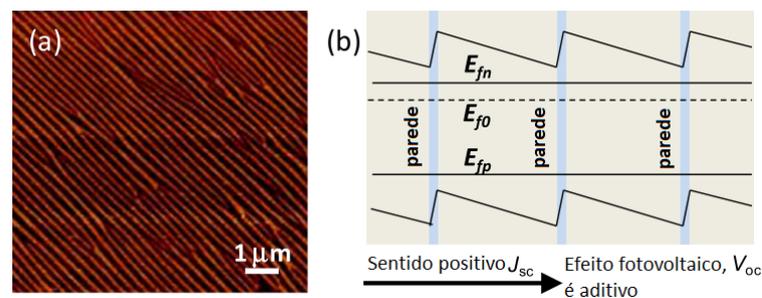


Figura 19 – (a) Imagem gerada por microscopia de piezoresposta que mostra paredes de domínio bem alinhadas em um material ($BiFeO_3$); (b) Esquemático do alinhamento das paredes de domínio e fluxo de corrente quando há incidência luminosa. **Fonte:** Adaptado de (SEIDEL et al., 2011).

Quando o material apresenta apenas um grande domínio, V_{oc} é nula. Conforme diminui-se a espessura dos domínios e, conseqüentemente, aumenta sua quantidade, pode-se perceber um aumento linear em V_{oc} , que pode ser visualizado na Fig. 20 (YANG et al., 2010).

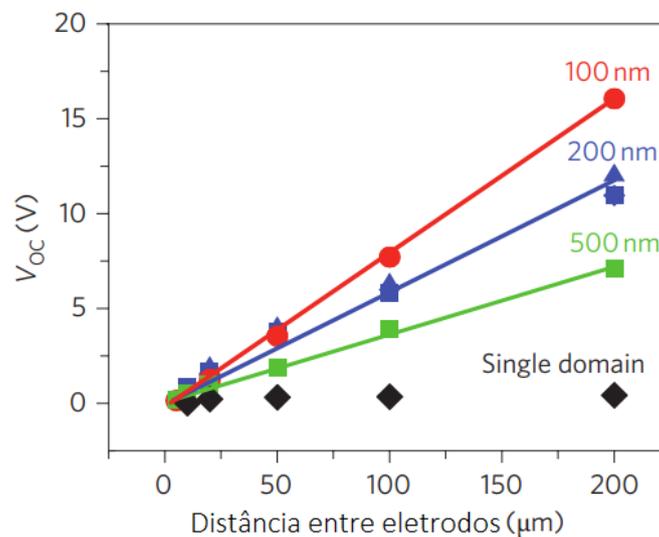


Figura 20 – Relação entre V_{oc} e a espessura de domínios. Quanto menor a espessura de cada domínio, maior a quantidade total de domínios alinhados no material. **Fonte:** Adaptado de (YANG et al., 2010).

2.4.1 Resultados Experimentais

Sabendo que os materiais ferroelétricos apresentam um vetor de polarização espontânea, a medição da corrente elétrica gerada pela incidência de luz nesses materiais depende do posicionamento dos terminais do amperímetro. Dessa forma, ao medir a corrente na direção da polarização espontânea, pode-se obter um sinal positivo ou negativo, dependendo do sentido do

vetor. Ao medir a corrente na direção perpendicular à polarização o sinal obtido será nulo. A medição nessas três situações pode ser visualizada na Fig. 21 (YAO et al., 2021).

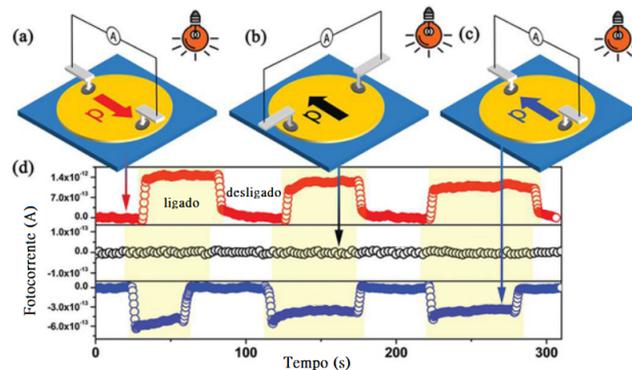


Figura 21 – Medição de fotocorrente em função do tempo ao incidir uma luz pulsada em um material ferroelétrico. **Fonte:** Adaptado de (YAO et al., 2021).

A voltagem se comporta de maneira análoga, como pode-se verificar na Fig. 22, na qual observam-se resultados da medição da voltagem em um material ferroelétrico sobre o qual é incidida radiação pulsada de dois comprimentos de onda distintos no mesmo sentido da polarização (linha vermelha) e no sentido oposto (linha azul) (LU; ZHAO; LI, 2011).

