

# ANÁLISE ÓPTICA DA IMPLEMENTAÇÃO DE CONVERSORES FOTÔNICOS E PONTOS QUÂNTICOS EM CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS DE SILÍCIO

Aline Cristiane Pan - aline.pan@puers.br

Francis Dias Eder - fran.chemie@gmail.com

Leandro Santos Grassi Cardoso - leandro-ie@hotmail.com

Rômulo Anzolph Schmitt - asromulo@gmail.com

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física

**Resumo.** Um melhor aproveitamento da radiação solar em células solares bifaciais de silício pode se dar através do uso de conversores fotônicos à maiores energias e pontos quânticos. As células solares são dispositivos que necessitam sofisticados processos de fabricação para elevar sua eficiência, e neste desenvolvimento deve ser considerado o custo do mesmo. Sabe-se que há muitas perdas neste dispositivo, principalmente por transmissão e reflexão, o que compromete consequentemente a eficiência. Por tanto, o objetivo deste trabalho é realizar uma análise das propriedades ópticas dos conversores fotônicos à maiores energias e dos pontos quânticos quando implementados em um silicone em gel para posterior incorporação nas células solares de silício, com a finalidade de viabilizar esta integração no processo de encapsulamento das células solares industriais e conseguir um incremento na eficiência das mesmas. Para tanto, foram produzidas dezessete amostras com silicone como base e variaram-se as quantidades de conversores fotônicos à maiores energias e de pontos quânticos para encontrar a combinação que resulta nas menores perdas. Identificou-se reduções superiores a 90 % para a transmitância, o que confirma que a radiação está sendo absorvida pelo sistema formado, possibilitando fortemente a realização do fenômeno de conversão fotônica. Os resultados obtidos revelam-se como interessantes e prometedores para este método de integração, pois podem ser incorporados facilmente na indústria fotovoltaica, já que não é acrescido nenhum passo extra na sua fabricação e a eficiência das células solares será aumentada.

**Palavras-chave:** Células solares, Conversores fotônicos à maiores energias, Pontos quânticos, Bifacial, Silício

## 1. INTRODUÇÃO

Presentemente, a utilização da energia solar fotovoltaica está crescendo exponencialmente entre os países desenvolvidos devido a fortes incentivos financeiros governamentais. Os dados da Associação da Indústria Fotovoltaica Européia (European Photovoltaic Industry Association-EPIA) indicam uma taxa média de crescimento anual superior aos 35% desde 1998. E segundo a Agência Internacional de Energia (AIE) é necessário quadruplicar a inversão em eficiência energética e em tecnologias limpas para impedir que o aquecimento global supere os níveis controláveis, o que demanda a continuidade da expansão fotovoltaica.

Este elevado progresso nesta energia, também se deve aos avanços alcançados cientificamente, pois desde a primeira fabricação de uma célula solar eficaz por Chapin et al. (1954) até a atualidade se conseguiu um aumento apreciável da eficiência (de 6% aos 25% para uma célula solar de silício) e uma redução significativa do custo do módulo (de US\$ 30/W em 1976 à US\$ 3/W na atualidade). Praticamente todas as linhas de pesquisa envolvidas na fabricação de células solares buscam o mesmo objetivo: alta eficiência e/ou baixo custo. Porém, manter estas duas características em um mesmo dispositivo não é tarefa fácil. Até hoje, nenhum material ou tecnologia foi capaz de atingir completamente este objetivo, pois as células de alta eficiência são demasiado caras e as de baixo custo não alcançam rendimentos satisfatórios (Moehlecke, 2002).

No decorrer destas cinco últimas décadas, novos conceitos foram aplicados para alcançar estes dois principais objetivos, e se podem dividir estes avanços segundo seus objetivos, o que se denomina primeira, segunda e terceira geração fotovoltaica (Green, 2003). Segundo esta descrição, se nomeia primeira geração as células solares que se fundamentam na alta qualidade, e por tanto a dispositivos livres de defeitos. Através desta tecnologia, se conseguiram eficiências próximas, 25% (Green et al., 1999), aos limites teóricos de W. Shockely e H. Queisser (1961) que é de aproximadamente 30% para uma célula solar convencional de silício. Esta tecnologia de silício é ainda a mais utilizada, pois segundo Hirshman (2009) o mercado fotovoltaico atual utiliza 86% de células de silício, monocristalina ou multicristalina. Para simplificar processos e reduzir o consumo de material semicondutor surgiu a segunda geração. Esta utiliza basicamente materiais de baixo custo como, por exemplo, silício amorfo ou filmes finos com telúrio de cádmio (CdTe), porém resulta em uma eficiência em torno da metade oferecida pela primeira geração (Little e Nowlan, 1997). Com a finalidade de superar ambas as gerações, se fundamenta a terceira geração fotovoltaica. As células solares de

terceira geração possuem eficiências de conversão elétrica teóricas muito maiores que às atuais e um preço de produção pretendido muito menor (Green, 2003) (Luque, 2000) (Martí e Luque, 2004).

O aumento teórico das eficiências limites de conversão para estas células de terceira geração se estabelece principalmente por conseguir melhor aproveitamento do espectro solar, e assim de alguma forma diminuir as perdas que são produzidas neste dispositivo. De acordo com Green (2003), se pode agrupar em três categorias genéricas os conceitos de terceira geração:

- Dispositivos com múltiplas bandas proibidas, como exemplo, as células de multijunção (King et al., 2007) e as células de banda intermediária (Luque e Martí, 1997);
- Células otimizadas para utilizar o excesso de geração térmica, como por exemplo, as células de portadores quentes (“hot carrier cells”) (Ross e Nozik, 1982);
- Estruturas capazes de modificar o espectro incidente, como por exemplo, a termofotovoltaica (Coutts, 1999) e os conversores fotônicos (“photon converters”) (Trupke et al., 2002);

Dentro destas linhas se fundamentou este trabalho, focalizado nos conversores fotônicos que tentam aproveitar os fótons incidentes de menor energia do que a banda proibida ( $0.5E_g < E < E_g$ ), que são chamados “conversor fotônico a maiores energias” (“up-converter”-UC). Os UCs utilizam a energia perdida no dispositivo através da transmissão, onde dois ou mais fótons com baixa energia se combinam para criar um de maior energia. Quando a energia dos fótons gerados pelo processo UC é maior ou igual ao limite de absorção da célula solar bifacial, os fótons gerados no UC contribuem na geração da fotocorrente no nosso dispositivo.

