



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

CARLOS FELIPE REZENDE FACCHINI

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS BIOFOTOVOLTAICAS
POR MEIO DE DEPOSIÇÃO DE FILME DO FOTOSSISTEMA 1
EM SUPERFÍCIE TEXTURIZADA DE SILÍCIO.

CAMPINAS
2017

CARLOS FELIPE REZENDE FACCHINI

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS BIOFOTOVOLTAICAS POR MEIO DE
DEPOSIÇÃO DE FILME DO FOTOSSISTEMA 1 EM SUPERFÍCIE TEXTURIZADA DE
SILÍCIO.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, na Área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Tiago Manera

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO
CARLOS FELIPE REZENDE FACCHINI, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. LEANDRO TIAGO MANERA

CAMPINAS
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6896-8673>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F118d Facchini, Carlos Felipe Rezende, 1982-
Desenvolvimento de células biofotovoltaicas por meio de deposição de filme do fotossistema 1 em superfície texturizada de silício / Carlos Felipe Rezende Facchini. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Leandro Tiago Manera.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Energia renovável. 2. Células. 3. Silício. I. Manera, Leandro Tiago, 1977-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of biophotovoltaic cells by means of film deposition of photosystem 1 on textured silicon surface

Palavras-chave em inglês:

Renewable energy

Cells

Silicon

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Leandro Tiago Manera [Orientador]

Rafael Vasconcelos Ribeiro

José Alexandre Diniz

Data de defesa: 19-05-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Candidato: Carlos Felipe Rezende Facchini RA: 142354

Data da Defesa: 19 de Maio de 2017

Título da Tese: “Desenvolvimento de Células Biofotovoltaicas por meio de Deposição de Filme do Fotossistema 1 em Superfície Texturizada de Silício.”

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera (Presidente, FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. Rafael Vasconcelos Ribeiro (IB/UNICAMP)

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (FEEC/UNICAMP)

A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Antonio Carlos e Maria Aparecida, as minhas irmãs Fernanda e Flavia e a minha companheira Paula, por terem me dado apoio, confiança e incentivo para a sua conclusão.

“Quem avança confiante na direção de seus sonhos e se empenha em viver a vida que imaginou para si encontra um sucesso inesperado em seu dia-a-dia.”

(Henry David Thoreau)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer as instituições e pessoas que fizeram possível e contribuíram para a realização deste trabalho de forma direta ou indireta.

- A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP), o Laboratório de Fisiologia Molecular de Plantas (LaFiMP) do Departamento de Biologia Vegetal do Instituto de Biologia da Unicamp por possibilitarem a realização deste trabalho;
- A CAPES, pelo apoio financeiro;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Tiago Manera, por seu otimismo, sempre me animando para continuar o trabalho, por sua preocupação e orientação, pela sua amizade, pela oportunidade, pelo paciente trabalho de revisão desta dissertação e por contribuir de forma significativa em minha formação acadêmica;
- Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz pelos conselhos e ensinamentos ao longo do mestrado, e por contribuir de forma significativa em minha formação acadêmica;
- Ao Prof. Dr. Rafael Vasconcelos Ribeiro pelas dicas e contribuições neste trabalho, pelas conversas, direcionamentos e por ter contribuído de forma significativa na minha formação acadêmica;
- Ao Prof. Dr. Paulo Mazzafera por seus conselhos e por ter cedido o Laboratório de Fisiologia Molecular de Plantas (LaFiMP) para a realização deste trabalho;
- Ao Dr. Eduardo Kiyota, por todo o empenho, dedicação, ajuda e conselhos na realização dos processos executados no LaFiMP;
- A todos os colegas e funcionários do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

- Aos meus amigos Marcos Puydinger e Salomão Moraes pela convivência, amizade, seus conselhos e dicas para o desenvolvimento deste trabalho;
- Aos meus amigos de Osasco, das Republicas PL e Atekenfim e do bloco 28, irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza;
- A minha sogra Prof.^a Dr.^a Beatriz Jansen Ferreira, por seu suporte ao me receber em sua casa para que eu pudesse escrever essa dissertação, por sua paciência no período que estive presente, por suas orientações e conversas de incentivo e paciente trabalho de revisão da redação. E a minha cunhada Carol pela paciência, amizade e por ter plantado e cuidado das mudas de espinafre utilizadas neste trabalho;
- Meus sobrinhos Lucas e João que me deram mais um motivo para continuar firme neste trabalho e meus cunhados Fred e Henrique pela amizade;
- As minhas queridas irmãs Fernanda e Flavia e minha fiel companheira Paula, por todo o amor que depositam em mim, pelo apoio, paciência, palavras de incentivo, conselhos e confiança;
- E em especial aos meus pais Antonio Carlos e Maria Aparecida, meus heróis, que sempre me apoiaram, proporcionaram minha formação e estiveram presentes nos melhores e nos piores momentos da minha vida, me incentivaram nas horas difíceis de desânimo e cansaço e que fizeram de mim a pessoa que sou hoje. Serei eternamente grato por tudo que dedicaram a mim, tenho muito orgulho e muita admiração pelos pais que tenho.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“Nunca o homem inventará nada mais simples nem mais belo do que uma manifestação da natureza. Dada a causa, a natureza produz o efeito no modo mais breve em que pode ser produzido.

(Leonardo da Vinci)

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um processo de fabricação de células biofotovoltaicas baseadas em um filme composto por um complexo proteico, localizado nas membranas das tilacóides de cloroplastos, encontrados nas células das folhas de organismos que realizam fotossíntese. Estes complexos, conhecidos como fotossistema 1, operam como um fotodiodo para o transporte de elétrons pela membrana tilacóide e possuem uma notável eficiência quântica, próxima de 100%. Este filme foi depositado em lâminas de silício monocristalino do tipo P, que passaram por processos de texturização para formação de micro pirâmides que resultaram na diminuição da reflexão de luz e no aumento de sua área superficial, com implantação de fósforo e posterior recozimento, para a formação da região n+ e deposição de contatos elétricos de alumínio. Este estudo experimental objetivou ser referência na melhoria do processo de extração e purificação do fotossistema 1; buscou o aperfeiçoamento do processo de deposição do filme composto por este complexo proteico na superfície das células fotovoltaicas fabricadas em lâminas de Si; e analisou a integração deste filme com as superfícies polidas e texturizadas do dispositivo fabricado. A pesquisa foi desenvolvida no Centro de Componentes Semicondutores e no Departamento de Biologia Vegetal do Instituto de Biologia, ambos da Unicamp. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do fotossistema 1, em células biofotovoltaicas, uma vez que as obtenções das curvas I-V mostraram que as mudanças nos processos de deposição e na geometria da superfície aumentaram a fotocorrente produzida neste dispositivo. A camada dupla de fotossistema 1 foi capaz de produzir 85,40mA na superfície texturizada, e valores menores na lâmina polida, da ordem de 21,11mA, o que mostra a eficácia do processo de texturização. A obtenção de uma solução com maior número de proteínas fotoativas e um elevado grau de pureza foi confirmada por técnica de eletroforese, cromatografia e microscopia óptica e eletrônica. Aperfeiçoamentos no processo de deposição foram observados por microscopia, que levaram a filmes mais homogêneos, com espessura média de 102nm para monocamada e 201nm para dupla camada, resultando em maior capacidade de produção de fotocorrentes com o aumento da espessura do filme. A validação de todo o processo de extração, purificação, deposição e análise do funcionamento de uma célula biofotovoltaica, baseada neste filme proteico, demonstra que o fotossistema 1 é um recurso natural valioso, abundante e que possui grande potencial para sua aplicação em células biofotovoltaicas. Embora este projeto tenha alcançado um expressivo progresso em termos da produção de fotocorrentes e qualidade do filme, os aumentos da potência máxima de saída e da eficiência de fotoconversão devem ser substancialmente empreendidos para a construção de células biofotovoltaicas baseadas no fotossistema 1, uma vez que tais sistemas certamente seriam competitivos com as tecnologias fotovoltaicas atuais em termos de eficiência e sustentabilidade.

Palavras-chave: Energia Renovável; Célula Biofotovoltaica; Fotossistema 1

Abstract

In this work, a process was developed for the production of biophotovoltaic cells based on a film composed of a protein complex located in the thylakoids membranes of chloroplasts found inside the leaf cells of photosynthetic organisms. These complexes known as photosystem 1 operate as a photodiode for the transport of electrons through the thylakoid membrane and have remarkable quantum efficiency, close to 100%. This film was deposited on P type monocrystalline silicon wafers, underwent texturization processes to form micro pyramids that resulted in the reduction of light reflection and the increase of its surface area, with implantation of phosphorus and subsequent annealing for the formation of the n+ region and deposition of aluminum electrical contacts. This experimental study aimed to improve the process of extraction and purification of photosystem 1; it sought the improvement of the deposition process of the film composed of this protein complex on the surface of the photovoltaic cells manufactured in Si wafer; and analyzed the integration of this film with the polished and textured surfaces of the fabricated device. The research was developed in the Center for Semiconductor Components and in the Department of Plant Biology of the Institute of Biology, both of Unicamp. The results obtained demonstrated the viability of photosystem 1 in biophotovoltaic cells, since the results of the I-V curves showed that changes in deposition processes and surface geometry increased the photocurrent produced in this device. The double layer of photosystem 1 was able to produce 85.40mA on texturized surface and smaller values in the polished surface, generating 21.11mA, which shows the effectiveness of the texturing process. The obtaining of a solution with higher number of photoactive proteins and a high degree of purity was confirmed by technique of electrophoresis, chromatography and optical and electron microscopy. Improvements in the deposition process were observed by microscopy, which led to more homogeneous films, with a mean thickness of 102nm for monolayer and 201nm for double layer, resulting in a higher capacity of photocurrent production with an increase in film thickness. The validation of the entire process of extraction, purification, deposition and analysis of the functioning of a biophotovoltaic cell, based on this protein film, shows that photosystem 1 is a valuable, abundant natural resource with great potential for its application in biophotovoltaic cells. Although this project has made significant progress in terms of photocurrent production and film quality, increases in maximum output power and photoconversion efficiency should be substantially undertaken for the construction of photosynthetic 1-based biophotovoltaic cells, since such systems would certainly be competitive with today's photovoltaic technologies in terms of efficiency and sustainability.

Keywords: Renewable Energy; Biophotovoltaic Cell; Photosystem 1

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Estrutura das células biofotovoltaicas com superfície polida e texturizada.....	25
Figura 2 - Definição do ângulo para se calcular a massa de ar (AMX). ^[5]	26
Figura 3 - Espectro eletromagnético com ênfase na região do visível de comprimento de onda 400 a 700 nm. ^[4]	27
Figura 4 - Representação de elétrons e buracos excitados por efeito da temperatura. O ponto azul representa ao elétron e os pontos brancos aos buracos. ^[7]	29
Figura 5 - a) Representação esquemática de um semicondutor do tipo N. b) representação do nível de doadores do semicondutor tipo N. ^[8]	30
Figura 6 - a) Representação esquemática de um semicondutor do tipo P. b) representação do nível de aceptores do semicondutor tipo P. ^[8]	31
Figura 7 - Representação comum do efeito de contato dos semicondutores tipo P e tipo N. ^[8]	32
Figura 8 - Representação da energia potencial da Junção p-n. O estado de equilíbrio está caracterizado pela posição idêntica do nível de Fermi no sistema. Os níveis de energia ficam encurvados na região de contato de semicondutores do tipo P e N. ^[8]	32
Figura 9 - Ilustração do efeito fotovoltaico em células solares. ^[5]	35
Figura 10 - Célula fotovoltaica de silício: a) policristalino; b) monocristalino. ^[5]	36
Figura 11 - Estrutura básica de uma célula fotovoltaica CIGS. ^[17]	37
Figura 12 - Estimulados pela luz do Sol, os pontos quânticos do nanocristal de seleneto de chumbo absorvem os fótons e transferem elétrons com alta energia para o óxido de índio (ITO). ^[20]	38

Figura 13 - Desenvolvimento da eficiência de conversão de vários tipos de células fotovoltaicas. ^[21]	40
Figura 14 - Representação de uma organela de cloroplasto e do fotossistema 1 em uma membrana tilacóide; adaptado de [22] pelo autor.	41
Figura 15 - Estrutura do Fotossistema 1. ^[23]	42
Figura 16 - Superposição da curva I-V da célula no escuro com a célula iluminada.....	47
Figura 17 - Curva I-V de uma célula solar, apresentando a área de máxima potência (P _{max} da célula). Ela é determinada por meio da multiplicação da tensão máxima (V _{max}) pela corrente máxima (I _{max}). Sendo assim, quanto mais “retangular” for a curva de uma célula solar, maior será a eficiência da mesma.	47
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura de três processos de texturização diferente. (a) Solução alcalina (b) Solução ácida (c) plasma. ^[46]	49
Figura 19 - Planos cristalinos de lâminas de silício. ^[47]	50
Figura 20 - Lâmina após o processo de oxidação úmida, onde pode-se observar uma fina camada de óxido na superfície.....	54
Figura 21 - Lâmina com uma camada de fotoresiste AZ 1518, após o pré-bake de 90° C por 1 minuto.....	55
Figura 22 - Lâmina com uma camada de óxido e fotogração de um anel na borda.	55
Figura 23 - Estrutura formada após a corrosão do óxido.	56
Figura 24 - Estrutura com a máscara de óxido.	56
Figura 25 - Esquema da montagem utilizada no processo de texturização.	57
Figura 26 - Imagem da montagem utilizada para o processo de texturização com a solução de NH ₄ OH.	58
Figura 27 - Lâmina texturizada e região protegida pela máscara de óxido de Si.....	58

Figura 28 - Lâmina texturizada com uma área da superfície plana, onde será depositado o espaçador de PDMS.	58
Figura 29 - Implantador de Íons EATON GA4204 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp).	59
Figura 30 - Implantação de fósforo ($^{31}\text{P}^+$), com energia de 20 keV e dose de 5×10^{15} átomos/cm ² , com ângulo de implantação de 7° na lâmina polida.	60
Figura 31 - Na lâmina texturizada, após cada implantação, houve uma rotação de 90° no substrato. Assim, com quatro implantações com dose de $1,25 \times 10^{15}$ átomos/cm ² obtêm-se uma dose total de 5×10^{15} cm ² , igual à da lâmina polida. ^[49]	60
Figura 32 - Junção PN criada após o termino do tratamento.	61
Figura 33 - a) Equipamento de deposição por sputtering utilizado no CCS-Unicamp; b) momento em que o plasma é gerado no interior da câmara ao depositar-se a camada de Al. .	62
Figura 34 - Fotoresiste sendo gotejado sobre a amostra com superfície de Al.	62
Figura 35 - Lâminas com aplicação de fotoresiste AZ 1518 após o pré-bake de 90°C por 1 minuto.	63
Figura 36 - a) Fotoalinhadora de máscaras do modelo KARL ZUSS MJB3 do CCS – Unicamp; b) máscara utilizada para transferência do padrão dos contatos frontais.	63
Figura 37 - Lâminas após revelação com AZ300 MIF.	64
Figura 38 - Lâminas com os contatos elétricos depositados, 500nm de alumínio para os eletrodos dianteiros e traseiros.	64
Figura 39 - a) Grampos utilizados nas folhas de espinafre para medições no escuro; b) fluorômetro FLUOR PEN FP100; c) medidor de teor de clorofila OPTI-SCIENCES CCM-200.	66
Figura 40 - a) 10 gramas do limbo das folhas de espinafre que foram separados de suas nervuras; b) limbo das folhas misturado com 50 ml da solução tampão (50mM de fosfato de	

sódio, pH 7,0 e 10mM de cloreto de sódio); c) realização do processo de liquefação da mistura.	66
Figura 41 - a) A filtração foi realizada com camada dupla de gaze para remoção de material particulado; b) a solução filtrada foi balanceada em tubos tipo Falcon que foram usados na centrifuga; c) o compartimento da centrífuga estava refrigerado em 4°C; d) nota-se o precipitado resultante da centrifugação, onde os tilacóides foram separados dos cloroplastos rompidos.	67
Figura 42 - a) Precipitado do processo de centrifugação foi dissolvido em 20ml da solução tampão; b) foi realizada a incubação em Banho Maria; c) balanceamento da solução em tubos Falcon e repouso em um banho com gelo por 1h30; d) como resultado do segundo processo de centrifugação, notou-se precipitação do material indesejado, enquanto as partículas de PS1 permaneceram na solução.	68
Figura 43 - a) Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) da SHIMADZU; b) soluções utilizadas no carregamento e lavagem da coluna de troca iônica.	69
Figura 44 - Coluna de troca iônica saturada com complexos do PS1.	70
Figura 45 - Sistema de membranas de 3K MWCO (Viva Spin Turbo 15) após o processo de centrifugação.	71
Figura 46 - Lâmina após a aderência do espaçador de PDMS.	72
Figura 47 - a) Molde de alumínio usinado na oficina mecânica do CCS e injetado com PDMS em estado líquido; b) PDMS separado do molde de Al após reticulação das suas cadeias monoméricas.	72
Figura 48 - Dispositivo inserido em uma câmara com pressão de ~70mTorr para evaporação e remoção de solventes que se encontravam na solução aquosa.	73
Figura 49 - Célula biofotovoltaica pronta montada sob a estrutura de teste do simulador solar do CCS-Unicamp.	74

Figura 50 - Observou-se a uniformidade da texturização e as pirâmides formadas sobre o substrato de Si com altura média de 5,46 μ m.....	76
Figura 51 - Limbo de folhas de espinafre que foram selecionados e pesados.	78
Figura 52 - Espectrofotômetro 600– FEMTO.	78
Figura 53 - Coluna de troca iônica coberta com folha de Al.....	79
Figura 54 - Cromatograma do HPLC durante o processo de eluição.....	79
Figura 55 - Gel de eletroforese apresentando um padrão típico das proteínas do PS1.	80
Figura 56 – Imagens geradas pelo MEV do filme do PS1 depositado sobre a superfície do Si indicando elevada concentração de sais e tensoativos.....	81
Figura 57 – Imagem gerada no MEV mostrando as regiões sem aderência do filme.	82
Figura 58 – Imagem ilustrativa do processo de funcionalização.....	83
Figura 59 - a) Análise feita no MEV apresentando um filme do PS1 em uma superfície de Si texturizada e funcionalizada com APTS; b) Medidas indicando uma espessura média do filme de 102 η m e aumento da área exposta à luz.	84
Figura 60 – Análise da imagem do MEV mostrando a dupla camada do filme depositado com espessura total de aproximadamente 201 η m.	84
Figura 61–Ilustração do sistema utilizado para caracterização dos dispositivos.....	85
Figura 62 - Curva I-V da célula texturizada e sem deposição do filme do PS1, medidas no escuro (vermelho) e iluminada (em preto).	86
Figura 63 - Curva I-V da célula texturizada sem deposição do filme do PS1, apresentando a corrente fotogerada localizada no quarto quadrante da Figura 62.....	86
Figura 64 – Curva I-V do dispositivo com texturização e com diferentes níveis de camada do filme do PS1.	87
Figura 65 – Circuito equivalente de uma célula solar.	88

Figura 66 – Efeito de resistências parasitas nas características da curva I-V: a) efeito da resistência em série (R_s); b) efeito da resistência paralela (R_p).	89
Figura 67 - Curva I-V do dispositivo sem texturização com diferentes níveis de camada do filme do PS1.	90
Figura 68 – Curva I-V comparando dispositivo com e sem o processo de texturização.....	92

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resumo dos resultados da funcionalidade do PS1 encontrado na literatura.	46
Tabela 2 - Parâmetros da oxidação das amostras	54
Tabela 3 - Frações do efluente coletadas durante eluição na coluna.	80
Tabela 4 – Parâmetros elétricos do dispositivo com superfície texturizada e diferentes espessuras do filme do PS1.	88
Tabela 5 - Parâmetros elétricos do dispositivo com superfície polida e diferentes espessuras do filme do PS1.	91
Tabela 6 - Parâmetros elétricos do dispositivo com e sem texturização.	92

Lista de Abreviaturas e Siglas

(PS1) - Fotossistema 1

(PS2) - Fotossistema 2

(Si) - Silício

(AMX) - Massa de ar

(Eg) - Banda de energia proibida

(F) - Nível de Fermi

(U_c) - Potencial do contato

(e) - Valor da carga do elétron.

(W_e) - Função trabalho

(GaAs) - Arseneto de gálio

(m-Si) - Silício monocristalino

(p-Si) - Silício policristalino

(a-Si) - Silício amorfo

(CdTe) - Telureto de cádmio

(CIGS) - Selenetos de cobre-índio-gálio

(PQs) - Pontos quânticos

(DSSC) – Células solares sensibilizadas por corantes

(Fe-S) - Ferro-enxofre

(PV) - Fotovoltaico

(STS) - *Scanning tunneling spectroscopy*

(I-V) - Curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada

(V_{oc}) - Tensão de circuito aberto

(I_{sc}) - Corrente de curto circuito

(P_{max}) - Potência máxima

(V_{max}) - Tensão máxima

(I_{max}) - Corrente máxima

(I₀) - Corrente de escuro

(I_F) – Corrente fotogerada

(R_s) - Resistência em série

(R_p) - Resistência em paralelo

(k) - Constante de Boltzmann

(T) - Temperatura

(FF) – Fator de preenchimento

(η) - Rendimento

(I_{rr}) - Irradiância

(A) - Área de exposição da célula

(P_{in}) - Potência incidente

(CCS) - Centro de Componentes Semicondutores

(SiO₂) – Óxido de Si

(H₂O₂) - Água oxigenada

(NH₄OH) - Hidróxido de amônia

(HCl) - Ácido clorídrico

(DI) - Água deionizada

(N₂) - Nitrogênio

(HF) - Ácido fluorídrico

(PDMS) - Polydimethylsiloxane

(RTP) - Processamento térmico rápido

(RTA) – *Rapid Thermal Annealing*

(Al) - Alumínio

(Sputtering) - Pulverização catódica

(Ar) - Argônio

(H₃PO₄) - Ácido fosfórico

(HNO₃) - Ácido nítrico

(APTS) - *(3-Aminopropyl)triethoxysilane*

(Paraquat) - *Methyl viologen dichloride*

(MEV) - Microscópio eletrônico de varredura

(FIB) - *Focused Ion Beam*

(Fv) - Fluorescência variável

(Fm) - Fluorescência máxima

Sumário

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	24
1.1 – MOTIVAÇÃO	24
1.2 - OBJETIVO	25

CAPÍTULO 2

REVISÃO TEÓRICA.....	26
2.1- O ESPECTRO SOLAR.....	26
2.2- SEMICONDUTORES.....	27
2.2.1– SEMICONDUTOR INTRÍNSECO	28
2.2.2– SEMICONDUTOR EXTRÍNSECO	29
2.2.3– SEMICONDUTOR DO TIPO N	29
2.2.4– SEMICONDUTOR DO TIPO P	30
2.2.5– JUNÇÃO PN.....	31
2.3- EFEITO FOTOELÉTRICO.....	33
2.3.1– FENÔMENOS FOTOELÉTRICOS EM SEMICONDUTORES	34
2.3.2– EFEITO FOTOVOLTAICO EM CÉLULAS SOLARES	34
2.4- AS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS SOLARES.....	35
2.4.1– PRIMEIRA GERAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	35
2.4.2– SEGUNDA GERAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	36
2.4.3– TERCEIRA GERAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	38
2.5- ESTRUTURA E FUNCIONAMENTO DO FOTOSISTEMA 1.....	40
2.6- EFICIÊNCIA FOTOSSINTÉTICA E FOTOVOLTAICA.....	42
2.7- DISPOSITIVOS BIO-HÍBRIDOS BASEADOS NO PS1.....	44
2.8- PARÂMETROS ELÉTRICOS.....	46
2.9- TEXTURIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LÂMINA DE SILÍCIO.....	49

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA.....	51
3.1 - LIMPEZA DAS AMOSTRAS	52

3.1.1 - LIMPEZA COMPLETA DAS LÂMINAS DE SILÍCIO	52
3.1.2-LIMPEZA ORGÂNICA	53
3.2 - PROCESSOS DE MICROFABRICAÇÃO NO SUBSTRATO DE SI	53
3.2.1.-MÁSCARA DE ÓXIDO DE SI	54
3.2.2.-TEXTURIZAÇÃO COM NH ₄ OH ^[49]	56
3.2.3.-IMPLANTAÇÃO IÔNICA	59
3.2.4.-CONTATOS ELÉTRICOS.....	61
3.3-EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO FOTOSISTEMA 1 DAS FOLHAS DE ESPINAFRE	65
3.3.1.- EXTRAÇÃO DOS CLOROPLASTOS.....	65
3.3.2.- SOLUBILIZAÇÃO DO COMPLEXO PS1.....	67
3.3.3.- ISOLAMENTO POR CROMATOGRAFIA EM COLUNA.....	68
3.3.4.- PURIFICAÇÃO POR MEMBRANAS.....	70
3.4-DEPOSIÇÃO DO FILME DE PS1 E DO ELETRÓLITO NA SUPERFÍCIE DO SI.....	71
3.4.1.- ESPAÇADOR DE POLYDIMETHYLSILOXANE	71
3.4.2.- FUNCIONALIZAÇÃO DA LÂMINA DE SILÍCIO E DEPOSIÇÃO DO PS1	73

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1- A CRIAÇÃO DE MICRO PIRÂMIDES COMO RESULTADO DA TEXTURIZAÇÃO NO SUBSTRATO DE SI.....	75
4.2- FLUORESCÊNCIA E TEOR DE CLOROFILA.	76
4.2.1.- MEDIDAS DA FLUORESCÊNCIA	76
4.2.2.- MEDIDAS DO TEOR DE CLOROFILA.....	77
4.3-AS EXTRAÇÕES E AS PURIFICAÇÕES DO FOTOSISTEMA 1 DAS FOLHAS DE ESPINAFRE.	77
4.3.1.-AJUSTES NAS ETAPAS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	77
4.3.2.- AJUSTES NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO.....	81
4.4-SOBRE A FUNCIONALIZAÇÃO DA LÂMINA DE SILÍCIO E DEPOSIÇÃO DO PS1.....	82
4.4.1.- FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SI COM APTS.....	82
4.4.2.- DEPOSIÇÃO DO PS1.....	83
4.5-PARÂMETROS ELÉTRICOS DA CÉLULA BIOFOTOVOLTAICA.....	85
4.5.1.- DESEMPENHO DA CÉLULA SEM O PS1 E COM A DEPOSIÇÃO DE MONOCAMADA E DUPLA CAMADA DO FILME.....	87

4.5.2.-COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DA CÉLULA POLIDA E DA TEXTURIZADA, COM A DEPOSIÇÃO DE DUPLA CAMADA DO FILME DO PS1.	92
---	-----------

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
5.1-CONCLUSÃO.....	94
5.2- TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
APÊNDICE A: TRABALHOS APRESENTADOS	102

Capítulo 1

Introdução

1.1 – MOTIVAÇÃO

Em vista da crescente demanda energética mundial, a necessidade do aumento na produção de energia torna-se cada vez mais necessário. A exploração intensa das reservas esgotáveis de combustíveis fósseis e os danos causados ao meio ambiente foram ao longo do tempo, constituindo-se num cenário preocupante para o século XXI. Nesse contexto ganha extrema relevância a busca de fontes alternativas de energias renováveis e não poluentes, como, por exemplo, a fotovoltaica.

Inúmeros países já investem nas aplicações deste tipo de geração de energia, analisando desde as características da intensidade de radiação solar que chega a Terra até as tecnologias necessárias para viabilizar, em termos técnicos e econômicos, o máximo aproveitamento dessa energia. O Brasil também busca soluções para o futuro, aprimorando o atlas solarimétrico do país e criando normas de micro e minigeração distribuída, para estabelecer uma política nacional ao setor. [1]

Embora a energia fotovoltaica esteja ganhando bastante destaque devido ao seu grande potencial em relação às outras fontes de energias renováveis, as fabricações de células solares baseadas em materiais biológicos ainda se encontram no âmbito de tema de pesquisa necessitando de aprimoramentos teórico-práticos. Por outro lado, a fotossíntese é uma forma natural de converter a energia irradiada pelo Sol em energia utilizada por plantas e certos tipos de bactérias abundantes no planeta. O fotossistema 1 (PS1) e o fotossistema 2 (PS2), localizados nas membranas das tilacóides de cloroplastos encontrados dentro das células destes organismos que realizam fotossíntese são os complexos proteicos responsáveis por esse tipo de conversão, mas em razão do PS1 apresentar uma taxa de fotoinibição (dano causado pelo excesso de luz) menor que o PS2, são as suas funcionalidades que tem encorajado a sua incorporação em estruturas bio-híbridas. [2]

A imobilização do PS1 para utilização em diferentes substratos de metais, tais como Ouro e Platina, já foi desenvolvida, mas os estudos em semicondutores ainda são muito limitados. No entanto, P. N. Ciesielski *et al.* desenvolveram um método simples para depositar filmes do PS1 em uma grande variedade de materiais, incluindo o silício (Si); tal fato foi o que nos motivou para o desenvolvimento desta pesquisa com células solares. Devido a sua grande abundância e os baixos custos envolvidos no processo de deposição do PS1 em lâminas de Si, estas proteínas representam um progresso significativo na busca por células solares híbridas mais eficientes, contribuindo para o aumento da competitividade deste tipo de tecnologia no mercado. [2]

1.2 - OBJETIVO

Este trabalho, pioneiro, visa o desenvolvimento e melhorias nos processos de fabricação das células biofotovoltaicas (Figura 1), sendo estes:

- Ser referência de melhorias no processo de extração e purificação do fotossistema 1;
- Aperfeiçoar o processo de deposição do filme composto por este complexo proteico em célula fotovoltaica da primeira geração, fabricadas em lâminas de Si, visto que este procedimento melhora o alinhamento entre as proteínas do PS1 e a superfície do Si, permitindo uma maior absorção de fótons e fluxo de elétrons;
- Desenvolver e analisar a integração deste filme, com lâminas de Si dopadas e texturizadas, obtendo-se assim, um melhor desempenho deste dispositivo biofotovoltaico;
- Demonstrar a viabilidade do processo de fabricação de células biofotovoltaicas.