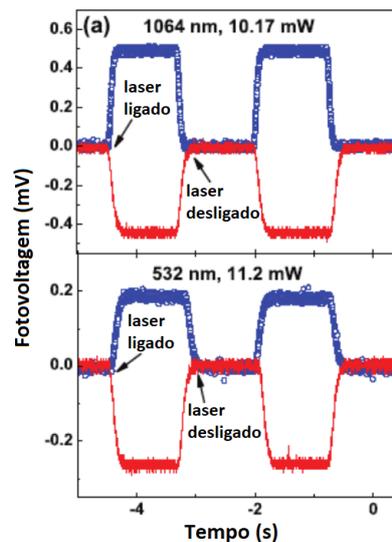


Figura 22 – Voltagem gerada pela incidência de um laser de 1064 nm e 532 nm em um material ferroelétrico ($LiNbO_3$) no eletrodo positivo (linha vermelha) e no eletrodo negativo (linha azul). **Fonte:** Adaptado de (LU; ZHAO; LI, 2011).

Em um experimento que avaliava a fotocorrente gerada no material $BiFeO_3$, verificou-se que, ao incidir um laser de comprimento de onda 980 nm, media-se uma corrente de -25 nA e uma voltagem de 0.4 V no mesmo sentido da polarização e de 25 nA e -0.4 V no sentido oposto, caindo imediatamente a zero quando o laser era desligado. Esse resultado comprova que a direção da fotocorrente depende da direção da polarização espontânea do material. No mesmo experimento, a exposição do material à radiação contínua por um intervalo de 10 minutos não resultou em degradação da corrente de curto circuito, o que comprova que a fotocorrente é

estável (MAI et al., 2018). Os resultados desse experimento podem ser visualizados na Fig. 23 (MAI et al., 2018).

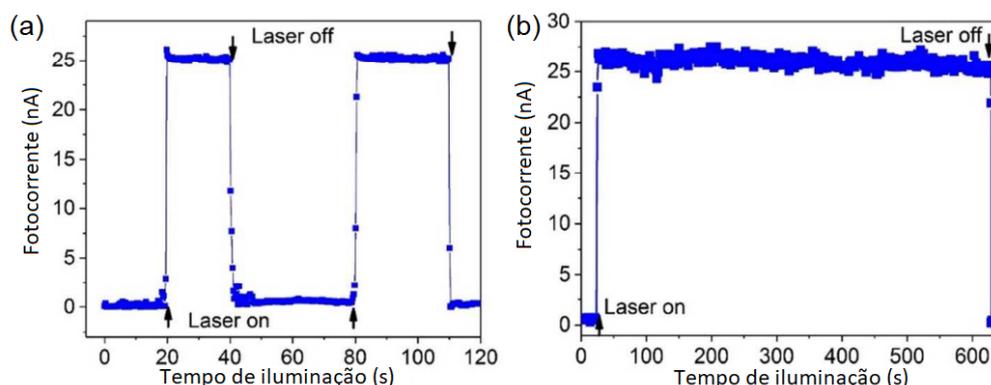


Figura 23 – Dependência temporal da fotocorrente em um material ferroelétrico com a incidência de um laser de comprimento de onda 980 nm na direção oposta à do vetor de polarização espontânea em configuração (a) pulsada e (b) contínua por 10 minutos. **Fonte:** Adaptado de (MAI et al., 2018).

Além disso, ao variar a intensidade do laser, pode-se perceber que a voltagem de circuito aberto (V_{oc}) não sofre grandes alterações, enquanto a corrente de circuito aberto (J_{sc}) aumenta conforme a intensidade da luz incidente aumenta, resultados que podem ser verificados na Tabela 1 (MAI et al., 2018).

Tabela 1 – Valores de voltagem de circuito aberto e de corrente de curto circuito com a variação da intensidade do laser de 980 nm incidente. **Fonte:** (MAI et al., 2018).

Intensidade do laser (mW)	Voltagem de Circuito Aberto (V_{oc} , V)	Corrente de Circuito Aberto (I_{sc} , nA)
100	0,39	13
150	0,41	20
200	0,38	28
250	0,42	38
300	0,38	47
350	0,40	49

2.5 Comparação entre Células Fotovoltaicas

Nos dispositivos fotovoltaicos de semicondutores, o princípio de funcionamento se baseia na separação de cargas pela diferença de composição dos materiais envolvidos. Nos ferroelétricos esse fenômeno se baseia na separação de cargas que acontece devido ao campo de despolarização criado nas paredes de domínio, ou seja, o campo separa o par elétron-buraco em portadores de carga livres e também os impede de sofrer recombinação, assim a corrente elétrica proveniente da incidência de radiação eletromagnética pode circular livremente (BUTLER; FROST; WALSH, 2015).