Segundo o calculado detalhadamente por Trupke (2002), se pode alcançar uma eficiência máxima de conversão de 47.6% para o espectro do corpo negro de 6000 K e um UC com um nível intermediário. Para o caso de iluminação com espectro AM1.5G, e fixando a largura da banda proibida em 1.1 eV, que corresponde a do silício, se estima eficiência de 38.6% para um UC (Conibeer, 2004).

Para que se incorporem com êxito os UC nas células solares se necessita satisfazer uma série de condições, como por exemplo, um dispositivo que não absorva (que transmita) as energias de excitação dos conversores fotônicos e que posteriormente seja capaz de absorver a energia emitida pelos mesmos. Quer dizer, se necessita uma célula solar bifacial (CSB). A CSB é um dispositivo capaz de converter em energia elétrica a radiação que incide em ambas caras. As estruturas bifaciais apresentam também um alto interesse por sua idoneidade para o uso de substratos finos, tendência crescente na indústria fotovoltaica (Pan et al., 2007).

A implementação destes conversores fotônicos operando como UC em uma CSB ocorre geralmente por procedimentos tecnológicos simplificados. A separação física entre célula solar e UC apresenta uma vantagem em relação aos outros conceitos de terceira geração (Shalav, 2006), pois as camadas conversoras podem incorporar-se a estes conceitos, conseguindo um impacto benéfico adicional. Além disso, outra vantagem deste sistema é que não é introduzido nenhum caminho adicional de recombinação no material da célula solar.

As CSB vêm sendo estudadas desde os anos 70. Embora muitas configurações tenham sido implementadas, as que alcançaram maiores eficiências foram as estruturas comumente usadas em células monofaciais,  $p^{+}nn^{+}$  e  $n^{+}pp^{+}$ , mas com malha metálica e filme anti-refletivo em ambas faces. Estas são fabricadas em substratos de alta qualidade que permitem que os portadores de carga minoritários, gerados muito distantes da junção p-n, sejam coletados pela mesma (Coelho et al., 2006).

Os materiais dopados com os íons trivalentes de terras raras ( $TR^{3+}$ ) são os materiais considerados preferentemente pela pesquisa fotovoltaica devido ao potencial luminescente observado com os fenômenos de UC em outras aplicações já existentes como em lasers, lâmpadas fluorescentes compactas, fibras ópticas, etc. Além disso, nestes últimos anos foi proposto a utilização de materiais como  $NaYF_4:Er^{+3}$  e  $BaCl_2:Er^{+3}$  para seu uso em CSB de silício (Shalav, 2005) (Strümpel et al., 2006).

Para favorecer o aumento da absorção pelos UCs se propõe combinar os conversores com materiais luminescentes (Kitai, 2003) (Strümpel et al., 2005) (Fisher et al., 2008). A idéia é de utilizar pontos quânticos (PQ) que possam absorver nos comprimentos de ondas onde o UC não responde, e que emitam, por transferência de energia, nos comprimentos de onda de absorção do UC, de forma que se consiga um incremento apreciável na densidade de fótons absorvidos.

Os PQs de PbS possuem propriedades de absorção e emissão adequadas para ser acoplados aos UCs nos dispositivos fotovoltaicos. Estes PQs são amplamente utilizados na indústria de fabricação de fibras ópticas, telas, dispositivos termoeletrônicos, etc. Além disso, possuem altos valores de eficiência quântica (QE) de índice de refração comparados com os UCs utilizados. Assim, a união dos PQ-PbS ao UC é ideal para as células solares. A transferência de energia ocorrerá provavelmente pela emissão radiativa dos PQs, seguida pela absorção do UC. Sendo assim, o objetivo fundamental deste trabalho é analisar as propriedades ópticas dos UCs e dos PQs quando implementados em um silicógeno em gel para posterior incorporação nas CSB de silício, com a finalidade de viabilizar esta integração no processo de encapsulamento das células solares e conseguir um incremento na eficiência das mesmas.

## 2. CONVERSORES FOTÔNICOS A MAIORES ENERGIAS

Bloembergen (1959) observou pela primeira vez o fenômeno UC em cristais dopados com íons  $TR^{3+}$  em 1959, e Auzel (1973) realizou a primeira revisão e exploração deste fenômeno. Gibart et al. (1995) aplicaram os UCs em uma célula solar de GaAs, mediante a implementação de um vitrocerâmico codopado com itérbio trivalente ( $Yb^{3+}$ ) e érbio

trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ). A primeira aplicação de um UC sobre uma célula solar de silício foi documentada por Shalav et al. (2003). O UC consistia de  $\text{NaYF}_4$  dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , e foi depositado na parte posterior de uma CSB de silício.

A conversão fotônica ocorre quando um material é fotoexcitado a altos comprimentos de onda (baixa energia) e emite fótons a menores comprimentos de onda (alta energia). A absorção de fótons (em duas etapas) abaixo da largura da banda fundamental no UC leva a excitação de portadores desde seu estado fundamental até um nível intermediário no UC, e desde o nível intermediário até um nível excitado superior. Uma parte destes portadores excitados se recombina mediante transições radiativas, que são acompanhadas pela emissão de fótons com energias acima da largura da banda proibida (Strümpel, 2007). Quando a energia dos fótons gerados pelo processo UC é maior ou igual ao limite de absorção da célula solar, os fótons gerados no UC contribuem na geração de fotocorrente no dispositivo (Fig. 1).

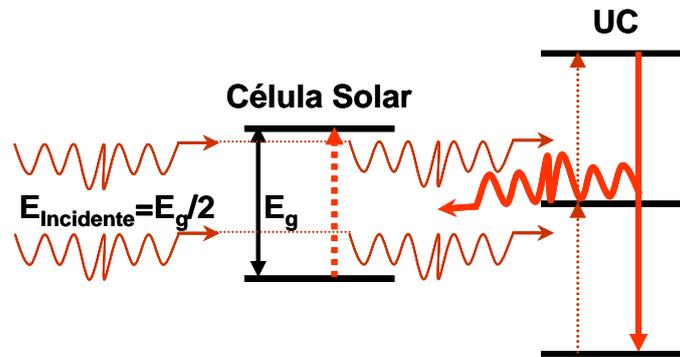


Figura 1 - Esquema do processo de UC.

