

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES COBERTAS COM VIDROS DE TeO₂-ZnO-Na₂O DOPADOS COM EURÓPIO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA

J. Augusto M. Garcia^{1,2}, Luciana R. P. Kassab³, Roberto K. Onmori⁴

¹ Aluno de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP

² Auxiliar de Docente do Departamento de Ensino Geral da FATEC-SP

³ Prof. Dra. do Departamento de Ensino Geral da FATEC-SP

⁴ Prof. Dr do curso Engenharia Elétrica da USP

augusto_magar@usp.br

Resumo

Apresentamos neste trabalho estudo de vidros com a composição TeO₂-ZnO-Na₂O dopados com íons de Eu³⁺ e nanopartículas de prata como cobertura superficial para serem utilizados em células solares de Si monocristalino, a fim de melhorar suas eficiências. Os vidros foram produzidos através da técnica de fusão seguida de um resfriamento rápido, tratamento térmico e caracterizados por medições de: absorção, transmitância e luminescência. Uma célula solar coberta com cada vidro foi caracterizada. Foi obtido um aumento na eficiência da referida célula solar de aproximadamente 11% com o uso do vidro dopado com íons de Eu³⁺, demonstrando a viabilidade da utilização do material em questão para melhorar a eficiência de células solares de Si monocristalino. Cabe ressaltar que resultados obtidos com matriz TeO₂-ZnO motivam a presente pesquisa.

1. Introdução

O crescimento exponencial da demanda energética tem motivado a pesquisa e investimento na área de geração de energia, em especial a geração de energia limpa, que não agride ou destrói o meio ambiente. Desta forma, a energia solar fotovoltaica se destaca, por utilizar como fonte de energia a radiação do sol, quase inesgotável, para produzir energia elétrica.

Mas apesar das vantagens das células solares, a eficiência de conversão de energia destes dispositivos não é muito elevada, pois mesmo as melhores células solares comerciais apresentam eficiência inferior a 25% [1]. Isto tem motivado a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias ou mecanismos para melhorar a eficiência desses dispositivos.

A baixa eficiência das células solares está relacionada às características de fabricação do dispositivo e do material utilizado. Dentre outros efeitos, o que gera maior perda na eficiência é causada pela diferença entre a eficiência quântica e o espectro da radiação solar. O ideal é fornecer fótons com energia suficiente para gerar pares elétron-lacunas e produzir maior corrente elétrica. Para a célula fabricada em silício monocristalino (c-Si), comprimentos de onda pouco energéticos não são aproveitados, tais fótons não têm energia necessária para gerar os pares elétron-lacunas tornando a célula solar transparente a radiação e resultando na perda dessa energia, que atravessa toda a extensão da célula solar. Para os comprimentos de onda

de alta energia, o excedente de energia para liberar o elétron é transformado em energia térmica contribuindo para o aumento da temperatura no dispositivo e diminuindo ainda mais os parâmetros de eficiência. Estas duas fontes de perdas somadas correspondem a 60% da radiação total incidente na célula [2]. Com isto, diversas linhas de pesquisa surgiram para contornar estes problemas. Algumas abordagens utilizam diferentes tipos de materiais durante a fabricação da célula solar, células multicamadas [1] e, mais recentemente, a utilização de processos de conversão através de materiais luminescentes ou fosforescentes [2,3,4].

Dentre os mecanismos de conversão, o de conversão descendente (*downconversion*, DC) consiste em absorver fótons de alta energia e emitir um ou mais fótons com menor energia, suficiente para gerar os pares elétrons-lacunas nas células solares. Desta maneira, a energia excedente, após o processo de DC, seria aproveitada gerando mais pares elétrons-lacuna e, conseqüentemente, aumentando a geração de energia elétrica [2,3,4,5].

Estes processos de DC são realizados por diferentes artificios, sendo um deles com a utilização de íons de terras raras do grupo dos lantanídeos. Os lantanídeos possuem a camada 4f parcialmente preenchida, possibilitando transições eletrônicas que absorvem e emitem fótons na região do visível e infravermelho. Além disto, possuem as camadas 5d e 6s contendo elétrons funcionando como uma espécie de “blindagem eletrônica”, protegendo a camada 4f das influências de íons vizinhos que poderiam alterar seus níveis internos de energia [6].