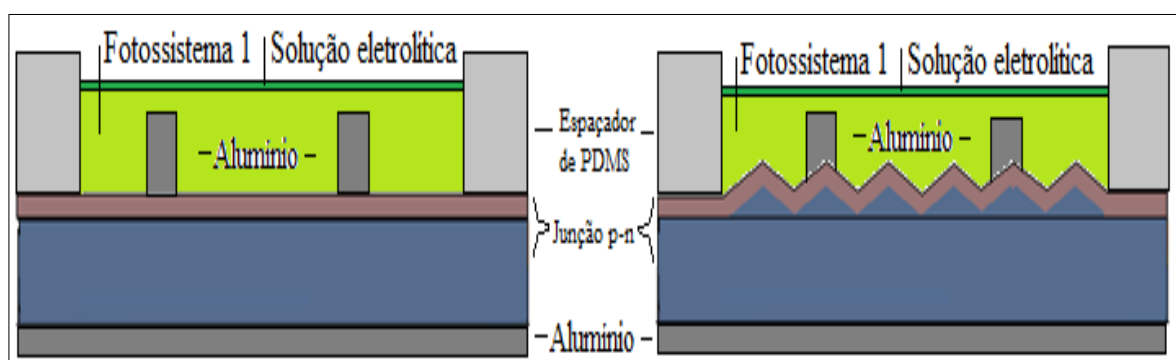


Figura 1 – Estrutura das células biofotovoltaicas com superfície polida e texturizada.

Capítulo 2

Revisão Teórica.

2.1- O Espectro Solar.

O Sol está continuamente liberando uma enorme quantidade de energia radiante para o sistema solar e a Terra recebe uma pequena fração dessa energia, aproximadamente 1.353W/m^2 antes de atravessar a atmosfera (este valor é chamado de constante solar ou AM0). Na sua trajetória até a superfície de nosso planeta, a atmosfera atenua essa intensidade devido a vários fatores, como por exemplo, a absorção por vapor de água, absorção pelo ozônio e espalhamento devido à poeira e outras partículas em suspensão. Ainda assim, o montante da energia solar que atinge a superfície da Terra a cada hora é maior do que a quantidade total de energia que toda a população da Terra utiliza em um ano. [3, 4]

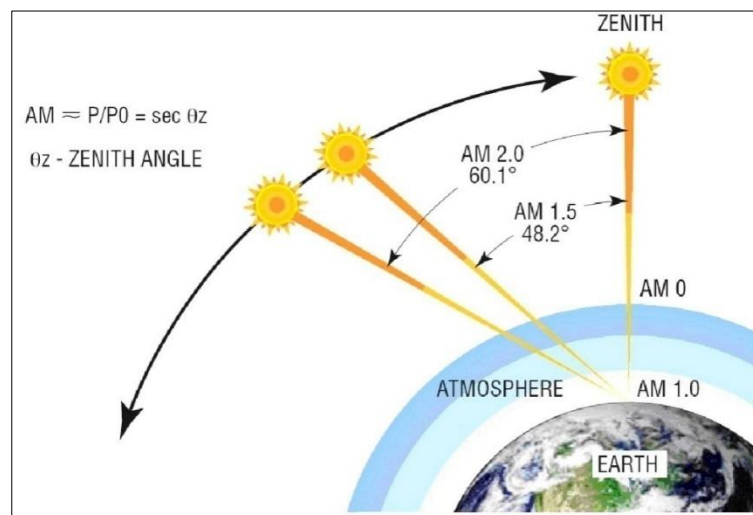


Figura 2 - Definição do ângulo para se calcular a massa de ar (AMX). [5]

O fator com que a atmosfera afeta o espectro solar é definido como AMX (Massa de ar ou *Air Mass*) onde X é a secante do ângulo que o sol faz com a normal da superfície terrestre, isto é, a razão do caminho óptico real do Sol pelo caminho óptico do Sol caso ele estivesse em seu zênite. Por exemplo, para o fator AM1.5, $X = \sec(\mu) = 1,5$ onde $\mu = 48^\circ$ (Figura 2). Nesse caso a densidade de potência chega a valores de 900 W/m^2

(AM1.5=AM0/1,5). Por convenção o valor padrão da densidade de potência solar para aplicações terrestres é de 1000 W/m^2 (\sim AM1.5) e para aplicações de satélites e veículos espaciais o padrão é o AM0. [3]

A energia liberada pelo Sol que incide na superfície terrestre chega principalmente na forma de radiação eletromagnética (luz). Como visto na Figura 3 seu espectro abrange uma faixa de comprimento de onda que vai do ultravioleta até o infravermelho, passando pelo visível (400-700nm). Devido à dualidade onda-partícula, a luz pode ser tratada como uma onda ou uma partícula, essa partícula é chamada de fóton e sua energia é dada por $E = h\nu$, sendo h a constante de Planck e ν a frequência. [4]

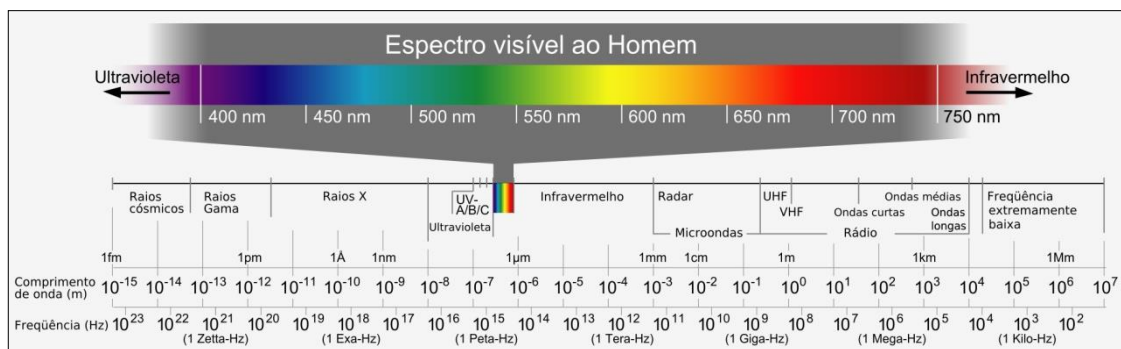


Figura 3 - Espectro eletromagnético com ênfase na região do visível de comprimento de onda 400 a 700 nm. [4]

2.2- Semicondutores.

As propriedades elétricas e ópticas dos sólidos é melhor explicado pela Teoria de Bandas; que considera as distintas formas de organização dos elétrons em níveis de energia, formando bandas de energia permitidas e proibidas. As larguras das bandas proibidas são diferentes para cada material e portanto característico de cada tipo de material. Essas características determinam quando um sólido será condutor, isolante, ou semicondutor. [6, 7]

O semicondutor é um tipo de material em que a sua banda de energia proibida (E_g) é menor do que os isolantes (O semicondutor Silício tem $E_g=1,08\text{eV}$ e o isolante Diamante tem $E_g = 5\text{eV}$). Os semicondutores são geralmente tetravalentes e comportam-se como isolantes em temperatura 0 K, sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura do material. [8]

Os semicondutores podem ser simples como Silício e Germânio ou compostos como CdS e CdTe. As propriedades elétricas e ópticas de um semicondutor podem ser entendidas e caracterizadas tendo um conhecimento completo da composição química, da

presença de defeitos na rede, de impurezas e dos parâmetros estruturais do semiconductor. O excesso ou falta de elétrons na rede do semiconductor depende do tipo de material e do átomo dopante quando o semiconductor é simples; mas para semiconductor composto o mecanismo de criar excesso ou defeito de elétrons na rede do semiconductor é mais complicado e depende da presença ou vacância de átomos introduzidos ou eliminados em processo de fabricação ou com tratamento térmico. [9]

2.2.1– SEMICONDUTOR INTRÍNSECO

Os materiais semicondutores quimicamente puros são denominados semicondutores intrínsecos; estes materiais não possuem impurezas ou átomos dopantes. A condutividade elétrica intrínseca é devido a elétrons que saltam da banda de valência para banda de condução. Para isto os elétrons requerem energia maior ou igual à largura da banda proibida (E_g). Quando a temperatura de um semiconductor intrínseco aumenta (T), o número de elétrons na banda de condução também aumenta como consequência do salto de elétrons da banda de valência para banda de condução por excitação térmica. Portanto, a condutividade e resistividade, dos semicondutores intrínsecos são dadas, respectivamente por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (1)$$

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\frac{E_g}{2kT}} \quad (2)$$

onde k é a constante de Boltzmann. [8]

O salto de um elétron da banda de valência para banda de condução ocasiona rompimento de ligação covalente na rede do semiconductor; ou seja, deixa o seu átomo com um buraco ou falta de um elétron: um buraco na rede cristalina é sinônimo de vacância na banda de valência. Um buraco pode capturar um elétron de outro átomo próximo: no lugar deste último elétron fica outro buraco. Deste modo o buraco pode se mover de um átomo para outro. A condutividade intrínseca devido ao movimento de buracos se chama condução tipo P, igualmente, a condutividade intrínseca por elétrons, se chama condução tipo N. [7, 8]

A Figura 4 representa a rede cristalina de um semiconductor: o círculo maior representa um átomo da rede, os pontos coloridos e brancos representam o elétron e buraco, respectivamente. A concentração de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência depende da temperatura: conforme aumenta a temperatura aumenta o número de elétrons até um valor máximo C_0 . Concentrações de elétrons e buracos são iguais, para qualquer temperatura, em semicondutores intrínsecos e pode ser expressa pela equação (3):

$$n_e = n_b = C_0 \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (3)$$

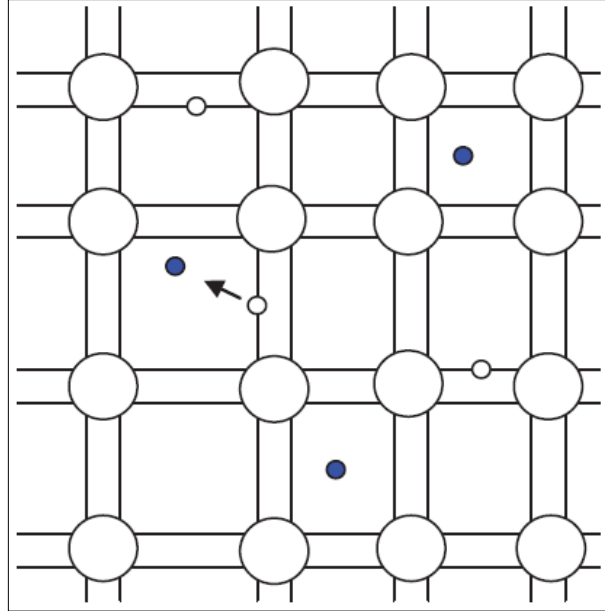


Figura 4 - Representação de elétrons e buracos excitados por efeito da temperatura. O ponto azul representa ao elétron e os pontos brancos aos buracos. ^[7]

2.2.2– SEMICONDUTOR EXTRÍNSECO

Quando se introduz uma impureza aos semicondutores intrínsecos, se obtém semicondutores extrínsecos. Esta introdução de impureza altera as propriedades de condutividade do semicondutor, criando excesso de elétrons ou excesso de buracos na rede do material semicondutor. Os níveis de energia dos elétrons de valência de átomos de impureza ficam situados na banda proibida do semicondutor; ou seja, aparecem níveis de energia de aceptores e de doadores, segundo o tipo da impureza. [8, 10]

2.2.3– SEMICONDUTOR DO TIPO N

Quando se introduz impurezas penta valentes (família 5A da tabela periódica) em semicondutores tetravalentes como Si e Ge, quatro elétrons da impureza formam ligações covalentes e o quinto elétron não pode formar ligação e fica como elétron em excesso na rede, como está representado pela Figura 5a. Os níveis de energia destes elétrons se encontram na banda proibida e próxima à banda de condução do semicondutor, como representado pela Figura 5b. Estes níveis são chamados “níveis doadores” e os átomos da impureza

correspondente, são denominados átomos doadores. Para que os elétrons passem dos níveis doadores (E_d) de energia para banda de condução, requer relativamente pouca energia, que se pode obter por excitação térmica ou fotônica. Assim por exemplo, para o Silício $\Delta E = 0,054 eV$ se a impureza for arsênio (As). Em geral, a posição do nível de energia mais alto ocupado (Nível de Fermi), depende da temperatura e de ionização dos átomos doadores. Quando todos os átomos doadores estão completamente ionizados o nível de Fermi (F) coincide com o nível E_d . Se existe salto de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, que pode ocorrer já em temperatura ambiente, o nível de Fermi está localizado na linha tracejada na Figura 5b. [8]

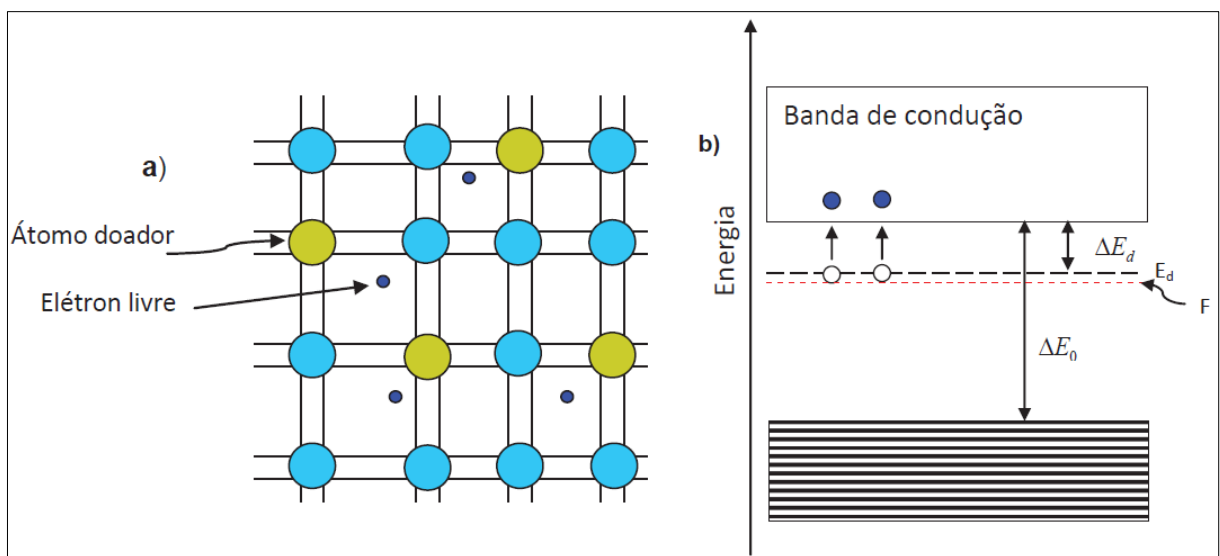


Figura 5 - a) Representação esquemática de um semicondutor do tipo N. b) representação do nível de doadores do semicondutor tipo N. [8]

2.2.4- SEMICONDUTOR DO TIPO P

Ao se introduzir impurezas trivalentes (família 3A da tabela periódica, como alumínio, índio, boro) na rede do semicondutor, cujos átomos são tetravalentes, três elétrons da impureza formam ligações covalentes e faltará um elétron para formar ligações covalentes saturados com átomos da rede do semicondutor; o elétron que falta é capturado de outro átomo próximo na rede, no lugar deste elétron é gerado um buraco na rede, este significa que o buraco pode se mover de um átomo para outro como representado na Figura 6a. Os níveis de energia de estes elétrons capturados encontram-se um pouco mais acima da banda de valência do semicondutor, mostrado na Figura 6b. Estes níveis são chamados “níveis aceitadores” e os átomos da impureza correspondente, átomos aceptores. Para que os elétrons passem da banda de valência a estes níveis aceitadores, requer pouca energia, que pode ser

obtido por excitação térmica ou de fótons. Assim por exemplo, para o Silício $\Delta E=0,08\text{eV}$ se a impureza fosse Boro. A posição do nível de Fermi depende da temperatura e de ionização dos átomos aceptores. Quando todos os átomos aceptores estão completamente ionizados o nível de Fermi (F) coincide com o nível E_a . Se existe salto de alguns elétrons da banda valência para banda de condução, que pode ocorrer já em temperatura de ambiente, o nível de Fermi está localizado na linha tracejada na Figura 6b. [8]

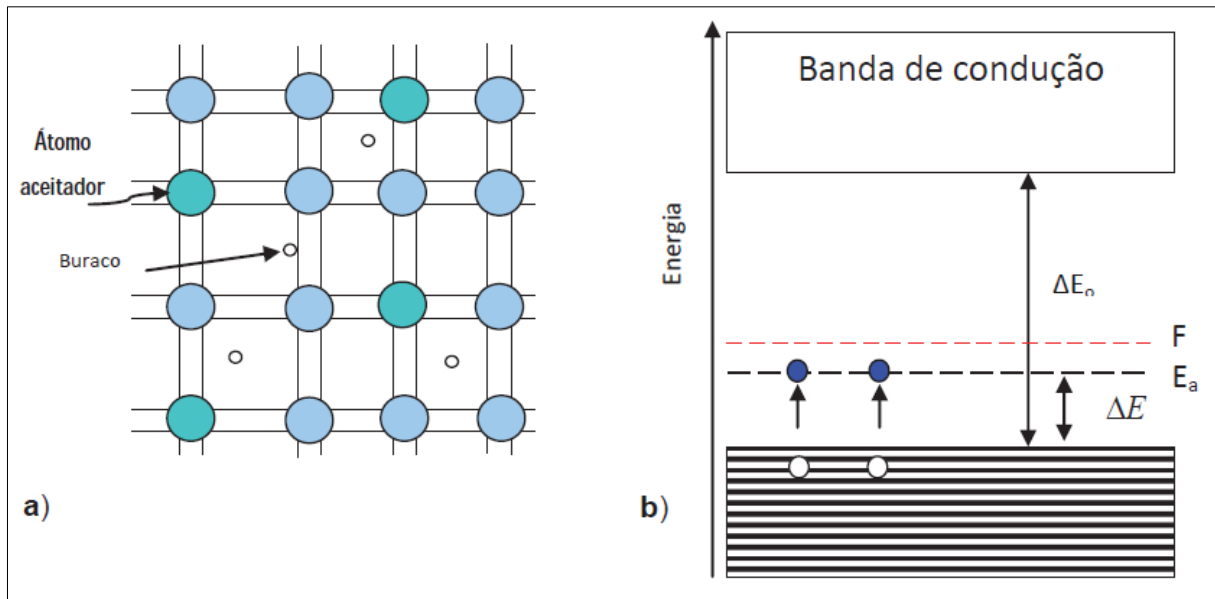


Figura 6 - a) Representação esquemática de um semiconductor do tipo P. b) representação do nível de aceptores do semiconductor tipo P. [8]

2.2.5– JUNÇÃO PN

Ao colocar em contato os semicondutores do tipo **P** e do tipo **N** com “ N_a ” átomos aceptores e “ N_d ” átomos doadores, sendo $N_a > N_d$, os elétrons fluem da região **N** para região **P**, e os buracos em sentido contrário. Portanto ocorre uma difusão de portadores de carga que cria uma região estreita no contato, onde do lado dos doadores fica positivo e do lado aceptores, negativo. Nesta região se forma um campo elétrico dirigido da região **N** para região **P** tal como mostra a Figura 7. O intercambio de portadores de carga continua até que a corrente de difusão seja igualada pela corrente de deriva causado pelo campo elétrico originado. O equilíbrio é estabelecido quando a corrente total na união P-N seja igual a zero; este estado de equilíbrio está caracterizado pela mesma posição do nível de Fermi em todo o sistema. A existência do campo elétrico na região de contato faz que a energia potencial, das cargas próximas ao plano de contato, seja alterada e como consequência as bandas de energia ficam encurvadas como representado na Figura 8. [8, 9]

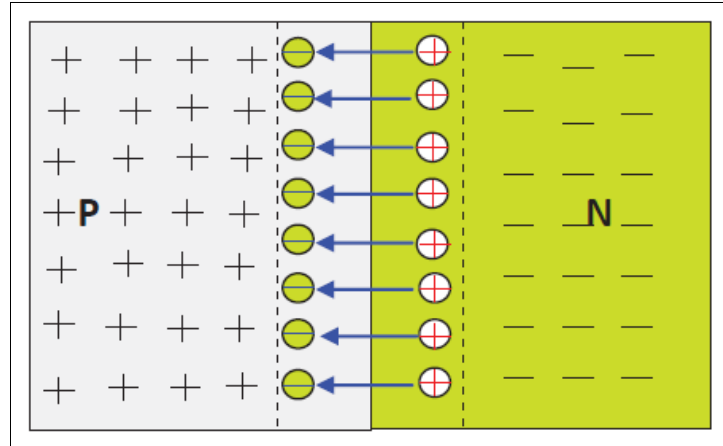


Figura 7 - Representação comum do efeito de contato dos semicondutores tipo P e tipo N. [8]

Na Figura 8, os elétrons estão representados por pontos azuis e os buracos por pontos brancos. Depois do equilíbrio, os portadores majoritários devem superar uma barreira de potencial eU_c para passar de uma região a outra, em que U_c é conhecido como potencial do contato e “e” valor da carga do elétron. [11]

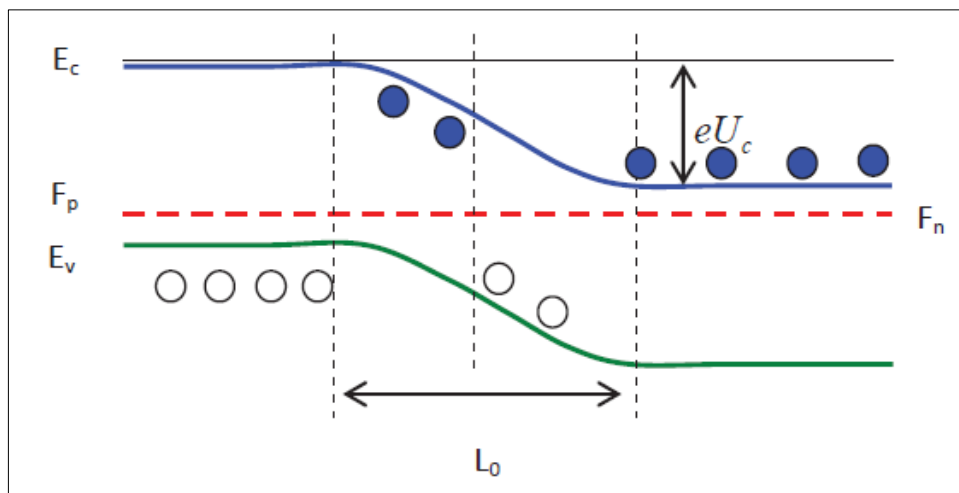


Figura 8 - Representação da energia potencial da Junção p-n. O estado de equilíbrio está caracterizado pela posição idêntica do nível de Fermi no sistema. Os níveis de energia ficam encurvados na região de contato de semicondutores do tipo P e N. [8]

Segundo as Figura 7 e Figura 8, na região P temos dois tipos de cargas: portadores de carga majoritários P_p (buracos) e minoritários P_n (elétrons). Igualmente na região N temos dois tipos de portadores de carga: portadores majoritários N_n (elétrons) e portadores minoritários N_p (buracos). Quando os átomos de impureza são completamente ionizados e em estado de equilíbrio termodinâmico se cumpre a seguinte relação:

$$P_p N_p = P_n N_n = N_i^2 \quad (4)$$

A magnitude da barreira de potencial é dada por:

$$eU_c = F_p - F_n = \Phi_n - \Phi_p = kT \ln \frac{P_p}{P_n} \quad (5)$$

E a diferença de potencial de contato máximo é:

$$U_{c.máx} = \frac{1}{e} E_g = \frac{E_c - E_v}{e} \quad (6)$$

Quando aplicamos um campo elétrico com polarização direta ao dispositivo de junção P-N, geramos uma diferença de potencial V , conseqüentemente a altura da barreira de potencial da junção diminui em uma magnitude eV com relação ao valor estabelecido no estado do equilíbrio (eU_c). Nestas condições a largura de barreira de potencial diminui causando uma corrente mais intensa na região do contato, no sentido direto. Mas com polarização inversa, a corrente que circula através do contato **P-N** é insignificante, toda vez que a barreira de potencial aumenta em uma magnitude eV , também aumenta a espessura da barreira total. Este conceito é aplicado em diodos e células solares; pois a célula solar tem a estrutura de um diodo, em que para obter a sua curva I-V precisa-se fazer polarização direta e inversa. [11, 12]

2.3- Efeito Fotoelétrico.

Quando um material interage com a radiação eletromagnética e como resultado ocorre a emissão de elétrons, este fenômeno é conhecido como efeito fotoelétrico. Em outras palavras, este fenômeno físico consiste em que um material absorve fótons da radiação eletromagnética e emite elétrons. A emissão de maior quantidade de elétrons depende da intensidade da luz e a energia cinética do elétron emitido depende da frequência dos fótons.[13]

A explicação teórica deste fenômeno foi feito por Albert Einstein em 1905 em que ele afirmou que um elétron será emitido quando a energia do fóton ($h\nu$) absorvido pelo elétron seja igual à função trabalho (W_e) do material mais a energia cinética ($m_e v^2/2$) adquirida pelo mesmo elétron:

$$h\nu = W_e + \frac{m_e v^2}{2} \quad (7)$$

Segundo esta equação, existe uma frequência mínima dos fótons, a partir deste, os elétrons podem ser emitidos do material; mas também, os elétrons podem ser promovidos apenas para a banda de condução: $h\nu \geq E_g$, para valores menores desta frequência nenhum elétron será promovido para banda de condução. [14]

2.3.1– FENÔMENOS FOTOELÉTRICOS EM SEMICONDUTORES

Quando há interação da luz com um semicondutor, acontecem os fenômenos fotoelétricos e térmicos. A absorção dos fótons pelo semicondutor pode ocasionar às transições dos elétrons da banda de valência para banda de condução, da banda de valência para níveis da impureza, de níveis da impureza para banda de condução e, também, pode ocasionar a variação de níveis vibracionais da rede cristalina. Neste tipo de fenômenos fotoelétricos se distingue: a absorção intrínseca, extrínseca por portadores e absorção de fótons pela rede cristalina. [8]

O processo de ionização dos átomos do semicondutor sob a ação da luz, o que dá origem à formação de portadores de carga desequilibrada, se chama efeito fotoelétrico interno. Para haver transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, este requer absorver um fóton de energia $h\nu$ tal que $h\nu \geq (E_c - E_v)$. A condutividade devido às transições dos elétrons do semicondutor da banda de valência para banda condução é denominado fotocondutividade intrínseca. Se o semicondutor tem impurezas, então a radiação eletromagnética pode gerar transições da banda de valência para níveis de impureza (níveis locais), ou de níveis de impureza para banda de condução. A condutividade devida a estas transições é chamada fotocondutividade extrínseca. [8]

A interação de um fóton com um elétron pode gerar transição direta do elétron desde a banda de valência para banda de condução, sem modificação do vetor de onda. Um semicondutor em que se produz este tipo de transição se chama: semicondutor de banda de energia proibida de transição direta, como é o caso de CdS e CdTe. O outro caso pode-se dar transição indireta por efeito da interação do fóton, elétron e fônon: a energia que ganha o elétron do fóton é alterado por sua interação com o fônon; num semicondutor que se dá este tipo de transição é conhecido como semicondutor de banda proibida de transição indireta, como o caso de Silício. Geralmente as transições podem gerar aquecimento do material e requerer maior quantidade de material para fabricação de células solares. [8]

2.3.2– EFEITO FOTOVOLTAICO EM CÉLULAS SOLARES

Como mostra a Figura 9 o efeito fotovoltaico em células solares ocorre sempre que um fóton é absorvido no interior da célula solar, particularmente na região de depleção. Neste caso um elétron salta da banda de valência para a banda de condução, criando assim um par elétron-buraco. O campo elétrico estabelecido na região de junção P-N é responsável de dissociar estes portadores de cargas foto geradas, causando uma diferença de potencial entre

os eletrodos da célula solar pela geração de cargas elétricas, que depende da intensidade da luz. Este fenômeno particular é conhecido como efeito fotovoltaico. [15]

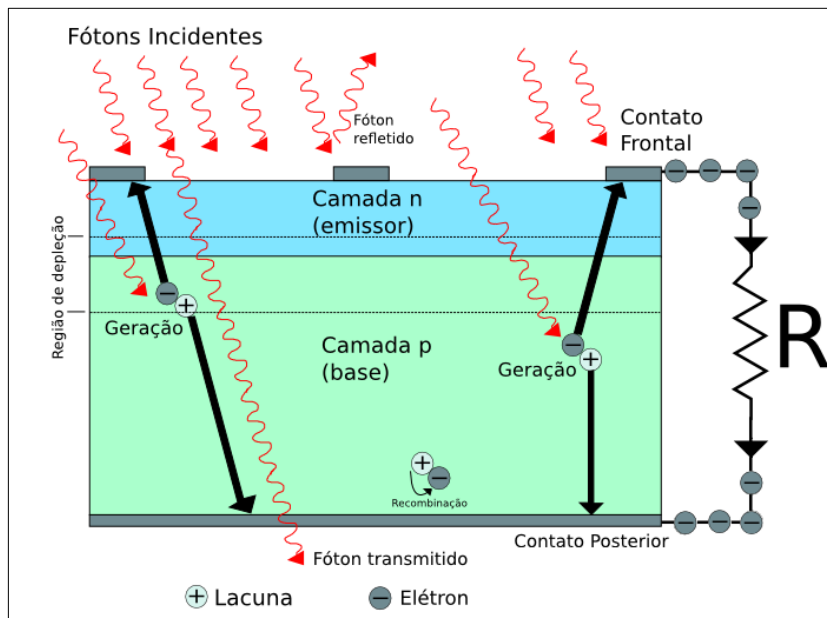


Figura 9 - Ilustração do efeito fotovoltaico em células solares. [5]

2.4- As Tecnologias de Células Solares.

As células fotovoltaicas são classificadas em gerações, de acordo com sua tecnologia de fabricação, onde, cada conjunto apresenta características distintas.

2.4.1- PRIMEIRA GERAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

A 1ª geração de células solares foram concebidas principalmente em semicondutores de silício ou arseneto de gálio (GaAs), podendo ser monocristalino ou policristalino e são baseadas em junções P-N. As células de Si são as mais utilizadas e comercializadas e seu processo de fabricação é o mesmo utilizado em dispositivos eletrônicos e é bem conhecido e dominado. [5]

As células de silício monocristalino (m-Si) alcançam uma eficiência de até 25%, sendo maior que as de silício policristalino (p-Si) que possuem em torno de 21%, isso porque o m-Si apresenta uma densidade de defeitos menor, uma gama de absorção espectral maior e alta mobilidade, enquanto podemos perceber na Figura 10 regiões de tonalidades diferentes no p-Si, devido às regiões com orientações cristalográficas diferentes. [5]

Contudo, as células de p-Si, por exigir um processo de fabricação menos rigoroso são mais baratas quando comparadas com a fabricação do m-Si. Já as células monocristalinas baseadas em GaAs apresentam uma eficiência mais alta, em torno de 30%, mas são extremamente caras, característica que confere um nicho bem reduzido de utilização, como por exemplo, em satélites artificiais [5].

