

ESTRATÉGIAS FOTÓNICAS PARA FOTOVOLTAICO: NOVOS AVANÇOS PARA ALÉM DA ÓTICA

Mendes M.J., Sanchez-Sobrado O., Haque S., Centeno P., Alexandre M.F., Ribeiro G., Boane J., Mateus T., Mouquinho A., Menda U.D., Águas H., Fortunato E., Martins R.

i3N/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology, Univ. NOVA de Lisboa and CEMOP/UNINOVA, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2020>

RESUMO

Estruturas fotónicas com tamanhos comparáveis aos comprimentos de onda da luz solar são as soluções preferenciais para melhorar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos através de aprisionamento de luz. As micro-estruturas fotónicas aqui desenvolvidas operam no regime de ótica de ondas, pelo que foram construídos modelos eletromagnéticos que permitiram encontrar os parâmetros ótimos para aplicação no contacto frontal de diferentes tipos de tecnologias, nomeadamente em células de filme fino baseadas em silício ou perovskite. Desta forma, foram obtidas diferentes arquiteturas fotónicas de células, demonstrando melhoras de até 50% na eficiência relativamente a células de referência planas. Os resultados mostram que as vantagens da aplicação de estruturas fotónicas não estão só limitadas a ganhos óticos de melhora da absorção, mas também possibilitam outros benefícios importantes tais como: ganhos elétricos devido à melhora dos contactos transparentes, e melhor desempenho em condições ambientais devido a um encapsulamento avançado dos dispositivos que confere até propriedades de auto-limpeza dos mesmos.

PALAVRAS-CHAVE: Energia Solar, Fotovoltaico de Filme Fino, Fotónica, Gestão de Luz

ABSTRACT

Photonic structures with dimensions comparable to the sunlight wavelengths are now regarded as the preferential solutions to enhance the efficiency of photovoltaic devices via light trapping. The photonic microstructures operate in the regime of wave-optics, so electromagnetic models were constructed that were capable of determining the optimal parameters for application in the front contact of different photovoltaic technologies, namely in thin film solar cells based in silicon or perovskite materials. In this way, distinct photonic cell architectures were obtained, showing efficiency improvements up to 50% with respect to planar reference solar cells. The results demonstrate that the advantages in the application of the photonic structures are not just limited to optical gains related with light absorption enhancement, but also enable other important benefits such as: electrical gains due to the improvement of the front contact conductance, and better environmental/outdoor performance due to an advanced micro-structured encapsulation that even allows self-cleaning properties.

KEYWORDS: Solar Energy, Thin Film Photovoltaics, Photonics, Light Management



Representação de micro-estruturas fotónicas aplicadas no contacto frontal de uma célula solar de filme fino.

Representation of photonic micro-structures applied in the front contact of a thin film solar cell.

INTRODUÇÃO

As tendências recentes de I&D em fotovoltaico (FV) têm-se focado em novos conceitos capazes de alcançar maior eficiência e reduzir custos de fabrico. Isso pode ser conseguido explorando novos materiais, desenvolvendo técnicas mais baratas e reduzindo a espessura do absorvedor das células solares. O FV de filme fino é uma via promissora para melhorar a quota de mercado da eletricidade solar, pois permite células mais leves e flexíveis, reduzindo o consumo de matérias-primas e custos de produção. À medida que a espessura diminui, as técnicas de gestão de luz passam a desempenhar um papel crítico para garantir que os absorvedores finos sejam capazes de converter o máximo de energia possível, gerando altas eficiências. As abordagens convencionais de aprisionamento de luz (AL) são baseadas em superfícies texturizadas que fornecem: 1) anti-reflexão, através da adaptação geométrica do índice de refração causada pela estruturação frontal, melhorando a foto-corrente nos comprimentos de onda mais curtos (acima do hiato energético do absorvedor); e 2) dispersão de luz que aumenta a absorção nos comprimentos de onda mais longos (próximos do hiato) através da amplificação do percurso ótico dentro da célula e acoplamento com modos confinados de guia de onda. No entanto, a principal desvantagem é que a texturização aumenta a rugosidade (e daí a densidade de defeitos) no material FV, o que deteriora o transporte elétrico por recombinação de portadores.