Um material UC com íons  $\text{TR}^{3+}$  deve ser colocado na parte posterior de uma CSB para a conversão dos fótons transmitidos, e combinado com um refletor posterior para possibilitar que os fótons de energia mais alta convertidos retornem a CSB e possam gerar pares elétron-lacuna.

O incremento do número de fótons absorvidos devido à incorporação do UC, aumentando a fotocorrente e a eficiência da célula solar foram calculados por Trupke et al. (2002). Nestes cálculos teóricos foi considerada uma camada de UC disposta na parte posterior da CSB e eletronicamente isolada, isto é, o acoplamento entre UC e CSB é produzido puramente de maneira radiativa. O limite de eficiência aportado por esta camada UC é de 38,6 % para uma célula de silício baixo uma iluminação não concentrada (1 sol), podendo chegar a um acréscimo de 63,2 % para um material semicondutor com energia do gap de 1,955 eV e uma iluminação concentrada de 46.200 sóis (limite termodinâmico). Estes valores apresentam uma melhora significativa sobre a eficiência limite que é de aproximadamente 30 %, valores calculados por Shockley e Queisser (1961) para uma célula solar de silício. O requisito fundamental para que ocorra o processo de UC em um material é que existam dois ou mais estados instáveis excitados. O primeiro estado excitado funciona como um depósito intermediário para o armazenamento da energia, enquanto que o estado superior serve como fonte para a luminescência da alta energia (Gamelin e Güdel, 1999).

A maioria dos UCs consistem em um material de base com uma largura de banda proibida que idealmente iguale ao da célula solar ( $E_g$ ). Este material de base é dopado com um íon ativo que proporciona os níveis de energia para a absorção e a relaxação. Os principais íons identificados para o fenômeno de UC são os de  $\text{TR}^{3+}$ . O íon  $\text{Er}^{3+}$  é o íon ativo mais importante da família TR devido a sua favorável estrutura de níveis energéticos (Som e Karmakar, 2009) (Moadhen et al., 2009), e é amplamente utilizado em aplicações como lasers do estado sólido, fósforos para aplicação no infravermelho (IR), fibras ópticas, lâmpadas de baixo consumo, telas, LED, etc. Nestes últimos anos foram propostos materiais como  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$  e  $\text{BaCl}_2:\text{Er}^{3+}$  para o uso fotovoltaico. Shalav et al. (2005) relataram um aumento de 3,4 % na eficiência quântica externa (EQE) de uma CSB de silício acoplado a um UC:  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ; e Strümpel et al. (2006) demonstraram para o UC:  $\text{BaCl}_2:\text{Er}^{3+}$  um aumento de EQE de  $3,6 \times 10^{-4}\%$ . Pan et al. (2010), obteve um aumento de  $5,9 \times 10^{-6}\%$  para um material comercial como UC com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  diluído em um silicone em gel.

Sendo assim, para analisar as propriedades ópticas do sistema formado pelos UC e CSB foi empregada a utilização de dois materiais comerciais como UCs: o PTIR545/F e o PTIR545/UF (estes nomes são uma abreviação de Phosphor Type Infrared) da empresa “Phosphor Technology”. Algumas de suas características, oferecidas pelas respectivas empresas, estão apresentadas na Tab. 1. Pan (2009) analisou por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) a composição química destes fósforos comerciais, e identificou que são constituídos por sulfeto de zinco/cádmio ou selênio dopados com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Atualmente, estes materiais são vendidos para as seguintes aplicações: LEDs de IR, cartões de crédito, impressoras a tinta, etc.

Tabela 1 - Características dos fósforos comerciais dopados com terras raras utilizados como UCs.

Produto - Empresa	Tamanho médio da partícula ( $\mu\text{m}$ )	Excitação Máxima (nm)	Emissão Máxima (nm)
PTIR545/F - Phosphor Technology	3,5	950, 980, 1500	548, 554
PTIR545/UF - Phosphor Technology	1,5	950, 980, 1500	548, 554

### 3. PONTOS QUÂNTICOS

O número de fótons que podem contribuir ao fenômeno de conversão fotônica depende da absorção e eficiência do material conversor. Atualmente, os resultados experimentais obtidos devido à integração dos UC nas CSB (Shalav et al., 2005) (Strümpel et al., 2006) (Pan et al., 2010) representam apenas 10% do que foi calculado teoricamente por Trupke et al. (2002) para este sistema. Considera-se que este resultado é devido à resposta do processo de UC ser fortemente dependente da intensidade da radiação, e ao intervalo de comprimentos de onda onde ocorre a absorção ser reduzido. Para favorecer o aumento da absorção dos UCs é proposto combiná-los com materiais luminescentes (Kitai, 2003) (Strümpel et al., 2005) (Fisher et al., 2008) (Pan et al., 2011). A ideia consiste em usar PQ que possam absorver nos comprimentos de onda em que o UC não consegue, e que emita, por transferência de energia, nos comprimentos de onda de absorção do UC, de modo que se consiga um aumento apreciável na densidade dos fótons absorvidos.

Os PQ são sistemas com confinamento eletrônico nas três direções espaciais. Isso produz uma densidade de estados própria e singular que é proporcional a uma função Delta de Dirac (Bimberg et al., 1999). O que melhor determina as propriedades de um PQ é o material que o rodeia. Um sistema de partículas livres tem um espectro de energia permitido contínuo, porém quando está confinada em uma caixa, a estrutura de bandas contínuas do semiconductor se transforma em uma série de transições discretas (Franceschetti e Zunger, 1997). Os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isso resulta que os estados permitidos de energia aumentem de distâncias entre si, o que determina um deslocamento da borda de absorção fundamental para o azul (maiores energias) (Efros e Rosen, 1998). O estudo e emprego de PQ levaram a múltiplas aplicações, como, por exemplo, lasers, diodos emissores de luz, fotodetectores de IR, células solares, portas lógicas, materiais biológicos fluorescentes, etc.

