

## OTIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS USANDO COMO COBERTURA VIDROS ÓXIDOS COM ÍONS DE $\text{Eu}^{3+}$ E NANOPARTICULAS CRISTALINAS

KASSAB, L. R. P.

Fatec SP - Departamento de Ensino Geral  
luciana.kassab@fatec.sp.gov.br

*Efficiency Optimization of Different Photovoltaic Devices Using as Cover Oxide Glasses with  $\text{Eu}^{3+}$  Ions and Crystalline Nanoparticles*

Eixo Tecnológico: Controle e Processos Industriais

### Resumo

O presente estudo relata o aumento da eficiência de células solares de Si e multijunção usando, como camada de cobertura, vidros telurito dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas de Ag e vidros germanato dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A pesquisa investigou a influência das diferentes matrizes no aumento da eficiência dessas células solares por meio dos processos de conversão descendente. Além disso, o trabalho analisou os efeitos causados pela presença das nanopartículas de Ag e de  $\text{TiO}_2$  na ampliação da luminescência das amostras. A pesquisa produziu as amostras vítreas usando o método de fusão, seguido de resfriamento rápido e tratamento térmico para reduzir as tensões internas. O estudo realizou caracterizações ópticas para verificar a interferência dos íons de terra-rara e das nanopartículas nas emissões das amostras, e usou microscopia eletrônica de transmissão para identificar a forma e o tamanho das nanopartículas. A caracterização elétrica mediu a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, usando as amostras como cobertura, e comparando os resultados com os dispositivos descobertos. No grupo de vidros telurito, a amostra dopada com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  promoveu um aumento de eficiência de 12,5 %, em relação a célula solar de Si sem a cobertura. Por outro lado, para os vidros germanato, a amostra dopada com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas de Ag promoveu um aumento de eficiência de 14,1 %, em relação a célula solar de multijunção sem cobertura. Em ambos os casos, as amostras com as maiores intensidades de luminescência permitiram os maiores aumentos de eficiência das células solares analisadas. Este estudo mostrou o potencial do processo de conversão descendente e dos efeitos das nanopartículas em vidros telurito e germanato usados como camada de cobertura, demonstrando que são promissores para otimizar a eficiência de diferentes células solares.

**Palavras-chave:** Vidros, Célula solar, Luminescência, Nanopartículas cristalinas.

### Abstract

The present study reports the efficiency enhancement of Si and multijunction solar cells using, as cover layer, tellurite glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions and Ag nanoparticles and germanate glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The research investigated the influence of different matrices on the enhancement of the efficiency of these solar cells through downconversion processes. Furthermore, the work analyzed the effects caused by the presence of Ag and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the luminescence improvement of the samples. The research produced the glassy samples using the melt-quenching method, followed by heat treatment to reduce internal stresses. The study carried out optical characterizations to check the influence of rare-earth ions and nanoparticles in sample emissions and used transmission electron microscopy to identify the shape and size of the nanoparticles. The electrical characterization measured the efficiency of the photovoltaic devices, using the samples as cover layer and compared the results with the uncovered device. In the tellurite glass group, the sample doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles promoted an efficiency increase of 12.5 %, with respect to the Si solar cell without the coating. On the other hand, germanate glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions and Ag nanoparticles promoted an efficiency increase of 14.1 %, when compared with the uncovered multijunction solar cell. In both cases, the samples with the highest luminescence intensities allowed the greatest efficiency enhancements of the analyzed solar cells. This study showed the potential of the downconversion process and of the nanoparticles influence in tellurite and germanate glasses used as a cover layer, demonstrating that they are promising to optimize the efficiency of different solar cells.

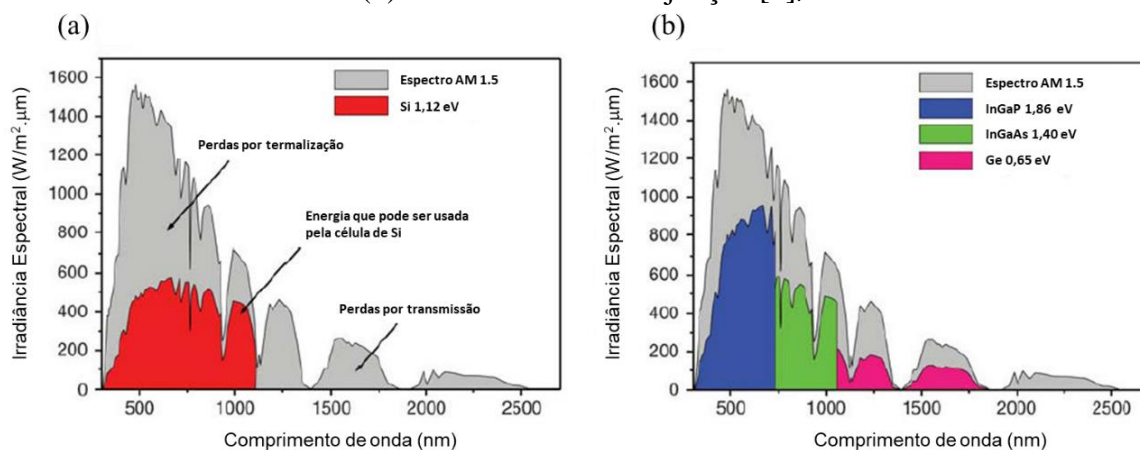
**Key-words:** Glasses, Solar cell, Luminescence, Crystalline nanoparticles