Os autores têm-se dedicado à investigação de estratégias alternativas de AL, aplicando efeitos avançados de nano/micro-fotónica capazes de conseguir a captura de um amplo espectro da luz solar em absorvedores ultra-finos, sem afetar o desempenho elétrico (ver Fig. 1). Desta forma, podem ser criados dispositivos FV óticamente mais espessos mas fisicamente mais finos, capazes de alcançar elevada eficiência e com estabilidade prolongada, podendo também ser suportados em substratos baratos e mecanicamente flexíveis. Possibilita-se assim desbravar caminhos promissores para a implementação da eletricidade solar em larga escala no mercado energético, através de uma ampla gama de novas aplicações portáteis alimentadas pelo Sol (ver Fig. 2).

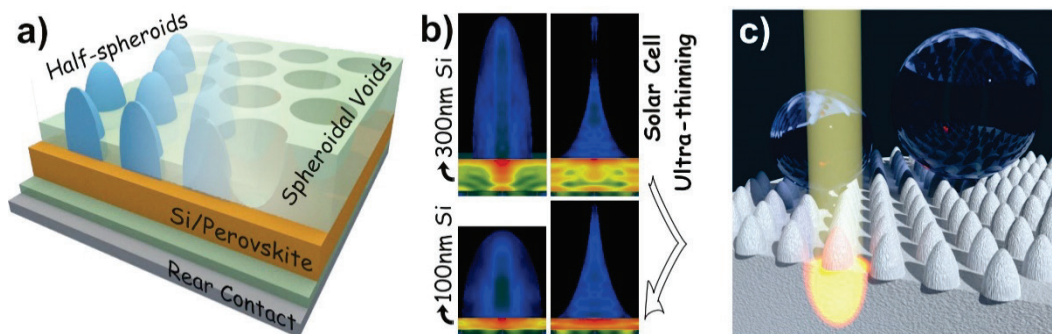


Fig. 1. a) Ilustração de dois tipos de geometrias para aprisionamento de luz (AL) em células solares de silício ou perovskite. Tais esquemas óticos permitem diminuir a espessura do material absorvedor e, ao mesmo tempo, melhorar a foto-corrente e eficiência das células (ver perfil de foto-geração em **b**). **c)** Representação de micro-estruturas fotónicas formadas por litografia coloidal na superfície de um revestimento encapsulante, que possibilitam super-hidrofobicidade, ou seja, a repulsão das gotas de água e, como tal, uma função útil de auto-limpeza das células.

A NOVA ERA DE FOTOVOLTAICO FLEXÍVEL PARA APLICAÇÕES DE CONSUMO

O FV de filme fino é hoje considerado um mercado com elevado potencial, capaz de acompanhar o crescimento da eletrónica portátil.¹ A necessidade de fontes estáveis de energia, que possam ser integradas na eletrónica móvel por serem flexíveis, torna bastante atraente a pesquisa de tais tecnologias FV. Espera-se que, nesta década, o mercado FV tenha uma expansão surpreendente em sistemas autónomos distribuídos, suportados em uma variedade de plataformas que podem ser rígidas (mas curvas, por exemplo em edifícios² e veículos³) ou flexíveis (por exemplo, polímeros, papel,⁴ folhas metálicas⁵); permitindo uma infinidade de novos produtos (ver Fig. 2). Além disso, as células solares flexíveis oferecem oportunidades de redução de custos para a indústria, uma vez que: 1) requerem a minimização da espessura dos materiais; 2) podem ser integradas em uma variedade de substratos de baixo custo; 3) podem ser fabricadas em grandes áreas; 4) têm custos de instalação mais baixos. No entanto, isso só pode ser realizado com células de filme fino capazes de operar em substratos curvos/flexíveis com alta eficiência estabilizada, muito para além do estado da arte, o que atualmente constitui um dos principais objetivos da comunidade FV. Além disso, como as células flexíveis operam sob flexão, a sua resposta para diferentes ângulos de incidência é de enorme importância.