Os PQ de sulfeto de chumbo II (PbS) possuem propriedades de absorção e emissão adequadas para o acoplamento com os UC em dispositivos fotovoltaicos, pois apresentam valores elevados de QE e índice de refração, em comparação com as UCs usados. Assim, a união destes PQ de PbS aos UC mostram-se adequados para a aplicação em CSB. A Tab. 2 apresenta algumas características dos PQ comerciais que foram empregados neste trabalho. O meio de dispersão que esses PQ comerciais utilizam é o tolueno, pois possuem espectros de absorção estreitos e bandas de emissão que não podem ser manipuladas. Além disso, estes PQ oferecem amplo espectro de absorção e fluorescência no infravermelho.

Tabela 2 - Características dos PQ utilizados da empresa Evident Technology.

<b>Produto</b>	Evidot@1500
<b>Material/Matriz</b>	PbS/Tolueno
<b>Tipo</b>	Coloidal
<b>Concentração de PC (mg/ml)</b>	10
<b>Emissão (nm)</b>	1500
<b>Absorção (nm)</b>	1450
<b>Diâmetro dos PC (nm)</b>	5,3

### 4. IMPLEMENTAÇÃO DOS CONVERSORES FOTÔNICOS E DOS PONTOS QUÂNTICOS

Os UCS comerciais utilizados neste trabalho são distribuídos pela empresa na forma de um pó, cor de rosa, muito fino, e os PQ na forma líquida. O que torna necessário encontrar um método de implementar estes na CSB de silício com o mínimo de perdas ópticas. Sendo assim, optou-se por integrar estes materiais no momento do encapsulamento das células solares para formar o módulo fotovoltaico, mediante um silicone em gel. Utilizou-se como silicone o elastômero Sylgard® 184 da empresa *Dow Corning*, que possui um índice de refração de 1,41. Este silicone apresenta características muito similares ao acetato de etil vinila (EVA), que é o material comumente utilizado na indústria fotovoltaica para encapsular as células solares para os módulos fotovoltaicos.

Prepararam-se 17 amostras em base de silicone com diferentes concentrações de UC e PQ para posterior caracterização óptica. As primeiras 4 amostras foram preparadas sem a adição de PQ, para a análise da influência do UC nos parâmetros estabelecidos. As amostras seguintes foram preparadas usando os conversores combinados com diferentes volumes de PQ. As amostras foram preparadas a partir do silicone em gel e dos UC, PTIR545/F e PTIR545/UF, ambos os fósforos dopados com TR<sup>3+</sup>, porém com diferentes concentrações de dopantes, e PQ de PbS em fase líquida. Foram misturadas as duas partes do elastômero (3 ml de base + 0,3 ml de agente curador segundo as orientações do fabricante da proporção de 10:1) com as diferentes massas de UC e diferentes volumes de PQ. Todas as amostras se mostraram solúveis no silicone. Mesclaram-se os componentes já no molde, a fim de obter uma mistura homogênea e sem bolhas. Após 5 minutos de mistura foi usado um suave jato de ar à temperatura ambiente, a fim de minimizar as bolhas geradas pela mistura. Após, as amostras secaram em capela aberta e sem exaustão por 96 horas, tempo este que foi suficiente para as amostras ficarem secas e serem retiradas do molde. Notou-se que as amostras sem o uso de PbS secaram mais rapidamente do que as com o uso de PbS. Após, procedeu-se a limpeza da superfície da amostra com álcool isopropílico 92 %. Por fim, seguiu-se a numeração e identificação das amostras. Por conta do molde utilizado, as amostras secaram com dimensões aproximadas de 3,0 x 4,0 x 0,3 cm. A Fig. 2 mostra o desenvolvimento

realizado, e a Tab. 3 apresenta as composições químicas destas amostras. Pan et al. (2009) obteve resultados interessantes e prometedores para este método de integração, pois pode ser incorporado facilmente na indústria fotovoltaica, já que não é acrescido nenhum passo extra na sua fabricação e a eficiência das CSB não é alterada.