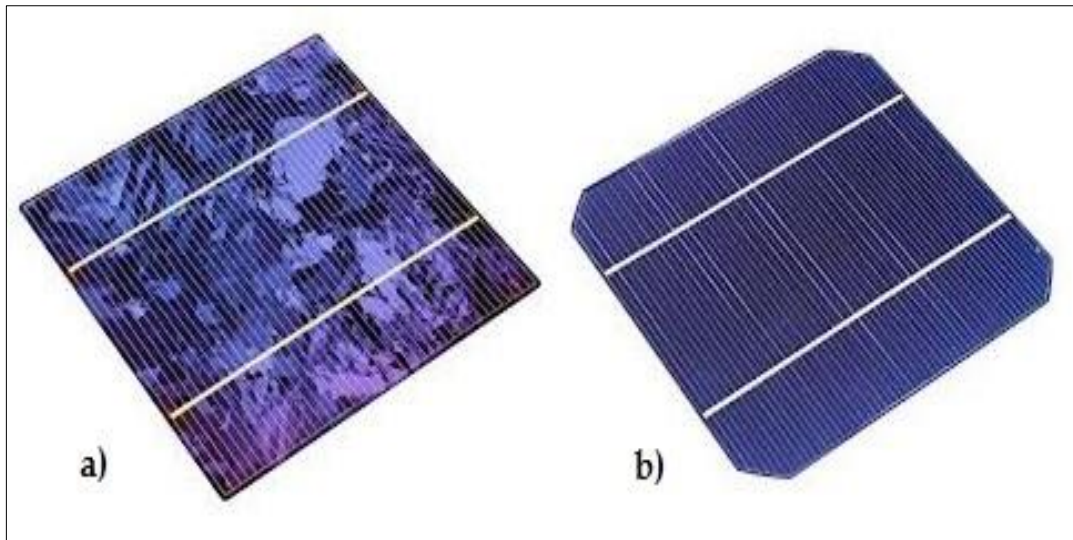


Figura 10 - Célula fotovoltaica de silício: a) policristalino; b) monocristalino. [5]

Existem, no entanto, várias limitações inerentes a esta 1ª geração, entre elas ressaltam-se a fragilidade das lâminas (*wafers*) e o difícil processo de fabricação exigindo mão-de-obra intensiva. [5]

2.4.2– SEGUNDA GERAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

As células de segunda geração são fabricadas a partir do crescimento de filmes finos de materiais semicondutores e são flexíveis, pois os semicondutores utilizados possuem poucos micrometros de espessura. Sua principal vantagem é o custo de fabricação, que não depende de técnicas sofisticadas de produção de materiais ultra-puros, além do baixo consumo de material semicondutor. Em células de primeira geração, 50% de seu custo situa-se no processo de fabricação da lâmina (*wafers*). Entretanto, as células baseadas nessa tecnologia apresentam uma eficiência menor que a das células anteriormente citadas, além da sua baixa vida-útil. Como exemplo, temos as células de silício amorfo (a-Si) com uma eficiência de 14%, telureto de cádmio (CdTe) com 22%, e selenetos de cobre-índio-gálio (CIGS) com 23%, tendo a maior eficiência dentre as células de película fina. [5, 17, 18]

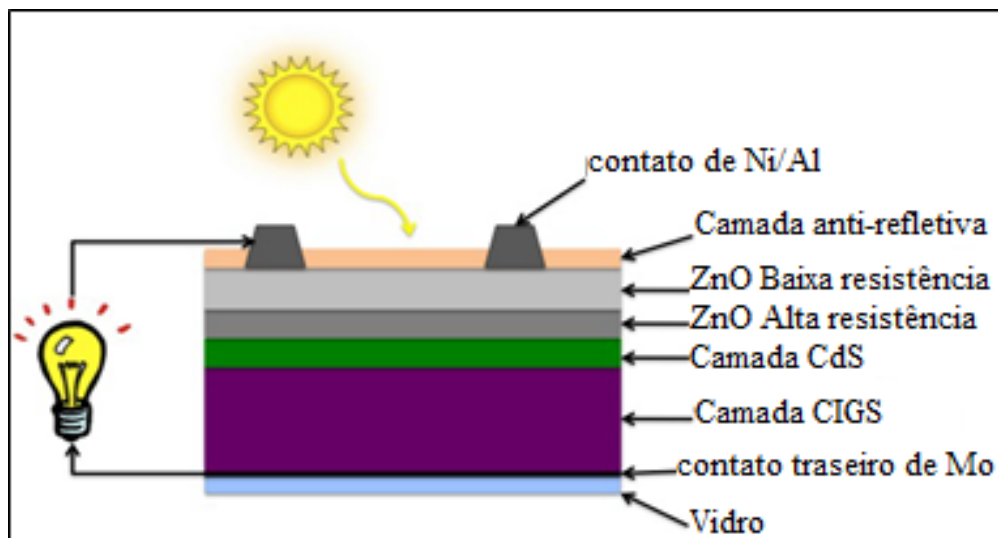


Figura 11 - Estrutura básica de uma célula fotovoltaica CIGS. [17]

Para ilustrar a estrutura e funcionamento desta tecnologia de filme fino adotamos as células de CIGS (Figura 11), que podem ser depositadas sobre diversos substratos, como vidro ou polímeros. O contato inferior é de molibdênio, por ser bom condutor e ter boa aderência ao substrato. A camada de absorção tem como função absorver os fótons e gerar os pares elétrons-buraco, que vão para os contatos mais próximos. A grande vantagem desse material é que quando dopado com uma impureza do tipo p, o mesmo apresenta uma alta capacidade de absorção de fótons, mesmo com uma espessura muito fina, o que permite o uso de uma pequena quantidade de material. A camada de CdS constitui um dos materiais da camada n da célula. Essa camada é responsável por proteger a camada de absorção das reações químicas causadas pela deposição de ZnO, contribuindo muito pouco na geração de corrente, pois sua espessura é muito pequena e pouca luz é absorvida por ela. As camadas de ZnO também contribuem como camada n da célula, e ao mesmo tempo a camada superior é dopada com Al, o que aumenta sua condutividade e serve como condutora para os elétrons gerados. Finalmente temos a camada anti-refletiva: constituída de MgF_2 , essa camada tem como função diminuir o número de fótons refletidos pela superfície da célula. [5, 17, 18]

Embora essas células solares de filme fino tenham uma vantagem competitiva sobre as células solares da primeira geração, devido a custos mais baixos e boa eficiência, estas apresentam algumas desvantagens e entre elas destacam-se a pouca disponibilidade em relação a maior parte do material utilizado em sua fabricação, seu alto custo (índio) e sua alta toxicidade (cádmio). [5]

2.4.3– TERCEIRA GERAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Devido aos altos custos de células solares de primeira geração e à toxicidade e a disponibilidade limitada de materiais para células solares de segunda geração, surgiu a terceira geração de células solares. Essa nova geração é um pouco ambígua na definição de quais tecnologias são englobadas, embora haja uma tendência de incluir tecnologias orgânicas, pontos quânticos (PQs), células “tandem/multijunção”, células de portadores quentes “*hot carriers*”, “células solares sensibilizadas por corantes” (DSSC) e tecnologias de *up - conversion*. [19]

A terceira geração de células solares pode ser definida como um grupo de células que permitem uma utilização mais eficiente da luz solar que as células baseadas em uma única banda de energia proibida (E_g). De forma geral, a terceira geração deve ser altamente eficiente, possuir baixo custo/watt e utilizar materiais abundantes e de baixa toxicidade. Este é o caso dos pontos quânticos de seleneto de chumbo, em que as duas faces da dualidade partícula-onda contribuem para aumentar a eficiência da conversão da energia solar em corrente elétrica (Figura 12). Em uma escala nanométrica utilizam-se as propriedades de confinamento quântico, permitindo-lhes ajudar a superar as limitações dos dispositivos semicondutores convencionais, onde pares de elétrons e buracos altamente energéticos são gerados e rapidamente absorvidos pela rede cristalina. [19, 20]

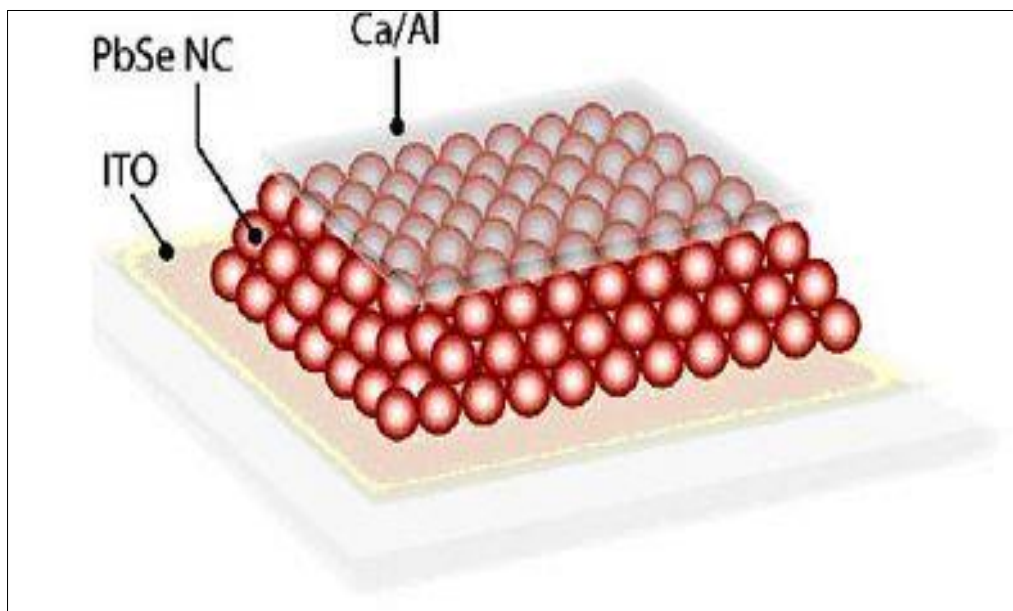


Figura 12 - Estimulados pela luz do Sol, os pontos quânticos do nanocristal de seleneto de chumbo absorvem os fótons e transferem elétrons com alta energia para o óxido de índio (ITO). [20]

Os semicondutores de PQs são capazes de capturar quantidades copiosas de luz solar, minimizando a perda de energia causada por recombinação, ao mesmo tempo em que permitem uma maior versatilidade, como flexibilidade e transparência. O desempenho consideravelmente excelente dos PQs em comparação com os materiais semicondutores de silício convencionais e filmes finos, permite que estes sejam economicamente competitivos, tendo eficiência máxima registrada em 12%. [21]

Outro exemplo são as tecnologias orgânicas, nas quais os fatores fundamentais para o seu uso são as possibilidades muito elevadas para melhorar parâmetros como geração de carga, separação, capacidade de absorver luz de forma eficiente em diferentes comprimentos de onda do espectro solar, especialmente o infravermelho. Essas células são extremamente leves e flexíveis, o que facilita seu manuseio e combinação com outras moléculas. Além disso, estes materiais orgânicos são compatíveis com polímeros e outros substratos flexíveis. Portanto, os dispositivos podem ser fabricados com processos de baixo custo e alto rendimento, consumindo menos energia e requerendo menor investimento de capital em relação aos dispositivos baseados em silício e outras tecnologias de filme fino. [19]

Apesar de todas estas grandes vantagens, células solares orgânicas sofrem de eficiência muito baixa de apenas 5% em média, ainda que o recorde registrado seja de 11,5% e isso tem limitado o seu uso, pois, este padrão de eficiência requer uma melhoria considerável para ser competitivo no mercado. As células solares orgânicas são o único tipo de células solares de terceira geração que atingiram alguns volumes para produção em massa. Estes volumes, no entanto, não irão melhorar muito até que a demanda pelas mesmas seja maior e que sua eficiência seja ampliada. [5, 19, 21]

Na Figura 13 são apresentadas as evoluções das eficiências de vários tipos e gerações de células fotovoltaicas.

para o transporte de elétrons pela membrana tilacóide e possui uma notável eficiência quântica, próxima de 100%. [2]

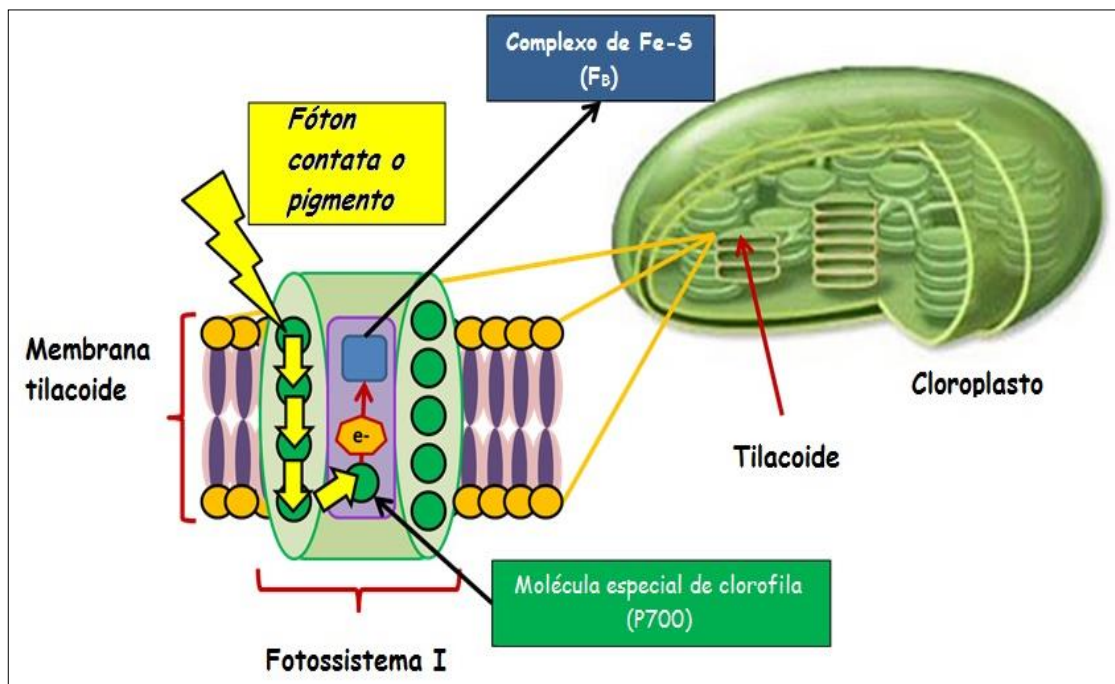


Figura 14 - Representação de uma organela de cloroplasto e do fotossistema 1 em uma membrana tilacóide; adaptado de [22] pelo autor.

O PS1 é um complexo composto por 17 sub-unidades que coordenam diversas clorofilas, 2 filoquinonas e 3 complexos de ferro-enxofre. A estrutura do PS1 também contém 4 sub-unidades que são responsáveis por orientar as clorofilas adicionais da periferia deste complexo. [22]

Os fótons, incidentes nestas clorofilas, fotoexcitam os átomos de sua molécula, o que a faz transferir essa energia com uma grande velocidade e eficiência para um centro de reação composto por um par especial de clorofilas, conhecido por P700. A energia de cada fóton absorvido leva um elétron para um nível mais alto na banda de energia, em seguida, o elétron excitado viaja em uma cadeia de transferência de elétrons, composta por clorofilas, filoquinonas e termina em um complexo de ferro-enxofre (Fe-S) que está localizado do lado oposto do complexo proteico (Figura 15). [23]

A incrível capacidade de transferência de carga foto-induzida do PSI tem atraído muita atenção de pesquisadores que procuram utilizar suas funcionalidades. [23]

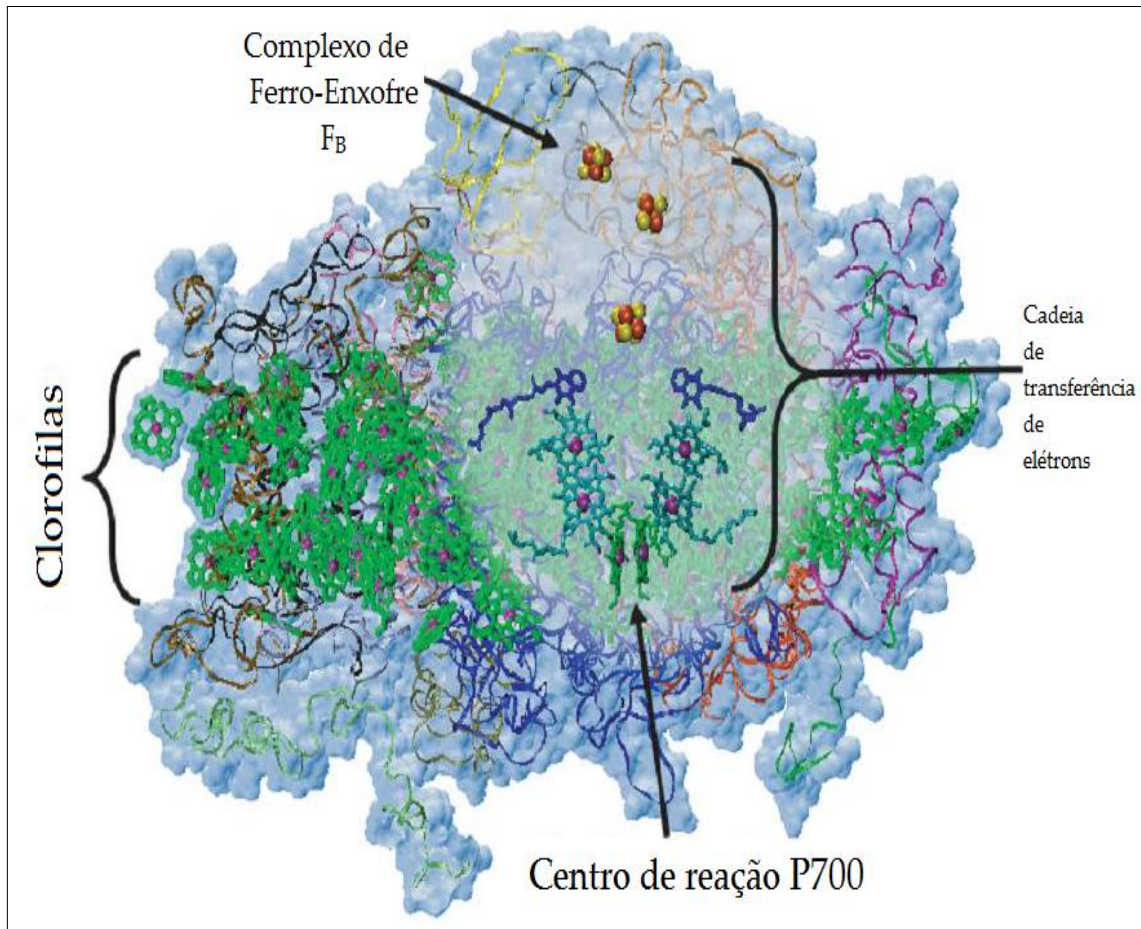


Figura 15 - Estrutura do Fotossistema 1. [23]

2.6- Eficiência Fotossintética e Fotovoltaica.

Há uma dificuldade razoável em comparar a eficiência da captura de energia solar em dispositivos fotovoltaicos com uma característica correspondente de organismos fotossintéticos, porque o problema depende das diferentes suposições e condições subjacentes à definição de eficiência em cada caso. Para facilitar as comparações diretas entre sistemas fotossintéticos e fotovoltaicos (PV), as definições devem ser consistentes e os principais fatores que definem a eficiência de ambos os processos devem ser examinados. [24, 25]

A fotossíntese e os sistemas fotovoltaicos usam energia solar, mas operam de maneiras diferentes e, por conseguinte, produzem produtos distintos, o que gera grande dificuldade no âmbito da comparação de eficiências. Na fotossíntese natural, bactérias, algas e plantas usam grande parte dessa energia para produzir biomassa, enquanto em sistemas fotovoltaicos a energia solar é usada para produzir corrente elétrica. [28, 29]

Em contrapartida, os limites teóricos para a conversão da energia solar em ambos os sistemas fotossintéticos e fotovoltaicos obedecem às mesmas leis fundamentais da termodinâmica, que impõem limites definidos quanto à eficiência, uma vez que nem toda a energia em cada fóton absorvido pode ser capturada para uso produtivo. Em organismos fotossintéticos, a absorção cria inicialmente um estado excitado de clorofila, embora os fótons com comprimentos de onda azuis possam ser eficientemente absorvidos, os processos de conversão interna ultra-rápidos relaxam os estados excitados mais elevados através da liberação de calor para a energia da banda de absorção mais baixa. Da mesma forma, as células fotovoltaicas convencionais baseadas em semicondutores podem absorver fótons com energia igual ou maior do que a banda de energia proibida que separa a banda de valência da banda de condução, contudo qualquer energia de fóton em excesso é perdida como calor. [30, 31]

Assim, ambos os sistemas têm uma energia limiar que define absorção de luz atingível e eficiência de conversão. Quando estas considerações são incluídas numa análise termodinâmica mais detalhada usando todo o espectro solar, um sistema fotovoltaico de junção única apresenta uma eficiência de conversão máxima de ~ 32% com uma distribuição espectral AM1.5, o chamado limite Shockley –Queisser, enquanto um limite teórico de ~ 12% para a eficiência da produção de glicose fotossintética a partir de CO₂ e água (baseada na energia livre) pode ser calculado considerando o limite da banda de absorção da clorofila e da estrutura da fotossíntese oxigenada. Por isso, uma comparação mais direta das eficiências de conversão de energia fotovoltaica e fotossintética deve considerar um processo no qual o PV armazene energia em ligações químicas. [24, 30, 31, 32]

A aplicação de energia derivada de PV, na eletrólise da água é uma boa opção para esta finalidade, dado que, os eletrólitos comerciais existentes proporcionam uma ótima eficiência e a energia livre necessária para dividir 2(H₂O) em 2H₂ e O₂ é igual a 1,23eV, o que é essencialmente igual para a mudança de energia livre associada à fotossíntese que corresponde a 1,24eV para transformar 6(CO₂) + 12(H₂O) em (C₆H₁₂O₆) + 6O₂ + 6(H₂O). Esse procedimento realizado em AM1.5 diminui a eficiência de conversão máxima para uma célula de fotoeletrólise para ~ 24% e permite uma comparação mais aproximada entre as eficiências dos sistemas fotovoltaicos e fotossintéticos. [24, 31, 32]

Neste contexto, a vantagem de eficiência é claramente atribuída aos sistemas fotovoltaicos. Contudo, o custo integrado total dos sistemas, incluindo a matéria prima, a

manutenção, as armazenagens de resíduos, bem como os riscos resultantes da fabricação e as alterações climáticas, também deveriam ser consideradas. Portanto, a eficiência mais alta pode não ser necessariamente a melhor, porque, em última instância, uma comparação das opções de energia solar deve vir da perspectiva de uma avaliação completa do ciclo de vida, a fim de avaliar o conjunto completo dos fatores ambientais ou da possibilidade de aplicação de ambos para a conversão de energia sustentável para o futuro. [26, 27]

2.7- Dispositivos Bio-Híbridos Baseados no PS1.

As origens das pesquisas que procuraram utilizar a funcionalidade do PS1 foram ancoradas no trabalho de Greenbaum, cuja publicação em 1985 na revista Science relatou o uso de cloroplastos platinizados para a produção de hidrogênio fotossintético. [33]

Este trabalho progrediu para o uso de complexos ainda mais isolados dos cloroplastos e a platinização direta dos aglomerados de FeS foi alcançada por Lee e Greenbaum no Oak Ridge National Lab em 1995. [34, 35]

Vários anos depois, esses pesquisadores relataram um resultado intrigante, sobre o qual, os complexos do PS1 imobilizados na superfície de um substrato atuaram como diodos em nano escala e que permitiram o transporte de carga em uma direção vetorial que se pensava ser paralela à cadeia de transporte de elétrons da proteína. Estas observações foram verificadas por espectroscopia de tunelamento por varredura (*scanning tunneling spectroscopy*- STS) onde foram constatadas alterações, que foram atribuídas a diferentes orientações do vetor de transporte de elétrons do PS1 em relação à sonda e o substrato. [36]

Logo em seguida, investigações eletroquímicas de filmes composto pelo PS1 foram realizadas por Rusling e pesquisadores da Universidade de Connecticut, onde os mesmos foram capazes de observar por voltametria cíclica a transferência direta de elétrons entre o centro de reação P700 e os complexos de ferro/enxofre (F_A / F_B) do PS1 em um filme lipídico na superfície de um eletrodo. [37]

A capacidade fotocatalítica dos complexos do PS1 em solução, também foi demonstrada por meio de voltametria cíclica em um estudo de Bourdillon e colaboradores em

2003 e os resultados foram utilizados para determinar a cinética de transferência de elétrons entre o PS1 e os vários pares redox presentes no sistema. [37]

Em 2006, Terasaki et al, fabricaram um eletrodo composto por nano partículas de ouro e decorado com o PS1, que era capaz de produzir correntes catalíticas maiores do que os eletrodos planares. Desde então, o grupo de Terasaki melhorou seus sistemas eletroquímicos baseados em PS1, desenvolvendo um esquema baseado em mutantes genéticos de PS1, e produziu vários fotossensores bio-híbridos baseados nessa tecnologia [38, 39, 40, 41].

A fotoatividade de complexos do PS1 adsorvidos num sistema de estado sólido foi medida usando microscopia de potencial de superfície por Frolov e Carmelli, em que uma alteração na tensão de superfície foi exibida pelo filme do PS1 em resposta à irradiação. [42]

Em 2004, um dispositivo fotovoltaico de estado sólido e PS1 foi produzido por Das et al., mas esta pesquisa ainda não produziu estudos adicionais para além da publicação original. [43]

Também em 2004, investigações sobre a adsorção de filmes do PS1 em substratos modificados, observaram que o PS1 adsorve-se a superfícies hidrofílicas, mas não a superfícies hidrofóbicas devido ao efeito mediador do surfactante Triton-X. [44]

Uma técnica de deposição assistida por vácuo, para a preparação rápida de monocamadas densas de PS1 foi desenvolvida por Faulkner et al., estes estudos demonstraram que o PS1 retém a sua funcionalidade após a sua imobilização em vários substratos, além disso, que monocamadas de filmes de complexos do PS1 poderiam produzir uma foto corrente quando incorporadas num sistema eletroquímico por transferência de elétrons fotoinduzidos entre os centros de reação do PS1 e a superfície do eletrodo. [45]

Os resultados da literatura resumidos na Tabela 1 demonstram que a funcionalidade do PS1, de fato, possui um grande potencial para a sua utilidade em sistemas de conversão de energia solar.

Tabela 1 – Resumo dos resultados da funcionalidade do PS1 encontrado na literatura.

ANO	DESCOBERTA
1985	- Uso de cloroplastos platinizados para a produção de hidrogênio fotossintético.
1995	- Uso de complexos ainda mais isolados dos cloroplastos e a platinização direta dos aglomerados de FeS.
1997	- PS1 imobilizados na superfície de um substrato atuaram como diodos em nano escala e que permitiram o transporte de carga em uma direção vetorial.
2003	- Observação da transferência direta de elétrons entre o centro de reação P700 e os complexos de ferro/enxofre do PS1 em um filme lipídico na superfície de um eletrodo; - Demonstração da capacidade fotocatalítica dos complexos do PS1 em solução.
2004	- Observação que o PS1 adsorve-se a superfícies hidrofílicas, mas não a superfícies hidrofóbicas.
2006	- Desenvolvimento de mutantes genéticos de PS1 e produção de fotossensores bio-híbridos.
2010	- Desenvolvimento de técnica de deposição assistida por vácuo, para a preparação rápida de monocamadas densas de PS1.

2.8- Parâmetros Elétricos.

A curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada (I-V) de uma célula solar é a superposição da curva I-V do dispositivo no escuro, com a curva da célula iluminada, onde, a curva de uma célula fotovoltaica no escuro é similar a curva de um diodo de junção *p-n* convencional, e quando iluminada, a curva I-V mantém o mesmo aspecto, mas desloca-se ao longo da parte negativa do eixo da corrente (Figura 16). [17]

Como resultado, uma tensão de circuito aberto (V_{OC}) aparece no lado positivo do eixo da tensão elétrica, e uma corrente de curto circuito (I_{SC}) no lado negativo do eixo da corrente. [17]

Como a curva I-V de uma célula solar apresenta-se no quarto quadrante (corrente negativa e tensão positiva - geradora de energia). Para fins de apresentação, essa curva é sempre invertida, considerando-se a corrente como positiva (Figura 17). [17]

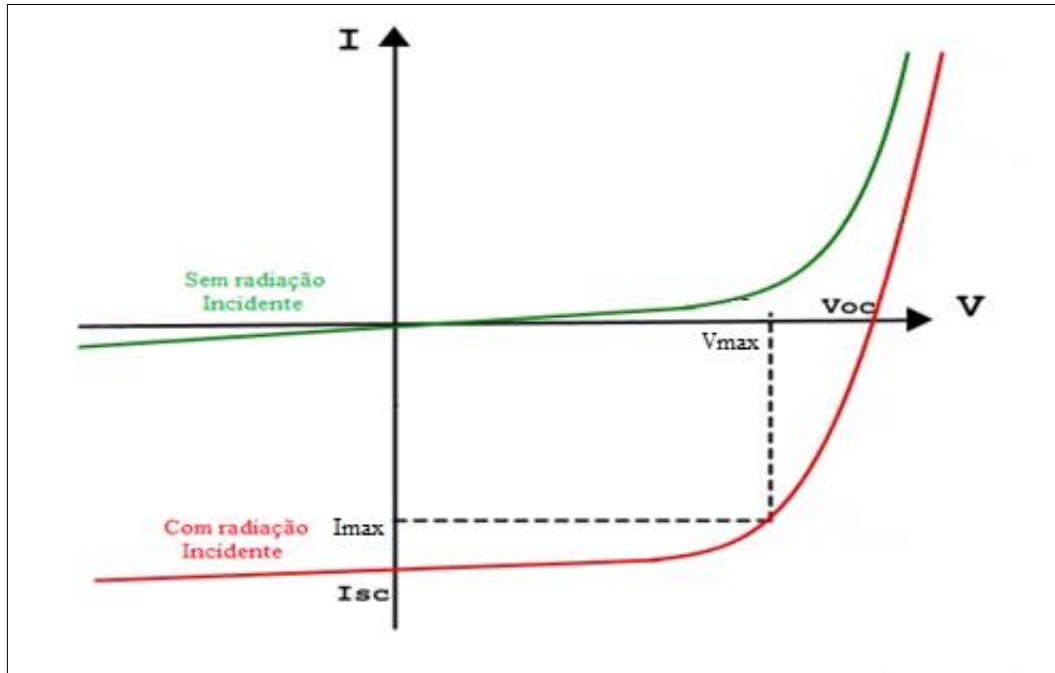


Figura 16 - Superposição da curva I-V da célula no escuro com a célula iluminada.