Destaca-se, portanto, que nos materiais ferroelétricos não há necessidade de aplicar uma tensão externa para que a corrente possa circular, como acontece nos semicondutores, uma vez que esse papel é exercido pelo campo de despolarização.

Por fim, pode-se enfatizar que nos materiais semicondutores a voltagem máxima da célula é limitada pela camada de depleção, enquanto nos ferroelétricos essa voltagem é ajustável pela quantidade de domínios no material.

Na Fig. 24 está representado o princípio de funcionamento de cada uma das células fotovoltaicas aqui mencionadas.

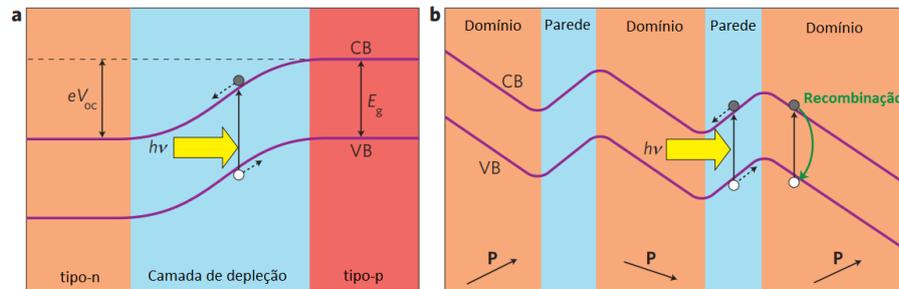


Figura 24 – Representação esquemática do efeito fotovoltaico em (a) uma junção p-n através da camada de depleção e (b) um material ferroelétrico através das paredes de domínio. **Fonte:** Adaptado de (HUANG, 2010).

3 Desafios Tecnológicos

3.1 Células e Módulos Comerciais Semicondutores: Panorama Geral

As células fotovoltaicas que são atualmente comercializadas (Fig. 25) são as de materiais semicondutores. Nestas, os terminais elétricos são uma película de alumínio ou prata na parte inferior e uma fina grade de coletores metálicos impressos na parte superior da célula. Isso se dá devido ao fato de que a parte superior deve ser translúcida para poder receber a luz, não podendo, portanto, ser bloqueada por um terminal metálico semelhante ao da base inferior. Além disso, a célula é revestida por uma camada de material antirreflexivo cuja função é a de aumentar a absorção (VILLALVA, 2015).

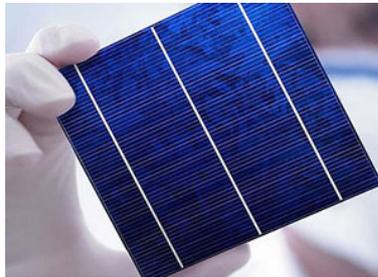


Figura 25 – Célula Fotovoltaica com grades metálicas formadas por um conjunto de condutores finos ligados a três condutores principais. **Fonte:** (SOLAR, 2021b).

Um conjunto de células configura um painel fotovoltaico (Fig. 26). Esse arranjo se faz necessário pois as células comercializadas são normalmente rígidas e quebradiças, por isso precisam ser montadas em módulos para que possam ter resistência mecânica para serem utilizadas.



Figura 26 – Painel fotovoltaico. **Fonte:** (SOLAR, 2021b).

A eficiência do painel fotovoltaico é medida em $\%/m^2$, o que representa o potencial de conversão da radiação eletromagnética incidente em energia por metro quadrado. Por exemplo, em um painel com eficiência de $15\%/m^2$, do total de radiação captado, 15% será convertido em eletricidade (SOLAR, 2021b).

Existem diversas tecnologias que podem ser empregadas atualmente na fabricação de células fotovoltaicas, dentre as quais destacam-se as que utilizam silício monocristalino, silício policristalino e filmes finos, que serão brevemente exploradas a seguir, por serem as mais comercializadas.

3.1.1 Silício Monocristalino

Para a fabricação dessas células, utiliza-se blocos de silício ultrapuro aquecidos a altas temperaturas e submetidos a um processo de formação de cristal do qual resulta o lingote de silício monocristalino. O lingote é então serrado e fatiado para produzir *wafers* (bolachas finas). Esse material então é dopado para que sejam formadas as camadas p e n. Finalmente o material recebe a película metálica na base inferior e a grade metálica na base superior, recebendo, também, a camada de material antirreflexivo. Essas são as células com maior eficiência dentre as disponíveis no mercado (de 15 a 18%) e podem ser produzidas em larga escala, no entanto o custo de produção é o mais elevado (VILLALVA, 2015).