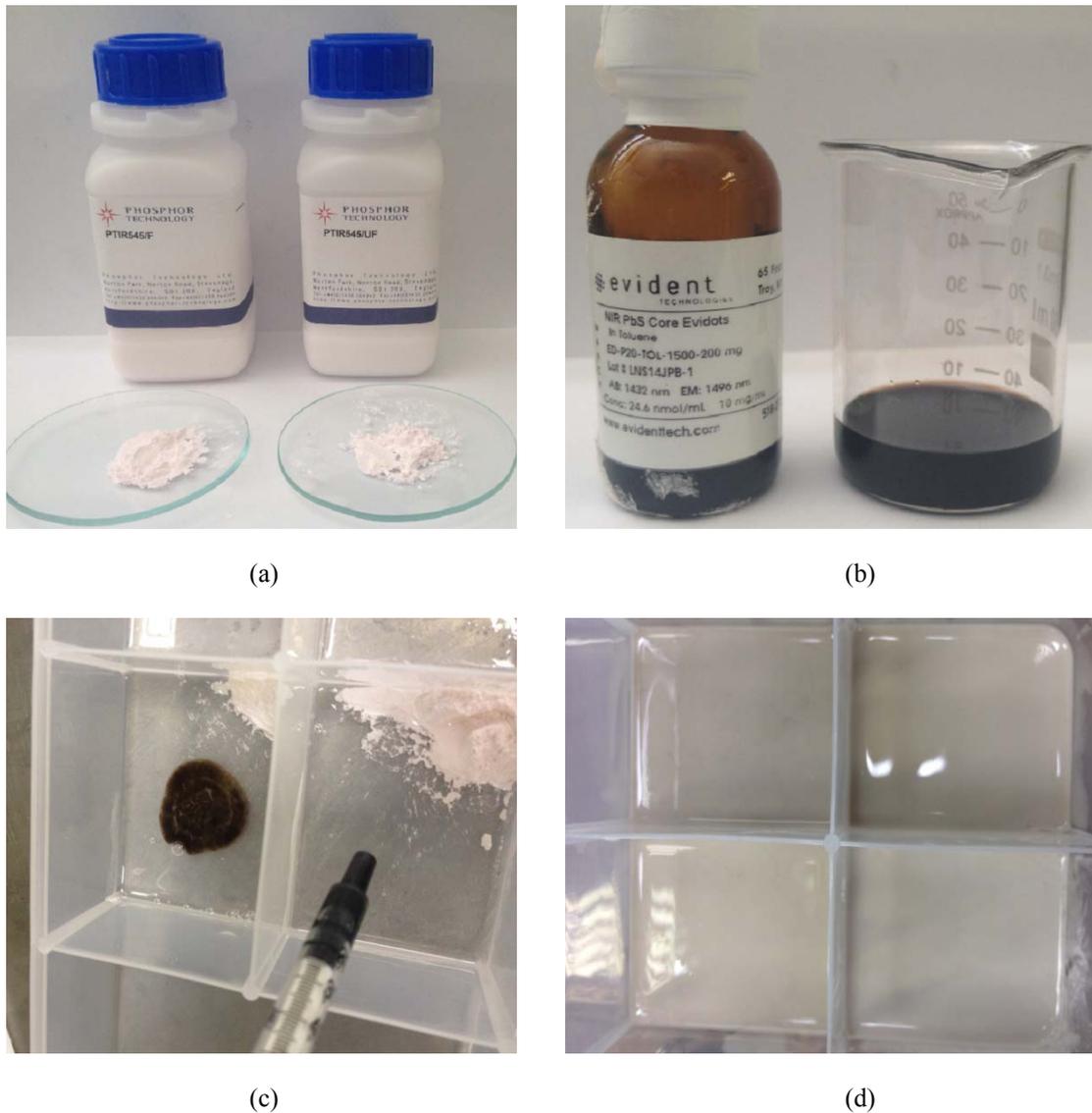


Figura 2 – Desenvolvimento do processo de implementação do UC e do PQ em silicone em gel, utilizando o UC comercial na forma de pó (a) e o PQ na forma líquida (b). A adição dos componentes é mostrada em (c), e a aparência final do sistema em (d).

Um módulo fotovoltaico é constituído de células solares associadas eletricamente e, geralmente, em série. Após serem soldadas, as células são encapsuladas com a finalidade de isolá-las do exterior e protegê-las das intempéries, bem como para dar rigidez ao módulo. O módulo industrial típico é constituído das seguintes camadas: vidro de alta transparência e temperado, EVA, células solares, EVA e filme de fluoreto de polivinila (Tedlar) ou vidro. A seguir, é colocado o marco de alumínio, para dar o acabamento e facilitar a instalação. A durabilidade destes módulos é superior a 30 anos e atualmente está determinada pela degradação dos materiais usados no encapsulamento, ou seja, a durabilidade das células solares de silício cristalino é bastante superior. Sendo assim, este presente trabalho propõe a implementação dos UC e dos PQ com o silicone em gel no lugar do EVA dos módulos industriais.

## 5. RESULTADOS

Foram realizadas medidas de transmitância e refletância com espectrofotômetro LAMBDA 950 UV/Vis/NIR, do fabricante *Perkin Elmer*, para a análise óptica das amostras. Para todas as amostras mediu-se a face superior e inferior no intervalo de 300 a 2100 nm. Considerou-se como parâmetro a amostra de silicone puro (amostra 1), ou seja, sem a presença de UC e/ou PQ. A Tab. 4 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3 - Composição química das amostras desenvolvidas.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO
1	3,3 ml silicone
2	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/F
3	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/F
4	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/UF
5	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/UF
6	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/F + 0,2 ml de PbS
7	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/F + 0,2 ml de PbS
8	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/UF + 0,1 ml de PbS
9	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/UF + 0,1 ml de PbS
10	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/F + 0,1 ml de PbS
11	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/F + 0,1 ml PbS
12	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/UF + 0,2 ml de PbS
13	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/UF + 0,2 ml de PbS
14	3,3 ml silicone + 1,0 g de PTIR545/UF + 0,3 ml de PbS
15	3,3 ml silicone + 1,5 g de PTIR545/UF + 0,2 ml de PbS
16	3,3 ml silicone + 1,5 g de PTIR545/UF + 0,3 ml de PbS
17	3,3 ml silicone + 0,5 g de PTIR545/UF + 0,5 g de PTIR545/F + 0,1 ml de PbS

Tabela 4 - Medidas de transmitância e refletância nas faces superiores e inferiores das amostras analisadas.

AMOSTRA	Transmitância na face superior (%)	Transmitância na face inferior (%)	Refletância na face superior (%)	Refletância na face inferior (%)
1	64,85	64,85	4,821	4,821
2	10,22	9,725	33,80	66,49
3	11,93	11,55	61,65	63,72
4	5,702	5,898	61,30	72,08
5	2,982	2,768	74,32	75,78
6	11,38	10,13	34,86	61,80
7	3,319	3,746	42,46	61,46
8	4,838	4,577	57,30	61,03
9	1,397	1,280	66,68	66,38
10	11,49	10,90	37,22	61,30
11	6,557	5,263	44,09	66,17
12	4,495	4,464	47,54	62,86
13	1,594	1,321	57,11	68,78
14	1,145	1,205	61,95	61,78
15	0,8568	0,8110	65,36	66,77
16	0,8648	0,6901	64,27	63,30
17	2,508	2,405	61,57	64,74

Observa-se que para todas as medidas obtidas houve uma redução de 80%, como mínimo, na transmitância da radiação incidente em comparação a amostra que tinha apenas o silicone (amostra 1). As amostras que apresentaram menores valores de transmitância foram a 9, 13, 14, 15 e 16. Isto nos representa que para as amostras 15 e 16, como exemplo, somente 2,0 % desta radiação foi transmitida. Sendo que o restante foi absorvido pelo UC e PQ,

possibilitando fortemente a realização do fenômeno de conversão fotônica. Além disso, identificam-se valores similares para a face superior e inferior (diferenças menores do que 10 %). Porém, para as medidas de refletância não se percebe esta mesma relação para todas as amostras, pois algumas amostras mostram uma diferença de 50 % para os valores na face superior em relação à face posterior. Acredita-se que isso se deve a não homogeneidade da mistura, ou seja, a concentração de UC e/ou PQ no silicone localizou-se na face inferior. Local este que apresenta maiores valores de refletância. No entanto, percebe-se exceções desta análise para as amostras 9, 14, 15, 16 e 17 que são as que também apresentaram melhores respostas da transmitância.