Apesar dos avanços surpreendentes da década passada em FV flexível, atualmente esta tecnologia ainda está longe de atingir todo o seu potencial de mercado, principalmente porque as eficiências alcançadas com células solares finas (10-15%) são ainda bastante modestas em comparação com as eficiências (20-25%) das células convencionais à base de

bolachas rígidas de silício cristalino (c-Si). A ótica explica esse baixo desempenho, pois os dispositivos finos (<1-10 μm) necessários para a flexibilidade mecânica exibem uma absorção de luz reduzida (principalmente no infravermelho próximo, IVP) em comparação com as bolachas mais espessas (100-200 μm). Os métodos de captura e aprisionamento de luz (AL) são uma abordagem eficaz para resolver este problema,^{6,7} porque permitem células fisicamente finas mas óticamente espessas, possibilitando fabricação mais barata e rápida, assim como flexibilidade e menor peso (Fig. 2).

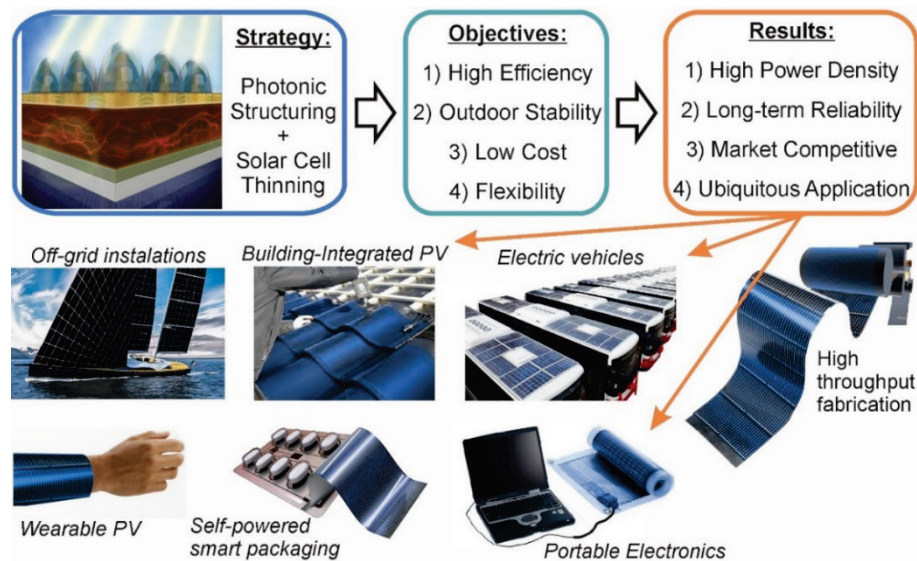


Fig. 2: O aprisionamento de luz (AL) pode melhorar o desempenho do FV de filme fino, permitindo fontes de alta densidade de energia a um custo acessível; enquanto que a sua flexibilidade e leveza permitem a integração conformal em qualquer plataforma de produtos de consumo. Isso catalisará uma explosão de novos produtos comerciais, tais como: implementação fácil e estética de módulos FV em superfícies curvas de edifícios ou na cobertura de veículos (ex: para carros elétricos),³ vestuário, eletrônica móvel (ex: Internet-das-Coisas, dispositivos portáteis para diagnóstico médico,⁸ embalagens inteligentes⁹), entre muitas outras aplicações.¹

