

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE CONVERSORES FOTÔNICOS À MAIORES ENERGIAS QUANDO IMPLEMENTADOS EM SILICONE

Aline Cristiane Pan - aline.pan@puccs.br

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

Gustavo Kunde Silveira – gukunde@gmail.com

Fernando Soares dos Reis – f.dosreis@gmail.com

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física e de Engenharia
Núcleo de Tecnologia em Energia Solar

Resumo. A implementação de conversores fotônicos à maiores energias em silicões em gel mostram-se atrativa e adaptável para ser incorporada em processos industriais de fabricação de módulos fotovoltaicos, pois estes silicões são utilizados para o encapsulamento e apresentam melhores características que o acetato de etil vinila (EVA). Sendo assim, o objetivo fundamental deste trabalho é analisar se há degradação com o tempo dos conversores fotônicos à maiores energias quando implementados em silicone para posterior aplicação em célula solares bifaciais de silício. Preparou-se quatro novas amostras de conversores fotônicos com base em amostras antigas (2013) com a mesma composição. Com a caracterização óptica (medidas de transmitância e refletância), e utilizando-se do modelo matemático já desenvolvido para as características elétricas, inseriu-se os dados no Software PCID e obteve-se os principais resultados deste trabalho. Conclui-se que para estes conversores e medidas não foram identificadas significativas degradações, inclusive as medidas mantiveram-se dentro dos desvios medidos e calculados. O que valida e acredita a incorporação destes conversores nas células solares. No entanto, sabe-se da necessidade de estudos mais completos e detalhados para esta análise.

Palavras-chave: Conversores fotônicos à maiores energias, Degradação, Silicone.

1. INTRODUÇÃO

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 Europeia (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) se necessita quadruplicar a inversão em eficiência energética e em tecnologias limpas para impedir que o aquecimento climático supere os níveis controláveis, o que acredita a continuidade da expansão fotovoltaica.

Este elevado progresso em esta energia também é devido aos resultados alcançados cientificamente, pois desde a primeira célula solar fabricada em 1954 (Chapin, Fuller, Pearson, 1954) até a atualidade conseguiu-se um aumento apreciável da eficiência (de 6% a 25% para uma célula solar de silício) e uma redução significativa do custo do módulo (de aproximadamente R\$ 150/W em 1976 a R\$ 10/W na atualidade). Praticamente todas as linhas de pesquisa na fabricação das células solares buscam alcançar 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 pode dividir estes avanços segundo seus objetivos, o que se denomina primeira, segunda e terceira geração fotovoltaica (Green, 2003). Segundo esta descrição, se chama primeira geração às células solares que se fundamentam na alta qualidade, e por tanto a dispositivos livres de defeitos. Através desta tecnologia, conseguiram-se eficiências próximas, 25% (Green *et. al.*, 1999), aos limites teóricos de Shockely e 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, monocristalino ou multicristalino. 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 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 (Luque, 2000) (Green, 2003) (Martí e Luque, 2004).

O aumento teórico das eficiências limites de conversão para estas células de terceira geração é estabelecido principalmente por conseguir melhorar o 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:

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

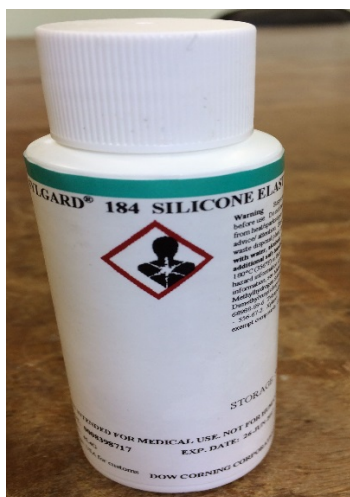
Dentro destas linhas se fundamentou este trabalho, focalizado nos conversores fônicos que tentam aproveitar os fótons incidentes de maior energia que da banda proibida ($E > E_g$), que são chamados conversores fônicos à maiores energias (“*up-converter*”-UC). Onde o UC utiliza a energia perdida no dispositivo através da transmissão. A implementação destes conversores fônicos operando como UC na célula solar ocorre geralmente por procedimentos tecnológicos fáceis. A separação física entre célula solar e UC/DC 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. Ademais, outra vantagem deste sistema é que não é introduzido nenhum caminho adicional de recombinação no material da célula solar.