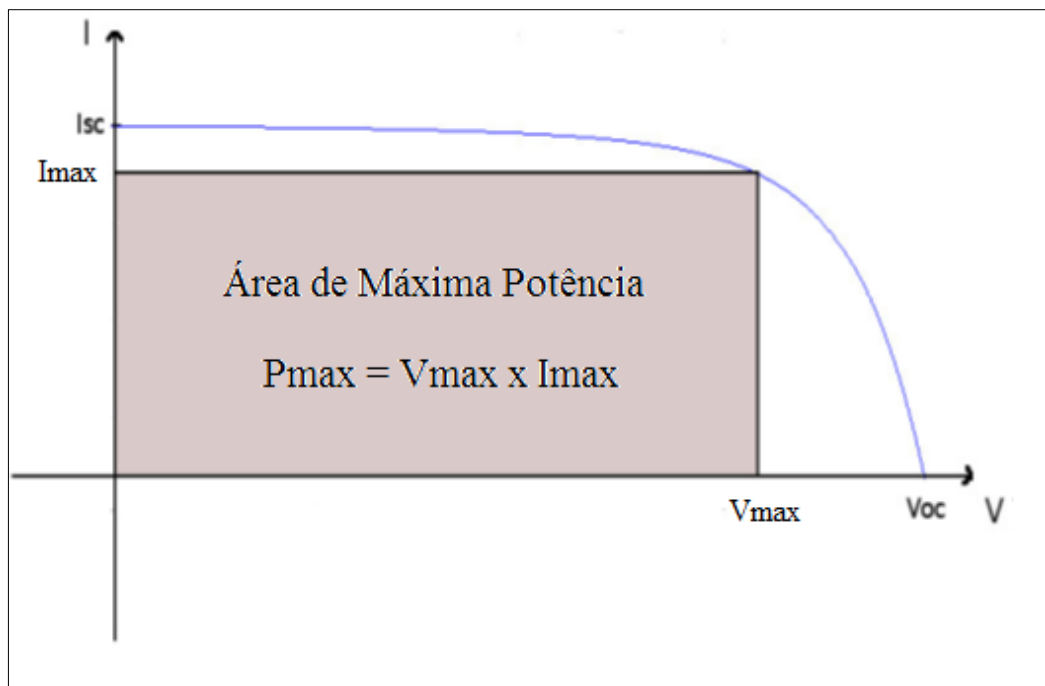


Figura 17 - Curva I-V de uma célula solar, apresentando a área de máxima potência (P_{max} da célula). Ela é determinada por meio da multiplicação da tensão máxima (V_{max}) pela corrente máxima (I_{max}). Sendo assim, quanto mais “retangular” for a curva de uma célula solar, maior será a eficiência da mesma.

Ao se levantar a curva I-V de uma célula, podemos obter diversas grandezas importantes e entre elas destacamos:

- **Corrente de curto-circuito (I_{sc}):** corrente apresentada quando os terminais da célula estiverem fechados (ou seja, uma resistência de carga nula) – é o ponto de interseção entre a curva e o eixo das correntes. Na condição de curto-circuito, a corrente I_{sc} é praticamente igual a corrente total fotografada. A corrente de curto-circuito é oriunda de outra grandeza, a densidade de corrente de curto-circuito e relacionam-se através da área A da junção:

$$I_{sc} = A \cdot J_{sc} \quad (8)$$

- **Tensão de circuito aberto (V_{oc}):** tensão apresentada quando os terminais da célula estiverem abertos (pressupondo uma carga resistiva de resistência infinitamente alta conectada em seus terminais) – é o ponto de interseção entre a curva e o eixo das tensões. Podemos calculá-la através da expressão:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (9)$$

onde I_{sc} é a corrente de curto-circuito, I_0 é a corrente de escuro, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (Kelvin).

- **Ponto de máxima potência (P_{max}):** é o ponto da curva onde o produto entre a tensão e a corrente é máximo; esse ponto de operação exhibe o máximo de potência que essa célula pode fornecer; nesse ponto, os valores de tensão e corrente são denominados tensão (V_{MAX}) e corrente de máxima potência (I_{MAX}).
- **Fator de preenchimento (FF):** Com o gráfico da Figura 17, também podemos obter o fator de preenchimento (*fill factor* ou FF), que é uma medida da

“quadratura” da célula e é também a área do maior retângulo que se encaixa na curva I-V. Ele pode ser calculado por meio da seguinte relação:

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{MAX} \cdot I_{MAX}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (10)$$

- **Rendimento (η):** Também podemos calcular o rendimento (η) de uma célula, que é a relação entre a potência que chega à célula (através dos fótons que incidem na superfície da célula) e a potência gerada por ela. Equacionando, temos:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{I_{rr} \cdot A} = \frac{V_{MAX} \times I_{MAX}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}} \times FF \quad (11)$$

onde I_{rr} é a irradiância, A é a área de exposição da célula e P_{in} é a potência incidente. [17]

2.9- Texturização da Superfície da Lâmina de Silício.

Com o objetivo de melhorar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, utiliza-se a técnica de texturização da superfície de lâminas de Si, que consiste em criar microestruturas, tais como micro-pirâmides, na superfície do substrato.

Apesar de o silício ser um material duro e quimicamente resistente, ele pode ser facilmente corroído através de corrosões úmidas, que são alcalinas ou ácidas, e corrosões secas, usando plasma ou laser (Figura 18). Nos processos industriais as substâncias alcalinas mais utilizadas são os hidróxidos de sódio ou potássio. [46]

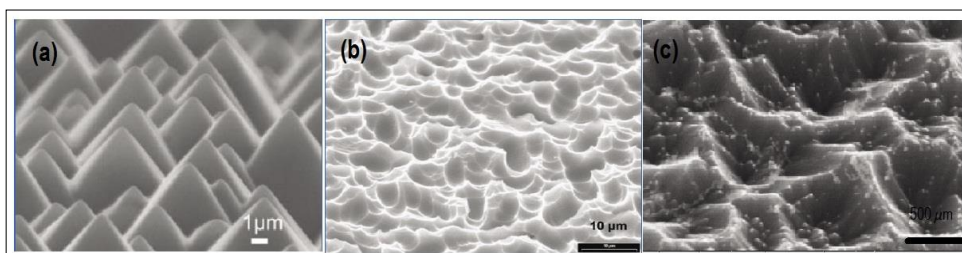


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura de três processos de texturização diferente. (a) Solução alcalina (b) Solução ácida (c) plasma. [46]

Tomando-se uma lamina de silício monocristalino, que possua uma orientação definida como plano cristalino (100) pode-se empregar uma solução de KOH para corroer a lamina em uma direção cristalográfica particular, expondo o plano cristalográfico que tenha uma maior densidade superficial de átomos.

Isso acontece porque a diferença de densidade de átomos superficiais em cada plano faz com que a taxa de corrosão para orientação (100) seja maior do que para a (111).

Deste modo, conforme a corrosão do Si ocorre primeiro são removidos os átomos de Si posicionados na orientação (100), que resulta em uma corrosão anisotrópica e que expõem o plano cristalino (111). Em consequência disso, surge uma das quatro faces da pirâmide, referente ao arranjo de cada um destes planos expostos (Figura 19). Esse processo resulta em um aumento da área de superfície do Si e a probabilidade de absorção de fótons.[46]

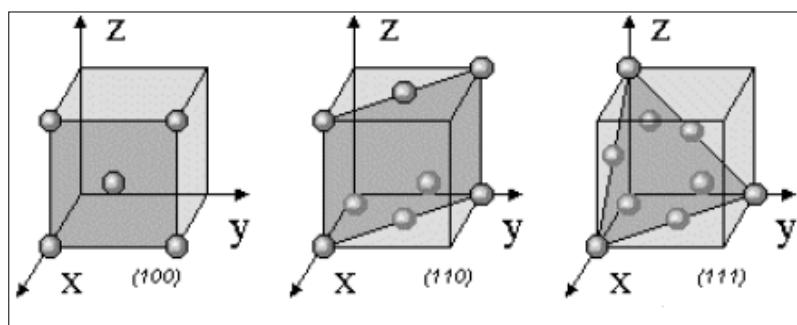


Figura 19 - Planos cristalinos de lâminas de silício. [47]

Capítulo 3

Metodologia

Neste trabalho foi desenvolvido um processo de fabricação de células biofotovoltaicas baseadas em um filme composto por um complexo proteico, conhecido como fotossistema 1, que operam como um fotodiodo para o transporte de elétrons pela membrana do tilacóide e possuem uma notável eficiência quântica, próxima de 100%. Este filme foi depositado em lâminas de silício monocristalino de 3", do tipo P e com orientação [1 0 0], que passaram por processos de texturização para formação de micro pirâmides, de implantação de íons de fósforo (31P+), com posterior recozimento e deposição de contatos elétricos de alumínio. Este estudo adaptou o método de extração e purificação do fotossistema 1, aperfeiçoou o processo de deposição do filme composto por este complexo proteico na superfície das células fotovoltaicas fabricadas em lâminas de Si e analisou a integração deste filme com as superfícies polidas e texturizadas do dispositivo fabricado.

Para isso, foi realizado um estudo experimental com processos utilizados na tecnologia de microfabricação de componentes semicondutores e que foram disponibilizados pelo Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp.

Depois da preparação destas lâminas, as mesmas receberam em suas superfícies a deposição do filme composto pelo PS1, extraídos das folhas de espinafre, conforme descrição a seguir.

A realização destes processos resultou em células que foram denominadas de "biofotovoltaicas", que posteriormente foram caracterizadas.

3.1 - Limpeza das amostras

3.1.1 - LIMPEZA COMPLETA DAS LÂMINAS DE SILÍCIO

As amostras, antes de quaisquer etapas de processo passaram por limpeza completa, que consistiu na imersão das lâminas de silício nas quatro etapas descritas abaixo:

1. Imersão das amostras em solução de H_2SO_4/H_2O_2 (4:1) em 80°C (temperatura da solução) por 10min (solução "piranha"); [47, 48]

Esta solução denominada "piranha" (formada por ácido sulfúrico e água oxigenada) foi utilizada para remover compostos orgânicos e é uma reação exotérmica.

A água oxigenada (H_2O_2) oxida o silício, deixando expostos os compostos que são removidos pelo H_2SO_4 . Um efeito colateral foi a oxidação química da lâmina de Si.

2. Imersão das amostras em solução de HF/H_2O (1:10) em temperatura ambiente por 10s; [47, 48]

Nesta etapa removeu-se o óxido de Si (SiO_2) químico, resultante da limpeza "piranha", na superfície com o ácido fluorídrico.

3. Imersão das amostras em solução de $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:5) em 80°C (temperatura da solução) por 10min; (hidróxido de amônia); [47, 48]

Nesta etapa foram removidos os compostos orgânicos e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd), devido à capacidade de reação do NH_4OH com os metais listados acima e com as substâncias orgânicas. A água oxigenada (H_2O_2) oxidou o silício e expôs os particulados metálicos; o amoníaco NH_4OH removeu estes particulados.

4. Imersão das amostras em solução de $HCl/H_2O_2/H_2O$ (1:1:5) em 80°C (temperatura da solução) por 10min; (ácido clorídrico) [47, 48];

Nesta etapa foram retirados os íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+3} da superfície, ou seja, removeu-se qualquer tipo de metal ainda remanescente na lâmina.

A água oxigenada criou uma camada de óxido e expôs os particulados; o ácido clorídrico HCl removeu estes particulados;

As etapas 3 e 4 são conhecidas como limpeza RCA padrão. Entre uma etapa e outra, as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI) (com a resistividade de $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) corrente por pelo menos 3 minutos para remoção total dos resíduos que ainda pudessem persistir sobre as lâminas.

Por fim, as amostras foram secas com jato de nitrogênio (N_2).

3.1.2-LIMPEZA ORGÂNICA

A limpeza orgânica foi usada nas amostras que já possuíam os eletrodos metálicos formados, ou para as que passaram pelo processo de fotogração, em que foi depositado o fotoresiste (polímero, que é um composto orgânico) sobre as amostras. Esta limpeza tem este nome, pois consiste em duas etapas:

1. Imersão das amostras em solução de $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (acetona) em 80°C (temperatura ajustada na placa quente) por 10min;

Removeram-se os resíduos orgânicos das amostras.

2. Imersão das amostras em solução de $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (isopropanol) em 80°C (temperatura ajustada na placa quente) por 10min;

Removeu-se a acetona

Após as duas etapas as amostras foram enxaguadas com água deionizada (DI) para a remoção dos resíduos do isopropanol e secas com jato de N_2 .

3.2 - Processos de microfabricação no substrato de Si

Ao longo dos processos descritos a seguir, foram utilizadas duas lâminas de Si monocristalino, com diâmetro de 3", com uma face polida, do tipo P, orientação cristalina [1 0 0] e resistividade entre 1 e $100\ \Omega\cdot\text{cm}$, as lâminas foram denominadas **Texturizada e Polida** com espessuras médias de $450\mu\text{m}$ e $415\mu\text{m}$ respectivamente que inicialmente passaram por uma limpeza completa.

3.2.1.-MÁSCARA DE ÓXIDO DE SI

Para que um espaçador de polydimethylsiloxane (PDMS) pudesse aderir à lâmina de Si a rugosidade da superfície deveria ser baixa, por isso, a área em cujo PDMS foi depositado, precisou estar protegida no processo de texturização.

Isto posto, a lâmina que seria texturizada participou do processo de oxidação térmica úmida em forno convencional para a formação de uma camada de óxido de silício, que funcionou como proteção em parte do substrato de Si contra o processo de texturização.

Na Tabela 2 são apresentadas as informações do processo de oxidação úmida.

Tabela 2 - Parâmetros da oxidação das amostras

<i>Ambiente Gasoso</i>	<i>Fluxo (l/min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Etapa</i>
N ₂	1	1000	5	Entrada da lâmina e estabilização térmica.
O ₂ +H ₂ O(v)	1	1000	50	Oxidação úmida para o crescimento do óxido de Si sobre o substrato de Si.
N ₂	1	1000	10	Recozimento do óxido formado para a sua densificação e saída da lâmina.

A lâmina foi colocada dentro de um forno convencional de quartzo, onde se tem um fluxo de gás contínuo e grande precisão no controle da temperatura. Após o término do processo, estava acrescida uma camada de óxido sobre a superfície de silício de aproximadamente 310nm, como pode ser visto na Figura 20.



Figura 20 - Lâmina após o processo de oxidação úmida, onde pode-se observar uma fina camada de óxido na superfície.

A lâmina com a camada de óxido foi colocada no *spinner* e sobre ela aplicado o fotoresiste AZ 1518 com a velocidade de 7000 rpm. A seguir foi feito um tratamento térmico conhecido como *pré-bake* em 90 °C por 1 minuto para evaporar o solvente da camada de fotoresiste. A Figura 21 exibe as amostras após o *pré-bake*.



Figura 21 - Lâmina com uma camada de fotoresiste AZ 1518, após o *pré-bake* de 90° C por 1 minuto.

Depois do *pré-bake* foi feita uma exposição com a máscara no formato de um disco de 4,8cm de diâmetro por 21 segundos. Terminado essa etapa, a lâmina passou pela revelação com AZ 300 MIF como é mostrado na Figura 22.

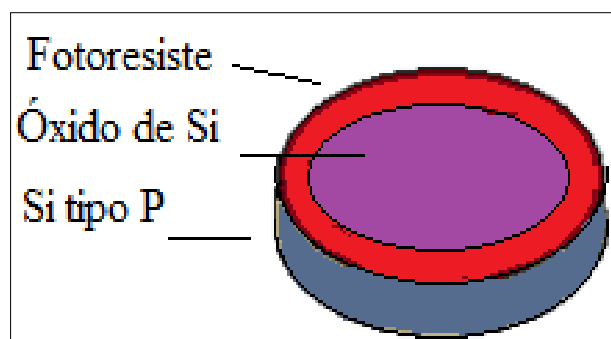


Figura 22 - Lâmina com uma camada de óxido e fotogração de um anel na borda.

Após a revelação foi feito um tratamento térmico conhecido por *pós-bake* de 20 minutos em 110 °C, para a densificação do fotoresiste.

Em seguida, o óxido foi corroído usando-se *buffer* de HF (ácido fluorídrico), onde as amostras foram imersas nesta solução até sua remoção completa. Na Figura 23 pode-se observar a estrutura após a corrosão, onde permaneceu apenas a parte do óxido que havia sido coberta pelo fotoresiste AZ1518.



Figura 23 - Estrutura formada após a corrosão do óxido.

Após a corrosão do óxido a lâmina foi limpa com acetona e isopropanol em temperatura ambiente para retirar a maior parte do fotoresiste, depois foi feita uma limpeza orgânica removendo o resto dos resíduos de fotoresiste (Figura 24).

Com esta camada de óxido remanescente, a região ficou protegida para a próxima etapa.

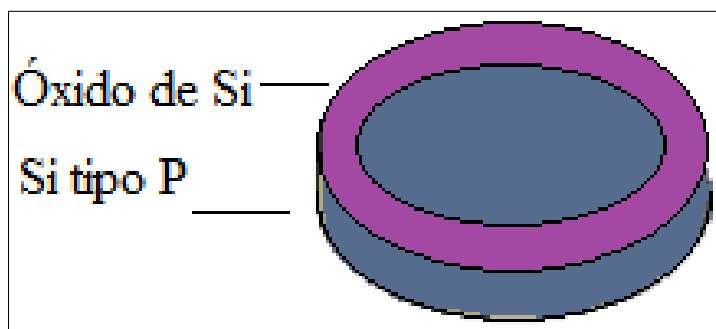


Figura 24 - Estrutura com a máscara de óxido.

3.2.2.-TEXTURIZAÇÃO COM NH_4OH ^[49]

Para se obter a texturização da superfície da lâmina de silício, de forma que micro-pirâmides pudessem ser formadas com bons resultados, utilizamos a técnica desenvolvida no CCS.

Abaixo se descreve o processo:

❖ **Imersão das amostras em solução com 9% wt. NH_4OH , temperatura 80°C , com agitação magnética, troca de solução e rotação da lâmina de Si no suporte de teflon.**

Em um béquer foi colocado a solução de 9% wt. de NH_4OH , junto com um suporte de teflon para não permitir o contato da lâmina de Si com o agitador magnético.

Utilizou-se uma placa aquecedora com controle de temperatura e velocidade do agitador magnético, onde a solução foi pré-aquecida até a temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Ao atingir a temperatura desejada, a lâmina de Si foi presa ao suporte de teflon e imersa por 10 minutos (Figura 25), após esse intervalo, para evitar a saturação da solução durante o processo, o béquer foi trocado contendo solução nova e pré-aquecida, onde a lâmina foi novamente imersa na solução por 10min. Este procedimento, de troca por um béquer com solução nova, foi repetido e finalizado após 10 minutos adicionais de corrosão, totalizando 30min.

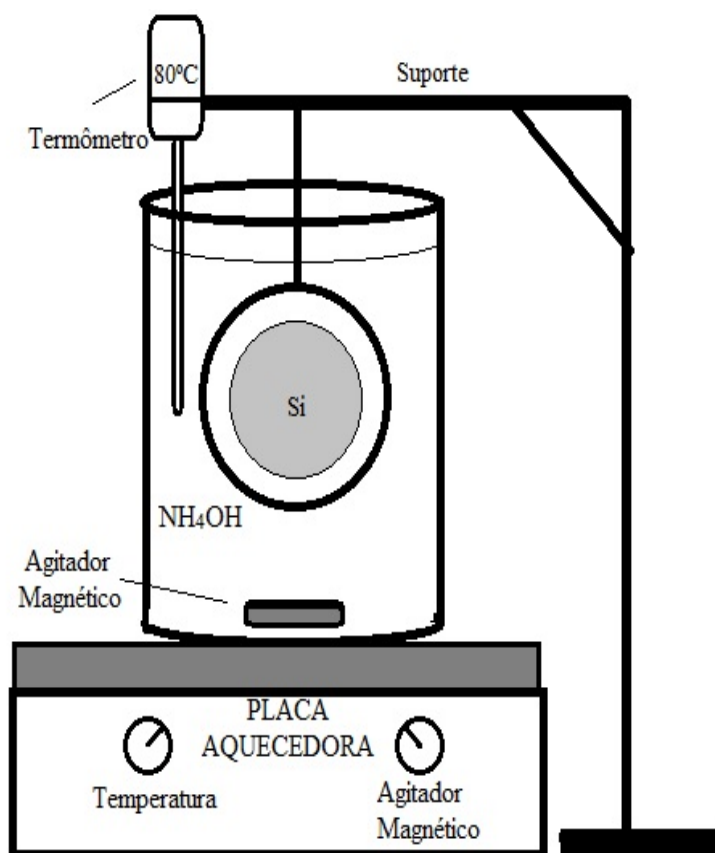


Figura 25 - Esquema da montagem utilizada no processo de texturização.

Para reduzir o micro-mascaramento provocado pelas bolhas formadas na ebulição e uniformizar a texturização, foi realizada a agitação da solução, que foi executada por um ímã revestido de teflon (peixinho), bem como, a cada troca de solução, de dez em dez minutos, a lâmina de silício foi rotacionada 90° no suporte de teflon, o que otimizou a uniformidade do processo (Figura 26).



Figura 26 - Imagem da montagem utilizada para o processo de texturização com a solução de NH_4OH .

A solução de NH_4OH não conseguiu corroer o óxido de silício, portanto toda a superfície sofreu corrosão anisotrópica, menos a área que estava protegida por óxido, como é mostrado na Figura 27.



Figura 27 - Lâmina texturizada e região protegida pela máscara de óxido de Si.

Após o processo de texturização a camada de óxido de silício foi removida com a solução tampão (*buffer*) de HF, e assim a lâmina ficou pronta para a implantação iônica (Figura 28).

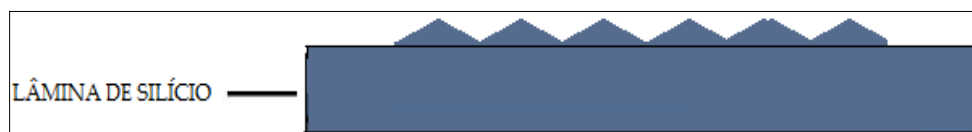


Figura 28 - Lâmina texturizada com uma área da superfície plana, onde será depositado o espaçador de PDMS.

3.2.3.-IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Para a criação da junção p-n nas amostras, com e sem texturização, utilizou-se o Implantador de Íons EATON GA4204 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp) que é mostrado na Figura 29.



Figura 29 - Implantador de Íons EATON GA4204 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp).

Na lâmina polida de Si, foi implantado íons de fósforo ($^{31}\text{P}^+$), com energia de 20keV, dose de 5×10^{15} átomos/cm² e ângulo de implantação de 7° (Figura 30).

Por sua vez, na lâmina texturizada foram executadas quatro implantações de íons de fósforo ($^{31}\text{P}^+$), com energia de 20keV, dose de $1,25 \times 10^{15}$ átomos/cm² e ângulo de 7°, onde, a cada implantação a lâmina foi rotacionada de 90° objetivando uma cobertura uniforme sobre toda a superfície texturizada (Figura 31). Com as quatro implantações obtêm-se uma dose total de 5×10^{15} átomos/cm², igual à da lâmina polida.

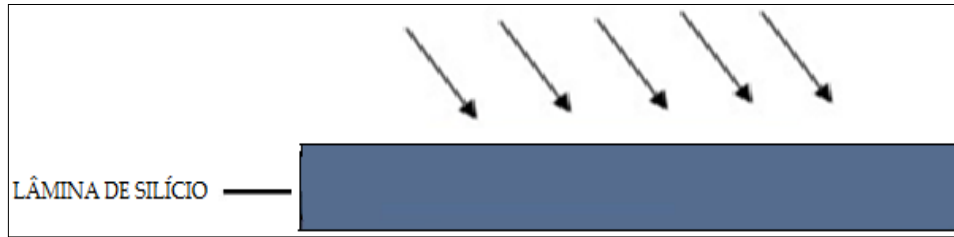


Figura 30 - Implantação de fósforo ($^{31}\text{P}^+$), com energia de 20 keV e dose de 5×10^{15} átomos/cm², com ângulo de implantação de 7° na lâmina polida.

A justificativa para esse método de implantação na lâmina texturizada teve como objetivo evitar o efeito de sombreamento, onde uma das faces da micro-pirâmide poderia receber uma dose inferior de dopantes, o que levaria a um processo de implantação de íons desuniforme.

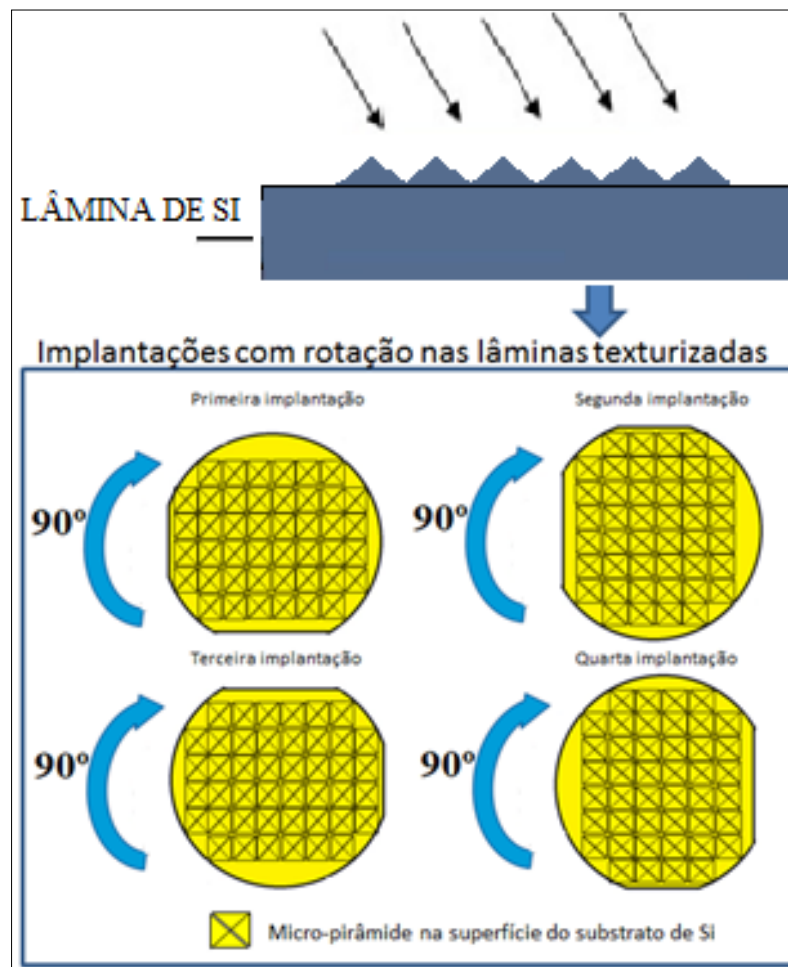


Figura 31 - Na lâmina texturizada, após cada implantação, houve uma rotação de 90° no substrato. Assim, com quatro implantações com dose de $1,25 \times 10^{15}$ átomos/cm² obtêm-se uma dose total de 5×10^{15} cm², igual à da lâmina polida. [49]

Após a implantação de íons, foi feita uma limpeza orgânica nas lâminas para que elas pudessem passar pelo forno de processamento térmico rápido (RTP).

Em seguida, foi feito a ativação de dopantes pelo processo de recozimento térmico, para que os átomos de fósforo implantados pudessem alojar-se em posições substitucionais na rede cristalina do Si, tornando-se ativos eletricamente, bem como para a reconstrução da rede cristalina, que foi danificada por causa do bombardeamento de íons.

Para tal, as amostras foram colocadas dentro do forno RTP, onde foi feito o recozimento térmico rápido (RTA – *Rapid Thermal Annealing*), utilizando o gás N₂ com um fluxo de 1 litro/min com a temperatura de 1000° C durante o tempo de 180 segundos.

Ao término do recozimento, a junção PN foi criada (Figura 32), onde, os intervalos da rampa de temperatura foram calibrados para que a profundidade de junção fosse de 0,4µm.

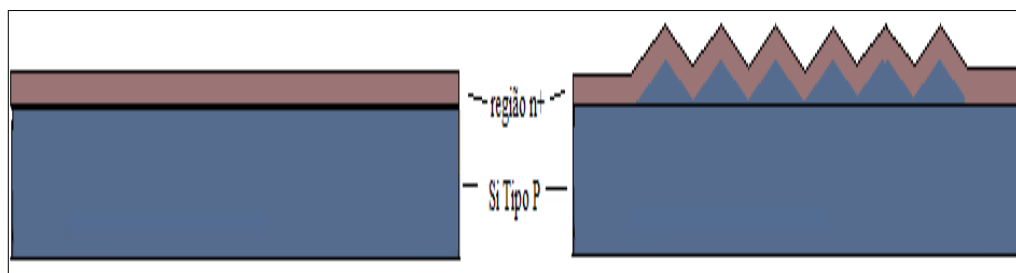


Figura 32 - Junção PN criada após o termino do tratamento.

3.2.4.-CONTATOS ELÉTRICOS

Com a junção PN pronta, as lâminas passaram por mais uma limpeza orgânica e a próxima etapa foi a deposição dos contatos elétricos.

Para os elétrodos frontais, foram depositados 500nm de alumínio (Al) por toda a superfície das lâminas por meio do processo de pulverização catódica (*sputtering*) do alvo de Al (com pureza de 99,99%), usando fluxo de 60sccm de argônio (Ar), pressão de processo de 1mPa e potência de 1kW.

A Figura 33 mostra o equipamento de deposição por *sputtering* utilizado no CCS-Unicamp e o exato momento em que um plasma foi gerado no interior da câmara ao depositar-se a camada de Al.