Identifica-se que para as amostras que se aumentou a concentração do composto comercial UC-PTIR545/F, amostras 2 e 3, ocasionou uma redução na transmitância da radiação incidente. Porém, comprova-se o oposto quando se combina os PQ de PbS (amostras 6 e 7 e amostras 10 e 11) a este UC. Já um aumento na concentração do UC-PTIR545/UF aumenta a transmissão, e o mesmo se comprova quando acrescido os PQ. Além disso, combinaram-se ambos os UC comerciais utilizados na amostra 17 e comparando-os com as amostras 8 e 10, onde apresentam a mesma concentração do UC e PQ, obteve-se uma redução média na transmitância de 65 % (Fig. 3). Mostrando-se como uma alternativa satisfatória para esta utilização. No entanto, não se pode concluir o mesmo se for contrastada a amostra 17 com a amostra 9, pois esta última possui apenas o UC-PTIR545/UF em maior concentração e apresenta melhores resultados.

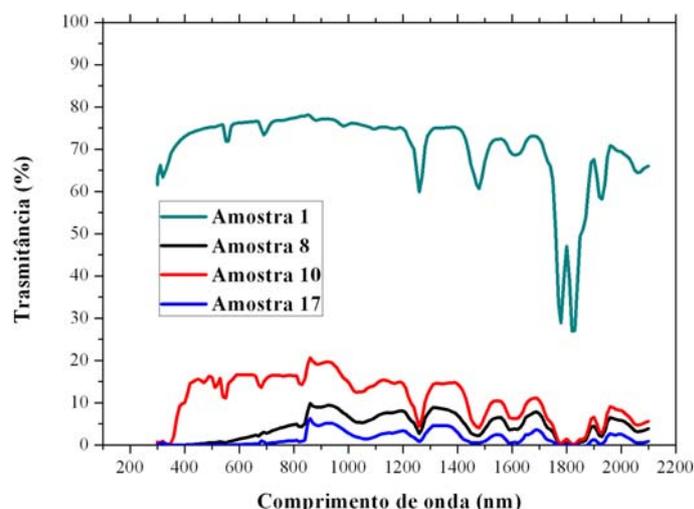


Figura 3 - Medidas de transmitância para as amostras 1, 8, 10 e 17. A amostra 1 corresponde ao silicone isolado, e as amostras 8 e 10 só diferem do UC utilizado. Ambas possuem a mesma concentração deste UC (0,5 g) e 0,1 ml de PQ. A amostra 17 é a combinação das amostras 8 e 10 com o PQ para as mesmas concentrações. Utilizou-se dos dados da face superior para todas as amostras.

O UC-PTIR545/UF combinado ao PQ de PbS junto ao silicone mostra-se como uma excelente alternativa para diminuir as perdas por transmissão, porém até o momento não há para fins de comparação outros estudos que citem o uso deste UC comercial em células solares. Sabe-se que a EQE para a célula solar é significativa no intervalo de 350 a 1100 nm, para o UC comercial utilizado neste trabalho de 1488 a 1564 nm e para os PQ a absorção e emissão da radiação ocorre entre 1200 a 1500 nm de acordo com Pan et al. (2010), apresentando uma via possível para melhorar a eficiência de uma CSB (World, 2004). Sendo assim, a combinação destes três materiais abrangerá uma fração considerável do espectro da radiação solar, aumentando consideravelmente a absorção no IR, diferentemente se fosse utilizada somente a célula solar de silício. Percebe-se que o silicone em gel utilizado apresenta baixa absorção nos comprimentos de onda para os quais os UC, PQ e CSB absorvem e emitem, concordando com o requisito apresentado por Shalav et al (2006).

A refletância média nas amostras foi de 10 vezes superior ao da amostra de silicone puro, chegando a 15 vezes para amostra 5. A Fig. 4 compara os resultados encontrados para a variação única das concentrações dos dois UC analisados, identifica-se um aumento na refletância na face superior de 85 % para o UC-PTIR545/F (amostras 2 e 3) e de 21 % para o UC-PTIR545/F (amostras 4 e 5) quando foi duplicada as concentrações dos mesmos. Sendo assim, aumentando a concentração do UC aumenta os valores de refletância. Nas medidas de refletância identifica-se que os melhores resultados obtidos são aqueles em que há o composto comercial PTIR545/UF, resultados similares aos obtidos com as medidas de transmitância.

Pan et al. (2010) analisou diferentes UC comerciais para a aplicação em uma CSB de silício, porém os resultados da análise óptica encontrados neste trabalho mostra o UC-PTIR545/UF mais adequado que os demais. No entanto, sabe-se da necessidade de uma caracterização elétrica e de QE para completar esta comparação.

A utilização de PQ em conjunto com os UC reduziram significativamente as perdas por transmissão, e aumentou a refletância em todas as amostras. Se pode dizer que os PQ inibem a distribuição homogênea do UC e favorece a união entre os íons  $TR^{3+}$  existentes (Kemp et al., 2008). As células solares de filmes finos baseados na heterojunção de PQ

de PbS com CdS de Bhandari et al. (2013) exibiram valores elevados de tensão de circuito aberto quando comparado com células solares de junção Schottky, e outras células solares de heterojunção de PQ de PbS. Para tanto, não se realizou a junção desta implementação, UC e PQ, em uma CSB de silício neste trabalho. Sabe-se que, a intensidade de saturação nestes materiais utilizados como PQ é fortemente dependente do tamanho dos nanocristais semicondutores, a sua concentração, ou a espessura da amostra. Não se identificou o limite de saturação destes PQ, porém sabe-se que a intensidade de saturação é traçada como uma função da espessura da amostra de clusters de PbS. Isto mostra que as amostras com uma ampla gama de limites de saturação podem ser produzidas simplesmente alterando a espessura da amostra. Os resultados são quase representados por uma relação linear passando pela origem. Este fato indica que o número total de transições é governado pelo número total de PQ (Bhandari et al. 2013).