Os materiais dopados com os íons trivalentes de terras raras (TR) são os materiais considerados preferentemente pela pesquisa fotovoltaica devido ao potencial luminescente observado com o fenômeno de UC em outras aplicações já existentes como em lasers, lâmpadas fluorescentes compactas, fibras ópticas, etc. Além disso, nestes últimos anos foram propostos a utilização de materiais como $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{+3}$ e $\text{BaCl}_2:\text{Er}^{+3}$ para seu uso em células solares bifaciais (CSB) de silício (Shalav *et al.*, 2005) (Strümpel *et al.*, 2006). Pan *et al.* (2010) analisou diferentes UCs e pontos quânticos (PQ) comerciais para a aplicação em uma CSB de silício, porém os resultados experimentais são insatisfatórios, visto que o máximo de eficiência alcançado é inferior ao 1 % (com a incorporação). Segundo o calculado detalhadamente por Trupke, pode-se alcançar uma eficiência máxima de conversão de 47.6% com um UC (Trupke, Green e Würfel, 2002). Para o caso de iluminação com espectro AM1.5G, e fixando a largura da banda proibida em 1.1eV, que corresponde a do silício, estima-se uma eficiência de 38.6% (para um UC) (Conibeer *et al.*, 2004).

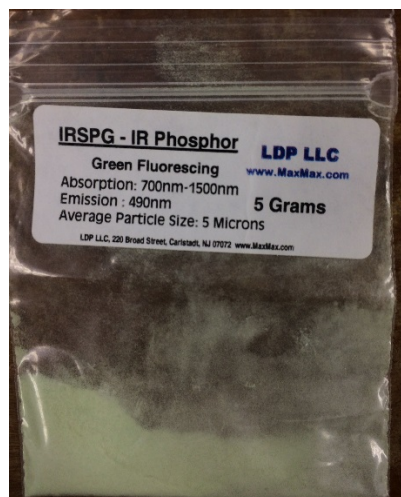
Pan (2009) propôs a implementação dos UCs em silicões em gel, pois estes silicões são utilizados para o encapsulamento dos módulos fotovoltaicos e apresentam melhores características que o acetato de etil vinila (EVA). Esta forma de implementação é acrescentada facilmente no processo final de fabricação das CSB, e por isso mostra-se atrativas e adaptável para ser incorporadas em processos industriais. Sendo assim, o objetivo fundamental deste trabalho é analisar se há degradação com o tempo dos conversores fônicos à maiores energias quando implementados em silicone para posterior aplicação em CSB de silício.

2. ANÁLISE DA DEGRAÇÃO DOS CONVERSORES FÔNICOS

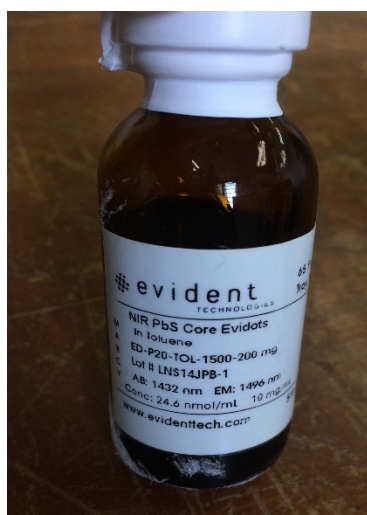
Com o intuito de analisar a degradação sofrida com o tempo pelos UCs preparou-se quatro novas amostras de conversores fônicos com base em amostras antigas com a mesma composição (Pan *et al.*, 2016). A amostra 3 contém 1,0 g de UC - PTIR 545 F, a amostra 7 contendo 1,0g de PTIR 545 F + 0,2mL de PQ PbS, a amostra 8 contendo 0,5g de PTIR 545 UF + 0,1mL PQ PbS e a amostra 28 contendo IRSPG 0,5g. A Fig. 1 mostra as composições químicas das amostras. Os UCs comerciais utilizados neste trabalho são distribuídos pela empresa na forma de um pó, 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