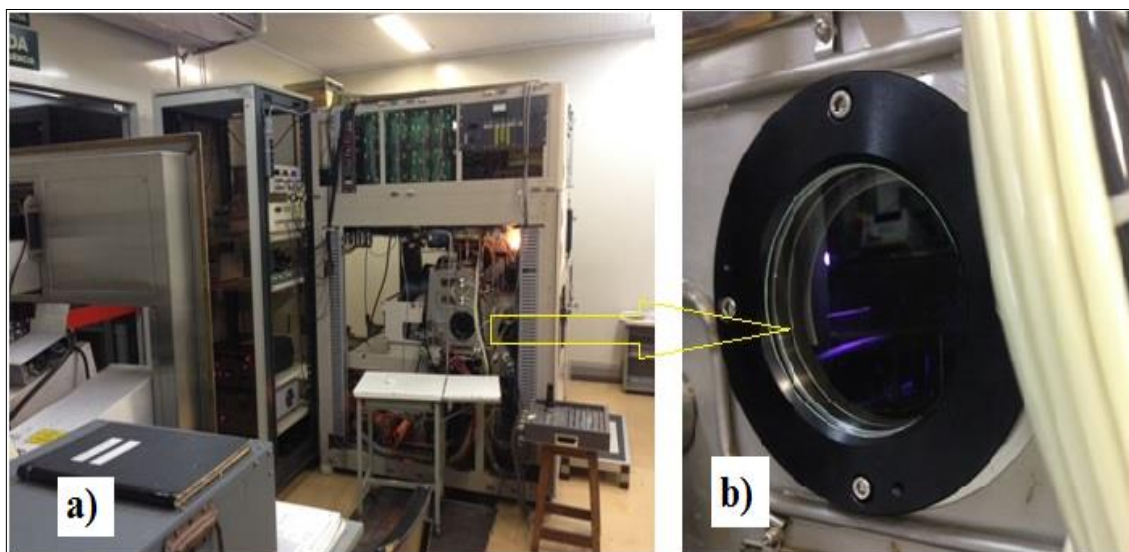


Figura 33 - a) Equipamento de deposição por sputtering utilizado no CCS-Unicamp; b) momento em que o plasma é gerado no interior da câmara ao depositar-se a camada de Al.

Assim que as amostras foram retiradas da câmara de deposição do sistema *sputtering*, elas foram colocadas no porta amostra do *spinner*. Sobre as mesmas foi gotejado o fotoresiste AZ 1518 e acionou-se imediatamente o centrifugador com a velocidade de rotação de 7000 rpm por um tempo de 30 segundos (Figura 34).

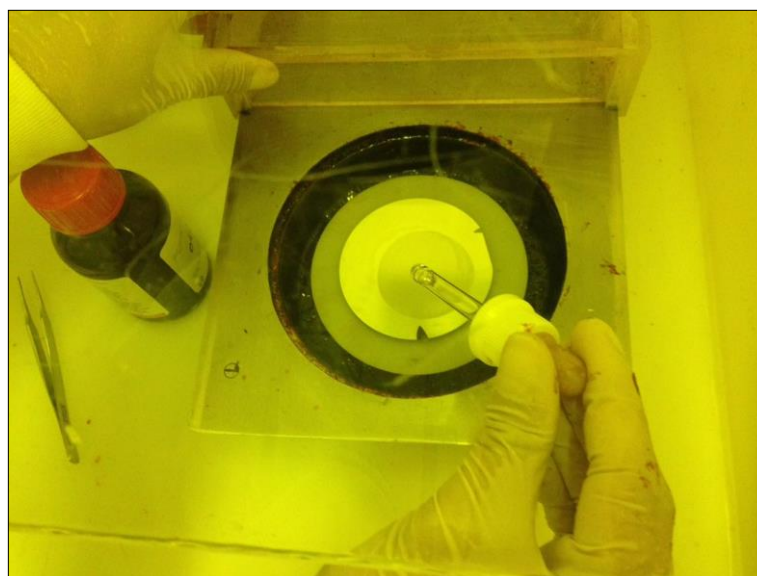


Figura 34 - Fotoresiste sendo gotejado sobre a amostra com superfície de Al.

Na continuação do processo, a lâmina com o fotoresiste depositado foi colocada sobre uma placa aquecedora com temperatura em 90°C por 1 minuto para evaporar o solvente da camada de fotoresiste e densificá-lo (Figura 35).

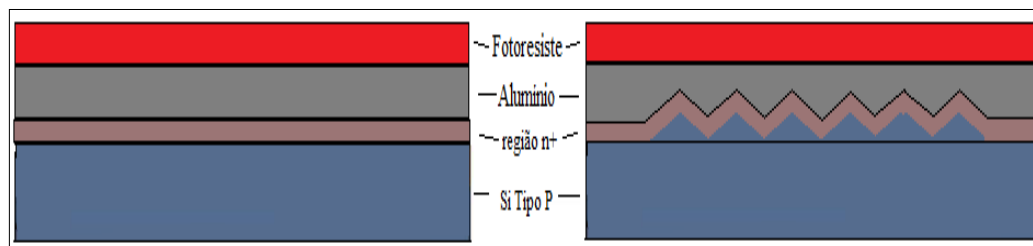


Figura 35 - Lâminas com aplicação de fotoresiste AZ 1518 após o *pré-bake* de 90°C por 1 minuto.

Após a densificação do fotoresiste, utilizamos uma fotoalinhadora de máscaras do modelo KARL ZUSS MJB3 do CCS – Unicamp (Figura 36.a), onde foi iniciado o processo de fotolitografia, que consistiu na transferência do padrão contido na máscara (Figura 36.b) para a lâmina com o fotoresiste através da exposição da mesma à luz ultravioleta por meio das aberturas da máscara, sensibilizando o fotoresiste nestas regiões selecionadas.

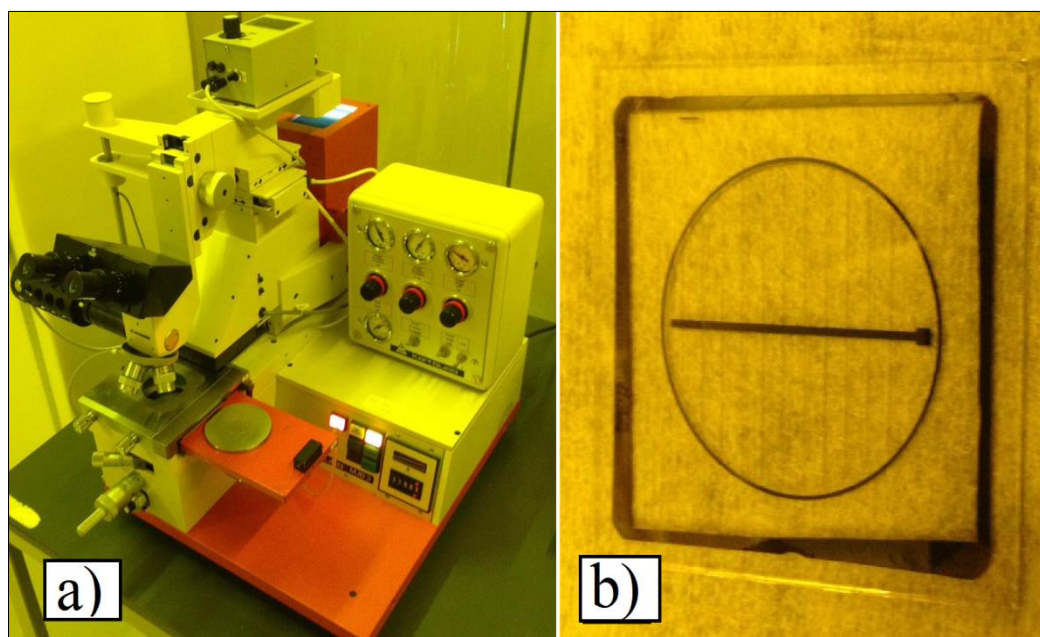


Figura 36 - a) Fotoalinhadora de máscaras do modelo KARL ZUSS MJB3 do CCS – Unicamp; b) máscara utilizada para transferência do padrão dos contatos frontais.

Para isto foi feita na fotoalinhadora uma exposição de 21 segundos da lâmina com fotoresiste à luz ultravioleta, utilizando a máscara com o padrão da Figura 36b. Terminado essa etapa as lâminas passaram pela revelação com AZ 300 MIF por 25 segundos como é mostrado na Figura 37.



Figura 37 - Lâminas após revelação com AZ300 MIF.

Terminado o processo de fotogração para a definição das regiões onde foram colocados os contatos elétricos frontais, as amostras foram imersas em uma solução 95% ácido fosfórico (H_3PO_4) e 5% ácido nítrico (HNO_3), aquecida em 80°C e que funcionou como catalisador da corrosão do alumínio depositado sobre o Si.

Após as lâminas serem retiradas da solução, percebeu-se que boa parte da camada de alumínio foi removida da lâmina, e que o alumínio que ficou sobre a lâmina foi aquele depositado nas regiões que estavam cobertas pelo fotoresiste.

Neste ponto, as amostras estavam com os contatos frontais prontos. Seguindo, elas passam por uma limpeza orgânica para a remoção dos resíduos do fotoresiste. Após esta etapa foi depositado 500nm de alumínio nas costas das lâminas para a formação dos contatos traseiros, novamente pelo processo de *sputtering* e com os mesmos parâmetros utilizados para o contato frontal. A Figura 38 ilustra as lâminas com os eletrodos traseiros e dianteiros.

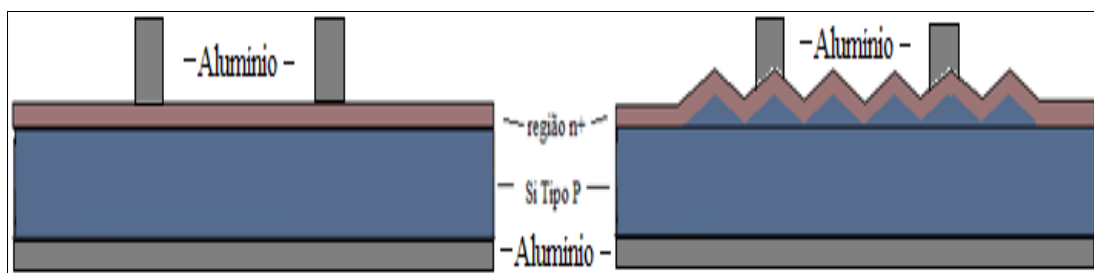


Figura 38 - Lâminas com os contatos elétricos depositados, 500nm de alumínio para os eletrodos dianteiros e traseiros.

Para melhorar os contatos elétricos foi feito um recozimento para a sinterização do Al com a lâmina de Si, realizado em forno convencional em ambiente com gás verde $N_2(92\%) + H_2(8\%)$, durante 27min, com fluxo de 1 l/min e temperatura de 450° C.

Após todos estes processos, os dispositivos estavam prontos para receber a deposição do filme composto pelos complexos do fotossistema 1 (PS1).

3.3-Extração e purificação do fotossistema 1 das folhas de espinafre

Os processos de extração e purificação de complexos do PS1 a partir de folhas de espinafre utilizado nesta dissertação foram conduzidos no Laboratório de Fisiologia Molecular de Plantas (LaFiMP) do Departamento de Biologia Vegetal do Instituto de Biologia da Unicamp e consistiu essencialmente nos métodos de T. Hiyama [50] com várias adaptações. O isolamento e purificação destes complexos foram realizados por cromatografia em coluna de troca iônica e centrifugação adicional.

Todos os procedimentos foram realizados em baixa temperatura, para isso, um recipiente com paredes adiabáticas recebeu uma camada de gelo triturado onde foram conduzidas as etapas descritas abaixo.

3.3.1.- EXTRAÇÃO DOS CLOROPLASTOS

Em primeiro lugar, o espinafre foi plantado e cultivado sem o uso de agrotóxicos e no dia anterior a extração, estes foram colhidos e deixados na geladeira por um período de 12horas.

Para garantir que apenas folhas saudáveis fossem utilizadas, medimos com o fluorômetro FLUOR PEN FP100 a fluorescência e com um clorofilômetro OPTI-SCIENCES CCM-200 o índice da clorofila e selecionamos apenas as folhas com os melhores resultados (Figura 39).

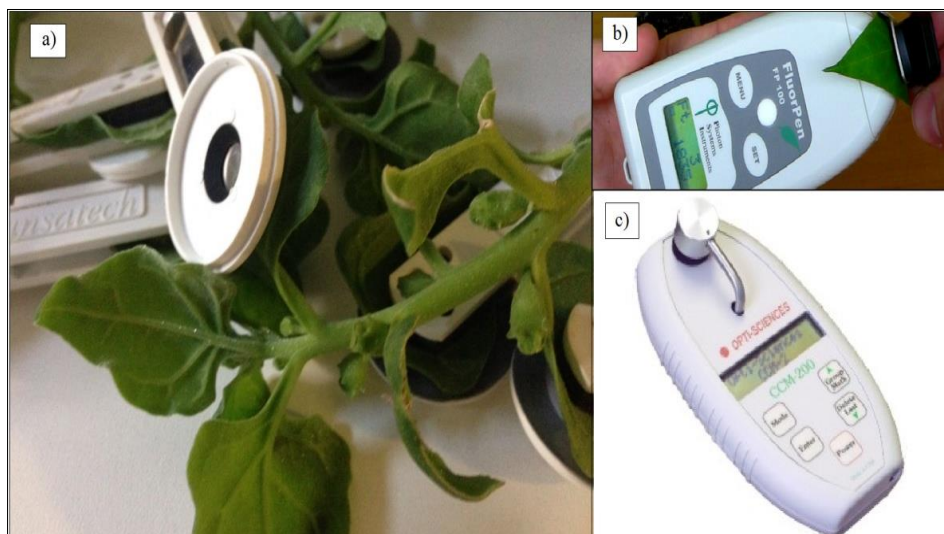


Figura 39 - a) Grampos utilizados nas folhas de espinafre para medições no escuro; b) fluorômetro FLUOR PEN FP100; c) medidor de teor de clorofila OPTI-SCIENCES CCM-200.

Em seguida, 10 gramas do limbo das folhas de espinafre foram separados de suas nervuras e liquidificados por 30 segundos em 50ml de uma solução tampão (50mM de fosfato de sódio, pH 7,0 e 10mM de cloreto de sódio). A Figura 40 exibe estas etapas.

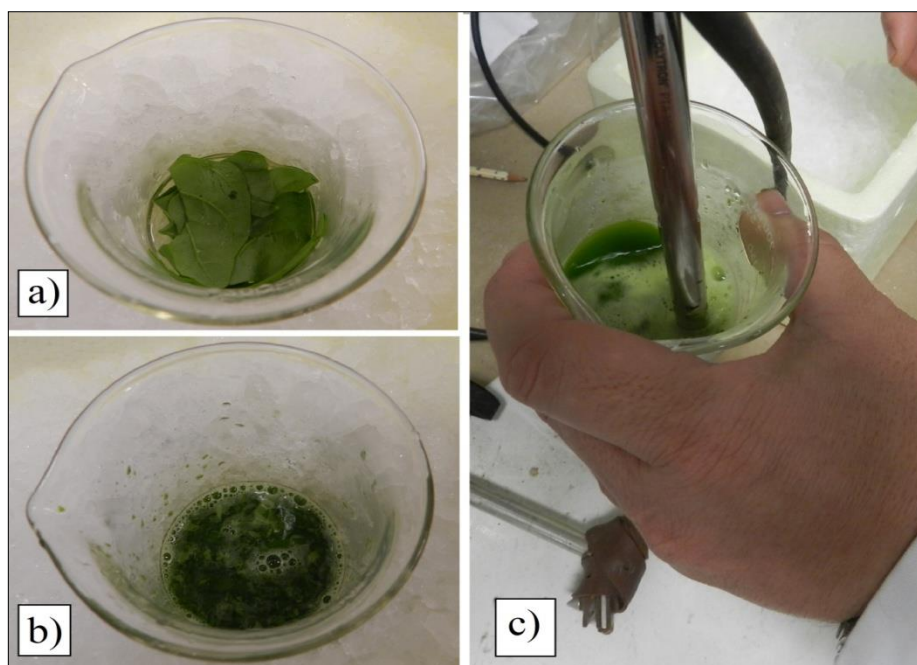


Figura 40 - a) 10 gramas do limbo das folhas de espinafre que foram separados de suas nervuras; b) limbo das folhas misturado com 50 ml da solução tampão (50mM de fosfato de sódio, pH 7,0 e 10mM de cloreto de sódio); c) realização do processo de liquefação da mistura.

A solução resultante foi então sujeita a filtragem através de uma dupla camada de gaze para remover materiais particulados e o filtrado foi recolhido em tubos tipo Falcon.

Após o balanceamento da solução nestes tubos, os mesmos foram colocados em uma centrífuga refrigerada em 4°C por 5min e com uma força centrífuga relativa de 9800g.

O precipitado resultante continha os tilacóides que foram separados dos cloroplastos rompidos, e o sobrenadante foi rejeitado. A Figura 41 ilustra este procedimento e suas etapas.

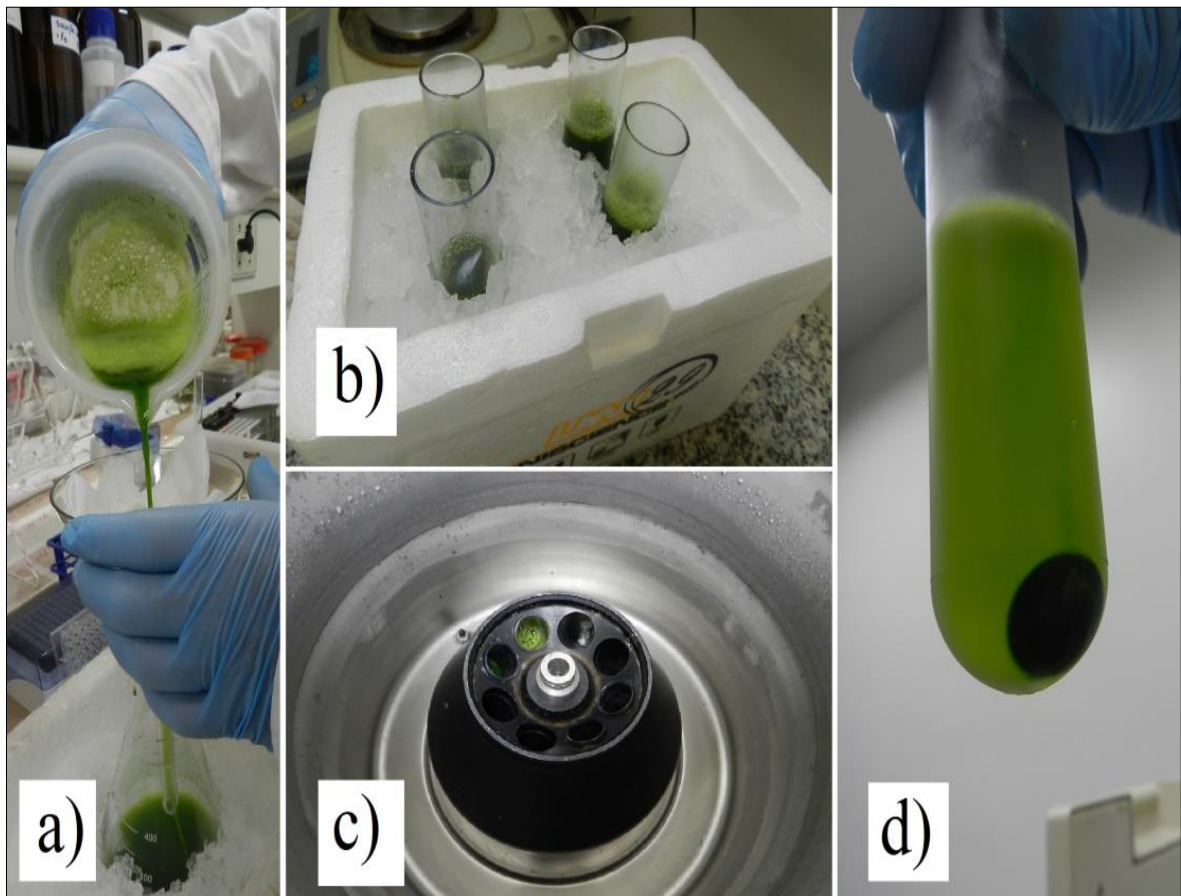


Figura 41 - a) A filtragem foi realizada com camada dupla de gaze para remoção de material particulado; b) a solução filtrada foi balanceada em tubos tipo Falcon que foram usados na centrífuga; c) o compartimento da centrífuga estava refrigerado em 4°C; d) nota-se o precipitado resultante da centrifugação, onde os tilacóides foram separados dos cloroplastos rompidos.

3.3.2.- SOLUBILIZAÇÃO DO COMPLEXO PS1

O precipitado do processo de centrifugação foi dissolvido em 20ml da solução tampão e posteriormente diluído em 40ml de um meio de solubilização (50mM Tris-HCl, pH 8,8 e 3% de Triton X-100), pré-aquecido em 45°C. Essa mistura foi incubada em Banho Maria nesta mesma temperatura por 30min.

Após este intervalo a solução foi novamente balanceada em tubos Falcon, que foram colocados em um banho com gelo por 1h30.

Na sequência desta diminuição de temperatura os tubos contendo a solução foram submetidos a uma segunda etapa de centrifugação em 4°C por 30min e com uma força centrífuga relativa de 12000g que precipitou as membranas de tilacóides e outras proteínas indesejadas, enquanto as partículas de PS1 permaneceram na solução. A Figura 42 apresenta estas etapas.

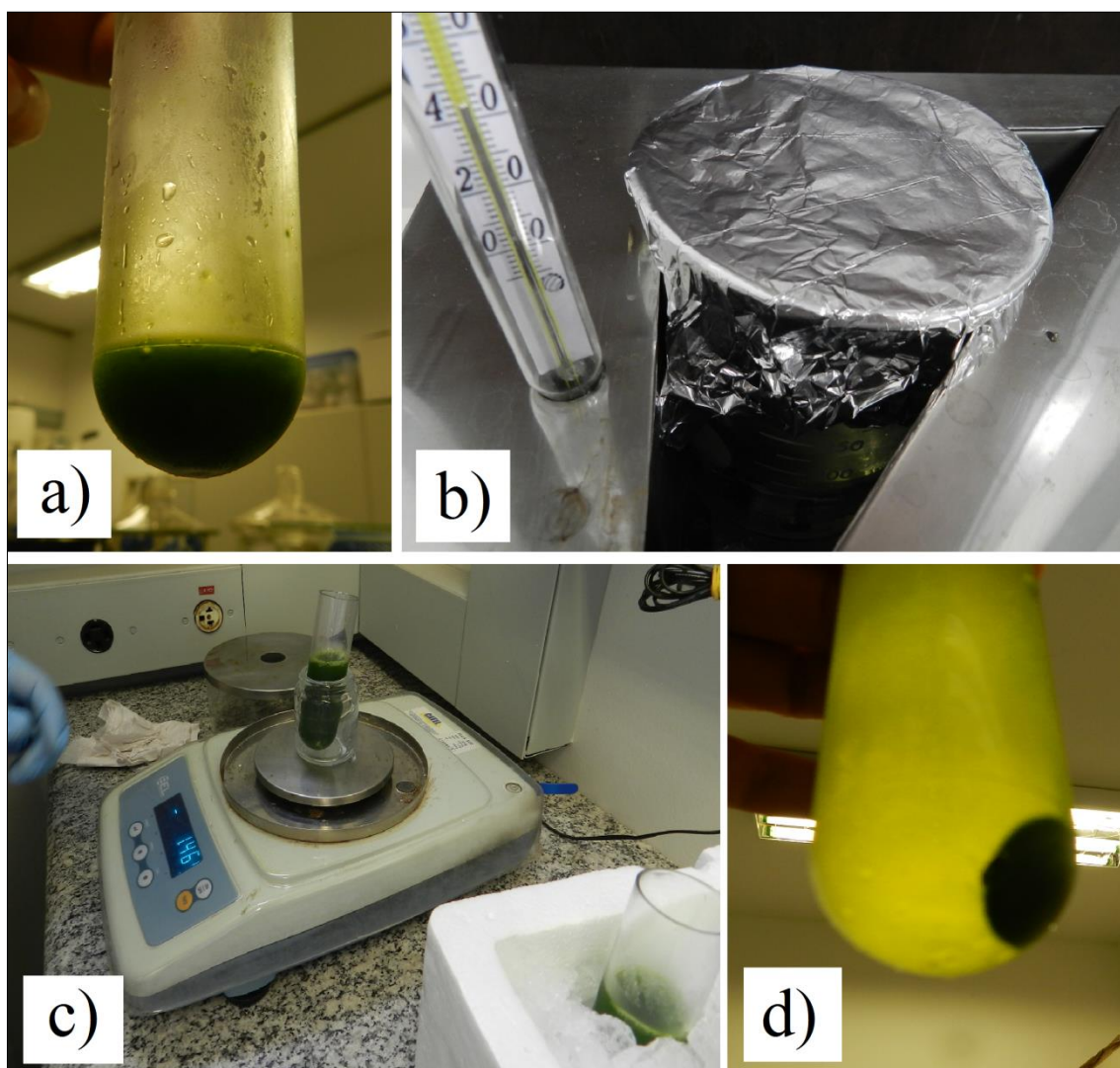


Figura 42 - a) Precipitado do processo de centrifugação foi dissolvido em 20ml da solução tampão; b) foi realizada a incubação em Banho Maria; c) balanceamento da solução em tubos Falcon e repouso em um banho com gelo por 1h30; d) como resultado do segundo processo de centrifugação, notou-se precipitação do material indesejado, enquanto as partículas de PS1 permaneceram na solução.

3.3.3.- ISOLAMENTO POR CROMATOGRAFIA EM COLUNA

A etapa de purificação foi realizada em um aparelho para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) da SHIMADZU, onde o sobrenadante do segundo processo de

centrifugação contendo o PS1 foi então carregado em uma coluna de troca iônica (BioRadEcono-Pac, 5ml) previamente estabilizada por 8 horas com um tampão de partida contendo 10mM Tris-HCl (pH 8,8), 0,2% Triton X-100 e 20% de sacarose conforme nos mostra a Figura 43.

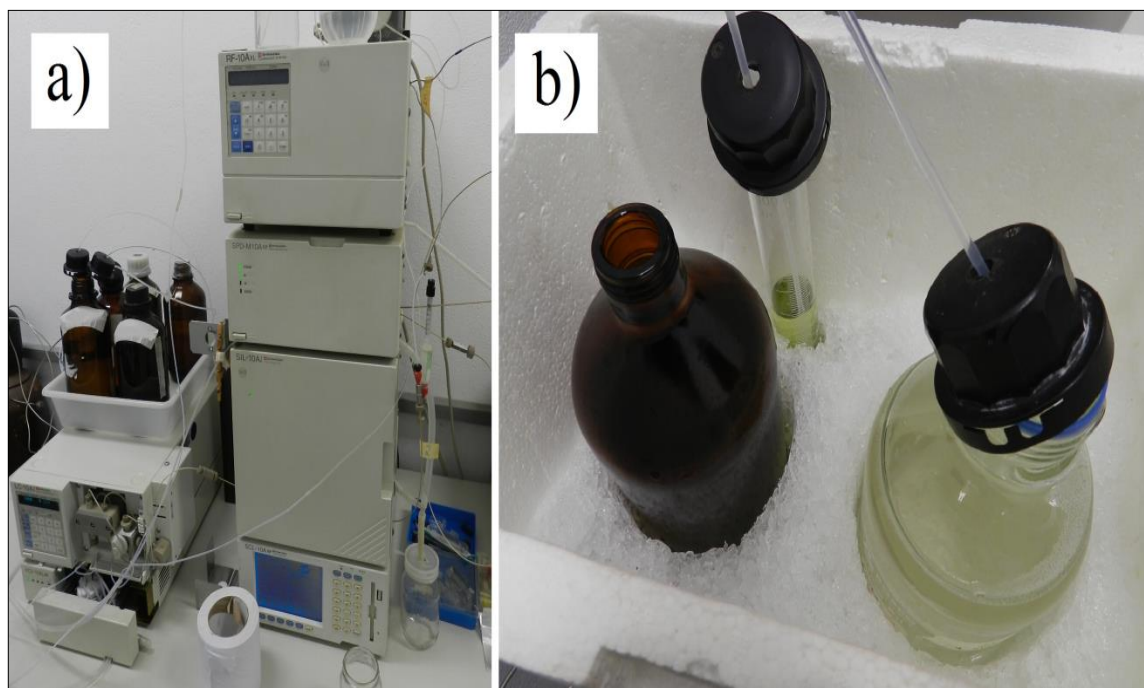


Figura 43 - a) Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) da SHIMADZU; b) soluções utilizadas no carregamento e lavagem da coluna de troca iônica.

Neste carregamento, o PS1 ligou-se à coluna e este processo pôde ser observado à medida que a solução mudou a cor da coluna de branco para verde. Isto aconteceu porque esta coluna possuía tanto grupo fosfato carregado negativamente como grupo cálcio carregado positivamente, que interagem eletrostaticamente com grupos carregados e dipolares, principalmente grupos amina e carboxila, encontrados nesta proteína.

Após carregar a coluna, iniciou-se uma rotina no HPLC que consistia em passar continuamente com um tampão de baixa força iônica, até o efluente estar límpido, o que levou 40min. Neste momento a coluna encontrava-se saturada com complexos do PS1 e apresentava uma coloração uniforme e verde limão (Figura 44).

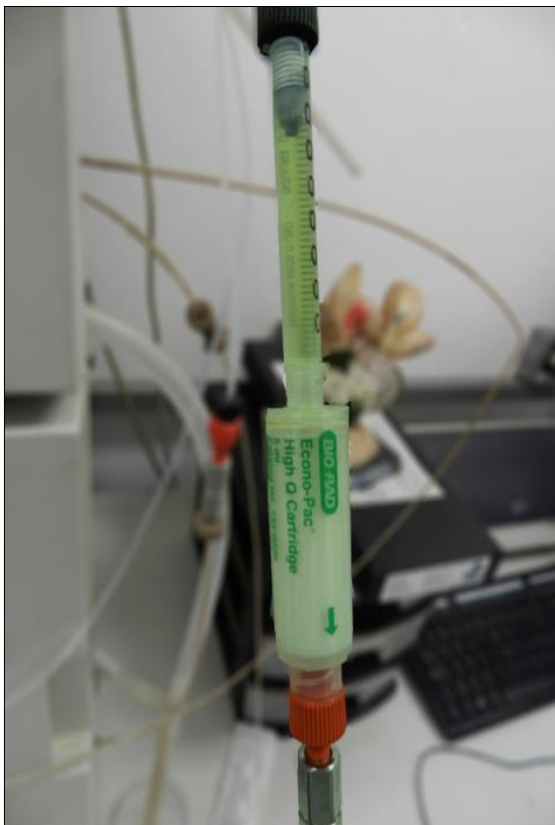


Figura 44 - Coluna de troca iônica saturada com complexos do PS1.