## 1. Introdução

Novos materiais vítreos têm contribuído significativamente para o desenvolvimento de instrumentos e dispositivos fundamentais para o avanço de diversas áreas da ciência e da engenharia. As descobertas da nanotecnologia também têm desempenhado papel importante em relação às fontes de energia renováveis.

Devido à ausência de uma combinação perfeita entre o espectro solar e a capacidade de absorção das células fotovoltaicas (Fig. 1), diversos estudos têm sido propostos com o objetivo de reduzir as perdas de eficiência decorrentes deste efeito. Uma abordagem promissora consiste no uso de materiais luminescentes nos quais fótons de alta energia são convertidos em fótons de menor energia (processo de conversão descendente de luz). Esse mecanismo pode resultar no aumento da eficiência das células solares quando materiais, como vidros dopados com íons de terras-raras, são empregados como cobertura sobre o dispositivo fotovoltaico [1-4].

**Fig. 1** - Espectro solar AM1.5 e exemplos de resposta espectral da (a) célula solar de Si e da (b) célula solar de multijunção [5].



Fonte: (ROMÁN, 2004).

Um fator importante no aumento da luminescência de íons de terras-raras é a escolha adequada da matriz hospedeira, que deve ter alta transmitância e baixa energia de fônons para reduzir processos por decaimento não radiativo. Dentre os materiais amplamente explorados na literatura para hospedar tanto íons de terras-raras quanto nanopartículas, destacam-se os vidros germanato e telurito. Estes vidros exibem características favoráveis, como baixa energia de fônon ( $600 \sim 975 \text{ cm}^{-1}$ ), ampla janela de transmissão ( $350 \sim 5000 \text{ nm}$ ), alto índice de refração ( $1,8 \sim 2,3$ ), além de boa estabilidade química, térmica e mecânica, bem como excelente solubilidade de íons de terras-raras [1-4]. Devido a estas características, esses materiais têm se tornado candidatos promissores para serem usados como camada de cobertura em células solares. Além disso, a combinação de íons de terras-raras com os efeitos causados pelas nanopartículas pode aumentar significativamente a luminescência abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de sistemas fotovoltaicos ainda mais eficientes.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Foram usados na produção das amostras de vidros:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  como reagentes, uma balança analítica (Shimadzu AY220), cadinho de Pt, molde de latão, forno tipo mufla, cortador de vidros e uma politriz. Um microscópio eletrônico de transmissão de 200 kV foi usado para verificar a morfologia e a distribuição de tamanho das nanopartículas. Um arranjo experimental formado por laser de diodo CW operando a 405 nm, filtros, monocromador e detector foi utilizado para realizar as medidas de luminescência. Uma célula solar de Si policristalino e uma célula de solar de multijunção (formada por três camadas de materiais semicondutores InGaP-InGaAs-Ge) foram caracterizadas usando um simulador solar (Newport LCS-100) com irradiância de  $1000 \text{ W/m}^2$ .