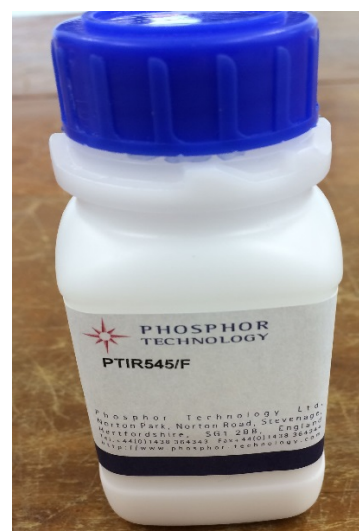
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 1 – Silicone Sylgard® 184 da empresa Dow Corning (a), IRSPG – IR Phosphor da empresa MaxMax(b) , PQ PbS da empresa Evident Technologies (c) PTIR545/F da empresa Phospor Technology (d) e PTIR545/UF da Empresa Phospor Technology (e).

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. As amostras foram deixadas secando por 7 dias à temperatura ambiente. Após a secagem, foram feitas suas medidas de refletância e transmitância com o uso do Espectrofotômetro. A Fig. 2 mostra as aparências físicas das amostras antigas e novas. Através da análise visual apenas a amostra 7 teve sua coloração modificada, e as demais apresentaram similares aspectos.