Neste momento foi iniciado um gradiente linear com 100% do tampão de partida e que foi suplementado com 1ml/min da solução com 10mM NaCl até a total eluição do PS1 ligado a coluna. Este efluente enriquecido pelas proteínas foi coletado em frações e armazenado em um congelador a -80°C para uso futuro.

3.3.4.- PURIFICAÇÃO POR MEMBRANAS

O passo de purificação foi realizado apenas nos dias em que ocorreram as deposições do PS1 no substrato de Si. Isso permitiu o uso de frações do material coletado dentro de um período longo e evitou sua degeneração precoce.

Esta etapa final consistiu em descongelar alíquotas da solução e centrifugá-las em um sistema de membranas de 3K MWCO (Viva Spin Turbo 15), que reduziram substancialmente as concentrações de sal e tensoativos na solução de PS1 e que ainda estavam no tampão de eluição, restando apenas um concentrado de partículas do fotossistema 1 (Figura 45).

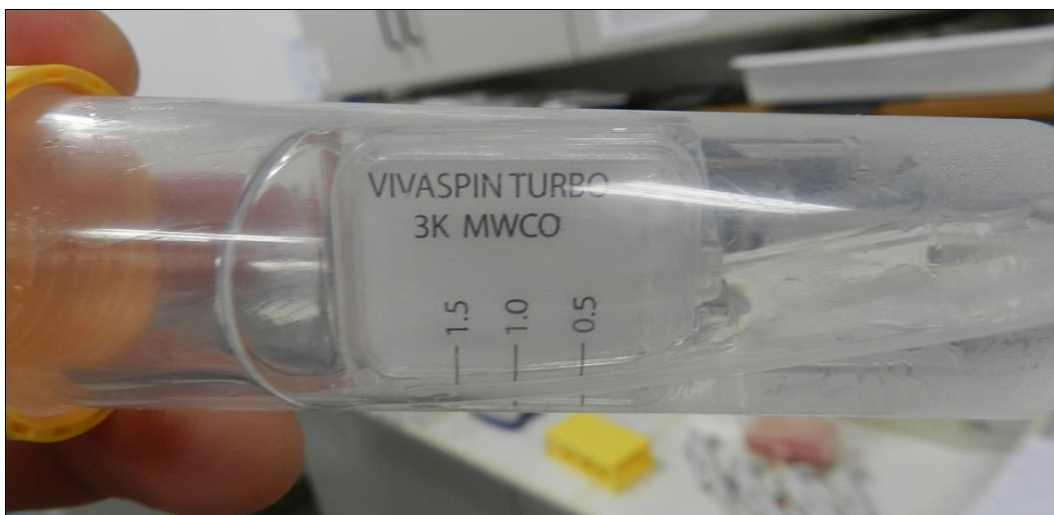


Figura 45 - Sistema de membranas de 3K MWCO (Viva Spin Turbo 15) após o processo de centrifugação.

Durante este processo, as moléculas de sal e surfactantes migraram através da membrana, diluindo essencialmente a concentração destes componentes para o volume inferior do recipiente. Mesmo com a redução destas concentrações a proteína continuou ativa e pronta para ser depositada no substrato de silício.

3.4-Deposição do filme de PS1 e do eletrólito na superfície do Si

Para finalizar a fabricação das células Biofotovoltaicas, ainda restava criar um reservatório na superfície das lâminas de Si que permitissem o confinamento do eletrólito sem o seu escoamento para regiões não desejadas. Foi também necessária a deposição de camadas de filme composto pelo fotossistema 1 por processos que foram realizados no CCS-Unicamp e estão descritos abaixo.

3.4.1.- ESPAÇADOR DE POLYDIMETHYLSILOXANE

Para que a solução eletrolítica ficasse alojada em uma área predeterminada na lâmina de Si e não ocorressem vazamentos, um espaçador composto de polydimethylsiloxane (PDMS) precisou ser construído como na Figura 46.

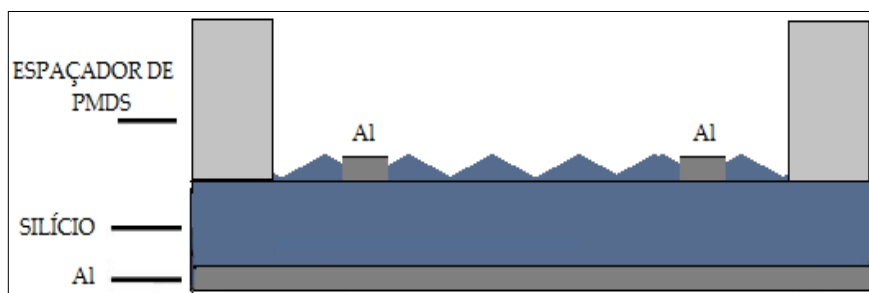


Figura 46 - Lâmina após a aderência do espaçador de PDMS.

O seu processo de fabricação consistiu na utilização de dois elastômeros SYLGARD 184, composto por pré-polímero e o material secante (agente de polimerização) (10:1), os quais foram respectivamente misturados em relação ao peso (18g e 1,8 g), resultando em um total de 19,8 gramas.

Após a adição do material secante na base composta pelo pré-polímero, a solução foi agitada até tornar-se homogênea. Em seguida colocada em uma câmara de baixa pressão por 2 horas para remover todas as bolhas introduzidas no processo de agitação.

Passado este tempo, a solução estava límpida e foi depositada em um molde de Al, que foi previamente usinado na oficina mecânica do CCS-Unicamp com as dimensões do espaçador (Figura 47a). Este molde foi colocado em uma estufa por 40min a uma temperatura de 80°C, onde a solução transformou-se em estado sólido após reticulação das suas cadeias monoméricas. Terminada esta etapa, o espaçador foi desformado e ficou pronto para ser aderido à lâmina de Si (Figura 47b).

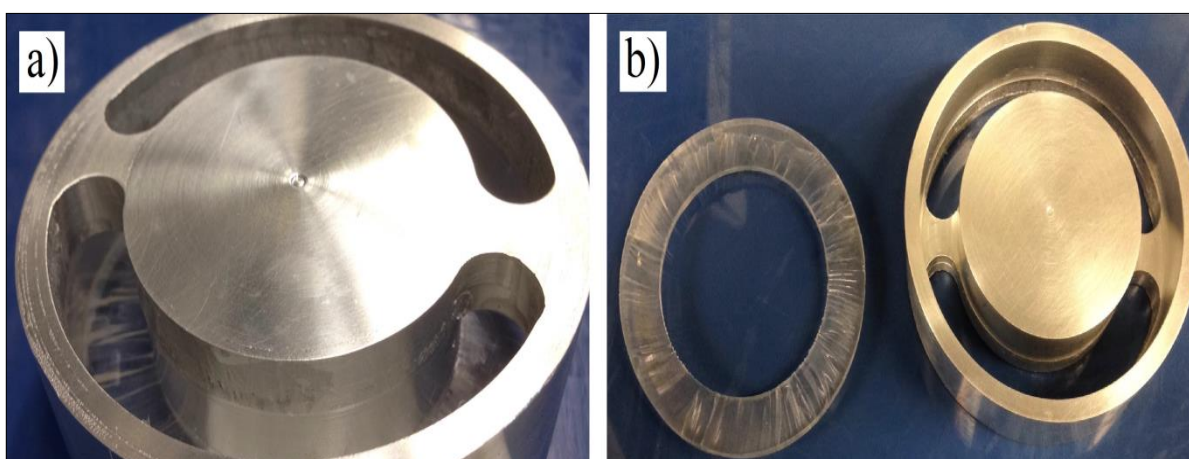


Figura 47 - a) Molde de alumínio usinado na oficina mecânica do CCS e injetado com PDMS em estado líquido; b) PDMS separado do molde de Al após reticulação das suas cadeias monoméricas.

3.4.2.- FUNCIONALIZAÇÃO DA LÂMINA DE SILÍCIO E DEPOSIÇÃO DO PS1

Após a confecção e a adesão do espaçador de PDMS na lâmina de Si, ela passou para o processo de deposição de filme composto pelos complexos proteicos.

Um promotor de aderência (*3-Aminopropyl*)triethoxysilane 99% (APTS) - ALDRICH foi utilizado para proporcionar uma superfície hidrofílica e facilitar a propagação da suspensão de PS1, além de promover a ligação dos compostos orgânicos da proteína com os átomos de Si da superfície.

Para esta funcionalização foram preparadas soluções de 1% de APTS em isopropanol grau CMOS onde a superfície da lâmina de Si foi imersa por 20min em um recipiente fechado.

Após este período as lâminas foram lavadas com isopropanol para remoção do excesso de APTS que não aderiu à superfície, secadas com jato de N₂ e colocadas em uma placa aquecedora por 5min para remover o excesso de água existente no isopropanol (~10% H₂O).

Então uma fração previamente purificada do PS1 (100μl) foi depositada sobre a superfície funcionalizada por meio de um processo desenvolvido por P. N. Ciesielski *et al.*[2] com algumas adaptações, que consistiu na introdução do dispositivo em uma câmara com pressão de ~70mTorr por 20min, para a aceleração do processo de evaporação e remoção de solventes que se encontravam na solução aquosa, o que resultou em uma monocamada homogênea de filme composto pelo PS1 (Figura 48).



Figura 48 - Dispositivo inserido em uma câmara com pressão de ~70mTorr para evaporação e remoção de solventes que se encontravam na solução aquosa.

Finalmente uma solução eletrolítica *Methyl viologen dichloride hydrate 98%* (Paraquat)– ALDRICH foi pipetada sobre o filme recém depositado, concluindo o processo de fabricação e deixando a célula biofotovoltaica pronta para ser caracterizada no simulador solar. A Figura 49 ilustra o dispositivo concluído.

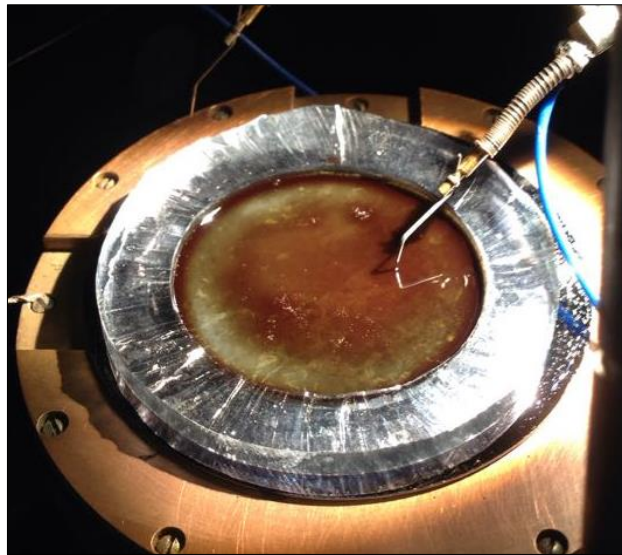


Figura 49 - Célula biofotovoltaica pronta montada sob a estrutura de teste do simulador solar do CCS-Unicamp.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Após os processos de fabricação, os dispositivos foram caracterizados e as discussões sobre os de resultados obtidos estão descritos abaixo.

4.1- A criação de micro pirâmides como resultado da texturização no substrato de Si.

No capítulo anterior foi mostrado o processo de texturização da lâmina de Si com a solução de 9% wt. de NH_4OH em 80°C com agitação da solução por meio do peixinho magnético e troca de solução de dez em dez minutos com rotação da lâmina em 90° no suporte de teflon.

O processo de texturização obteve uma taxa média de corrosão de $0,5\mu\text{m}/\text{min}$, que foi calculada pela medida das espessuras da lâmina por micrômetro antes e depois do processo de texturização.

Para a confirmação da uniformidade, a lâmina foi observada por microscopia óptica, onde foi estimado que mais de 85% da superfície da amostra estava texturizada e como esperado a região protegida pelo óxido de silício estava preservada.

No microscópio eletrônico de varredura (MEV) do sistema FIB (*Focused Ion Beam*) do CCS/Unicamp, foi possível verificar as estruturas criadas no processo de texturização da superfície de silício, tais como as apresentadas na Figura 50, onde constatou-se que as estruturas formadas eram pirâmides tetraédricas, com alturas máximas em torno de $7,23\mu\text{m}$ e altura média de $5,46\mu\text{m}$.

Além disso, as pirâmides estavam distribuídas de maneira uniforme sobre a superfície de silício, o que confirmou o resultado da análise de microscopia óptica relatado no parágrafo anterior.

Todos estes dados mostraram que o processo de texturização ocorreu muito próximo do esperado, desta forma, as estruturas piramidais formadas, aumentaram a área da

superfície do Si, além de contribuir para a redução de sua reflexão, com consequente aumento no armadilhamento de luz, que foi um parâmetro importante para a maior eficiência da célula solar.

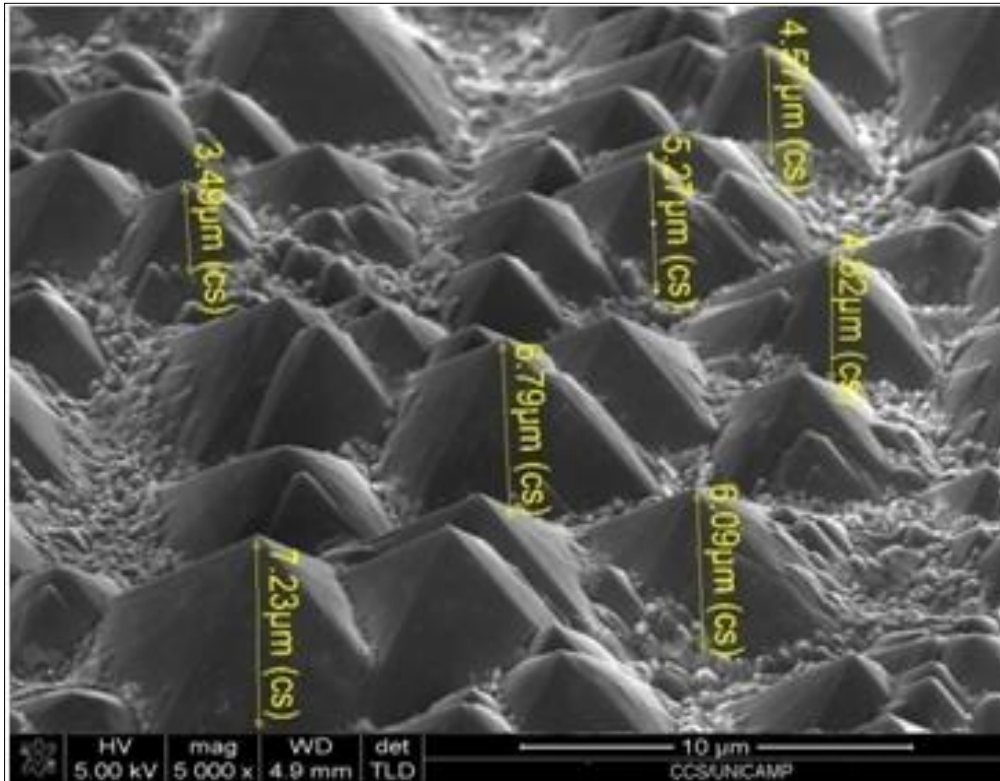


Figura 50 - Observou-se a uniformidade da texturização e as pirâmides formadas sobre o substrato de Si com altura média de 5,46µm.

4.2- Fluorescência e Teor de Clorofila.

Para garantirmos que apenas folhas saudáveis fossem utilizadas no processo de extração, medimos com o fluorômetro FLUOR PEN FP100 a fluorescência e com um clorofilômetro OPTI-SCIENCES CCM-200 o índice da clorofila e selecionamos apenas as folhas com os melhores resultados.

4.2.1.- MEDIDAS DA FLUORESCÊNCIA

A fluorescência da clorofila emitida das folhas da planta proporcionou uma avaliação da saúde dos sistemas fotossintéticos dentro da folha, uma vez que o fluorômetro mediu a fluorescência variável (Fv) e máxima (Fm) da clorofila.

O protocolo utilizado no equipamento foi o OJIP, onde obtivemos os resultados de eficiência fotoquímica máxima (Fv/Fm), representado por meio da razão normalizada criada pela divisão da fluorescência variável pela fluorescência máxima.

Os valores de Fv/Fm das folhas utilizadas no processo de extração apresentaram resultados médios de **0,82**, estando dentro da faixa de 0,79 a 0,84, que representa os valores ótimos da máxima eficiência quântica do fotossistema 2 quando todos os centros de reação estão abertos. Para muitas espécies de plantas incluindo o espinafre, resultados abaixo disso indicariam estresse na planta e baixa eficiência fotossintética.

4.2.2.- MEDIDAS DO TEOR DE CLOROFILA

Os valores do índice de teor de clorofila medidos nas folhas de espinafre obtiveram uma média de 38,6 que é um valor aceitável para folhas de espinafre saudáveis, a determinação do teor de clorofila da folha foi importante porque a atividade fotossintética da planta depende em parte da capacidade da folha para absorver luz.

4.3-As extrações e as purificações do fotossistema 1 das folhas de espinafre.

A técnica proposta por T. Hiyama [50] referente ao processo de extração do PS1 das folhas de espinafre recebeu diferentes ajustes em suas etapas, que desenharam alguns resultados após quatro tentativas, que passaremos a descrevê-los abaixo.

4.3.1.-AJUSTES NAS ETAPAS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Visando melhorias no processo, nos itens seguintes apresentamos os ajustes que foram realizados nas etapas de extração do PS1:

- ❖ A utilização de uma quantidade cinco vezes maior que a recomendada do limbo do espinafre (Figura 51) que foi liquidificado junto com a solução tampão, o que garantiu a saturação da coluna com proteínas do PS1;



Figura 51 - Limbo de folhas de espinafre que foram selecionados e pesados.

- ❖ Não realização da etapa onde se deveria ajustar no espectrofotômetro (Figura 52) a concentração de clorofilas para 2mg/mL, justamente para manter a concentração elevada, mantendo assim a saturação da coluna;



Figura 52 - Espectrofotômetro 600– FEMTO.

- ❖ A importância da cobertura com papel alumínio da coluna e dos tubos utilizados durante a eluição das proteínas na coluna de troca iônica (Figura 53), uma vez que a irradiância elevada poderia danificar o sistema fotossintético.

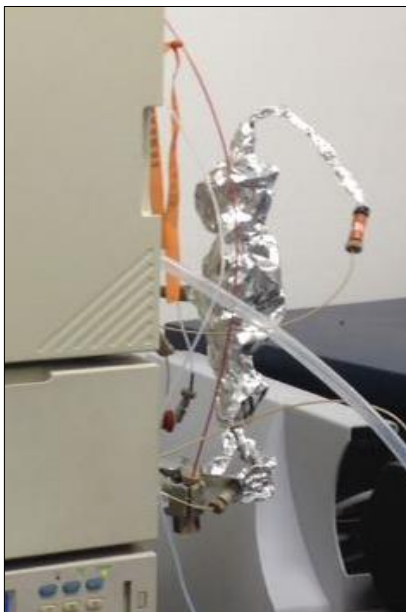


Figura 53 - Coluna de troca iônica coberta com folha de Al.

- ❖ A medição contínua da absorção UV do efluente e análise de seus dados espectrais no cromatograma do HPLC (Figura 54). Assegurando que fossem coletadas apenas as frações do efluente enriquecidas pelas proteínas durante a eluição do PS1 ligado a coluna (Tabela 3).

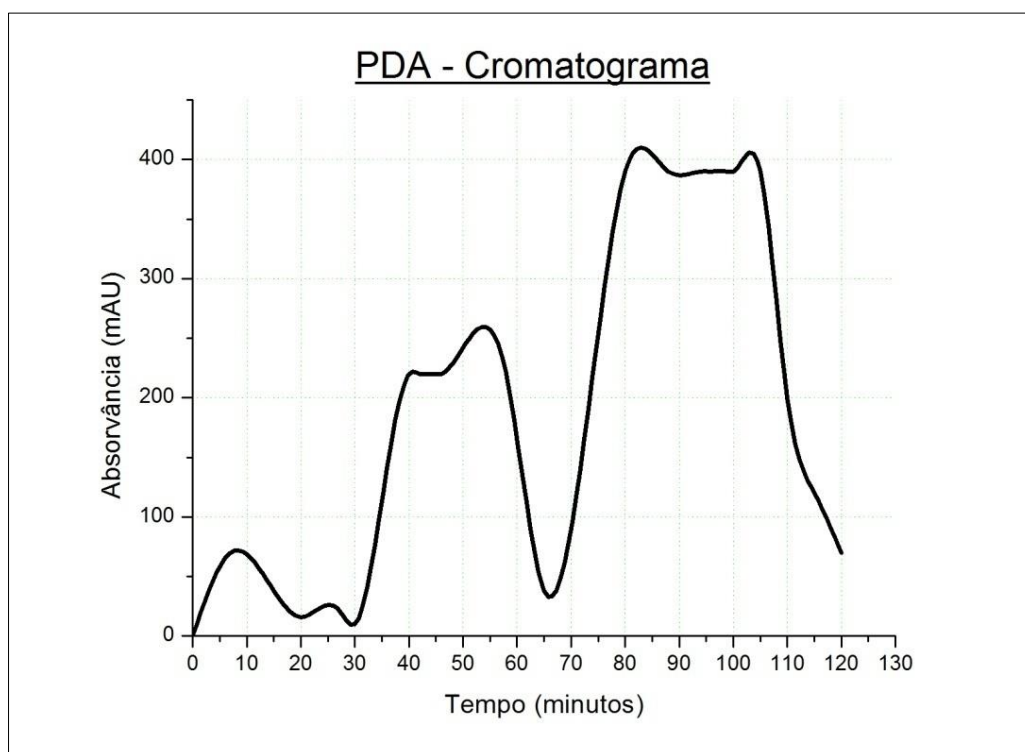


Figura 54 - Cromatograma do HPLC durante o processo de eluição.

Tabela 3 - Frações do efluente coletadas durante eluição na coluna.

FALCON (Nº)	TEMPO (minutos)	VOLUME (ml)	
1	5-40	35	DESCARTADO
2	40-55	15	COLETADO
3	55-80	25	DESCARTADO
4	80-110	30	COLETADO

As frações selecionadas foram colocadas para correr em um gel no aparelho de eletroforese (Amersham ECL Gel Box), que consiste em um método usado para separar misturas de proteínas de acordo com o tamanho molecular, onde as moléculas a serem separadas são empurradas por um campo elétrico através de um gel que contém pequenos poros. Estas moléculas viajam através dos poros no gel a uma velocidade que está inversamente relacionada com o seu peso (tamanho). Isto significa que uma pequena molécula (mais leve) viajará uma maior distância através do gel do que uma molécula maior (mais pesada).

A Figura 55a) mostra a coluna dos marcadores padrão de tamanho molecular (*Ladders*), enquanto a Figura 55b) apresenta o padrão da solução antes do processo de purificação no HPLC.

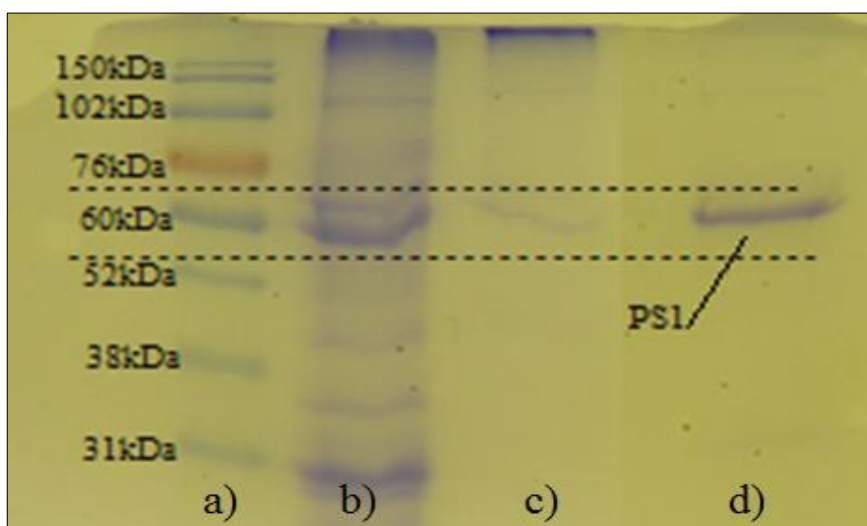


Figura 55 - Gel de eletroforese apresentando um padrão típico das proteínas do PS1.

A Figura 55c) mostra o padrão das proteínas do PS1 (linha suave) antes dos ajustes descritos acima, enquanto a Figura 55d), depois de realizadas todas as adaptações descritas acima, apresenta o padrão típico das proteínas do fotossistema 1 (linha intensa).

Diante destes resultados pôde-se constatar que as adaptações aumentaram a concentração de proteína coletada, desta forma aperfeiçoaram o processo de extração do fotossistema 1 das folhas de espinafre.

4.3.2.- AJUSTES NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

As primeiras tentativas em depositar o PS1 no substrato de Si após a etapa de purificação apresentaram um filme opaco, não homogêneo e com pequenas bolhas distribuídas ao longo do filme. Após análise utilizando o MEV do FIB, constatou-se que a concentração de sal e tensoativos na solução de PS1 ainda estavam elevadas (Figura 56).

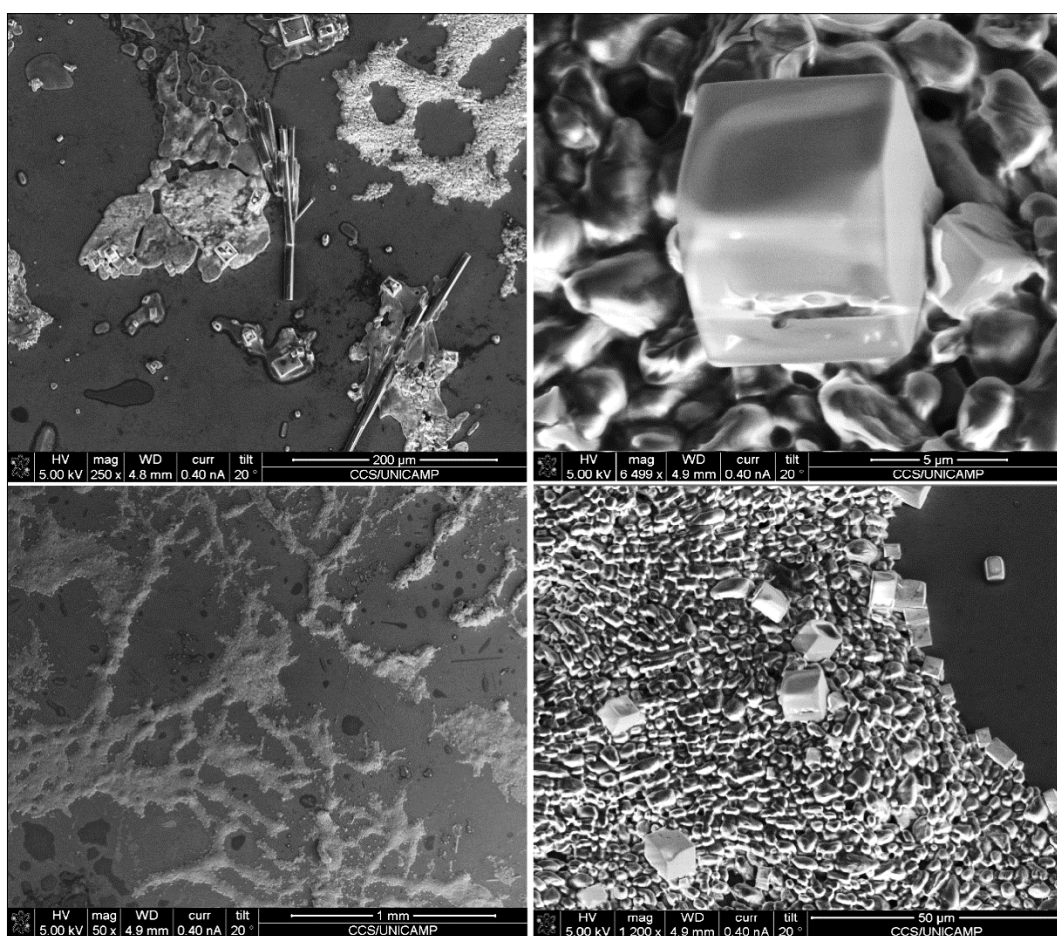


Figura 56 – Imagens geradas pelo MEV do filme do PS1 depositado sobre a superfície do Si indicando elevada concentração de sais e tensoativos.

Para minimizar este problema no processo, a solução foi re-introduzida no sistema de membranas de 3K MWCO descrito anteriormente, onde foi diluída em água DI com a resistividade de 18M Ω .cm, centrifugada em um força de 3800g a 4°C por 2 horas e repetido por duas vezes, totalizando 6 horas de centrifugação.

Este procedimento reduziu notadamente as concentrações de sal e tensoativos na solução de PS1 que ainda restavam no tampão de eluição, restando apenas um concentrado de proteínas fotoativas com elevado grau de pureza. Essa nova etapa permitiu a deposição de um filme mais homogêneo, transparente e sem imperfeições, como veremos abaixo.

4.4-Sobre a Funcionalização da Lâmina de Silício e Deposição do PS1.