APRISIONAMENTO DE LUZ COM ESTRUTURAS FOTÓNICAS BASEADAS EM ÓTICA DE ONDAS

Partículas com elevado índice de refração, e estruturas periódicas com dimensões na ordem dos comprimentos de onda, são hoje em dia consideradas as soluções de AL preferíveis para integração na face iluminada de dispositivos FV,^{7,10} devido à sua notável capacidade de acoplamento de luz (via anti-reflexão geométrica) mais dispersão para o meio absorvedor. Esta estratégia no regime de ótica de ondas requer estruturas fotônicas do tipo piramidal/cônico com materiais pouco absorvedores e com forte capacidade de interação com a luz; isto é, meios dielétricos micro-estruturados com alto n e baixo k no seu índice de refração complexo ($N=n+ik$). Tal pode ser realizado, por exemplo, com óxidos metálicos estruturados (por exemplo, TiO_2 ou óxidos condutores transparentes, OCT) padronizados na frente das células. Os autores mostraram que isso permite uma forte captação de luz (ganho de foto-corrente de até ~50% demonstrado com estruturas de TiO_2 em células Si de filme fino)¹¹ sem afetar o desempenho elétrico das células (ou seja, possibilitando um ganho de eficiência semelhante), entre outras vantagens descritas abaixo:

- 1) **Ganhos Óticos** - os efeitos combinados de anti-reflexão e dispersão de luz podem aumentar acentuadamente a absorção nos comprimentos de onda UV-visível e IVP, respetivamente; resultando num ganho de foto-corrente de banda larga superior às abordagens convencionais de AL (ex: texturização). A luz dispersa pode ser fortemente aprisionada dentro da célula quando acoplada a modos de guia de onda ressonantes, levando a picos pronunciados no espectro de absorção. Para estruturas periódicas esse aumento pode até ultrapassar o limite teórico *Lambertiano* em comprimentos de onda específicos relacionados com a periodicidade da estrutura de AL.¹¹
- 2) **Melhoras Elétricas** – as estruturas de AL podem ser incorporadas no topo de células planas de filme fino, sem aumentar a área superficial e a densidade de defeitos nas camadas; não prejudicando assim o desempenho elétrico através da recombinação/captura de portadores. Por outro lado, quando feitas de materiais OCT, as estruturas fotônicas podem reforçar a condutância do contato frontal dos dispositivos, como mostrado pelos autores.^{12,13}
- 3) **Maior Estabilidade** – as estruturas fotônicas integradas na frente das células podem levar a uma melhor estabilidade operacional dos dispositivos por dois mecanismos: 1) bloqueiam os fótons nocivos de maior energia da radiação UV, que degradam as propriedades eletrônicas dos materiais;¹⁴ 2) contribuem para o encapsulamento, dado que as micro-estruturas podem exibir propriedades super-hidrofóbicas que permitem uma funcionalidade

prática de repulsão de umidade.¹⁵ Ambos os mecanismos são particularmente vantajosos para ajudar na estabilidade de tecnologias FV com menor maturidade, como as células solares baseadas em perovskites.¹⁶

- 4) **Compatibilidade industrial** – os materiais dielétricos das estruturas fotônicas podem ser feitos de compostos abundantes, ou do mesmo material do absorvedor das células (como na texturização).¹⁷ Nesse sentido, eles podem ter custos muito mais baixos do que as abordagens de AL baseadas em plasmônica, por exemplo, que dependem de metais nobres bastante caros. Além disso, a padronização das estruturas pode ser realizada por processos de litografia de baixo custo e escaláveis, como os métodos de litografia coloidal (LC) descritos abaixo.¹⁸

Modelação eletromagnética

A natureza ressonante das estruturas de ótica de ondas limita substancialmente o espaço de parâmetros onde os efeitos de AL podem proporcionar melhorias excepcionais na absorção das camadas FV. A geometria das estruturas frontais precisa de estabelecer uma variação gradual do índice de refração efetivo, do ar para o absorvedor, para minimizar a reflexão. Ao mesmo tempo, ela deve interagir fortemente com a luz para produzir campos dispersos intensos, direcionados para o absorvedor de índice alto. Daí que, antes de qualquer implementação experimental é necessário realizar uma otimização rigorosa através de modelação, para entender a influência que os parâmetros das estruturas exercem sobre esses efeitos de AL, e procurar o melhor conjunto de parâmetros que maximiza a foto-corrente gerada.^{6,11}