Neste trabalho foram utilizados vidros de TeO₂-ZnO-Na₂O dopados com íons de európio (Eu³⁺), com e sem NPs de prata como material de cobertura para painéis solares visando melhorar a eficiência dos dispositivos. Os íons de Eu³⁺ apresentam o mecanismo de DC. Partindo do estado fundamental, absorvem comprimentos de onda próximos de 390 (⁵L₆), 405 (⁵D₃), 465 (⁵D₂) e 535 nm (⁵D₁), perdendo parte da energia adquirida de forma não radiativa, através de decaimentos multifônons (DM), para então realizar as possíveis transições luminescentes ⁵D₀→⁷F₀(~580 nm), ⁵D₀→⁷F₁(~590 nm), ⁵D₀→⁷F₂(~610 nm), ⁵D₀→⁷F₃(~650 nm), ⁵D₀→⁷F₄(~695 nm), ⁵D₂→⁷F₃(~500 nm), ⁵D₁→⁷F₁(~530 nm), ⁵D₁→⁷F₂(~550 nm), conforme o diagrama de níveis de energia do Eu³⁺ [7], apresentado na Figura 1.

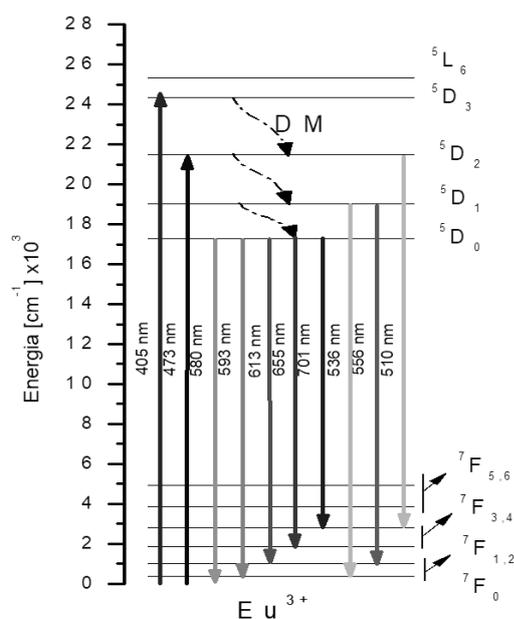


Figura 1 – Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} com suas possíveis transições eletrônicas radiativas.

Foi estudada a utilização de nanopartículas (NPs) de prata (Ag) com o objetivo de observar sua influência na luminescência dos íons de Eu^{3+} e no desempenho das células solares. As NPs de Ag em alguns casos podem promover o aumento da luminescência de íons de terras-raras, através de processos de transferência de energia e aumento do campo local em torno das NPs [8,9,10].

A matriz vítrea de telureto (vidros formados por óxido de Telúrio) foi escolhida por ser um ótimo hospedeiro para íons de terra rara na forma trivalente, ter boa estabilidade química, baixa energia de fônon quando comparados com silicatos e fosfatos além de outras aplicações, já relatadas em trabalhos anteriores como o efeito de ação laser, usando Nd^{3+} como dopante [11], efeito memória na presença de NPs de ouro [12], aplicação em células solares, com vidros $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dopados com íons de Eu^{3+} e NPs de Ag e codopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} [7,13], que motivaram o presente estudo, agora com a matriz $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ obtida da literatura [14,15].

2. Materiais e Método

Os elementos químicos adotados para a formação da rede vítrea de telureto, que aqui chamaremos de TZNO foram em % em peso: 80,02 TeO_2 – 12,1 ZnO – 7,88 Na_2O . Foram produzidos 3 vidros de TZNO com diferentes concentrações de dopantes conforme a Tabela 1. Todos os elementos utilizados são de alta pureza (>99,9%). Os vidros foram produzidos através da técnica de “*melting-quenching*”, que consiste na fusão dos elementos químicos que compõem o vidro, seguida de um resfriamento rápido, e tratamento térmico para alívio de tensões internas (TTA). A temperatura de fusão adotada foi de 900°C por 30 minutos e a temperatura de TTA foi a de 295°C por 60 minutos. Os elementos foram misturados e levados ao forno em um cadinho de platina pura. Após a fusão o material foi rapidamente

derramado sobre um molde pré-aquecido na TTA e levado ao forno de tratamento térmico. Todas as amostras foram cortadas com dimensões de 4,0 x 10,0 x 2,5 mm^3 e polidas de forma a minimizar as perdas por espalhamento e garantir a qualidade óptica.

Tabela 1 – Vidros produzidos e concentração de dopantes em cada amostra.