4.4.1.- FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SI COM APTS

As investigações sobre a adsorção de filmes do PS1 em substratos modificados mostraram que o PS1 adsorve-se a superfícies hidrofílicas, mas não em superfícies hidrofóbicas devido ao efeito mediador do surfactante Triton-X100. [44]

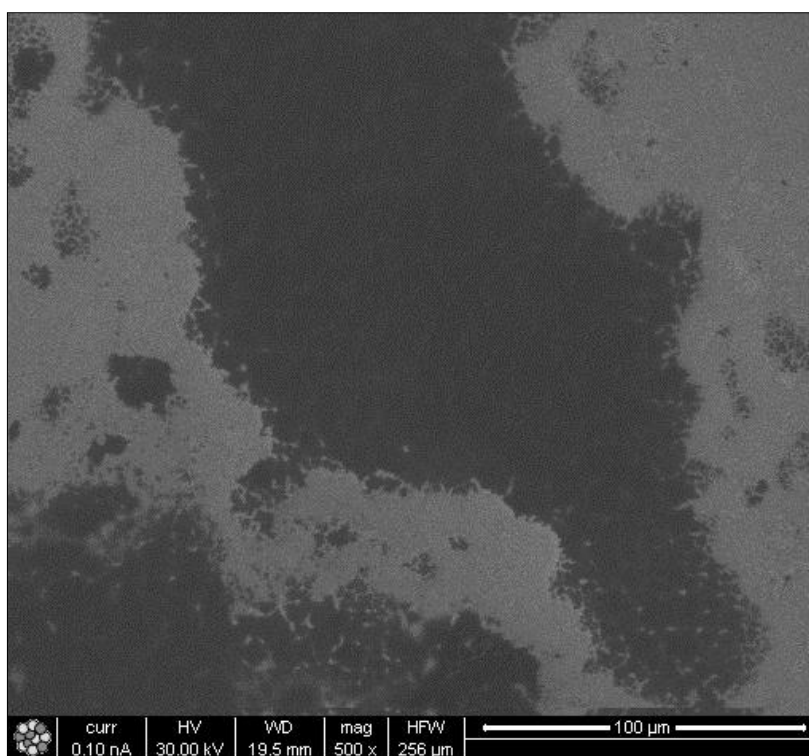


Figura 57 – Imagem gerada no MEV mostrando as regiões sem aderência do filme.

Notou-se na imagem gerada no MEV (Figura 57), que o filme do PS1 não aderiu perfeitamente sobre a superfície do Si.

Diante disso, foi necessário aperfeiçoar a etapa de deposição do filme composto por este fotossistema na célula solar, uma vez que a superfície da lâmina de Si era hidrofóbica e não permitiu uma boa aderência dela com o PS.

Para tal, realizou-se um processo de funcionalização da superfície do Si usando um promotor de aderência APTS, que resultou em uma superfície hidrofílica e facilitou a

propagação da suspensão de PS1 sobre toda a superfície, incluindo o pico das micro-pirâmides nas lâminas texturizadas.

Além disso, evidenciou-se a promoção da ligação dos compostos orgânicos da proteína com os átomos de Si da superfície.

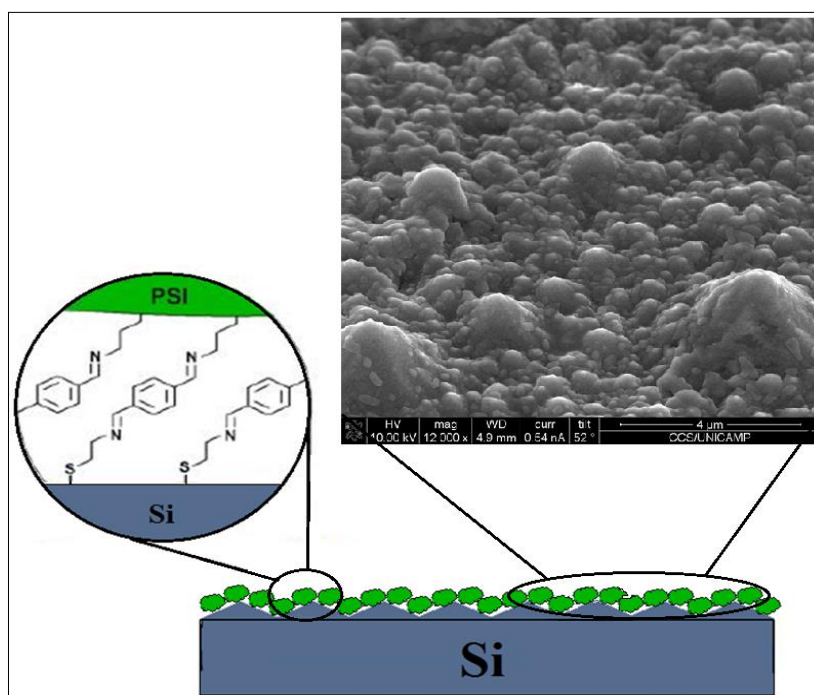


Figura 58 – Imagem ilustrativa do processo de funcionalização.

Após o processo de funcionalização da lâmina de Si com APTS, foi obtida a ligação dos compostos orgânicos da proteína com os átomos de Si da superfície. Observou-se em imagens (Figura 58) geradas no MEV, uma excelente melhora na propagação e aderência do filme do PS1, inclusive sobre o pico das micro-pirâmides na lâmina texturizada.

4.4.2.- DEPOSIÇÃO DO PS1

Depois dos excelentes resultados acima obtidos, foram depositados 100 μ l do PS1 purificado seguindo o processo de deposição descrito anteriormente, integrando-lhe as melhorias desenvolvidas neste trabalho. A análise de uma superfície de Si texturizada e funcionalizada com APTS feita no MEV, apresentou uma monocamada mais homogênea, transparente e sem imperfeições, com espessura média do filme de 102 η m. A suavização do pico das micro-pirâmides pelo filme do PS1 também resultou no aumento da área exposta, visto que a superfície da célula passou a ser povoada por contínuas cavidades esféricas, que resultam no aumento da área exposta à luz (Figura 59).

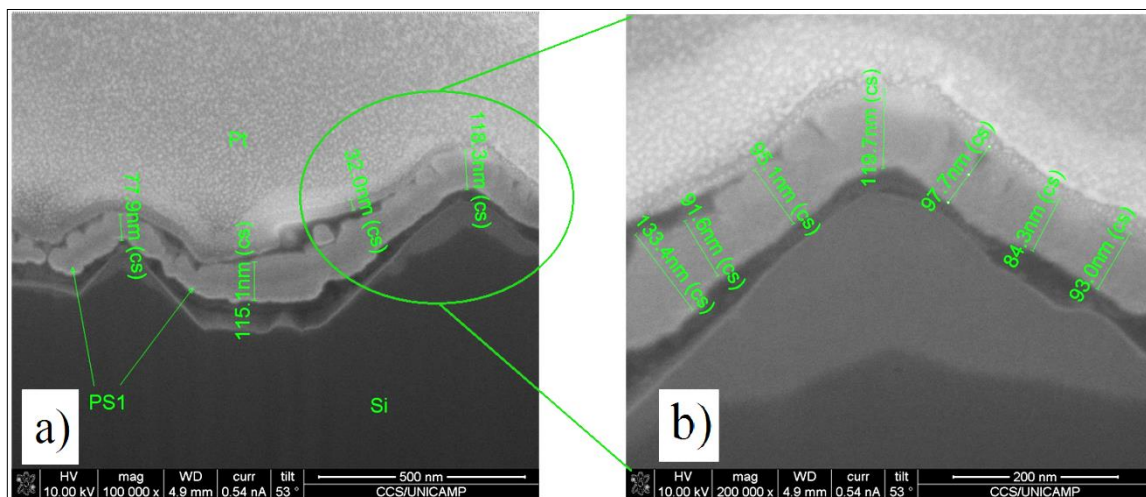


Figura 59 - a) Análise feita no MEV apresentando um filme do PS1 em uma superfície de Si texturizada e funcionalizada com APTS; b) Medidas indicando uma espessura média do filme de 102nm e aumento da área exposta à luz.

Após a primeira deposição e caracterização elétrica do dispositivo, foi utilizado o mesmo método para aplicação de uma segunda camada sobre a primeira, onde foi alcançada uma espessura de aproximadamente 201nm, como visto em análise realizada no MEV na Figura 60. Esta etapa aumentou a concentração de PS1 na composição do filme depositado e colaborou com a melhoria dos parâmetros elétricos que serão apresentados a seguir.

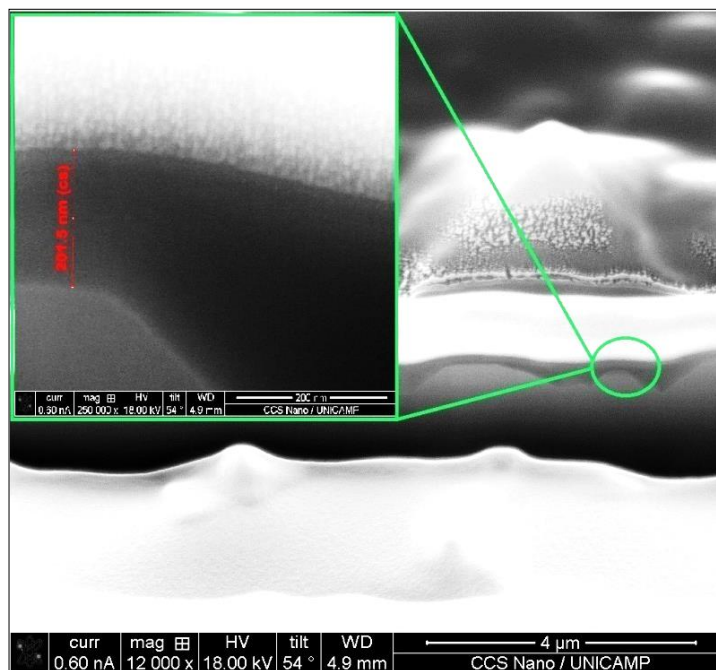


Figura 60 – Análise da imagem do MEV mostrando a dupla camada do filme depositado com espessura total de aproximadamente 201nm.

4.5-Parâmetros Elétricos da Célula Biofotovoltaica.

Para a obtenção e análise das medidas elétricas dos dispositivos, foram extraídas curvas de corrente-tensão (I-V) utilizando-se o simulador solar SCIENCETECH (SS1.0kW AAA - UV) do CCS-Unicamp.

O sistema é constituído por uma lâmpada de Xenon de arco curto, ajustada por uma fonte de corrente para o valor padrão da densidade de potência solar para aplicações terrestres AM1.5 ($I_{tr} = 1000 \text{ W/m}^2$) e sistema de exaustão.

Uma bomba de vácuo foi utilizada para melhorar os contatos da célula com os eletrodos de uma estação de prova, que estava acoplada a um sistema de caracterização elétrica KEITLHEY (4200-SCS). A Figura 61 ilustra o sistema utilizado para caracterização dos dispositivos.

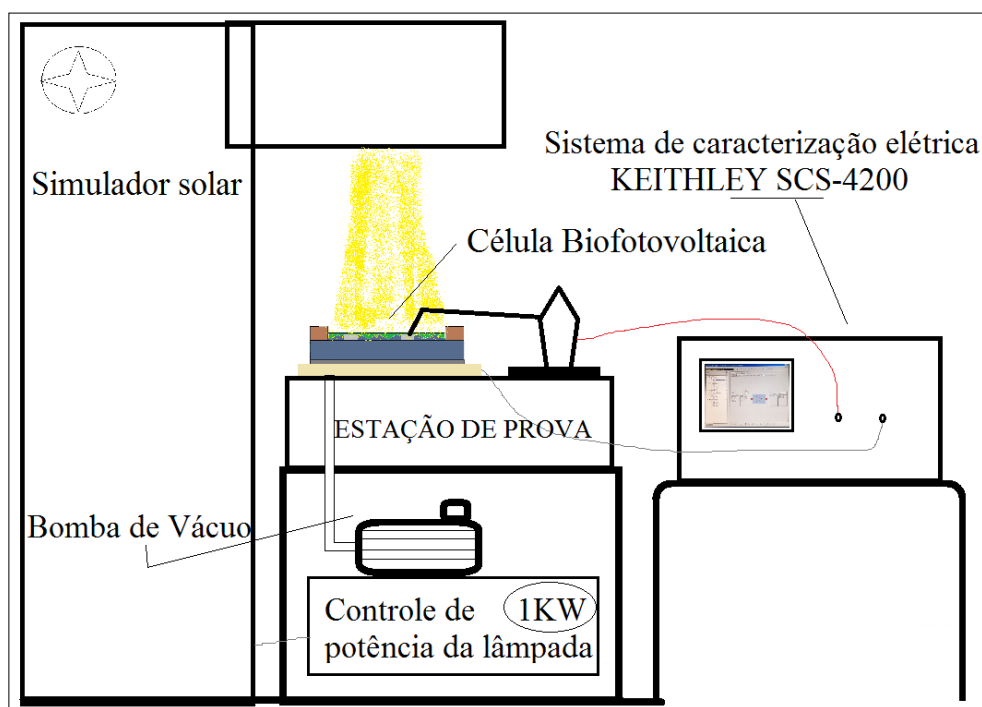


Figura 61–Ilustração do sistema utilizado para caracterização dos dispositivos.

As curvas exibidas abaixo consistem na representação matemática do comportamento da corrente elétrica em função da tensão. A determinação dessas curvas foi imprescindível na caracterização das células, pois foi através delas que obtivemos informações sobre o desempenho elétrico, que pudesse comprovar os ganhos de fotocorrente e eficiência, relativos aos processos de texturização e deposição do filme de PS1 na superfície da lâmina de Si.

Para que a curva I-V pudesse ser mais facilmente interpretada, a corrente fotogerada localizada no quarto quadrante da Figura 62 foi convenientemente rebatida para o primeiro quadrante, como visto na Figura 63.

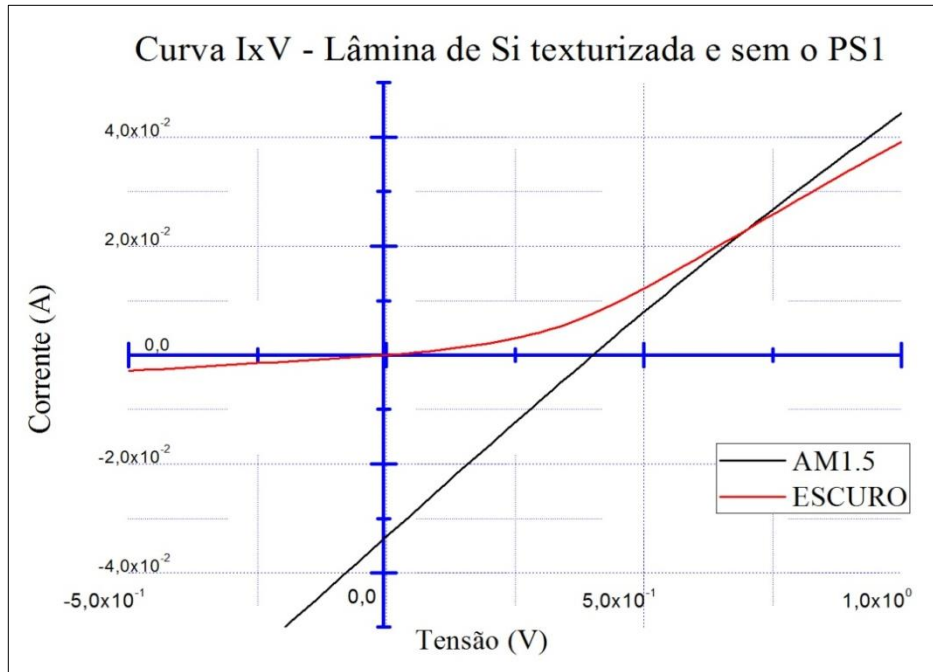


Figura 62 - Curva I-V da célula texturizada e sem deposição do filme do PS1, medidas no escuro (vermelho) e iluminada (em preto).

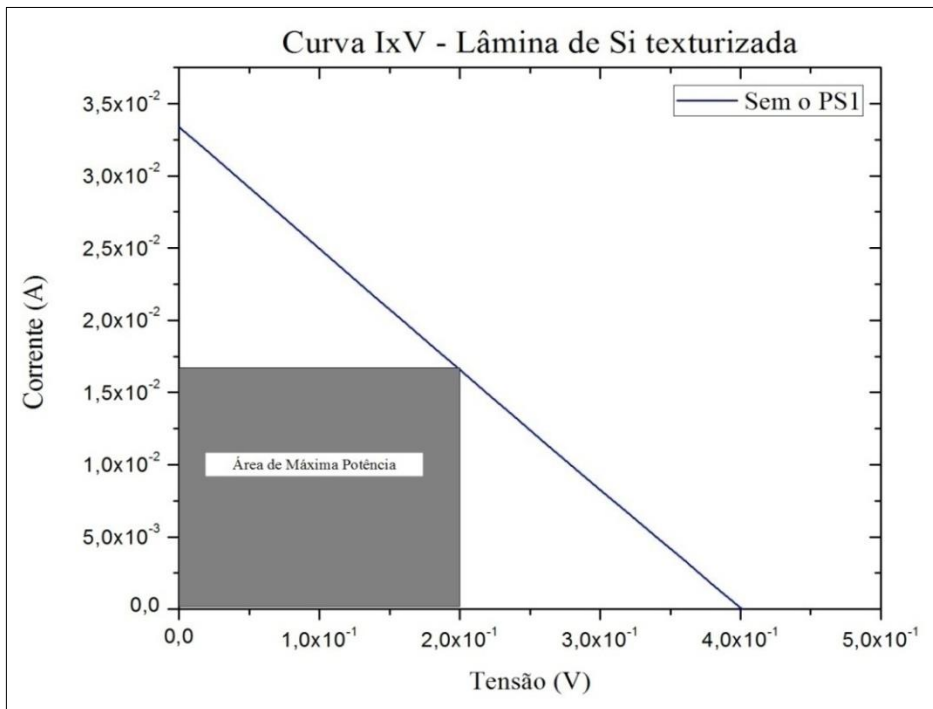


Figura 63 - Curva I-V da célula texturizada sem deposição do filme do PS1, apresentando a corrente fotogerada localizada no quarto quadrante da Figura 62.

4.5.1.- DESEMPENHO DA CÉLULA SEM O PS1 E COM A DEPOSIÇÃO DE MONOCAMADA E DUPLA CAMADA DO FILME.

A célula com superfície polida e a texturizada que foram fabricadas seguindo os processos apresentados anteriormente foram primeiramente colocadas no simulador solar antes da etapa de deposição do filme do PS1, estas foram caracterizadas e logo após as medidas passaram pela etapa de funcionalização e deposição de uma monocamada do filme proteico, onde foram novamente caracterizadas. Após esta etapa, uma segunda camada do filme do PS1 foi depositada e o dispositivo caracterizado.

❖ Superfície com texturização.

As medidas expostas na curva I-V da Figura 64 foram realizadas no dispositivo com a superfície texturizada ($A = 12,56 \times 10^{-4} \text{m}^2$) em uma $P_{in} = 1,26 \text{W}$, e resultaram em valores de seus parâmetros que foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.

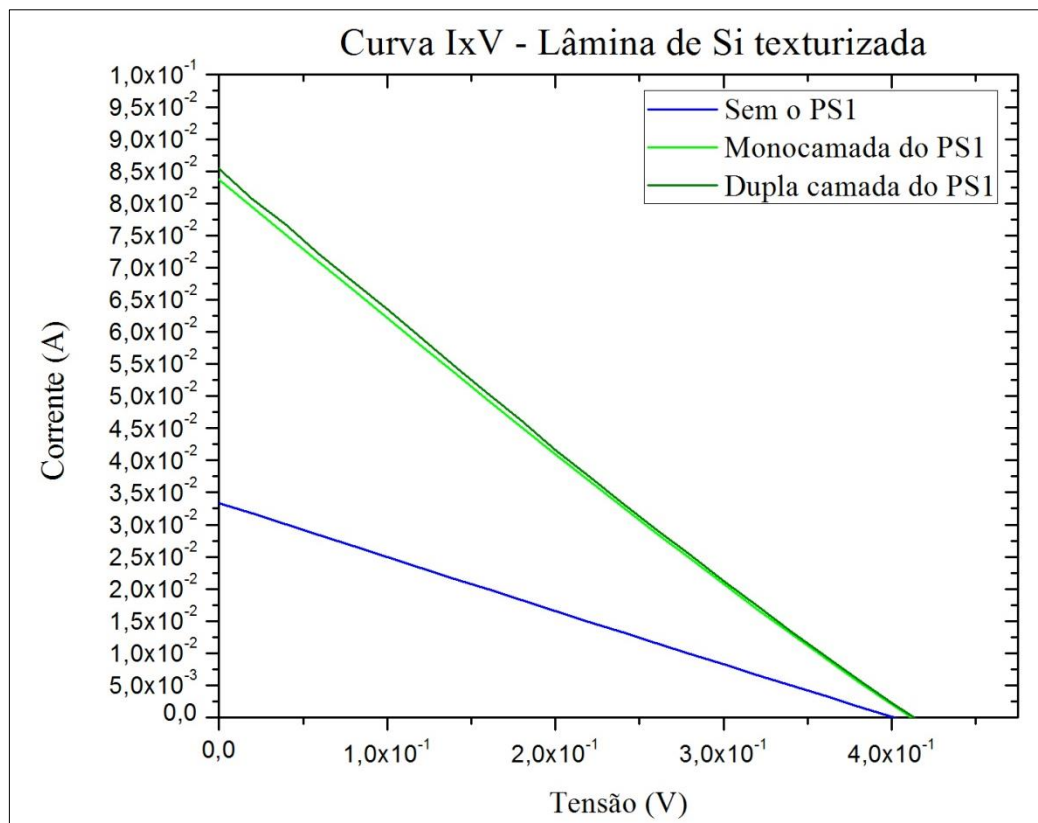


Figura 64 – Curva I-V do dispositivo com texturização e com diferentes níveis de camada do filme do PS1.

Tabela 4 – Parâmetros elétricos do dispositivo com superfície texturizada e diferentes espessuras do filme do PS1.

FILME DO PS1	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
SEM	400	33,38	24,7	0,26
MONOCAMADA	420	83,75	23,3	0,65
DUPLA CAMADA	420	85,40	23,3	0,66

Notou-se que o dispositivo com superfície texturizada apresentou um valor de corrente condizente, porém o fator de preenchimento ficou muito abaixo do ideal (~70%), o que resultou em baixa eficiência.

Analisadas as possíveis causas do mau desempenho desta célula solar, tiveram-se algumas hipóteses que remeteram aos efeitos resistivos e de recombinação.

Células solares geralmente possuem resistências parasitas em série e em paralelo como indicado no circuito da Figura 65.

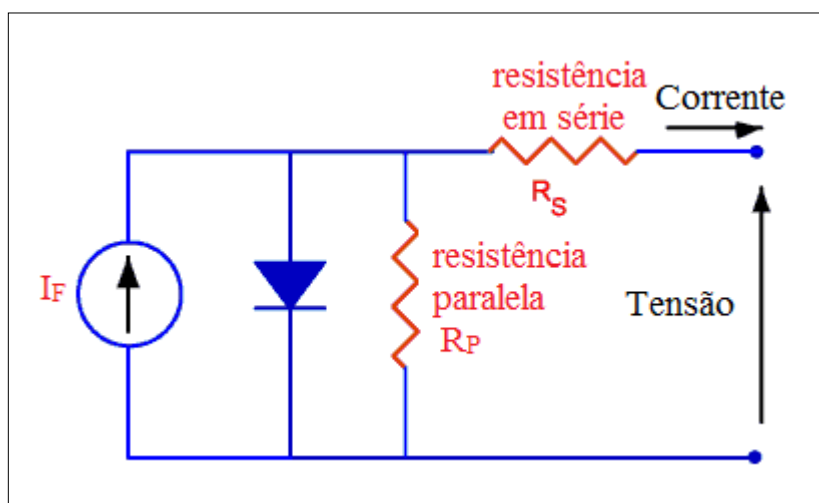


Figura 65 – Circuito equivalente de uma célula solar.

O aumento da resistência em série (R_s) pode surgir devido a algumas alterações como a passagem de corrente através do emissor e da base da célula solar, a resistência de contato entre os eletrodos metálicos e o silício, e a resistência dos contatos de metal superior e traseiro.

A diminuição da resistência paralela (R_p) pode ser causada em consequência da fuga de corrente através da junção p-n nas bordas da lâmina ou na presença de defeitos na estrutura cristalina e precipitados de impurezas na região da junção.

Ambos os tipos de resistência parasita atuam para reduzir o fator de preenchimento, como indicado na Figura 66. Ademais, efeitos de recombinação na região de depleção também diminuem o FF.

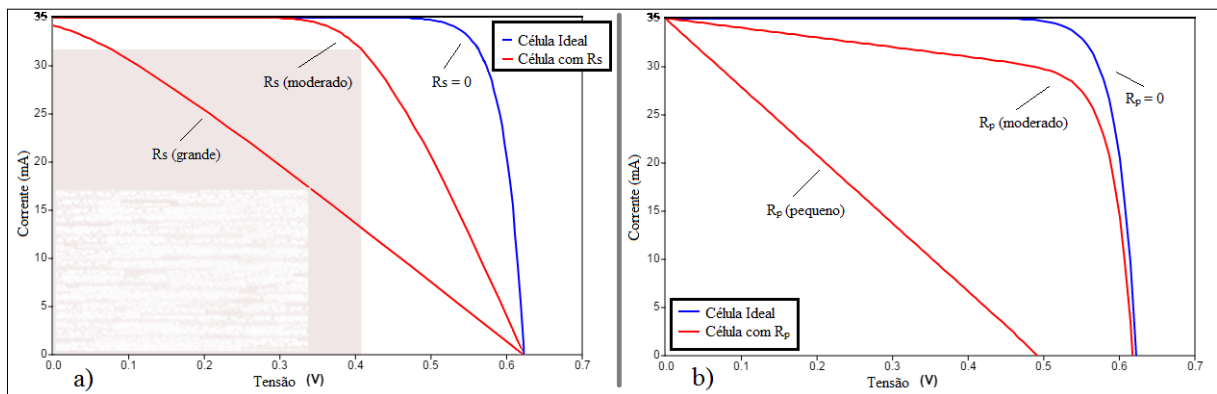


Figura 66 – Efeito de resistências parasitas nas características da curva I-V: a) efeito da resistência em série (R_s); b) efeito da resistência paralela (R_p).

Partindo destas hipóteses, pudemos inferir que a magnitude dos efeitos resistivos e de recombinação possam ter sido causados por:

- Implantação de íons não uniforme sobre a superfície texturizada, ainda que a lâmina tenha sido rotacionada, as microestruturas piramidais podem ter causado um pequeno efeito de sombreamento, ademais, o processo de implantação pode ter causado defeitos na estrutura cristalina do Si.

- O recozimento térmico executado no forno de RTA pode ter proporcionado a formação de uma profundidade de junção x_j da região n^+ maior que $0,4\mu\text{m}$, que era o esperado para os parâmetros utilizados neste trabalho. Conforme a literatura [3, 4], se a luz conseguir penetrar na célula a uma profundidade igual a profundidade de junção de $0,4\mu\text{m}$ (alcançando a camada de depleção na região da junção para gerar pares elétrons-buracos e formar a fotocorrente), o coeficiente de absorção do Si correspondente será em torno de $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, se for maior que isso, o coeficiente de absorção correspondente será em torno de 10^4 cm^{-2} . Portanto, a eficiência da célula fotovoltaica, que depende diretamente do coeficiente de absorção, fica abaixo do esperado.

- A alta resistência de contato dos eletrodos devido à deposição de Al não acompanhou corretamente a estrutura texturizada, ou seja, apresentou o problema denominado baixa cobertura de degrau. Assim, pode ter ocorrido vazios dentro dos eletrodos de Al, o que aumentou a resistência de contato.

Apesar destes problemas que podem ter ocorrido no dispositivo, medimos a fotocorrente gerada por ele, onde a deposição da monocamada gerou valores de corrente de curto circuito 2,5 vezes maior aos gerados pelo dispositivo sem o filme do PS1. Por sua vez, a dupla camada apresentou valores superiores, em comparação com as duas anteriores.

Isso evidencia que o fotossistema 1 teve um papel fundamental no ganho de fotocorrente gerada pela célula solar texturizada e mostra sua funcionalidade neste tipo de superfície.

❖ Superfície polida.

As medidas expostas na curva I-V da Figura 67 foram realizadas no dispositivo com a superfície polida ($A = 12,56 \times 10^{-4} \text{m}^2$) em uma $P_{in} = 1,26 \text{W}$, e resultaram em valores de seus parâmetros que foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.

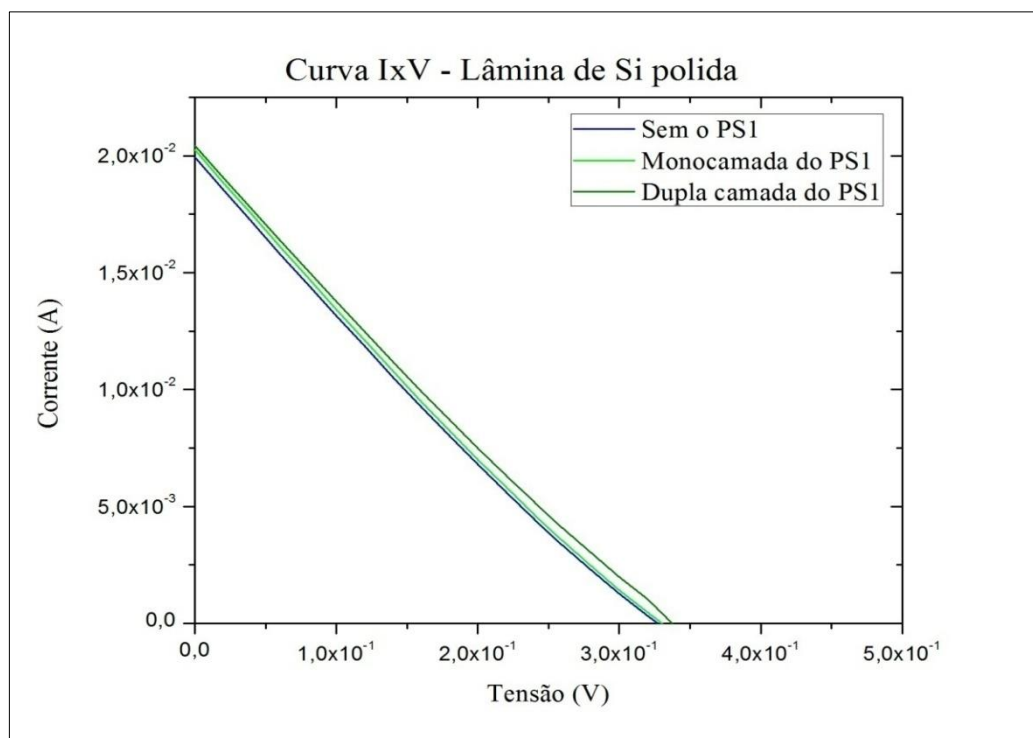


Figura 67 - Curva I-V do dispositivo sem texturização com diferentes níveis de camada do filme do PS1.