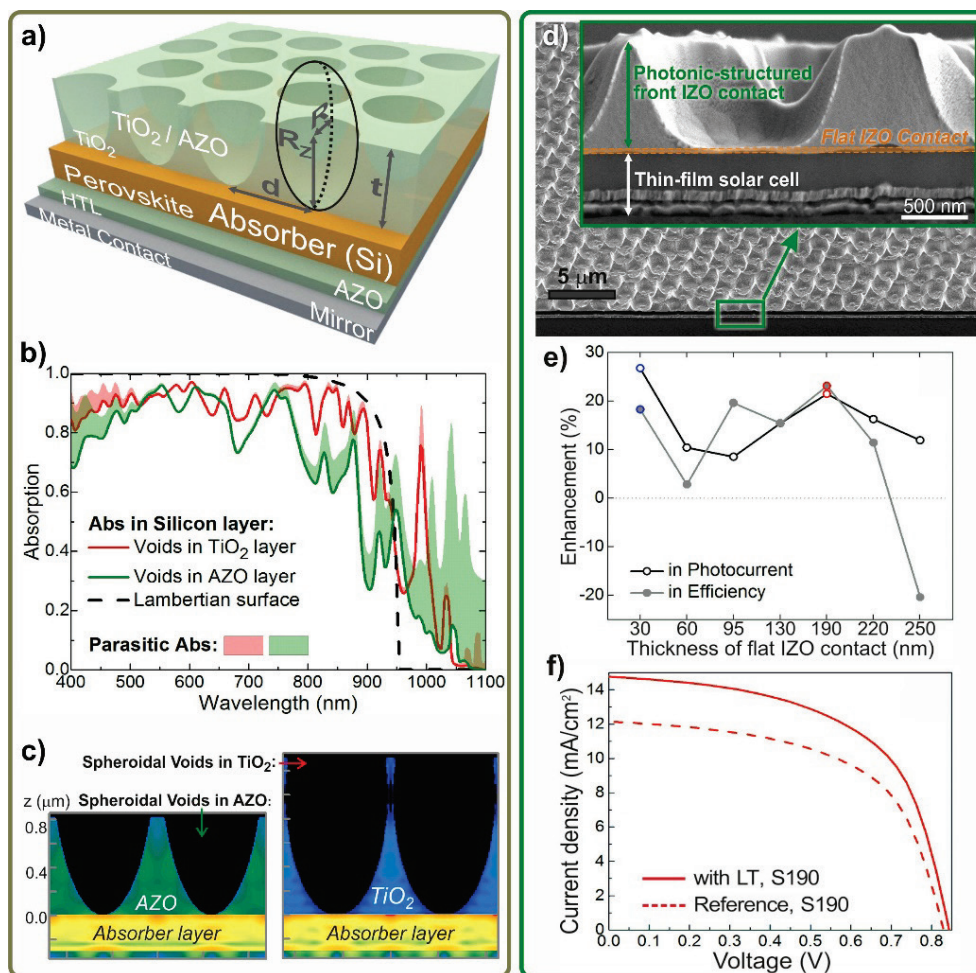


Fig. 3: a-c) Resultados de simulação DFDT de redes hexagonais de concavidades semi-esferoidais numa camada de TiO₂ ou AZO, integradas em células solares de Si de filme fino (300 nm). Os resultados mostram os espectros de absorção (b) e os perfis da taxa de geração de portadores (c) das estruturas otimizadas.⁶ d) Imagens SEM de uma célula solar de teste, composta pela estrutura de camadas: vidro (substrato) / Al + AZO (contato traseiro) / a-Si:H (junção *n-i-p*) / IZO (contato frontal); com uma camada adicional de IZO micro-estruturado. e) Ganho de J_{SC} e eficiência das células em função da espessura da camada plana de IZO, indicada a laranja em d), que separa o absorvedor de a-Si das estruturas de AL frontais. f) Curvas JV obtidas com a espessura plana de IZO (190 nm), marcada pelos círculos vermelhos em e), que permite o maior aumento de eficiência causado pelas estruturas de AL, em comparação com a célula de referência sem estruturas fotônicas.¹² Reproduzido com autorização da Elsevier.