3.1.2 Silício Policristalino

O lingote de silício cristalino se forma por um aglomerado de pequenos cristais de tamanhos e orientações diferentes, sendo também serrado e submetido ao processo de dopagem, adição de terminais elétricos e tratamento antirreflexivo. O processo de fabricação tem custo mais baixo que o do silício monocristalino, no entanto sua eficiência é ligeiramente menor (de 13 a 15%) (VILLALVA, 2015).

3.1.3 Filmes Finos

As células de filmes finos são fabricadas por meio da deposição de materiais sobre uma base (rígida ou flexível). A vantagem é que podem ser empregadas pequenas quantidades de matéria prima no processo de deposição, evitando o desperdício que ocorre na serragem dos *wafers*, dessa forma o custo é menor. Além disso, a técnica requer temperaturas menores e apresenta complexidade de fabricação menor, o que facilita a produção em larga escala. Módulos de filmes finos são formados de uma única célula cuja dimensão corresponde à do módulo, uma vez que essa dimensão se restringe à área da base para a fabricação. Apesar das facilidades de fabricação e do baixo custo, são as células que apresentam menor eficiência dentre as mencionadas (VILLALVA, 2015).

Painéis fotovoltaicos com os três tipos de células comerciais mencionadas podem ser visualizados na Fig. 27.

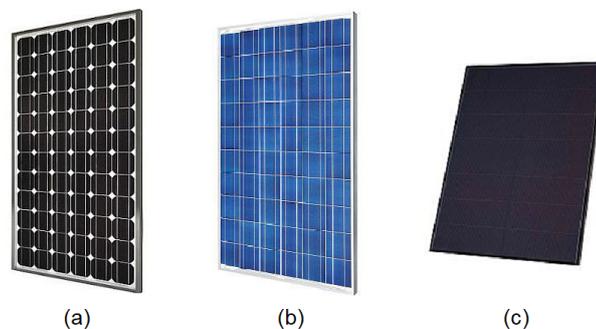


Figura 27 – Tipos de painéis fotovoltaicos: (a) silício monocristalino; (b) silício policristalino e (c) filmes finos. Fonte: adaptada de (SOLAR, 2021b).

3.1.4 Comparação entre as Diferentes Células

Faz-se necessária uma análise comparativa das células disponíveis no mercado para decidir a mais vantajosa a se utilizar, uma vez que as mais eficientes possuem maior custo de produção e as com menor custo de produção apresentam menor eficiência. Na Tabela 2 estão apresentados resultados comparativos das células mencionadas até aqui (VILLALVA, 2015).

Tabela 2 – Comparação da eficiência das células fotovoltaicas mais comercializadas atualmente. **Fonte:** (VILLALVA, 2015).

Material da célula fotovoltaica	Eficiência da célula em laboratório	Eficiência da célula comercial	Eficiência dos módulos comerciais
Silício monocristalino	24,7%	18%	14%
Silício policristalino	19,8%	15%	13%
Silício cristalino	19,2%	9,5%	7,9%
Silício amorfo	13%	10,5%	7,5%
Silício microcristalino	12%	10,7%	9,1%
Células híbridas	20,1%	17,3%	15,2%
CIS e CIGS	18,8%	14%	10%
Telureto de Cádmio	16,4%	10%	9%

3.2 Ferroelétricos Fotovoltaicos: Cenário Atual e Perspectiva de Futuro

Diante da eficiência limitada dos materiais utilizados na confecção de células solares atualmente, a pesquisa de materiais como os ferroelétricos vem crescendo ao longo dos anos com o objetivo de encontrar uma alternativa viável para a produção de energia renovável.

3.2.1 Manipulação da Resposta Fotovoltaica

Tendo em vista que o efeito fotovoltaico nos materiais ferroelétricos pode sofrer influência de campos elétricos externos, diferentes eletrodos utilizados ou presença de defeitos, pode-se perceber que é possível alterar a resposta fotovoltaica dos materiais pela alteração desses fatores.

Como exemplo, alguns filmes finos ferroelétricos exibem um comportamento de diodo que se assemelha ao de uma junção p-n, sendo possível inverter a direção de polarização direta e o sentido da fotocorrente controlando a direção do vetor de polarização espontânea pela aplicação de um campo elétrico externo. Esses materiais podem apresentar valores de corrente de curto circuito e de voltagem de circuito aberto diferentes quando a polarização é invertida. Uma vantagem de usar ferroelétricos ao invés de semicondutores é, portanto, a possibilidade de aumentar esses valores ao variar a polarização (PAILLARD et al., 2016).