Tabela 5 - Parâmetros elétricos do dispositivo com superfície polida e diferentes espessuras do filme do PS1.

FILME DO PS1	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
SEM	320	19,93	23,3	0,11
MONOCAMADA	340	20,25	22,9	0,12
DUPLA CAMADA	340	21,11	22,8	0,13

Notou-se que o dispositivo com superfície polida também apresentou um valor de corrente condizente, porém o fator de preenchimento ficou muito abaixo do ideal (~70%), o que resultou em baixa eficiência.

Analisadas as possíveis causas do mau desempenho desta célula solar, tiveram-se algumas hipóteses que remeteram aos efeitos resistivos e de recombinação.

Partindo das hipóteses explicadas anteriormente, pudemos inferir que para a superfície polida, a magnitude dos efeitos resistivos e de recombinação possivelmente ocorreu devido a:

- O recozimento térmico executado no forno de RTP ter proporcionado a formação de uma profundidade de junção x_j da região n^+ maior que $0,4\mu\text{m}$, que era o esperado. Portanto, a eficiência da célula fotovoltaica, que depende diretamente do coeficiente de absorção ficou abaixo do esperado.

- A resistência do contato superior do Al com a região n^+ , tornou-se baixa com a superfície polida. Entretanto, o problema neste caso foi devido à alta resistência de contato inferior da lâmina entre o substrato tipo-p e a camada de alumínio. A solução para este problema seria obter uma região p^+ na parte inferior para o contato com o Al. Nota: este problema também ocorreu na célula texturizada.

Apesar destes problemas no dispositivo, medimos a corrente gerada por ele com o uso do simulador, onde a deposição da monocamada do filme gerou valores de corrente superior ao gerado pelo dispositivo sem o filme do PS1. A dupla camada apresentou valores superiores, em comparação com as duas medidas anteriores.

Mas os valores de fotocorrente da célula com superfície polida foram inferiores aos da texturizada.

4.5.2.-COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DA CÉLULA POLIDA E DA TEXTURIZADA, COM A DEPOSIÇÃO DE DUPLA CAMADA DO FILME DO PS1.

Os valores expostos na curva I-V da Figura 68 e na Tabela 6 fazem uma comparação entre as respostas obtidas com as medidas realizadas nos dispositivo com a superfície polida e texturizada, ambos com dupla camada do filme do PS1 depositada sobre suas superfícies.

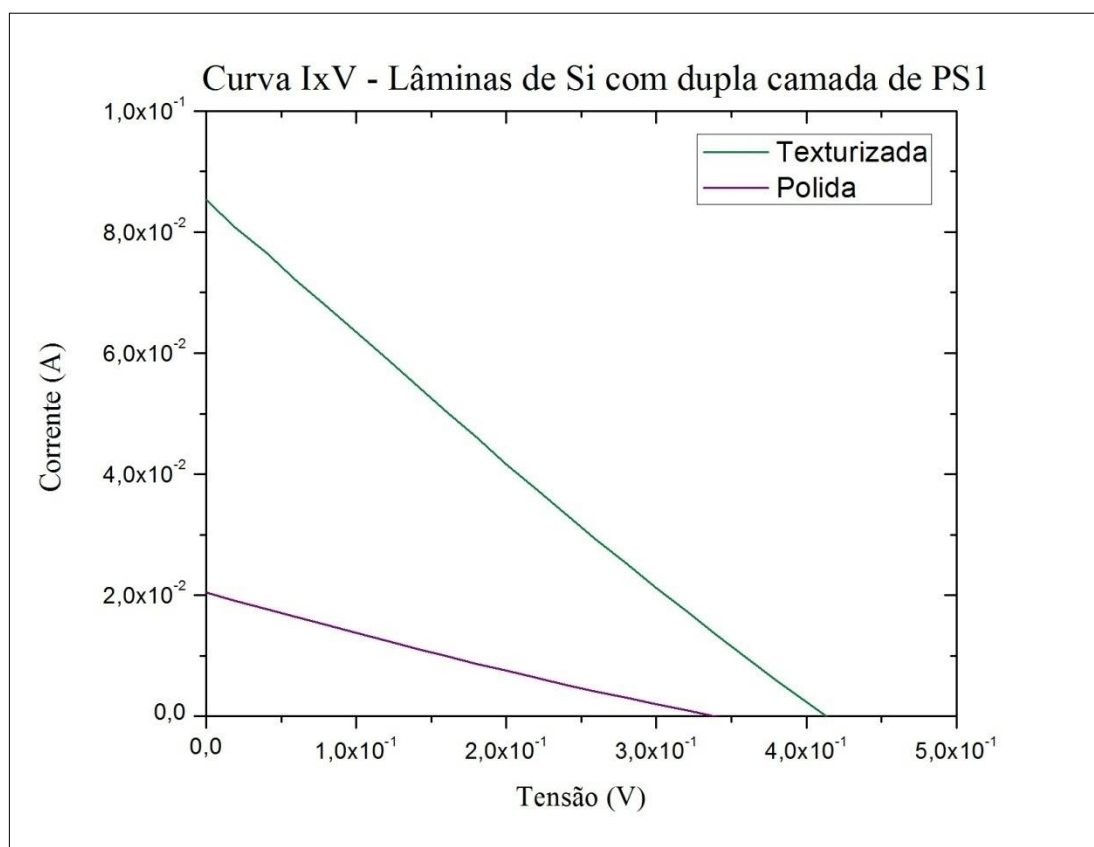


Figura 68 – Curva I-V comparando dispositivo com e sem o processo de texturização.

Tabela 6 - Parâmetros elétricos do dispositivo com e sem texturização.

SUPERFICIE	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
POLIDA	340	21,11	22,8	0,13
TEXTURIZADA	420	85,40	23,3	0,66

Realizada as análises dos resultados da integração do filme do fotossistema 1, com as lâminas de Si texturizada e polida, notou-se melhorias nos parâmetros elétricos para o dispositivo com monocamada do filme em relação ao dispositivo sem filme do PS1, os quais

apresentaram respectivamente valores maiores de fotocorrente de 83,75mA e 20,25mA, em relação aos valores gerados pelo dispositivo sem o filme do PS1, que obtiveram 33,38mA e 19,93mA.

A dupla camada, por sua vez, apresentou valores para a célula texturizada de 85,40mA contra 21,11mA para a polida, que são ainda melhores, se comparada com a célula com monocamada e sem o filme do PS1.

Tanto na superfície polida quanto na texturizada as camadas eram conformais, dado que a monocamada possuía espessura média de 102nm e a dupla camada espessura média de 201nm. Isto posto, utilizamos os resultados referentes a dupla camada depositada sobre as superfícies texturizadas e polidas e traçamos um comparativo entre elas. Os resultados obtidos mostraram que as células que passaram pelo processo de texturização apresentaram um desempenho superior ao dispositivo com superfície polida.

Esta comparação confirmou que a geometria da superfície aumentou a quantidade de fotocorrente produzida por células solares baseadas nestes filmes e mostrou que o aumento da área de superfície gerada pelas micro-pirâmides (criadas no processo de texturização) acarretou em uma maior acomodação de múltiplos complexos do PS1, além de ter contribuído para a redução de sua reflexão, com consequente aumento no armadilhamento de fótons. A suavização do pico das micro-pirâmides pelo filme do PS1 também resultou no aumento da área exposta, visto que a superfície da célula passou a ser povoada por contínuas cavidades esféricas, que resultam no aumento da área exposta à luz.

Diante dos resultados aqui apresentados, demonstra-se a viabilidade do PS1 em células biofotovoltaicas e confirma que este filme possui grande potencial para a sua utilidade em sistemas de conversão de energia solar.

Capítulo 5

Considerações Finais

5.1-Conclusão.

A presente pesquisa ancorou-se numa perspectiva interdisciplinar, demanda inequívoca do século XXI. Defendemos tal escolha, pois a abordagem de alguns dos grandes temas da ciência, que afetam a sociedade de maneira mais imediata demanda as ferramentas de diferentes especialidades e este é o caso das energias renováveis, entre elas a biofotovoltaica.

Este trabalho pioneiro, propôs o desenvolvimento e melhorias nos processos de fabricação de células biofotovoltaicas, tendo a pesquisa sido desenvolvida no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp em parceria com o Departamento de Biologia Vegetal do Instituto de Biologia da Unicamp e foi apresentado em dois congressos internacionais, sendo escolhido em um deles como destaque e selecionado para ser incluído na biblioteca técnica da associação (Apêndice A).

Os resultados apresentados demonstraram a viabilidade do fotossistema 1, em células biofotovoltaicas. Para isso, foi feita uma descrição quantitativa para o efeito fotovoltaico produzido por filmes de mono e dupla camada do PS1, onde as obtenções de curvas I-V mostraram que as mudanças nos processos de deposição e na geometria da superfície aumentaram a quantidade de fotocorrente produzida por células solares baseadas nestes filmes.

As análises dos resultados da integração do filme do fotossistema 1, com as lâminas de Si texturizada e polida, mostraram melhorias nos parâmetros elétricos para o dispositivo com monocamada do filme, 83,75mA e 20,25mA respectivamente, em relação aos valores de fotocorrente gerados pelo dispositivo sem o filme do PS1, 33,38mA e 19,93mA.

A dupla camada de PS1 em substrato de Si texturizado, formada por deposição assistida à baixa pressão foi capaz de produzir fotocorrentes de 85,40mA, devido à transferência direta dos elétrons fotogerados nos centros de reação dos complexos do PS1 para a superfície do eletrodo.

Este efeito foi muito menor na lâmina polida (21,11mA), mostrando que o aumento da área de superfície gerada pelas micro-pirâmides criadas no processo de texturização acarretou em uma maior acomodação de múltiplos complexos do PS1, além de contribuir para a redução de sua reflexão, com conseqüente aumento no armadilhamento de fótons. A suavização do pico das micro-pirâmides pelo filme do PS1 também resultou no aumento da área exposta, visto que a superfície da célula passou a ser povoada por contínuas cavidades esféricas, que resultam no aumento da área exposta à luz.

Aperfeiçoamentos no processo de deposição do filme composto por este complexo proteico nas lâminas de Si evidenciaram que este procedimento melhorou a aderência entre as proteínas do PS1 e a superfície do Si e permitiram a obtenção de filmes conformais, mais homogêneos, estruturas multicamadas de espessura controlada (102nm para monocamada e 201nm para dupla camada) e uma maior absorção de fótons e fluxo de elétrons, uma vez que as capacidades de produção de fotocorrente aumentaram com a espessura do filme.

Embora se tenha verificado um progresso considerável em termos da produção de fotocorrentes por estes dispositivos, a potência máxima de saída e a eficiência de fotoconversão devem ser substancialmente aumentadas para que esta tecnologia biofotovoltaica baseada no fotossistema I torne-se competitiva com as outras tecnologias de fotoconversão.

Com este intuito, vários aspectos do dispositivo baseado no PS1 candidatam-se para aperfeiçoamento do desempenho do sistema.

5.2- Trabalhos Futuros

Os aumentos substanciais de potência e eficiência são certamente viáveis e a base para isso considera uma implantação de íons mais uniforme sobre a superfície e sem danificar a estrutura cristalina do Si.

A diminuição da resistência de contato dos eletrodos da superfície texturizada devido a baixa cobertura de degrau, eliminando vazios dentro dos eletrodos de Al e a obtenção de uma região p^+ na parte inferior para o contato com o Al.

Estes aperfeiçoamentos consideram também uma camada do PS1 perfeitamente orientada sobre a superfície do Si e do eletrodo.

Além disto, o transporte de elétrons entre os centros de reação do PS1 e o eletrodo deve ser melhorado, uma vez que dependem predominantemente de mediadores eletrolíticos.

A fim de maximizar a eficiência pela qual as cargas são transportadas entre o PS1 e os eletrodos, os mediadores devem ter um potencial redox muito próximo ao do centro de reação com o qual eles estão interagindo de tal forma que pouca energia livre é desperdiçada quando a carga é transferida. Para isso o mediador deve exibir cinética rápida de transferência de elétrons com o centro de reação.

Embora o mediador utilizado neste trabalho cumpra bem este papel, estas características benéficas poderão ser conferidas de maneira mais precisa a partir do uso de mediadores biomiméticos que acoplam com o PS1 como fazem Plastocianina e Ferredoxina. Alternativamente, estas proteínas podem ser isoladas juntamente com o PS1 durante o processo de extração e posteriormente incorporadas para servirem como mediadores.

A orientação perfeita da camada, também forneceria grandes melhorias à fotocorrente. As estratégias para orientar monocamadas de PS1 poderiam usar mutações biológicas, uma vez que esta proeza é rotineiramente alcançada à perfeição dentro das membranas das tilacóides por meio da estratégia que envolva o isolamento e subsequente deposição das membranas das tilacóides intactas, nas quais os complexos PS1 permanecem orientados.

Outro aspecto que deve ser melhorado a fim de aumentar a sua eficiência é a capacidade da camada fotoativa para absorver luz. Embora o aumento da espessura do filme do PS1 aumente claramente a fotocorrente, isso não altera o fato do PS1 se basear predominantemente na clorofila para absorver a luz.

A clorofila exibe excelente absorvância nas regiões vermelha e azul do espectro visível, mas tem uma absorvância relativamente baixa nas regiões amarelas e verdes. Esta é uma restrição importante e limitadora dos dispositivos baseados em PS1 destinados a aproveitar a energia solar porque a maioria dos fótons solares tem comprimentos de onda nesta região de baixa absorvância.

Esta questão tem sido tratada na literatura apontando que pigmentos que absorvem na região verde e emitem na região vermelha podem ser usados para aumentar a sensibilidade dos complexos de antenas de PSI a fótons verdes, outra solução seria a prospecção de outras espécies com variações de pigmentação (ex: algas, bactérias).

Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstram que o PS1 é um recurso natural valioso, abundante e que possui grande potencial para sua aplicação em células biofotovoltaicas.

Embora tenhamos alcançado um expressivo progresso na melhoria dos processos utilizados na construção de células biofotovoltaicas baseados no PS1, o pleno potencial desse complexo proteico ainda não foi realizado.

As melhorias aqui descritas devem ser empreendidas em trabalhos futuros, no avanço para construção de células biofotovoltaicas baseadas no PS1, uma vez que tais sistemas certamente seriam competitivos, ou mesmo superariam, as tecnologias fotovoltaicas atuais em termos de eficiência e sustentabilidade.

Referências Bibliográficas

- [1] Energia solar fotovoltaica e transferência de tecnologia, <http://www.blogs.ea2.unicamp.br/energiaeambiente/2016/10/24/energia-solar-fotovoltaica-e-transferencia-de-tecnologia/>, visitado em dezembro de 2016.
- [2] P. N. Ciesielski *et al.*, “Enhanced Photocurrent Production by Photosystem I Multilayer Assemblies”, *Adv. Funct. Mater* (20), pg. 4048-4054, (2010)
- [3] S. M. Sze., “Physics of Semiconductor Devices”, Wiley-Interscience, 2ª ed., pg. 791, (1981)
- [4] Photovoltaics CDROM, <http://pvcdrum.pveducation.org>, visitado em janeiro de 2015.
- [5] OpenStaxCNX, <http://cnx.org/contents/3QU3ovtd@1/An-Introduction-to-Solar-Cell->, visitado em janeiro de 2015
- [6] P. Yu, M. Cordona, “Fundamentals of semiconductors”, Springer, 4ª ed, pg. 793, (2010)
- [7] J. V. Gonzales, “Fotoelectroquímica de semiconductores: su aplicación a la conversión y almacenamiento de la energía solar”, Reverté, pg.708, (2010)
- [8] K. V. Shalimova, “Física de los semiconductores”, MIR, pg. 320, (1975)
- [9] J. McHardy, F. Ludwig, “Electrochemistry of semiconductors and electronics”, Noyes Publications, pg. 375, (1992)
- [10] C. Hamaguchi, “Basic semiconductor physics”, Springer, 2ª ed, pg. 581, (2009)
- [11] S. O. Kasap, “PN Junction devices and lighth emitting diodes”, PN Junction Devices an e-Booklet, 2001, <http://materials.usask.ca/samples/PNJunctionDevices.pdf>, visitado em maio de 2017.
- [12] M. E. M. S. Venezuela, “Teoria de semiconductores”, <http://www.iutlv.edu.ve/iutlv/materia/fundamento/modulo.pdf>, visitado em maio de 2017.
- [13] Phy 312: Advanced Lab, “Photoelectric effect”, <http://www.princeton.edu/~romalis/PHYS312/Photoelectric.pdf>, visitado em maio de 2017.
- [14] MIT Departament of Physics, “The photoelectric effect”, <http://web.mit.edu/8.13/www/JLEperiments/JLExp005.pdf>, visitado em maio de 2017.
- [15] N. Yenny, “The physics of solar Cells”, <http://www.worldscibooks.com/physics/p276.html>, visitado em maio de 2017.
- [16] E. Lorenzo, “Electricidad solar: ingenieria de los sistemas fotovoltaicos”, Editora Progensa, pg. 337, (1994)

- [17] T. Markvart, L. Castañer, “Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications”, Elsevier, (2003)
- [18] J. T. Pinho, M. A. Galdino, “Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. Cepel-Cresesb, 2ª ed., pg. 134-136, (2014)
- [19] M. A. Green, “Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion”, vol. 12, Ed. Springer Series in Photonics, (2005)
- [20] The University of Texas, https://news.utexas.edu/2010/06/17/quantum_dot_research, visitado em fevereiro 2015
- [21] The National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov/ncpv/index.html>, visitado em março de 2016
- [22] N. Nelson, C.F. Yocum, “Structure and function of photosystems I and II”, Annual Review of Plant Biology (57), pg 521-565, (2006)
- [23] P. R. Chitnis, “Photosystem I: Function and physiology”, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology (52), pg 593-626, (2001)
- [24] R. E. Blankenship, “Molecular Mechanisms of Photosynthesis”, Blackwell Science, (2002)
- [25] X.-G. Zhu, S. P. Long, D. R. Ort, Annu. Rev. Plant Biology (61), pg 235, (2010)
- [26] S. C. Davis, K. J. Anderson-Teixeira, E. H. Delucia, Trends Plant Science (14), pg 140, (2009)
- [27] A. F. Sherwani, J. A. Usmani, Renew. Sustain. Energy Rev. (14), pg 540, (2010)
- [28] L. N. M. Duysens, Brookhaven Symp. Biol. (11), pg 10, (1959)
- [29] R. S. Knox, W. W. Parson, Biochim. Biophys. Acta (1767), 1189, (2007)
- [30] W. Shockley, H. J. Queisser, J. Appl. Phys. (32), 510, (1961)
- [31] M. C. Hanna, A. J. Nozik, J. Appl. Phys. (100), 74510, (2006)
- [32] D. A. Walker, J. Appl. Phycol. (21), 509, (2009)
- [33] E. Greenbaum, “Platinized Chloroplasts: A Novel Photocatalytic Material”, Science (230), 4732, pg 1373-1375, (1985)
- [34] J. W. Lee, E. Greenbaum, “Bioelectronics and Biometallocalysis for Production of Fuels and Chemicals by Photosynthetic Water-Splitting”, Applied Biochemistry and Biotechnology (51-2), pg 295-305, (1995)

- [35] J. W. Lee, et al., "Chemical Platinization and Its Effect on Excitation Transfer Dynamics and P700 Photooxidation Kinetics in Isolated Photosystem-I", *Biophysical Journal* (69-2), pg 652-659, (1995)
- [36] I. Lee, J. W. Lee, E. Greenbaum, "Biomolecular electronics: Vectorial arrays of photosynthetic reaction centers", *Physical Review Letters*, 79(17), pg 3294-3297, (1997)
- [37] B. Munge, et al., "Electron Transfer Reactions of Redox Cofactors in Spinach Photosystem I Reaction Center Protein in Lipid Films on Electrodes", *Journal of the American Chemical Society* 125(41), pg 12457-12463, (2003)
- [38] N. Terasaki, et al., "Fabrication of novel photosystem I-gold nanoparticle hybrids and their photocurrent enhancement", *Thin Solid Films* 499(1-2), pg 153-156, (2006)
- [39] N. Terasaki, et al., "Plugging a Molecular Wire into Photosystem I: Reconstitution of the Photoelectric Conversion System on a Gold Electrode", *Angewandte Chemie-International Edition* 48(9), pg 1585-1587, (2009)
- [40] N. Terasaki, et al., "Photosensor Based on an FET Utilizing a Biocomponent of Photosystem I for Use in Imaging Devices", *Langmuir* 25(19), pg 11969-11974, (2009)
- [41] N. Terasaki, et al., "Bio-photo sensor: Cyanobacterial photosystem I coupled with transistor via molecular wire", *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics* 1767(6), pg 653-659, (2006)
- [42] L. Frolov, et al., "Fabrication of a photoelectronic device by direct chemical binding of the photosynthetic reaction center protein to metal surfaces", *Advanced Materials* 17(20), pg 2434, (2005)
- [43] R. Das, et al., "Integration of photosynthetic protein molecular complexes in solid-state electronic devices", *Nano Letters* 4(6), pg 1079-1083, (2004)
- [44] B. S. Ko, et al., "Effect of surface composition on the adsorption of photosystem I onto alkanethiolate self-assembled monolayers on gold", *Langmuir* 20(10), pg 4033-4038, (2004)
- [45] C. J. Faulkner, et al., "Rapid Assembly of Photosystem I Monolayers on Gold Electrodes", *Langmuir* 24(16), pg 8409-8412, (2008)
- [46] G. Beaucarne, P. Choulat, B. T. Chan, H. Dekkers, J. John, J. Poortmans, "Etching, texturing and surface decoupling for the next generation of Si solar cells", *Photovoltaics International Journal*, 1^a ed, (2008)
- [47] Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp, http://wtprocess.ccs.unicamp.br/processos/cmos_v11/index.html, visitado em setembro de 2016
- [48] J.D. Plummer, M. D. Deal, P.B. Griffin, "Silicon VLSI Technology Fundamental Practice And Modeling", Prentice Hall, (2000)

[49] A. R. Silva, “Texturização da Superfície de Silício Monocristalino com NH_4OH e Camada Anti-refletores para Aplicações em Células Fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS”, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica e de Computação – Unicamp, Campinas, (2012)

[50] T. Hiyama, “Isolation of Photosystem 1 Particles From Spinach” , *Methods in Molecular Biology*, 1^a ed, vol. 274. R. Carpentier, Ed. Totowa: Humana Press Inc., pg. 11-17, (2004)

Apêndice A: Trabalhos apresentados

1. Congresso organizado pela *European Materials Research Society* (EMRS) e realizado na cidade de Lille na França entre os dias 26 e 30 de Maio de 2014.

DEPOSITION OF PHOTOSYSTEM 1 FILMS IN P-DOPED SILICON SURFACE TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF BIO-PHOTOVOLTAIC CELLS

Authors : Carlos F. R. Facchini, Rafael V. Ribeiro, Paulo Mazzafera, Leandro T. Manera

Affiliations : School of Electrical and Computer Engineering P. Box 6101, University of Campinas 13083-970, Campinas, SP, Brazil; Center for Semiconductor Components P. Box 6061, University of Campinas 13083-870 Campinas, SP, Brazil; Department of Plant Biology, Institute of Biology P.Box: 6109, University of Campinas 13083-970, Campinas, SP, Brazil

Resume : The high efficiency which some organisms perform photosynthesis and its abundance around the globe, coupled with high world energy demand in the coming years and the low competitiveness of current photovoltaic devices in comparison with other forms of energy, inspired us to build a Bio-photovoltaic device composed of a heavily p-doped silicon substrates and a tandem of protein complex called Photosystem 1 found in the thylakoid of leaves. We use a simple and straightforward method for depositing films of Photosystem 1 onto silicon substrates and by tuning the Fermi energy of silicon by doping, we promoted the alignment of silicon bands with redox active sites of Photosystem I, thereby increasing the efficiency of this bio-hybrid cell. These results represent significant progress toward affordable, biologically-inspired renewable energy conversion platforms.

Link do resumo em: <http://www.european-mrs.com/2014-spring-symposium-q-european-materials-research-society>

2. Simpósio organizado pela *American Vacuum Society* (AVS) e realizado na cidade de Baltimore nos EUA entre os dias 09 e 14 de Novembro de 2014.

Session: EN-TuP15	Vacuum Deposition Of Photosystem 1 Films In P-Doped Silicon Surface To Improve The Efficiency Of Bio-Photovoltaic Cells	Abstract # 5998
Author(s) CarlosFelipeRezende Facchini; University of Campinas, Brazil LeandroT. Manera; University of Campinas, Brazil Paulo Mazzafera; University of Campinas, Brazil RafaelV. Ribeiro; University of Campinas, Brazil Eduardo Kiyota; University of Campinas, Brazil	Presenter X	Correspond X
Abstract:		
<p>The high efficiency which some organisms perform photosynthesis and its abundance around the globe, coupled with high world energy demand in the coming years and the low competitiveness of current photovoltaic devices in comparison with other forms of energy, inspired us to build a Bio-photovoltaic device composed of a heavily p-doped silicon substrate and a tandem of protein complex called Photosystem 1 (PS1) found in the thylakoid of leaves.</p> <p>The process extraction of PS1 complexes from spinach essentially consists of two general steps: the extraction of thylakoid membranes from the spinach leaves and the isolation and purification of PS1 complexes from the thylakoids.</p> <p>For the deposition of PS1 films onto silicon substrates we use a simple and straightforward method. The procedure entails depositing a volume (100µL) of an aqueous PS1 suspension on to a silicon surface modified with 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTS) and applying a negative pressure (~70 mTorr) to remove the solvent from the PS1 solution via vacuum deposition process. The thermodynamic driving force for the formation of these films arises from hydrophobic interactions between neighboring protein complexes in the film and by tuning the silicon Fermi energy by doping. This promotes the alignment of silicon bands with redox active sites of PS1, which leads to the formation of dense and resilient films.</p> <p>Iterative depositions were similarly performed and for two deposition steps, a thickness of ~600nm was achieved, thereby increasing the efficiency of the bio-hybrid cell.</p> <p>These results represent significant progress toward affordable, biologically-inspired renewable energy conversion platforms.</p>		
Energy Frontiers Focus Topic AVS 61st International Symposium & Exhibition, November 9, 2014		Printed 9/12/2014

Link do resumo em: http://www2.avs.org/symposium2014/Papers/Paper_EN-TuP15.html

Este trabalho foi escolhido como destaque pela AVS e selecionado para ser incluído no portal da associação como *Presentation on Demand*, que faz parte da Biblioteca Técnica da AVS, podendo ser acessada no endereço:
https://www.pathlms.com/avstechnicallibrary/tracks/1327/events/309?per_page=25


AVS 61 Presentations On Demand (2014)


All Days ▾ Energy Frontiers Poster Se. ▾ 2 Presentations | 0 Sections

The AVS International Symposium and Exhibition addresses cutting-edge issues associated with materials, processing, and interfaces in both the research and manufacturing communities. The weeklong Symposium fosters a multidisciplinary environment that cuts across traditional boundaries between disciplines, featuring papers from AVS technical divisions, technology groups, and focus topics on emerging technologies. The equipment exhibition is one of the largest in the world and provides an excellent opportunity to view the latest products and services offered by over 200 participating companies. More than 2,000 scientists and engineers gather from around the world to attend.

This portal contains a collection of focus topic audio recordings (with the synchronized PowerPoint presentations) from the AVS 61 International Symposium & Exhibition.

- **AVS Members** may access all content in this portal complimentary as part of your membership benefits package. To access the content, please sign in here using your AVS membership e-mail and password. You may also login via MyAVS at www.avs.org.
- **Nonmembers** who are interested in access to this content are encouraged to consider AVS Membership. To review AVS benefits and to join [click here](#).

 **Mini-band Formation in a Strain-balanced InGaAs/GaAsP MQW Solar Cell Structure Investigated by a Photoreflectance and a Surface Photovoltage Spectroscopy** >
Presentation: Tetsuo Ikari, 2 slides

 **Vacuum Deposition Of Photosystem 1 Films In P-Doped Silicon Surface To Improve The Efficiency Of Bio-Photovoltaic Cells** >
Presentation: Carlos Felipe Rezende Facchini, 2 slides

AVS 61ST INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION

November 9-14, 2014 ⇨ Baltimore, Maryland

Baltimore Convention Center



AVS 61 Copyright License and Recording Release Form

Presenter's Name Carlos Felipe R. Facchini

Author(s) C.F.R. Facchini; L.T. Manera; P. Mazzafera; R.V. Ribeiro; E. Kiyota

Presentation Title: Vacuum deposition of photosystem 1 Films in p-doped silicon surface to improve the efficiency of Bio-Photovoltaic Cell.

Presentation Day: 11/11/2014 **Time:** 6:30pm

Note: this Copyright License and Recording Release Form remains binding regardless of revisions to presentation title indicated above, scheduling information, names of authors and/or presenters.

I consent to AVS, through its designated vendor, photographing and audio and/or videotaping my presentation (including questions and answers) of my presentation at the AVS 61st International Symposium & Exhibition. The photograph, videotape and/or audiotape from my presentation may be reproduced in whole or in part by AVS and in any and all forms as may be chosen by AVS including, but not limited to, 1) making my presentation available to AVS members and to AVS 61st International Symposium & Exhibition conference attendees; and 2) making my presentation available for purchase on the AVS Technical Library. AVS shall also have the right to use my name, recorded voice, photograph, biography, video, session recording, and other materials for the purpose of promoting my session(s) and AVS. I have no right of approval, no claim for compensation, and no claim (including without limitation, claims based upon invasion of privacy, defamation, or right of publicity) arising out of or in connection with, any use, alteration, or use of my presentation in composite form. Notwithstanding the above, I retain all copyrights and intellectual property rights to all materials provided or presented by me.

I certify that I have ownership rights to my presentation and that I am responsible, and have obtained appropriate releases, for any previously copyrighted material included in the work and thereby provide AVS with a nonexclusive copyright license to post the recording of my presentation to the AVS Technical Library and/or distribution on CD or DVD and for any other use by AVS. I shall indemnify, defend and hold harmless AVS, its officers, directors, employees, agents, and each of them, from any claim, demand, loss, liability, damage or expense arising in any way from the my presentation. The terms of this provision shall survive the termination or expiration of this Agreement.

Carlos F.R. Facchini
Presenter's Signature

10/02/2014
Date