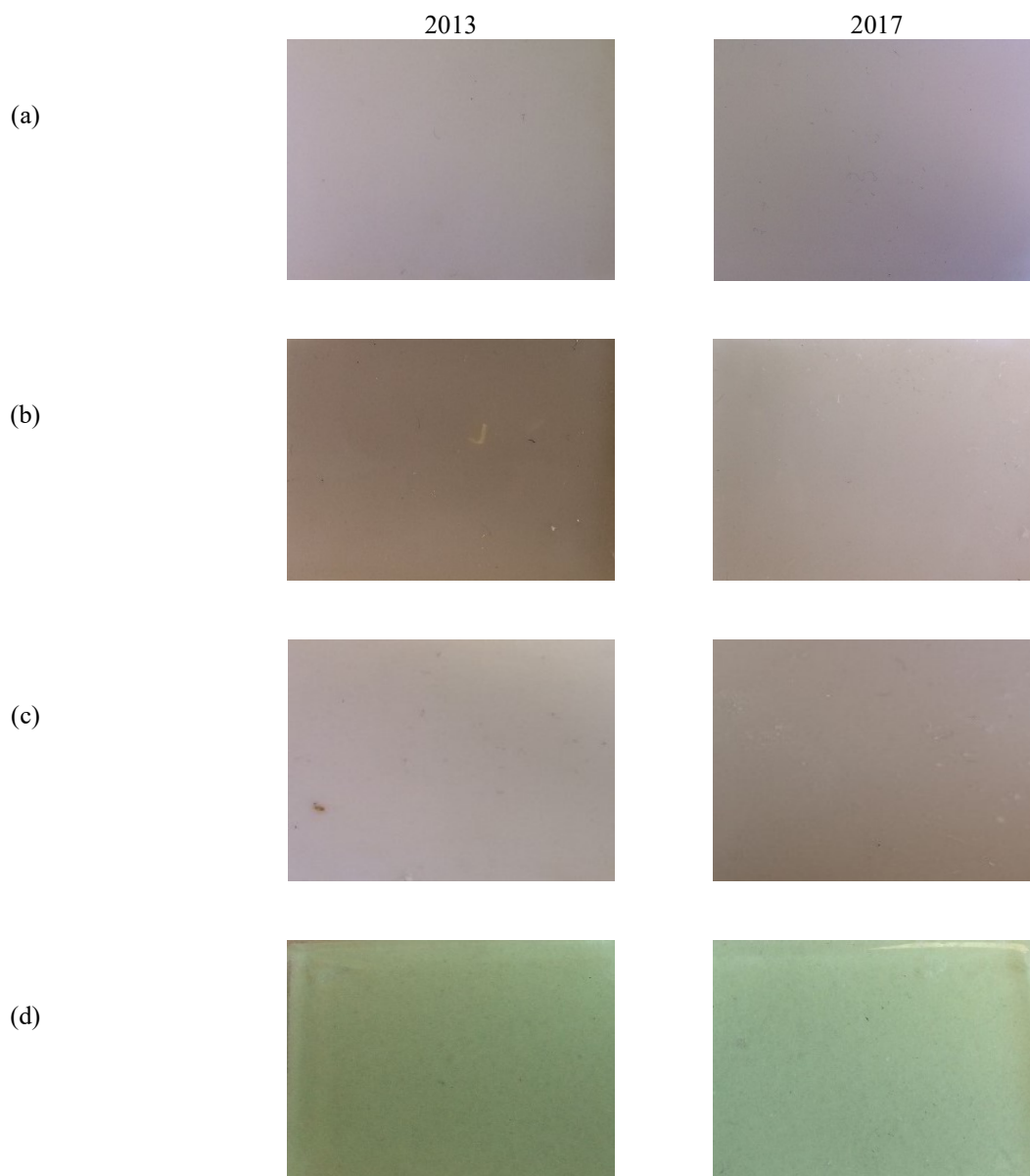


Figura 2 – Aspectos visuais das amostras obtidas em 2013 e 2017. (a) amostra 3, (b) amostra 7, (c), amostra 8, (d) amostra 28.

3. RESULTADOS

Com a caracterização óptica (medidas de transmitância e refletância), e utilizando-se do modelo matemático desenvolvido por (Pan, Cardoso e Reis, 2016), onde os valores obtidos são inseridos no software que simula células solares unidimensionais PC1D (2008), obteve-se os principais resultados deste trabalho.

As características elétricas obtidas estão apresentadas na Tab.1 e a comparação entre as eficiências obtidas estão mostradas na Fig. 3. Nota-se que apenas a partir de 1800 nm é que os resultados apresentam discrepâncias, ou seja, que houve variações do comportamento das amostras com o tempo. Para 1800 nm, as amostras novas tiveram um decréscimo em suas características elétricas com relação às antigas, onde suas eficiências decaíram aproximadamente 0,5% para a amostra 7, 0,75% para a amostra 8 e 0,3% para a amostra 28, com exceção da amostra 3, que obteve um acréscimo 0,2% em sua eficiência. Para 2000 nm, também se percebe que o comportamento se mantém, porém com

variações diferentes. Este resultado evidencia que com a passagem do tempo não há degradação das amostras, porém torna-se necessário uma avaliação destas expostas ao sol.

Tabela 1 - Características elétricas comparativa das amostras fabricadas recentemente e antigas para 1000 nm 1800 e 2000nm.