Vidros	Eu_2O_3 (Peso %)	AgNO_3 (Peso %)
TZNO:Matriz	0	0
TZNO:Eu	1	0
TZNO:Eu-Ag	1	2

As medições de absorvância e transmitância foram realizadas em temperatura ambiente com o espectrofotômetro QE65PRO da Ocean Optics. As medidas de luminescência foram feitas com um laser de excitação de 473 nm em um arranjo óptico montado conforme o diagrama da Figura 2, contendo um conjunto de lentes e um monocromador da Newport, modelo CS260 para realizar a varredura dos comprimentos de onda.

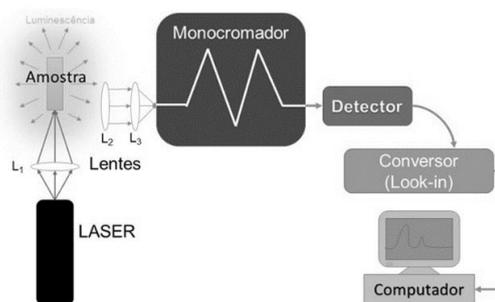


Figura 2 – Diagrama do arranjo experimental usado para caracterizar o espectro de luminescência.

Foi feita a caracterização das NPs de Ag com a utilização do microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL modelo JEM 2100 do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEN). O preparo da amostra para microscopia consistiu em moer em almofariz de ágata uma pequena quantidade do material que, posteriormente, foi disperso em álcool isopropílico ultrapuro (> 99,99%) para que as partículas maiores decantassem e restassem apenas os particulados menores, que foram coletados com uma pipeta e gotejados sobre uma tela de carbono ultrafino que, após a secagem do álcool em temperatura ambiente, foi levada ao MET.

Para a caracterização elétrica foi utilizado um simulador solar modelo XPS-300 da SOLAR Light. O simulador foi calibrado com a potência luminosa de 1000W/m² correspondente ao padrão de intensidade do sol AM1.5. Para obter as curvas de corrente por tensão foi utilizado uma fonte de potência da KEITHLEY modelo 2400. Durante as caracterizações elétricas foi utilizada uma célula solar com dimensões de 1x1 mm^2 fabricada em uma lâmina de c-Si. As medições foram feitas em temperatura ambiente, as amostras vítreas polidas foram colocadas sobre a superfície da célula solar conforme a ilustração da Figura 3.

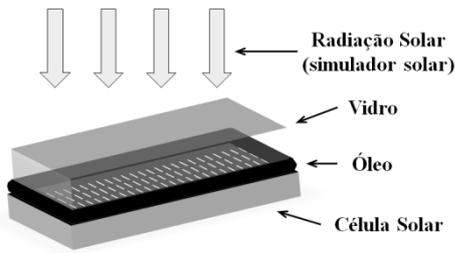


Figura 3 – Ilustração do posicionamento da cobertura vítrea e do óleo para acoplamento óptico.

Foi utilizado um óleo de acoplamento óptico com índice de refração próximo ao da célula solar para minimizar perdas por reflexão na interface formada entre o vidro e a célula solar [16].

A partir das curvas elétricas obtidas, foram calculados o fator de preenchimento (FF) e a eficiência (η) da célula solar utilizando as equações 1 e 2, respectivamente, onde: I_{sc} é a corrente de curto circuito, V_{oc} é a tensão de circuito aberto, V_{mp} é a tensão no ponto de máxima potência de saída (P_m), I_{mp} é a corrente obtida no P_m , A é a área da célula solar e I é a potência irradiada pelo sol.

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

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{A I} \quad (2)$$

A variação da eficiência ($\Delta\eta$) foi calculada pela equação 3, onde η_{nua} e η representam as eficiências da célula nua (sem cobertura) e da célula coberta com os diferentes vidros produzidos (TZNO:Matriz, TZNO:Eu e TZNO:Eu-Ag), respectivamente.

$$\Delta\eta = \frac{\eta - \eta_{nua}}{\eta_{nua}} \quad (3)$$

3. Resultados

A Figura 4 apresenta os espectros de absorvância obtidos para cada amostra, com a identificação das respectivas bandas de absorção associadas ao Eu^{3+} .