A simulação da propagação dos campos eletromagnéticos em estruturas com dimensões comparáveis aos comprimentos de onda foi realizada utilizando um método numérico em 3D (diferenças finitas no domínio do tempo, FDTD). Este é um dos formalismos preferenciais para resolver problemas no regime de ótica de ondas, devido à sua simplicidade e versatilidade. Além disso, por ser um método no domínio do tempo, as soluções podem cobrir uma ampla gama de frequência com uma única simulação. Quando acoplados a um algoritmo de otimização de "procura inteligente", os programas FDTD permitem uma seleção eficaz dos conjuntos de parâmetros (ou seja, material, geometria) das estruturas de AL que maximizam a absorção de luz na camada FV (por exemplo, Si no caso da Fig. 3) enquanto minimizam as perdas óticas (i.e. reflexão e absorção parasítica nos outros materiais do dispositivo). Para isso, um algoritmo de otimização do tipo "exame de partículas"¹⁹ foi usado para procurar iterativamente os parâmetros ideais de diferentes arquiteturas de AL, usando a foto-corrente produzida pela célula como figura de mérito. Como exemplo, isso permitiu a determinação das estruturas otimizadas de AL para células solares baseadas em Si de filme fino apresentadas na Fig. 3a-c, compostas por concavidades semi-esferoidais numa camada de TiO₂ ou AZO.^{6,11}

As razões para a escolha desses materiais são as seguintes. O TiO₂ foi identificado como um meio preferencial para estruturas de AL frontais devido à parte real (n) alta do índice de refração, que favorece os efeitos de anti-reflexão e dispersão de luz, assim como a uma baixa parte imaginária (k) na gama de comprimentos de onda visível-IVP, o que implica uma absorção parasítica reduzida.^{6,10,11} Apesar destas propriedades óticas vantajosas, a baixa condutividade elétrica do TiO₂ dificulta a criação de um bom contato frontal nos dispositivos. Por esse motivo, apesar do menor n e maior k dos OCTs, eles podem constituir materiais fotônicos preferenciais para a face frontal das células, em vista do seu muito melhor desempenho elétrico. Em particular, a abundância, não-toxicidade e excelente transparência e propriedades elétricas dos OCTs baseados em ZnO (por exemplo: AZO, IZO) fazem com que estes materiais sejam atualmente considerados as melhores alternativas aos OCTs convencionais baseados em ITO.²⁰

Aplicação experimental em células solares de filme fino

Foi demonstrado que estruturas eficazes de ótica de ondas podem ser feitas de materiais baratos, e podem ser produzidas em escala industrial através de processos de litografia de baixo custo e de grande área. Um dos métodos preferenciais para a padronização fotônica é conhecido como litografia coloidal (LC).^{10,21} Consiste em depositar uma mono-camada compacta de micro-esferas coloidais de poliestireno depositadas por processos de revestimento em fase líquida. As micro-esferas são então moldadas pela aplicação de gravura iônica reativa (*dry-etching*), resultando numa rede hexagonal não-compacta de esferóides que atua como a máscara para a subsequente deposição de material. Finalmente, os coloides são removidos (*lift-off*), deixando apenas o material micro-estruturado na superfície frontal (Fig. 3d). A LC é uma técnica particularmente vantajosa para aplicação em FV, pois pode ser adaptada para estruturar com precisão qualquer material com as dimensões apropriadas para AL, e pode ser implementada em qualquer tipo de célula solar com diferentes materiais absorvedores (com base em Si,¹³ perovskites,²² CIGS,²³ tandems,²⁴ etc).