		A3 (2013)	A3 (2017)	A7 (2013)	A7 (2017)	A8 (2013)	A8 (2017)	A28 (2013)	A28 (2017)
100nm	Isc (A)	-0,0349	-0,0349	-0,0349	-0,035	-0,0349	-0,035	-0,0349	-0,035
	P _{máx} (W)	0,0143	0,0143	0,0143	0,0143	0,0143	0,0143	0,0143	0,0143
	Voc (V)	0,5662	0,5662	0,5662	0,5663	0,5662	0,5663	0,5662	0,5663
	FF	0,7236	0,7236	0,7236	0,7214	0,7236	0,7214	0,7236	0,7214
	η (%)	14,895	14,895	14,895	14,895	14,895	14,895	14,895	14,895
180nm	Isc (A)	-0,0351	-0,0356	-0,0379	-0,0366	-0,0383	-0,0366	-0,0368	-0,036
	P _{máx} (W)	0,0144	0,0146	0,0155	0,0150	0,0157	0,0150	0,0151	0,0147
	Voc (V)	0,5663	0,5668	0,5687	0,5676	0,5689	0,5676	0,5678	0,5671
	FF	0,7244	0,7235	0,7191	0,7220	0,7205	0,7220	0,7226	0,7200
	η (%)	15,000	15,208	16,145	15,625	16,354	15,625	15,729	15,312
200nm	Isc (A)	-0,0358	-0,0365	-0,0382	-0,0376	-0,0383	-0,0371	-0,0368	-0,0361
	P _{máx} (W)	0,0147	0,015	0,0156	0,0154	0,0157	0,0152	0,0151	0,0148
	Voc (V)	0,5669	0,5676	0,5689	0,5684	0,5690	0,5680	0,5678	0,5672
	FF	0,7243	0,7240	0,7178	0,7205	0,7204	0,7213	0,7226	0,7228
	η (%)	15,312	15,625	16,250	16,041	16,354	15,833	15,729	15,417

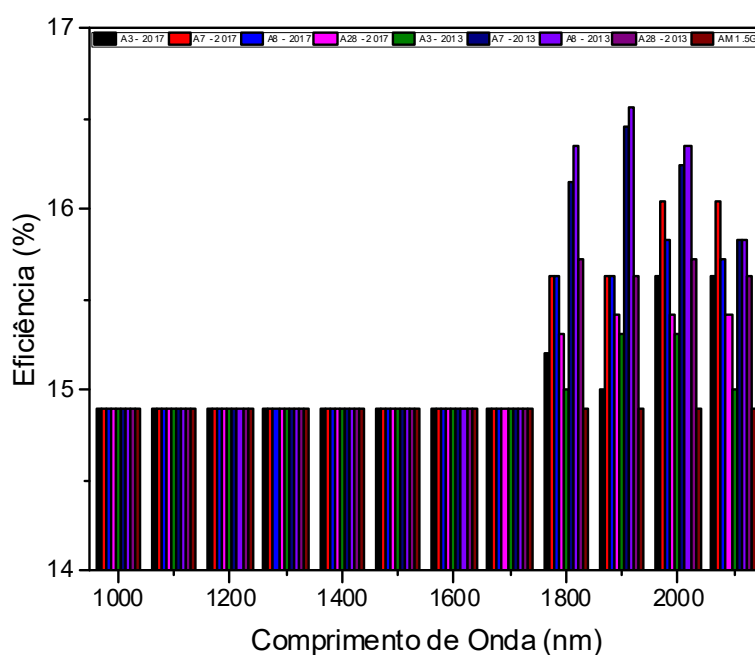


Figura 3- Comparação de eficiências das amostras analisadas.

A Fig. 4 mostra a curva I x V para duas amostras confeccionadas em 2013 e 2017. Observa-se que para a amostra 7 a corrente elétrica produzida em 2013 é superior ao de 2017, e para a amostra 3 ao contrário. No entanto, estas variações estão dentro dos limites já calculados de desvio de medidas, o que evidencia novamente que não ocorreu nenhuma degradação das amostras devido a passagem do tempo.