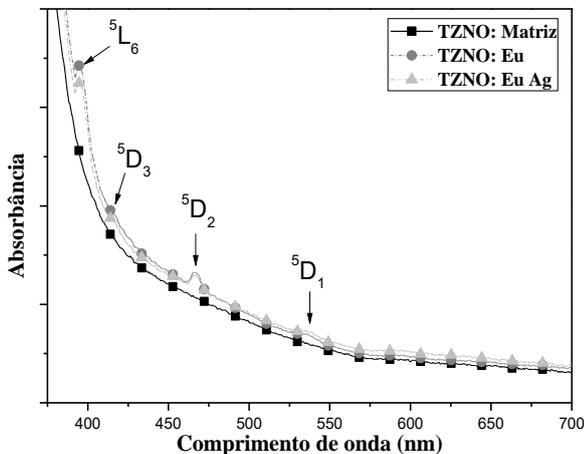


Figura 4 – Espectro de absorvância entre os comprimentos de onda de 375 a 700 nm.

É possível observar que as amostras dopadas com Eu_2O_3 incorporaram adequadamente o európio em sua forma.

A Figura 5 mostra o histograma de distribuição de tamanhos das NPs de Ag observadas nas imagens de MET apresentada como “inset” na referida figura, onde podemos observar NPs de Ag de tamanho médio de 13 nm.

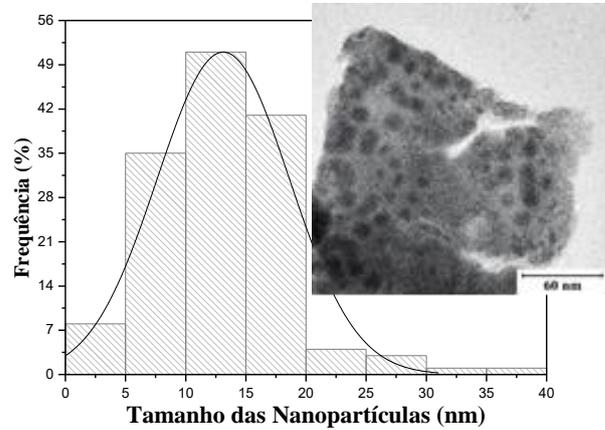


Figura 5 – Histograma do tamanho das NPs de Ag; no “inset” é mostrada a imagem de MET.

A Figura 6 mostra as medidas de transmitância, onde podemos observar redução da transmitância para a amostra TZNO:Eu-Ag em 20% no intervalo de 375 a 950 nm quando comparado com as amostras TZNO:Eu e TZNO:Matriz. Tal redução da transmitância pode estar associada a grande concentração de NPs.

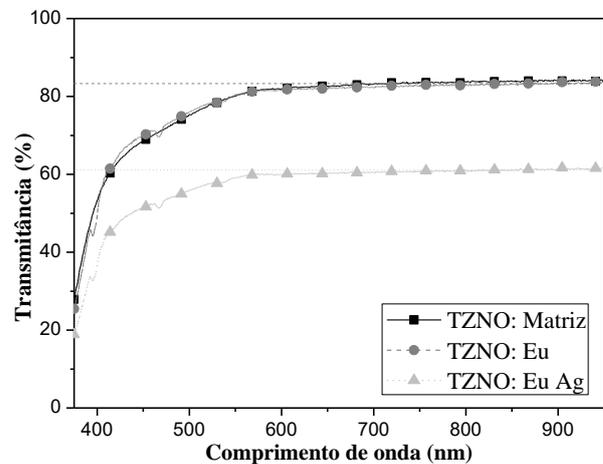


Figura 6 – Espectro de transmitância no intervalo de 375 a 950 nm.

Os resultados de luminescência para as amostras dopadas com Eu^{3+} estão apresentados na Figura 7, com as transições eletrônicas do Eu^{3+} identificadas: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (~575 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~590 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~605 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (~645 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (~690 nm).

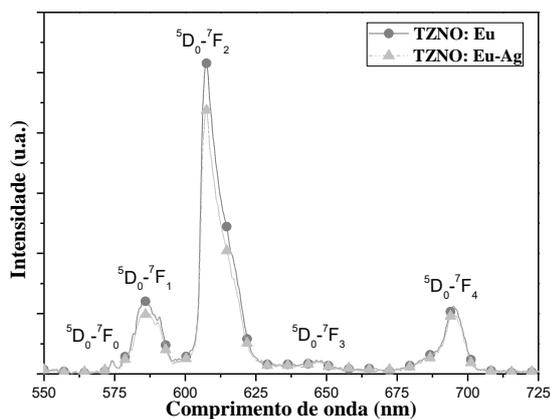


Figura 7 – Espectro de luminescência de conversão descendente entre 560 a 720 nm.