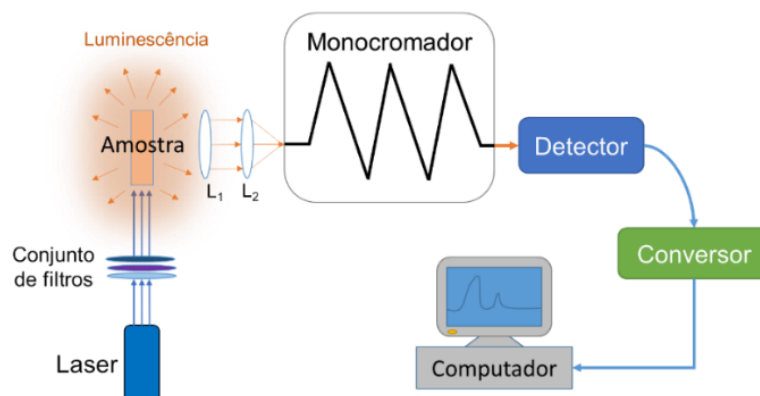
### 2.2. Metodologia

Amostras de vidro telurito com a composição inicial (em % de peso) de  $33,34\text{TeO}_2$ - $33,33\text{GeO}_2$ - $33,33\text{PbO}$  (TGP) [1] e de vidro germanato com composição de  $8,6\text{GeO}_2$ - $57,6\text{PbO}$ - $3,8\text{Al}_2\text{O}_3$  (GPA) [2] foram preparadas usando a conhecida técnica de fusão seguida de resfriamento rápido. Para a introdução dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , optou-se pelo uso do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , enquanto que, para incorporar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e Ag, foram utilizados os reagentes  $\text{TiO}_2$  e  $\text{AgNO}_3$ , respectivamente. Assim sendo, os vidros TGP foram dopados com 1,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,2 % de  $\text{TiO}_2$  e as amostras de vidro GPA com 1,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5 % de  $\text{AgNO}_3$ . Foram também preparadas amostras TGP e GPA somente com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Os reagentes foram pesados em uma balança analítica e colocados em um cadinho de Pt pura. Em seguida, o cadinho contendo os reagentes foi colocado no interior de um forno tipo mufla e mantido durante o tempo necessário para a fusão e homogeneização dos reagentes: TGP à  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h e GPA à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. O material fundido foi vertido rapidamente em um molde de latão previamente aquecido e então levado ao forno tipo mufla para ser submetido a tratamento térmico: TGP à  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e GPA à  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. Este tratamento térmico deve ser realizado para minimizar tensões internas na amostra, garantindo que o vidro fique menos frágil e menos susceptível a trincas. As amostras foram submetidas ao processo de corte e polimento até alcançarem as dimensões aproximadas de 10,00 mm de comprimento, 4,00 mm de largura e 2,50 mm de espessura.

O microscópio eletrônico de transmissão foi usado para corroborar a nucleação das nanopartículas de Ag, identificar a morfologia e a distribuição de tamanho. As medidas de luminescência foram realizadas com arranjo experimental, mostrado na Fig. 2.

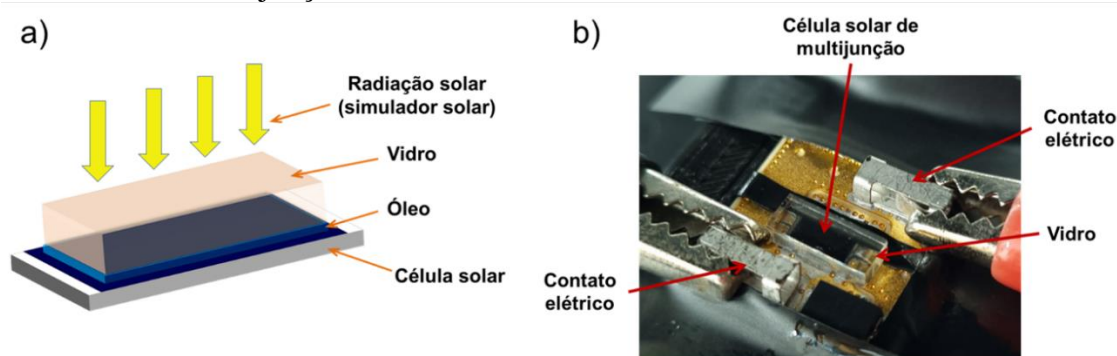
**Fig. 2** - Representação do arranjo experimental utilizado para as medidas de emissão usando laser de 405 nm como fonte de excitação.



Fonte: autora.

Foram feitas caracterizações elétricas com dois tipos de dispositivos fotovoltaicos: para o grupo de amostras TGP foi usada uma célula solar de Si policristalino e para os vidros GPA foi utilizada uma célula solar de multijunção. A eficiência das células solares, com e sem a cobertura vítrea, foi determinada a partir dos resultados de corrente em função da tensão (I-V) obtidos por meio de um simulador solar. Entre a célula solar e o vidro foi aplicada uma camada de óleo de imersão para microscopia óptica (índice de refração  $n = 1,51$ ) a fim de melhorar o acoplamento óptico do sistema. Este procedimento foi utilizado para reduzir as perdas por reflexão na interface entre a célula solar e o vidro [1-4]. A Fig. 3a apresenta a metodologia usada, na qual a amostra vítrea é posicionada sobre a célula solar, enquanto que a Fig. 3b apresenta uma foto da célula solar de multijunção sendo caracterizada com a cobertura de vidro. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C).