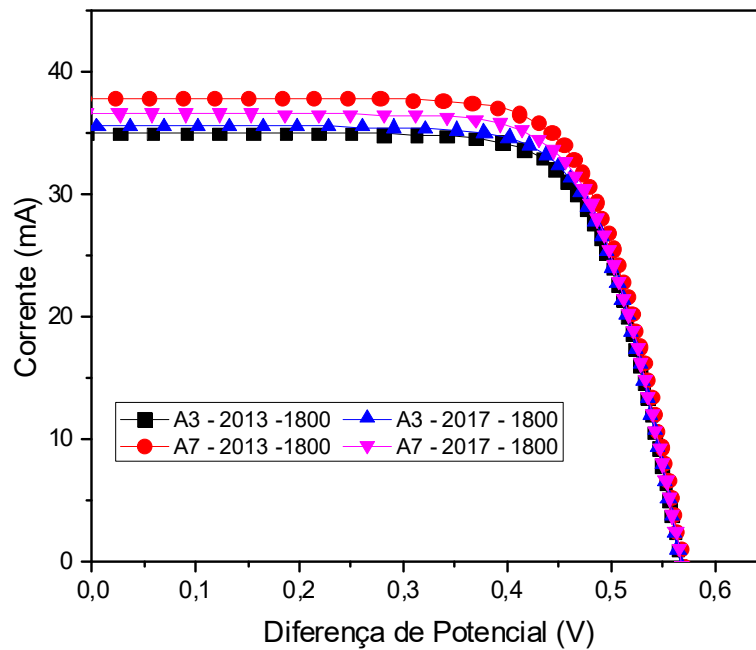


Figura 4- Curva IxV das amostras 3 e 7 fabricadas em 2013 e 2017.

Realizou-se a caracterização óptica destas amostras para analisar as propriedades de absorção, transmissão e reflexão. Na Fig 5 é possível verificar que houve um pequeno acréscimo para as medidas de transmitância e refletância para a amostra 7 atual em relação a antiga. No entanto, estas medidas não alteram significativamente os resultados elétricos desta mesma amostra (ver Tab. 1).

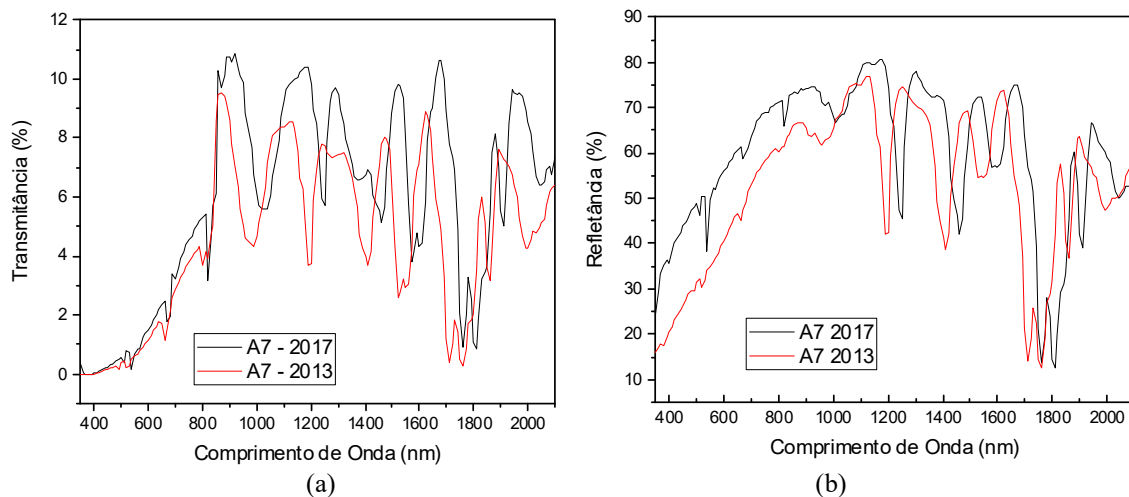


Figura 5- Medidas de transmitância e refletância para a amostra 7 fabricada em 2013 e 2017.