A escolha dos eletrodos a serem utilizados também interfere na resposta fotovoltaica do material e essa é, portanto, mais uma forma de manipulá-lo a fim de obter a resposta desejada. Entretanto, a compreensão acerca dessa influência ainda é vaga atualmente (PAILLARD et al., 2016).

Outro fator que influencia na resposta fotovoltaica é a presença de defeitos como a vacância de oxigênio (quando o número de átomos de oxigênio no material é menor que o esperado),

podendo diminuir ou aumentar a resposta dependendo do material em questão (PAILLARD et al., 2016).

Por fim, como já discutido, o tamanho do material tem influencia direta sobre o módulo do vetor de polarização, dessa forma, existe uma espessura na qual é gerada a máxima fotocorrente possível. Assim, pode-se manipular o tamanho do material para atingir a melhor resposta (PAILLARD et al., 2016).

3.2.2 Engenharia de Bandgap

Até o momento, a aplicação dos ferroelétricos tem sido limitada pelos altos valores de gap, o que faz com que a absorção ocorra principalmente na faixa do ultravioleta. O objetivo que se deseja alcançar agora é o de ajustar o bandgap para valores menores, para que possa ocorrer absorção no espectro solar (PAILLARD et al., 2016).

A engenharia de gap pode ser realizada por meio de alterações na estrutura, na ordenação química do material e por dopagem. Ganham destaque nesse cenário materiais ferroelétricos com estrutura de perovskita, ou seja, materiais que possuem a forma genérica ABX_3 onde A e B são cátions e X é um ânion (TERRON, 2018). A estrutura cristalina desses materiais pode ser observada na Fig. 28.

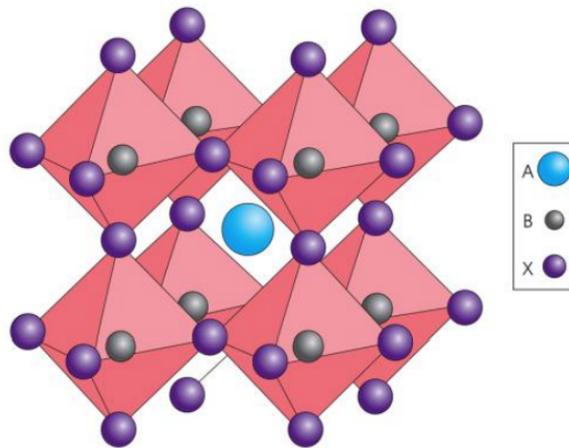


Figura 28 – Estrutura cristalina das perovskitas. **Fonte:** (TERRON, 2018).

Em alguns desses materiais, como $Bi(Zn,Ti)O_3$ (BZT), cuja estrutura é perovskita tetragonal, comprovou-se que o valor do gap é altamente sensível a mudanças no ordenamento químico do cátion B. No entanto, muitas vezes a alteração desse cátion pode levar à perda da ferroeletricidade, por isso o processo deve procurar equilibrar a polarização ferroelétrica e o gap no momento de manipular os materiais para melhor resposta fotovoltaica (YAN et al., 2017).

Existem, além dessas, as perovskitas híbridas (orgânico-inorgânicas), nas quais a estrutura é formada por um cátion inorgânico, um cátion orgânico e três ânions inorgânicos (Fig. 29). As perovskitas híbridas apresentam, atualmente, eficiência de conversão em torno de 25.2%, superando, portanto, as células comerciais de silício (ARANTES, 2021).

O controle do ordenamento químico permite, ainda, que sejam produzidas camadas do

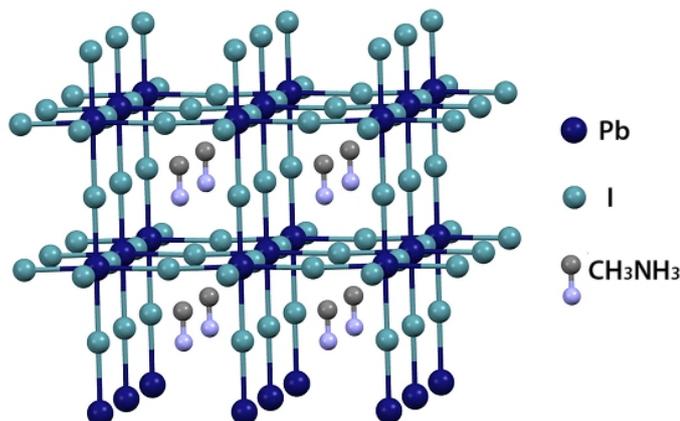


Figura 29 – Iodeto de chumbo e metilamônio ($CH_3NH_3PbI_3$), exemplo de perovskita híbrida orgânico-inorgânica. Estrutura: um cátion inorgânico (Pb^{2+}), um cátion orgânico ($CH_3NH_3^+$) e três ânions inorgânicos (I^-). **Fonte:** (TECNOLOGICA, 2017).