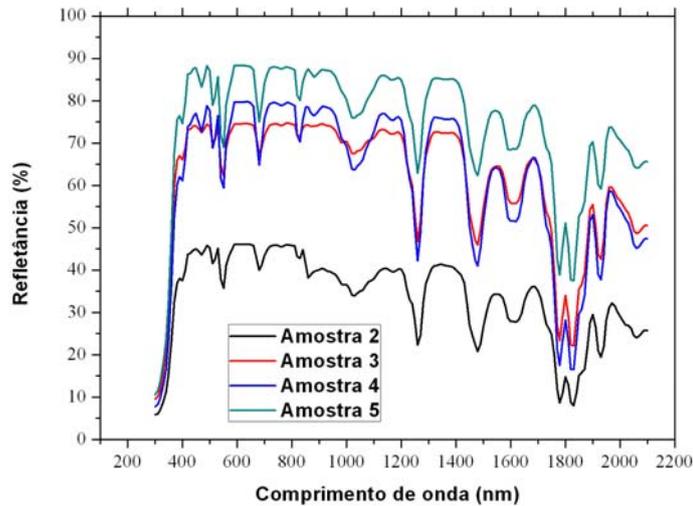


Figura 4 - Medidas de refletância para as amostras 2, 3, 4 e 5. As amostras 2 e 3 utilizam-se do UC-PTIR545/F, onde a amostra 2 apresenta metade da concentração do que a amostra 3 para este UC. Fez-se o mesmo para as amostras 4 e 5 que utiliza o UC-PTIR545/UF. Utilizou-se dos dados da face superior para todas as amostras.

## 6. CONCLUSÕES

Realizou-se uma análise de transmitância e refletância para a implementação dos UC e dos PQ em um silicone em gel, ambos materiais comerciais, com a finalidade de posteriormente integrar este silicone no encapsulamento do módulo fotovoltaico. Para tanto, foram produzidas dezessete amostras com silicone como base e variaram-se as quantidades de UC e de PQ para encontrar a combinação que resulta nas menores perdas.

Identificou-se reduções superiores a 90 % para a transmitância, o que confirma que a radiação está sendo absorvida pelo sistema formado, possibilitando fortemente a realização do fenômeno de conversão fotônica. Através de medidas de refletância e transmitância verificou-se que as amostras contendo o composto comercial PTIR545/UF obtiveram resultados superiores aos do que com PTIR545/F. No entanto, sabe-se da necessidade de uma caracterização elétrica e de QE para uma completar esta comparação. Os ensaios compostos pelas misturas de UC com os PQ de PbS foram os que obtiveram os melhores resultados nas medidas de transmitância e refletância. Sendo assim, pode-se dizer que o composto comercial PTIR545/UF aliado aos PQ de PbS são excelentes alternativa para diminuir as perdas por transmissão.

Os resultados obtidos revelam-se como interessantes e prometedores para este método de integração, pois podem ser incorporados facilmente na indústria fotovoltaica, já que não é acrescentado nenhum passo extra na sua fabricação e a eficiência das células solares será aumentada. Através deste sistema serão minimizadas as perdas com a absorção em uma CSB de silício.

## Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no âmbito do Auxílio Recém Doutor (ARD - 11/1951-2) da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS). Da mesma forma, pelo Programa de Apoio à Pesquisa e Extensão Comunitária na área de Sustentabilidade Ambiental da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) (PEC-Ambiental - N°13/2013), e pelo Programa de Bolsa/Pesquisa para Alunos da PUCRS (Chamada Geral - BPA/2013). Igualmente, pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Edital PIBIC/CNPq –2013-2014).