A degradação com o tempo pode ocorrer por intempérie, acumulação de sujeira e detritos na superfície do vidro, mecanismos induzidos fototermicamente, oxidação e degradação do encapsulamento, interdifusão de íons e reações na interface do polímero causando reações de descascamento. Muitos desses problemas ocorrem devido a altas concentrações iônicas provenientes do aprisionamento de vapores e gases, bem como o uso indevido dos materiais e/ou produtos durante o processo de fabricação do módulo fotovoltaico (Oliveira *et al.*, 2017). No entanto, estas medidas não foram realizadas para ter-se uma análise mais completa e detalhada. Unicamente as amostras foram reensaiadas com o intuito de verificar se ocorreria algum tipo de degradação com o tempo.

Também se sabe que as propriedades ópticas do EVA modificam significativamente a degradação, devido à formação de insaturações e ligações de carbonilo que absorvem a luz solar no campo intermediário e causam a descoloração dos módulos e a perda de eficiência. A presença de cromóforos aumenta o coeficiente de atenuação do encapsulante, também chamado de índice de opacidade, bloqueando parcialmente a luz transmitida para a célula solar (Gablíargi, Lenarda e Paggi, 2017). Por isso, neste método de implementação optou-se pela utilização do silicone e não do EVA.

4. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de estruturas capazes de modificar o espectro solar incidente, como os conversores fotônicos à maiores energias, mostram-se como uma possível solução para o aumento da eficiência em células solares. No entanto, a implementação destes conversores está sendo analisada, complementada e necessita ser confiável. O que torna imprescindível a análise da degradação destes compostos para futura aplicação em módulos fotovoltaicos.

Neste trabalho realizou-se uma análise inicial da degradação com o tempo dos conversores fotônicos à maiores energias quando incorporadas em silicone. Para isso, comparou-se medidas ópticas e simuladas (elétricas) para amostras desenvolvidas em 2013 e 2017. Conclui-se que para estes conversores e medidas não foram identificadas significativas degradações, inclusive as medidas mantiveram-se dentro dos desvios medidos e calculados. O que valida e acredita a incorporação destes conversores nas células solares. No entanto, sabe-se da necessidade de estudos mais completos e detalhados para esta análise.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projeto Universal 2014, nº 458145/2014-9, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Da mesma forma, pelo Programa de Bolsa/Pesquisa para Alunos da PUCRS (Chamada Geral - BPA/2016) e pela Bolsa de Iniciação Científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado Do Rio Grande Do Sul (FAPERGS – 2017).

REFERÊNCIAS

- Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L., 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*. Vol. 25, nº 5, 1954, pp. 676-678.
- Conibeer, G. J., Brown, A. S., Trupke, T., Green, M. A., Shalav, A., 2004. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, pp. 274-278.
- Coutts, T. J., 1999. A review of progress in thermophotovoltaic generation of electricity. *Renewable and Sustainable Energy Review*. Vol. 3, nº 2-3, pp. 77-184.
- Gablíargi, M., Lenarda, P., Paggi, M., 2017. A reaction-diffusion formulation to simulate EVA polymer degradation in environmental and accelerated ageing conditions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 164, pp 93-106.
- Green, M., Zhao, J., Wang, A., Wenham, S. R., 1999. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. *IEEE Transactions on Electron Devices*. Vol. 46, nº 10, pp. 1940-1947.
- Green, M., 2003. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Springer-Verlang Berlin Heidelberg.
- Hirshman, W. P., 2009. Market survey on worldwide cell production 2008. *Photon Internacional*. Vol. 3, pp. 170-206.
- King, R. R., Law, D. C., Edmondson, K. M., Fetzer, C. M., Kinsey, G. S., Yoon, H., Sherif, R. A., Karam, N. H. 2007. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 90, pp. 183516/1-183516/3.
- Little, R. G., Nowlan, M. J., 1997. Crystalline silicon photovoltaics: the hurdle for thin films. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. Vol. 5, nº 5, pp. 309-315.
- Luque, A., Martí, A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters*. Vol. 78, nº 26, pp. 5014-5017.
- Luque, A., 2000. *Third Generation Photovoltaics and Multiple Band Photovoltaic Conversion*. Photovoltaic Olympic Vision Workshop, Sydney, Australia.
- Martí, A., Luque, A., 2004. *Next Generation Photovoltaics*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia.
- Moehlecke, A., 2002. Células Solares Eficientes e de Baixo Custo. Brasília: Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro, pp.15-76.
- Oliveira, M., Diniz, A., Viana, M., Lins, V., 2017. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, In press, corrected proof, Available online.
- Pan, A. C., 2009. *Convertidores Fotônicos para Células Solares Bifaciales de Silício*. Tese de Doutorado, Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