mesmo material com ordenamentos diferentes e que, por isso, irão absorver em diferentes regiões do espectro solar. Dessa forma, a eficiência pode ser aumentada (PAILLARD et al., 2016).

Como exemplo de engenharia de gap, pode-se citar a dopagem de $BiFeO_3$ por manganês, o que faz com que o material apresente absorção em regiões mais próximas do espectro do visível e, conseqüentemente, gaps menores. Na Fig. 30 pode-se observar o espectro de absorção à temperatura ambiente do material dopado com concentrações diferentes de manganês. Do gráfico na imagem inserida pode ser extraído o valor direto do gap, que desloca-se para valores menores conforme aumenta a concentração de Mn. Esses resultados demonstram que a dopagem com manganês pode melhorar a resposta fotovoltaica no espectro de luz visível (YAN et al., 2017).

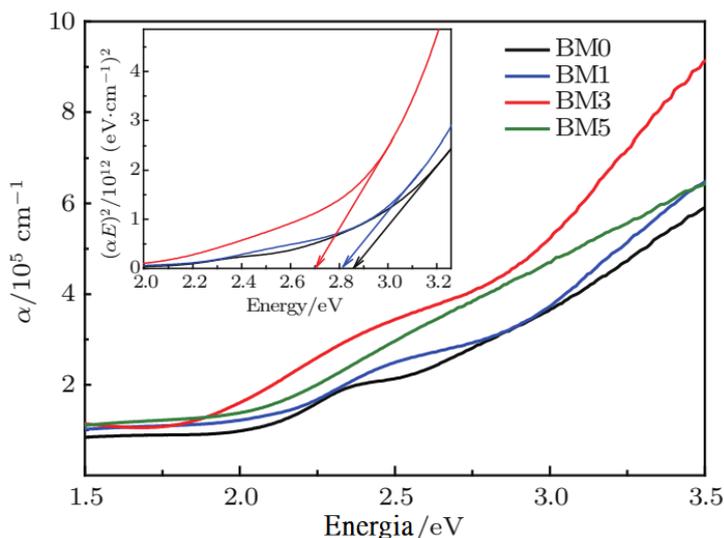


Figura 30 – Variações observadas no coeficiente de absorção de $BiFeO_3$ com dopagem de manganês em concentrações 0 mol%, 10 mol%, 30 mol% e 50 mol%, denominadas BM0, BM1, BM3 e BM5, respectivamente. **Fonte:** Adaptado de (YAN et al., 2017).

Em resumo, células fotovoltaicas de materiais semicondutores são amplamente utilizadas no mercado atualmente, podendo ser fabricadas de diversas formas distintas que variam em

custo de produção e em eficiência de conversão de energia. Entretanto, sua eficiência limitada e a necessidade de aplicação de uma tensão externa para que haja corrente faz com que o estudo de materiais ferroelétricos seja interessante, já que nesses materiais não é necessária a aplicação de uma tensão externa e podem ser variados diversos parâmetros para aumentar a resposta fotovoltaica e diminuir a energia do gap, fazendo com que seja possível a operação da célula no espectro solar.

Conclusão

Diante das discussões aqui realizadas, pode-se concluir que, apesar de não existirem ainda módulos comerciais de materiais ferroelétricos atualmente, a perspectiva de futuro para suas aplicações são boas. Isso se deve ao fato de que, além de eliminarem a necessidade presente nos semicondutores de aplicação de tensão externa e fornecerem uma voltagem máxima ajustável pela quantidade de domínios, esses materiais podem ser confeccionados de forma a melhorar a resposta fotovoltaica e diminuir a energia do gap.

Algumas dessas características manipuláveis, como a escolha dos eletrodos e a presença de defeitos, ainda não são completamente compreendidas atualmente e, portanto, faz-se necessário investigá-las a fundo para entender melhor seu papel e as consequências de sua alteração.

Resultados de pesquisas recentes com ferroelétricos comprovam o potencial da aplicação efetiva dos ferroelétricos no mercado, como a eficiência da perovskita híbrida mencionada anteriormente. Dessa forma, pesquisas nesse ramo podem fornecer resultados que auxiliarão na demanda crescente de energia pelo mundo moderno.