**Fig. 3** – (a) Posicionamento da amostra vítrea sobre a célula solar; (b) foto da célula solar de multijunção sendo caracterizada com a cobertura de vidro.



Fonte: autora.

A eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) de um dispositivo fotovoltaico é a eficiência de conversão de energia luminosa em corrente elétrica. É definida como a razão entre a potência elétrica máxima de saída ( $P_{max}$ ) e a potência luminosa incidida sobre a área superficial da célula solar ( $P_{in}$ ) em porcentagem. O valor de  $\eta$  de uma célula solar é definido pela equação:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 \quad (1)$$

sendo  $P_{in}$  dada por

$$P_{in} = I_{Sol} \times A \quad (2)$$

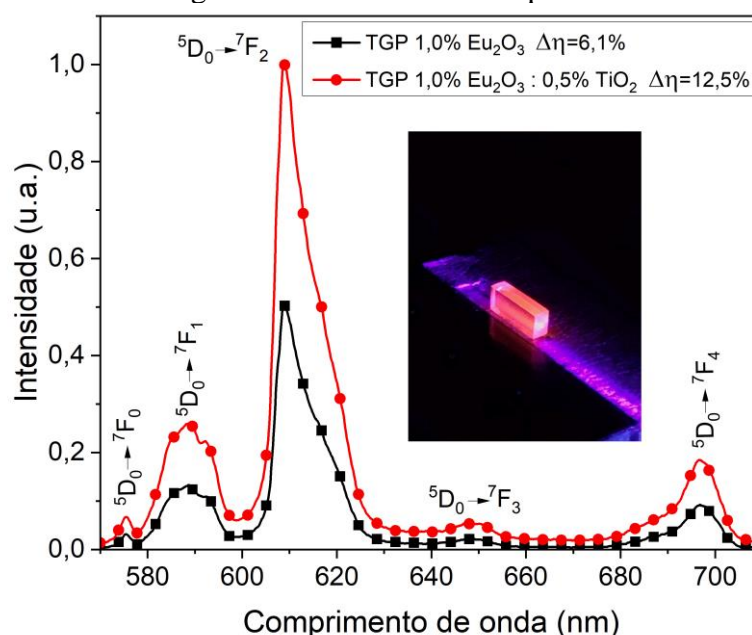
onde  $I_{Sol}$  é a irradiância do sol (aproximadamente 1000 W/m<sup>2</sup>, de acordo com o AM 1.5) e  $A$  é a área superficial da célula solar. A diferença de eficiência ( $\Delta\eta$ ) entre a célula solar coberta pelo vidro ( $\eta_{célula\ com\ vidro}$ ) e a célula solar descoberta ( $\eta_{célula\ nua}$ ) é calculada utilizando a Eq. (3).

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

### 3. Resultados e Discussão

No grupo de vidros TGP, o maior aumento  $\Delta\eta$  da célula solar de Si (12,5 %) ocorreu usando a amostra dopada com 1,0 % de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2 % de TiO<sub>2</sub> como cobertura. Este maior aumento da eficiência ( $\Delta\eta$ ) foi atribuído a maior luminescência da amostra com TiO<sub>2</sub>, principalmente no que se refere à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> na qual foi observado um crescimento de ~100 % em relação a amostra preparada somente com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 4). Este aumento de luminescência é decorrente da localização dos íons de Eu<sup>3+</sup> nos sítios de baixa simetria das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [3].

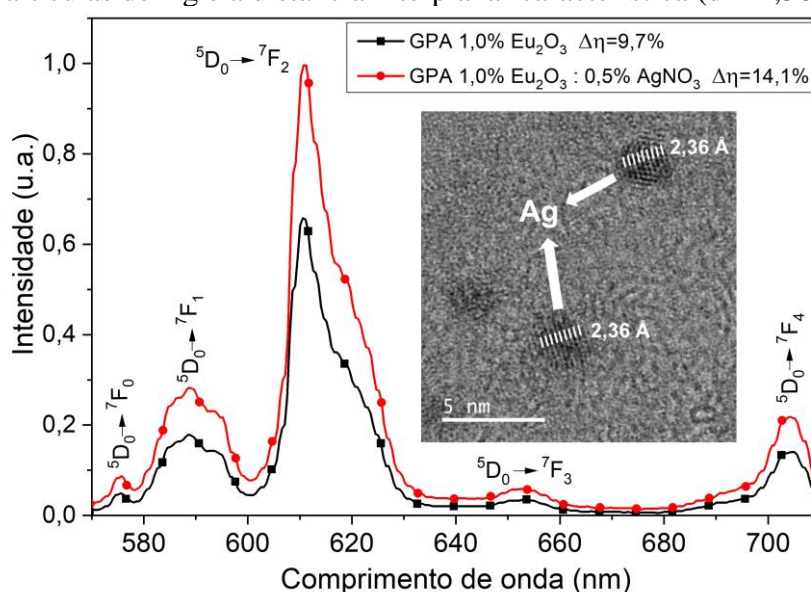
**Fig. 4** - Espectros de emissão (excitação em 405 nm) das amostras de vidro TGP; no interior da figura está uma imagem da amostra com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> emitindo luz.