- Pan, A. C., Cañizo, C., Cánovas, E., Santos, N.M., Leitão, J.P., Luque, A., 2010. Enhancement of up-conversion efficiency by combining rare earth-doped phosphors with PbS quantum dots, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 94, Issue 11, pp. 1923-1926.
- Pan, A. C., Cardoso, L., Vidal, G., Teixeira, J., Leitão, J., 2016. Estudo do Comportamento Óptico de Conversores Fotônicos à Maiores Energias e Pontos Quânticos Comercias para Aplicação em Células Solares Bifaciais, VI Congresso Brasileiro de Energia Solar, Belo Horizonte.
- Pan, A. C., Cardoso, L., Reis, F. S., 2016. Modeling Mathematical of the Behavior of Up Converter when Implemented in Bifacial Silicon Solar Cells. *Energy Procedia*, v. 102, p. 80-86.
- PC1D, 2008. Software for modelling a solar cell, Download em: <http://www.engineering.unsw.edu.au/energy-engineering/pc1d-software-for-modelling-a-solar-cell>.
- Ross, R. T., Nozik, A. J., 1982. Efficiency of hot-carrier solar energy converters. *Journal of Applied Physics*. Vol. 53, nº 5, pp. 3813-3815.
- Shalav, A., Richards, B., Trupke, T., Krämer, K. W., Güdel, H. U., 2005. Application of NaYF₄:Er³⁺ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Applied Physics Letters*. Vol. 86, pp. 13505/1-13505/3.
- Shalav, A., 2006. Rare-earth doped up-converting phosphors for an enhanced silicon solar cell response. Tese de Doutorado, University of New South Wales, Australia.
- Shockley, W., Queisser, H., 1961. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*. Vol. 32, nº 3, pp. 510-519.
- Strümpel, C., Cann, M. J. M., Beaucame, G., Alaoui, A., Del Cañizo, C., Tobias, I., Fath, P., 2006. Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference, pp. 87-90.
- Trupke, T., Green, M., Würfel, P., 2002. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal Applied Physics*. Vol. 92, nº 3, pp. 1668-1674.
- Trupke, T., Green, M., Würfel, P., 2002. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *Journal Applied Physics*. Vol. 92, nº 7, pp. 4117-4122.

ANALYSIS OF THE DEGRADATION OF UP CONVERTERS WHEN IMPLEMENTED IN SILICONE

Abstract. *The implementation of up converters in the silicones in the gel is attractive and adaptable to be incorporated in industrial processes of manufacture of photovoltaic modules, since these silicones are used for the encapsulation and present better characteristics than the ethyl vinyl acetate (EVA). Therefore, the main objective of this work is to analyze if there is degradation of the photons converters to the higher energies when implemented in silicon for later application in silicon bifacial solar cells. Four new samples of photonic converters were prepared based on old (2013) samples of the same composition. With the optical characterization (measures of transmittance and reflectance), and using the mathematical model already developed for the electrical characteristics, the data were inserted in the PC1D software and the main results of this work were obtained. It is concluded that for these converters and measurements no significant degradations were identified, even the measurements remained within the measured and calculated deviations. What validates and believes the incorporation of these converters in the solar cells. However, it is known that more complete and detailed studies are needed for this analysis.*

Key words: *Up conversion, Degradation, Silicone.*