A amostra TZNO Eu-Ag apresentou uma luminescência em torno de 15% menor do que a amostra sem Ag. Possivelmente esta redução é decorrente da proximidade dos íons de terras-raras às NPs metálicas que causam transferência da energia dos íons para as NPs, seguida de relaxação não radiativa para a rede, já relatada anteriormente na literatura [8].

Para cada amostra vítrea posicionada sobre uma célula solar de c-Si, foram obtidas as grandezas elétricas de corrente e potência em função da tensão apresentadas nas Figuras 8 e 9. As figuras apresentam também, para fins de comparação, as grandezas elétricas obtidas na célula sem a presença de qualquer vidro cobrindo-a.

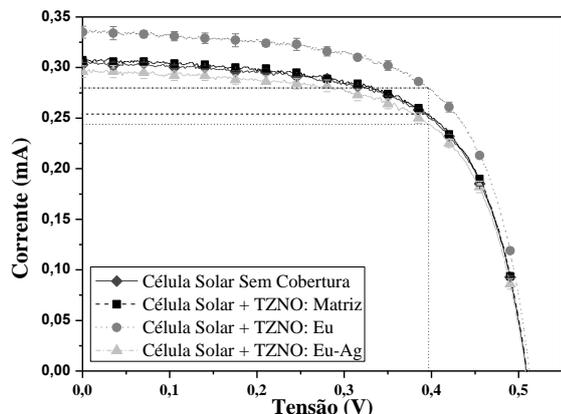


Figura 8 – Corrente vs. tensão obtidas na célula solar com e sem cobertura das amostras vítreas.

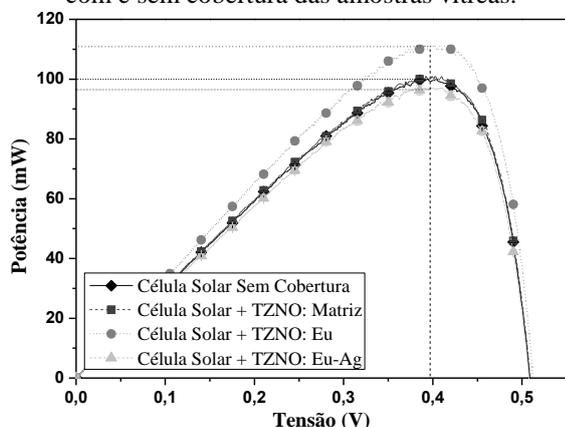


Figura 9 – Potência vs. tensão obtidas na célula solar com e sem cobertura das amostras vítreas.

Os parâmetros elétricos da célula solar, para cada amostra vítrea foram extraídos das grandezas elétricas e são apresentados na Tabela 2; os resultados da célula nua (célula sem cobertura) também são mostrados.

Tabela 2 – Parâmetros elétricos obtidos na célula solar com e sem cobertura das amostras vítreas.

	Sem Cobertura	TZNO: Matriz	TZNO: Eu	TZNO: Eu-Ag
I_{sc} (μA)	304,45	306,94	335,57	295,88
V_{oc} (mV)	509,56	509,56	514,81	507,81
I_{mp} (μA)	253,77	250,18	277,32	255,50
V_{mp} (mV)	394,06	402,81	401,06	380,06
FF (%)	64,46	64,43	64,38	64,63
η (%)	10,00	10,08	11,12	9,71
Erro (η)	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,12$	$\pm 0,15$
$\Delta\eta$ (%)	0,00	0,78	11,22	-2,90
Erro ($\Delta\eta$)	-	$\pm 0,53$	$\pm 1,05$	$\pm 1,56$

O aumento na eficiência de mais de 11% observado com o vidro dopado com Eu^{3+} (TZNO:Eu) é maior que os relatados com vidros fosfato dopados com íons de Eu^{3+} em células de c-Si e Si policristalino, em que o máximo aumento relatado foi de até ~6% [16].

O aumento na eficiência observada se deve, possivelmente, ao processo de conversão descendente do Eu^{3+} , que absorve a energia dos comprimentos de onda de 390, 405 e 465 nm, que não seriam muito bem absorvidos no processo fotovoltaico da célula solar de c-Si e os reemite em 575, 580, 605, 640 e 690 nm que são mais próximos da máxima eficiência quântica da célula solar.