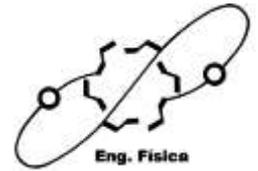
Por fim, apesar dos estudos em ferroelétricos fotovoltaicos estarem em um estágio relativamente inicial, o conhecimento adquirido no ramo e suas conexões com outras áreas podem até mesmo inspirar diferentes aplicações para esses materiais, como, por exemplo, seu emprego como atuadores controlados por luz.

Referências

- ARANTES, J. T. 2021. *Grupo da Unesp explora a física das perovskitas, materiais com grande potencial de aplicação tecnológica*. Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/grupo-da-unesp-explora-a-fisica-das-perovskitas-materiais-com-grande-potencial-de-aplicacao-36701/>. Acesso em 30 de março de 2022. Citado na página 30.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York, NY: Holt, Rinehart and Winston, 1976. Citado na página 14.
- BUTLER, K. T.; FROST, J. M.; WALSH, A. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 838–848, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 16, 22 e 25.
- CAPAZ, R. B. 2019. Semicondutores, Física da Matéria Condensada. Notas de Aula. Instituto de Física UFRJ. Citado 3 vezes nas páginas 12, 13 e 16.
- CAPAZ, R. B. 2019. Coesão Cristalina, Física da Matéria Condensada. Notas de Aula. Instituto de Física UFRJ. Citado na página 12.
- CAPAZ, R. B. 2019. Estruturas Cristalinas, Física da Matéria Condensada. Notas de Aula. Instituto de Física UFRJ. Citado na página 18.
- CARUSO, V.; OGURI, F. *Física Moderna - Origens clássicas e fundamentos quânticos*. 2. ed. São Paulo: Elsevier Ltda, 2006. Citado na página 16.
- CIA, E. e. 2016. *O Que é o Efeito Fotovoltaico – Curso de Energia Solar Fotovoltaica*. Disponível em: <https://blog.cursoeletricaecia.com.br/o-que-e-o-efeito-fotovoltaico/>. Acesso em 19 de fevereiro de 2022. Citado 3 vezes nas páginas 4, 16 e 17.
- ENERGETICA, E. de P. 2021. *Matriz Energética e Elétrica*. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em 03 de abril de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 10.
- FIX, T. 2 - oxide and ferroelectric solar cells. In: GINLEY, D.; FIX, T. (Ed.). *Advanced Micro and Nanomaterials for Photovoltaics*. Elsevier, 2019, (Micro and Nano Technologies). p. 19–34. ISBN 978-0-12-814501-2. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128145012000025>>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 22.
- GLINCHUK, M.; ELISEEV, E.; STEPHANOVICH, V. The depolarization field effect on the thin ferroelectric films properties. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 322, n. 4, p. 356–370, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- GONCALVES, A. M. *Visualização de Estrutura de Domínios em Cerâmicas e Nanoestruturas Ferroelétricas Via Microscopia de Piezoresposta*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 20.
- HUANG, H. Ferroelectric photovoltaics. *Nature Photonics*, v. 4, p. 134–135, 03 2010. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 26.
- INTERNACIONAL, G. 2016. *Conhecimento Básico sobre o Recurso Solar*. Disponível em: http://recursosolar.geodesign.com.br/Pages/Sol_Rad_Basic_RS.html. Acesso em 20 de fevereiro de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 17.

- KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. ISBN 8521615051. Citado na página 18.
- LU, Z.; ZHAO, K.; LI, X. Photovoltaic effect in ferroelectric linbo3 single crystal. In: LALLART, M. (Ed.). *Ferroelectrics*. Rijeka: IntechOpen, 2011. cap. 28. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 24.
- MAI, H. et al. Photovoltaic effect of a ferroelectric-luminescent heterostructure under infrared light illumination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 35, p. 29786–29794, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 5, 6 e 25.
- MALVINO, A. P.; BATES, D. J. *Eletrônica Volume 1*. 8 ed.. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2016. (Electronics). Citado 3 vezes nas páginas 4, 14 e 15.
- PAILLARD, C. et al. Photovoltaics with Ferroelectrics: Current Status and Beyond. *Advanced Materials*, Wiley-VCH Verlag, v. 28, p. 5153, 2016. Disponível em: <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01385066>>. Citado 3 vezes nas páginas 29, 30 e 31.
- PARANHOS, R. R. G. *Síntese e Caracterização de Compósitos Multiferroicos de Maganita La:Sr e Titanatos de Ba e Sr*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 3 2011. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 19.
- SANTOS, J. C. de C. 2020. *Teoria de bandas*. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Teoria_de_bandas. Acesso em 18 de março de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 13.
- SANTOS, V. B. dos. *Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Bi_4Ti_3O_{12}$ contendo Lantânio e Érbio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 4, 5, 18, 19 e 21.
- SEIDEL, J. et al. Efficient photovoltaic current generation at ferroelectric domain walls. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 107, p. 126805, Sep 2011. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 23.
- SOLAR, P. 2021. *Energia Fotovoltaica*. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/energia-fotovoltaica.html>. Acesso em 3 de abril de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 11.
- SOLAR, P. 2021. *Célula fotovoltaica: tudo o que você precisa saber*. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/celula-fotovoltaica.html>. Acesso em 31 de março de 2022. Citado 3 vezes nas páginas 5, 27 e 28.
- SOLAR, P. 2021. *Efeito fotovoltaico X efeito fotoelétrico: o que são e quais as diferenças*. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/efeito-fotovoltaico-x-efeito-fotoeletrico-o-que-sao-quais-diferencas>. Acesso em 19 de fevereiro de 2022. Citado na página 16.
- SOUZA, I. A. de. *Propriedades Ferroelétricas Microestruturais e Ópticas dos Materiais Cerâmicos $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{1-y}Sn_yO_3)$* . Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 8 2006. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 13.
- TECNOLOGICA, I. 2017. *Material híbrido pode dobrar eficiência de células solares*. Disponível em: <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=material-hibrido-dobrar-eficiencia-celulas-solares&id=010115170508#.Yki0EnHMLIU>. Acesso em 02 de abril de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 31.

- TERRON, S. R. *Fabricación y Caracterización de Celdas Fotovoltaicas de Perovskita de Nueva Composición*. Dissertação (Mestrado) — Universidad de Sevilla, Sevilla, 6 2018. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 30.
- TIETZE, U.; SCHENK, C.; GAMM, E. *Electronic Circuits: Handbook for Design and Application*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 9783540004295; 3540004297; 9783540786559; 3540786554. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 15.
- VILLALVA, M. G. *Energia Solar Fotovoltaica – Conceitos e Aplicações - Sistemas Isolados e Conectados à Rede 1*. 2. ed. [S.l.]: Editora Saraiva, 2015. ISBN 9788536514895; 8536514892. Citado 6 vezes nas páginas 4, 6, 10, 27, 28 e 29.
- WURFEL, P.; BATRA, I. P. Depolarization effects in thin ferroelectric films. *Ferroelectrics*, Taylor Francis, v. 12, n. 1, p. 55–61, 1976. Citado na página 21.
- XU, Y. *Ferroelectric Materials and their Applications*. Amsterdam: Elsevier Science, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 4, 18 e 19.
- YAN, T.-L. et al. Improved photovoltaic effects in Mn-doped $BiFeO_3$ ferroelectric thin films through band gap engineering. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 26, n. 6, p. 067702, jun 2017. Citado 3 vezes nas páginas 5, 30 e 31.
- YANG, S. Y. et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology*, v. 5, p. 143–147, jan 2010. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 23.
- YAO, J. et al. Hybrid organic–inorganic perovskite ferroelectrics bring light to semiconducting applications: Bandgap engineering as a starting point. *APL Materials*, v. 9, n. 4, p. 040901, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 24.



FICHA DE AVALIAÇÃO DE TRABALHO FINAL DE CURSO – ENGENHARIA FÍSICA

Aluno(a): Manuella Neves Félix Correia

Título: Materiais Ferroelétricos Fotovoltaicos

Prof(a). Orientador(a): Prof. Dr. José Antônio Eiras

Prof(a). Examinador(a) 1: Prof. Dr. Fábio Luis Zabotto

Prof(a). Examinador(a) 2: Prof. Dr. Waldir Avansi Junior

Itens avaliados	Orientador	Examinador 1	Examinador 2
Redação (atribuir notas de 0 a 2)	1,5	1,5	1,5
Apresentação oral (atribuir notas de 0 a 2)	2,0	2,0	2,0
Conteúdo desenvolvido no trabalho (atribuir notas de 0 a 4)	3,5	4,0	3,5
Arguição (atribuir notas de 0 a 2)	2,0	2,0	1,7

São Carlos, ___20___ de_Abril__ de_2022__ .

Prof(a). Orientador(a) José Antônio Eiras

Prof(a). Examinador(a) 1 Fábio Luis Zabotto

Prof(a). Examinador(a) 2 Waldir Avansi Junior