Fonte: autora.

Em relação aos vidros GPA produzidos, também houve aumento de luminescência para a amostra com 1,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5 % de  $\text{AgNO}_3$  quando comparada à amostra preparada com somente 1,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; este fato foi associado aos efeitos plasmônicos das nanopartículas de Ag [1-2], como pode ser visto na Fig. 5. O maior valor de  $\Delta\eta$  da célula solar de multijunção (14,1 %) foi obtido usando, como cobertura, a amostra com a maior luminescência, ou seja, a amostra preparada com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e também com as nanopartículas de Ag.

**Fig. 5** - Espectros de emissão (excitação em 405 nm) das amostras de vidro GPA; no interior da figura está uma imagem obtida por microscópio eletrônico de transmissão da amostra GPA com 1,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 0,5 % de  $\text{AgNO}_3$ , onde é possível visualizar as nanopartículas de Ag e a distância interplanar característica ( $d = 2,36 \text{ \AA}$ ).



Fonte: autora.

Como a eficiência das células solares ( $\eta$ ) depende da quantidade de fótons que atinge o dispositivo, a transmitância da camada de cobertura também desempenha um papel importante. Neste trabalho, a transmitância das amostras de mesmo grupo era semelhante, tendo pequenas diferenças somente nos comprimentos de onda associados aos picos das bandas de absorção características dos íons de terras-raras introduzidos. Assim, os valores comparativos de  $\Delta\eta$  entre as amostras foram somente relacionados às diferenças de luminescência analisadas.

#### 4. Considerações finais

Os resultados apresentados mostraram aumento da eficiência de células solares de Si e multijunção quando diferentes matrizes vítreas, dopadas com íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , foram utilizadas como camada de cobertura, com e sem a adição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e Ag. Os efeitos ocasionados pela presença dessas nanopartículas desempenharam um papel relevante no aumento da luminescência dos íons da terras-rara, contribuindo significativamente com os processos de conversão descendente.

Os resultados desta prova de conceito evidenciaram uma metodologia promissora para otimizar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos, explorando diferentes mecanismos, entre

os quais se destacam o processo de conversão descendente e o aumento da luminescência assistida por nanopartículas cristalinas de diferentes naturezas, metálicas e dielétricas. A metodologia empregada pode ser aplicada a uma variedade de hospedeiros, íons de terras-raras e nanopartículas.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica/CNPq (Processo: INCT/CNPq 465.763/2014) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM (Proposta: 20222230) pela realização das medidas com microscópio eletrônico de transmissão. Ao Dr. Luis A. Gómez Malagón (Escola Politécnica de Pernambuco), à Dra. Olga C. Vilela (Centro de Energias Renováveis da Universidade Federal de Pernambuco) e ao Me. Guilherme R. da S. Mattos (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) pela colaboração na realização do presente trabalho.

## Referências

- [1] MATTOS, G. R. S. et al. Performance improvement of Si solar cell via down-conversion and plasmonic processes using  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  glasses with silver nanoparticles as cover layer. **Journal of Luminescence**, v. 238, p. 118271, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118271>
- [2] MATTOS, G. R. S. et al. Enhancement of multijunction solar cell efficiency using a cover layer of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  glasses as spectral converter of solar radiation. **Optical Materials**, v. 132, p. 112833, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112833>
- [3] GUNJI, R. M. et al. Efficiency enhancement of silicon solar cells covered by  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 117244, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117244>
- [4] KASSAB, L. R. P. et al. Rare-earth ions doped glasses based on  $\text{TeO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  with and without nanoparticles used as cover to increase Si solar cell performance: A review of recent results. **Optical Materials: X**, p. 100170, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100170>
- [5] ROMÁN, J. M. State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications. **Advanced Photovoltaic Cell Design**, 2004.