Para o vidro dopado com Eu^{3+} e NPs de Ag (TZNO:Eu-Ag) foi vista uma redução na eficiência de aproximadamente 3%, o que era esperado, pois, sua luminescência é inferior à da amostra preparada somente com Eu^{3+} , conforme mostrado na Figura 7. Tal fato somado a redução na transmitância do vidro, observada na Figura 6, que reduziu a quantidade de luz que chega até a célula solar, pode ter contribuído para diminuir a eficiência da célula solar.

4. Conclusões

Os resultados apresentados demonstram que é possível melhorar a eficiência de células solares de c-Si através dos processos de DC dos íons de Eu^{3+} utilizando vidros TZNO dopados como cobertura de painéis solares. Foi obtido um aumento na eficiência da célula solar estudada de aproximadamente 11%, quando coberta pelo vidro dopado apenas com Eu^{3+} .

Estes resultados são maiores do que os relatados para vidros fosfato dopados com íons de Eu^{3+} usados como cobertura para células de c-Si e Si policristalino, em que o máximo aumento relatado na literatura foi de até ~6% [16].

A inclusão de NPs de Ag não resultou em melhoria na eficiência e demonstrou a inviabilidade do uso de AgNO_3 na concentração de 2% no preparo da matriz de TZNO. Entretanto, outras concentrações de AgNO_3 podem ser estudadas para analisar os efeitos das NPs, visando a possibilidade de aumentar a luminescência dos íons de Eu^{3+} e, subsequentemente, aumentar ainda mais os resultados de eficiência da célula solar.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Elétrica e ao Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP, pelo uso dos equipamentos durante as caracterizações elétricas.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPq pela utilização do MET.

Ao Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Fatec SP, pela realização das caracterizações ópticas.

Ao INCT de Fotônica do CNPq, pelo apoio na compra de reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.

À professora Dr. Wang Shu Hui coordenadora do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas pela ajuda e colaboração.

Referências Bibliográficas

- [1] CHOUBEY, P. C.; OUDHIA, A.; DEWANGAN, R. A review: Solar cell current scenario and future trends. **Recent Research in Science and Technology**, v. 4, p. 8, 2012.
- [2] SARK, W. V.; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles. **CIER-E-2012-8**, p. 1-28, 2012.
- [3] RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar energy materials and solar cells**, v. 90, n. 9, p. 1189-1207, 2006.
- [4] BADESCU, V. et al. Improved model for solar cells with down-conversion and down-shifting of high-energy photons. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 2, p. 341, 2007.
- [5] TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 3, p. 1668-1674, 2002.
- [6] KOECHNER, W. **Solid State Engineering**. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [7] LIMA, Bismarck C. et al. Plasmon-Assisted Efficiency Enhancement of Eu^{3+} Doped Tellurite Glass Covered Solar Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 12, p. 6750-6755, 2017.
- [8] PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Hoboken, 2004.
- [9] SCHULLER, J. A. et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. **Nature materials**, v. 9, n. 3, p. 193-204, 2010.
- [10] ANGER, P.; BHARADWAJ, P.; NOVOTNY, L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. **Physical review letters**, v. 96, n. 11, p. 113002, 2006.
- [11] MOREIRA, L. M. et al. The effects of Nd_2O_3 concentration in the laser emission of TeO_2 - ZnO glasses. **Optical Materials**, v. 58, p. 84-88, 2016.
- [12] BONTEMPO, L.; DOS SANTOS FILHO, S. G.; KASSAB, L. R. P. Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated TeO_2 - ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 611, p. 21-26, 2016.
- [13] FLORÊNCIO, Luciano de A. et al. Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb-doped tellurite glass. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 468-475, 2016.
- [14] AWANG, A. et. al. Non-spherical gold nanoparticles mediated surface plasmon resonance in er doped zinc-sodium tellurite glasses: role of heat treatment. **Journal of Luminescence**, v. 149, p. 138-143, 2014.
- [15] GHOSHAL, S. K. et al. Gold nanoparticles assisted surface enhanced Raman scattering and luminescence of Er^{3+} doped zinc-sodium tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 159, p. 265-273, 2015.
- [16] SONG, Pei; ZHANG, Chaomin; ZHU, Pengfei. Research phosphate glass in combination with Eu/Tb elements on turning sunlight into red/green light as photovoltaic precursors. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 51, n. 6, p. 1-5, 2015.