## REFERÊNCIAS

- A. C. Pan. Processo de Fabricação de Células Solares Bifaciais por Processos Térmicos Rápidos, Dissertação de Mestrado, PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- A. C. Pan, C. Cañizo, A. Luque. Thin bifacial silicon solar cells, 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, Itália, 2007, pp. 1438-1441.
- A. C. Pan. Conversores Fotônicos para Células Solares Bifaciais de Silício, Tese de Doutorado, IES, Universidade Politécnica de Madri, Espanha, 2009.
- A. C. Pan, C. Cañizo, E. Cánovas, N.M. Santos, J.P. Leitão, A. Luque. Enhancement of up-conversion efficiency by combining rare earth-doped phosphors with PbS quantum dots, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 94, n° 11, 2010, pp. 1923-1926.
- A. Franceschetti, A. Zunger. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots, *Physical Review Letters*. Vol. 78, n° 5, 1997, pp. 915-918.
- A. H. Kitai. Oxide phosphor and dielectric thin films for electroluminescent devices. *Thin Solids Films*, Vol. 445, 2003, pp. 367-376.
- A. Luque, A. Martí. Increasing the Efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels, *Physical Review Letters*, Vol. 78, n° 26, 1997, pp. 5014-5017.
- A. Luque. Third Generation Photovoltaics and Multiple Band Photovoltaic Conversion, Photovoltaic Olympiad Vision Workshop, Austrália, 2000.
- A. Martí, A. Luque. Next Generation Photovoltaics, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2004.
- A. Moadhen, C. Bouzidi, H. Elhouichet, R. Chtourou, M. Oueslati. Concentration and temperature dependence of visible up-conversion luminescence in sol-gel SnO<sub>2</sub> doped with erbium, *Optical Materials*, Vol. 31, n° 8, 2009, pp. 1224-1227.
- A. Moehlecke. Células Solares Eficientes e de Baixo Custo. Brasília: Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro, 2002, pp.15-76.
- A. Shalav, B. Richards, T. Trupke, R. P. Corkish, K. W. Krämer, H. U. Güdel, M. Green. The Application of Up-Converting Phosphors for Increased Solar Cell Conversion Efficiencies, 3<sup>rd</sup> Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Japan, Vol. 1, 2003, pp. 248-250.
- A. Shalav, B. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, H. U. Güdel. Application of NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response, *Applied Physics Letters*. Vol. 86, 2005, pp. 13505/1-13505/3.
- A. Shalav. Rare-earth doped up-converting phosphors for an enhanced silicon solar cell response, Tese Doutoral, University of New South Wales, Austrália, 2006.
- Al. L. Efros, M. Rosen. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: effect of band coupling, *Physical Review B*, Vol. 58, n° 11, 1998, pp. 7120-7135.
- C. Strümpel, M. J. McCann, C. Del Cañizo, I. Tobías, P. Fath. 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Espanha, 2005, pp. 43-46.
- C. Strümpel, M. J. McCann, G. Beaucame, A. Slaoui, C. Del Cañizo, I. Tobías, P. Fath. Enhancing Silicon Solar Cell Efficiency by Modifying the Solar Spectrum, Conference Record of the 2006 IEEE and 4<sup>th</sup> World Conference, 2006, pp. 87-90.
- C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 91, n° 4, 2007, pp. 238-249.
- D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov. Quantum Dot Heterostructures, John Wiley & Sons, UK, 1999.
- D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of Applied Physics*, Vol. 25, n° 5, 1954, pp. 676-678.
- D. R. Gamelin, H. U. Güdel. Spectroscopy and Dynamics of Re<sup>4+</sup> Near-IR-to-Visible Luminescence Upconversion, *Inorganic Chemistry*, Vol. 38, 1999, pp. 5154-5164.
- F. Auzel. Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy. Transfer, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 61, 1973, pp. 758-786.
- G. J. Conibeer, A. S. Brown, T. Trupke, M. A. Green, A. Shalav. 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, 2004, pp. 274-278.
- H. Otsuka, M. Sakamoto, K. Tsutsui, Y. Yazawa. Bifacial silicon solar cells with 21,3 % front efficiency and 19,8 % rear efficiency, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 8, 2000, pp. 385-390.
- J. Coello, C. del Cañizo, A. Luque. Review on Bifacial Solar Cell Structures for Industrialization, 21<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Dresden, 2006, pp. 1358-1361.
- K. Bhandari. Thin film solar cells based on the heterojunction of colloidal PbS quantum dots with CdS, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 117, 2013, pp. 476-482.
- M. Green. Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- M. Green, J. Zhao, A. Wang, S. R. Wenham. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 46, n° 10, 1999, pp. 1940-1947.
- N. Bloembergen. Solid state infrared quantum counters. *Physical Review Letters*. Vol. 2, 1959, pp.84-85.

- P. Gibart, F. Auzel, J. C. Guillaume, K. Zahramn. 13<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Nice, 1995, pp.85-88.
- P. Khagendra Bhandari, P. J. Roland, H. Mahabaduge, N. O. Haugen, C. R. Grice, S. Jeong, T. Dykstra, J. Gao, R. J. Ellingson. Thin film solar cells based on the heterojunction of colloidal PbS quantum dots with CdS, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 117, 2013, pp. 476-482.
- R. G. Little, M. J. Nowlan. Crystalline silicon photovoltaics: the hurdle for thin films, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 5, n° 5, 1997, pp. 309-315.
- R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, W. K. Bischel. Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium, Journal Optical. Society of America. Vol. 15, 1998, pp. 996-1008.
- R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, N. H. Karam. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. Applied Physics Letters, Vol. 90, 2007. pp. 183516/1-183516/3.
- R. T. Ross, A. J. Nozik. Efficiency of hot-carrier solar energy converters, Journal of Applied Physics, Vol. 53, n° 5, 1982, pp. 3813-3815.
- S. Fischer, J. C. Goldschmidt, P. Löper, S. Janz, M. Peters, S. W. Glunz, A. Kigel, E. Lifshitz, K. Krämer, D. Biner, G. H. Bauer, R. Brüggemann. Material Characterization for Advanced Upconverter Systems, 23<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valência, 2008, pp. 620-623.
- T. J. Coutts. A review of progress in thermophotovoltaic generation of electricity, Renewable and Sustainable Energy Review. Vol. 3, n° 2-3, 1999, pp. 77-184.
- T. Som, B. Karmakar. Efficient green and red fluorescence upconversion in erbium doped new low phonon antimony glasses, Optical Materials, Vol. 31, 2009, pp. 609-618.
- T. Trupke, M. Green, P. Würfel. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons, Journal Applied Physics, Vol. 92, n° 3, 2002, pp. 1668-1674.
- T. Trupke, M. Green, P. Würfel. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light, Journal Applied Physics, Vol. 92, n° 7, 2002, pp. 4117-4122.
- W. P. Hirshman. Little smiles on long faces (cell production 2008: survey), Photon International, Vol. 3, 2009, pp. 170-206.
- W. Shockley, H. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, Journal of Applied Physics. Vol. 32, n° 3, 1961, pp. 510-519.
- World Energy Outlook in Chap. 10: Energy and Development. 2004, pp. 329-354.

#### **ANALYSE OF THE OPTICAL PROPERTIES OF UP-CONVERTER AND QUANTUM DOTS WHEN IMPLEMENTED IN BIFACIAL SILICON SOLAR CELLS**

**Abstract.** *A better utilization of solar radiation into bifacial silicon solar cells can occur through the use of up converters and quantum dots. Solar cells are devices that require sophisticated manufacturing processes to increase their efficiency, and this development should be considered the cost of it. It is known that there are many losses in this device, especially for transmission and reflection, which is compromised consequently efficiently. The objective of this paper is to analyse the optical properties of up converters and quantum dots when implemented in a silicone gel for subsequent incorporation in silicon solar cells, in order to facilitate this integration in the encapsulation process industrial and achieve an increase in the efficiency of such solar cells. For the study, seventeen samples were produced with silicone as a base and the quantities of the up converters and quantum dots was varied to find the combination that results in smallest losses. Observed reductions of more than 90% transmittance, which confirms that the radiation is being absorbed by the system formed, strongly enabling the realization of photonic phenomena of conversion. The results reveal themselves as interesting and promising method for this integration, because they can be easily incorporated in the photovoltaic industry, as it is not added any extra step in its manufacture and the efficiency of solar cells will be increased.*

**Key words:** *Solar cells, Up converter, Quantum dots, Bifacial, Silicon.*