Os autores desenvolveram um método inovador de LC para implementar estruturas fotônicas feitas de materiais OCT, que podem desempenhar o duplo papel de elétrodo frontal e de meio de AL.¹² Além dos benefícios, esta solução também é eletricamente vantajosa devido ao uso de um OCT micro-estruturado que permite maior volume de material do elétrodo sem perdas óticas, permitindo uma menor resistência de folha no contato frontal. Além disso, evita o uso de outro material distinto para o meio fotônico, uma vez que o OCT frontal pode assumir esse papel, reduzindo assim a complexidade e os custos de processamento. Para explorar estas vantagens, foram aplicados contatos frontais de OCT estruturado (feitos de IZO) em células solares de teste de a-Si:H.¹² A Fig. 3d mostra o contato de IZO micro-estruturado padronizado nas células com um processo de LC. A rede hexagonal resultante, com perfis piramidais de ~850 nm de altura, cobre uniformemente a área ativa das células solares, com uma periodicidade definida pelo diâmetro inicial (1.6 μm) das esferas coloidais usadas como máscara. Para além dos parâmetros geométricos da estrutura fotônica, outro parâmetro crítico é a espessura da camada plana de IZO que separa a base dos perfis piramidais da camada absorvedora de Si. Quanto menor a separação, maiores podem ser os ganhos óticos devido aos efeitos do AL, mas a presença dessa camada plana é sempre necessária para garantir uma resistência de folha suficientemente baixa no contato frontal.

O compromisso associado à separação entre o meio fotônico e absorvedor foi cuidadosamente estudado.¹² Como mostra a Fig. 3e, foram encontradas 2 espessuras da camada plana de IZO que levam a resultados particularmente bons: 30 nm (células S30) e 190 nm (células S190 - JVs mostradas na Fig. 3f). Nas células S30, as estruturas de AL são colocadas muito perto da camada de a-Si, por isso a J_{sc} obtida é alta, mas o desempenho elétrico (V_{oc} , FF) dos dispositivos é fraco devido à espessura ultra-fina da camada de IZO plana que conecta o contato frontal. A aplicação das estruturas de AL feitas de IZO reforça a condutividade desse contato devido à incorporação de material IZO adicional, por isso a eficiência das células S30 é bastante aumentada devido a melhorias óticas e elétricas. No caso das células S190, a maior separação entre as estruturas de AL e o a-Si é compensada pelo reforço elétrico do contato superior de IZO, e pela ação de anti-reflexão mais otimizada da camada plana de IZO, permitindo assim o maior ganho de eficiência (23.1%) e os valores absolutos mais altos de J_{sc} (14.8 mA/cm²) e eficiência (7.2%) alcançados neste estudo.

VANTAGENS ADICIONAIS: MELHORIA DA ACEITAÇÃO ANGULAR E AUTO-LIMPEZA

A resposta optoelectrónica das células analisadas até agora foi obtida sob iluminação normal às mesmas. No entanto, é importante analisar a resposta das células sob incidência oblíqua, principalmente com dispositivos de filme fino que geralmente não são montados em plataformas de seguimento solar. Além disso, se as células estiverem integradas em substratos flexíveis, elas poderão operar curvadas/dobradas, com uma gama de ângulos de incidência a iluminar toda a sua área ativa. Portanto, se a resposta não for omnidirecional, uma redução da J_{SC} em uma parte da área ativa pode causar uma queda substancial na corrente total fornecida pelas células. Assim, é preciso implementar estruturas de AL capazes de fornecer valores de J_{SC} tão altos e independentes quanto possível do ângulo de incidência.^{6,17}

A análise da resposta angular das células S30 e S190 mostrou que os valores absolutos de foto-corrente e voltagem são máximos para 0° (luz incidente normal à superfície da célula) e mínimos para 90° (luz paralela à superfície).¹² Como esperado, quando o ângulo de incidência aumenta, aumentam as perdas por reflexão que reduzem a potência gerada. No entanto, ao observar a resposta angular dos valores de ganho, observou-se que as estruturas de AL são ainda mais benéficas para iluminação oblíqua. As células S190 apresentam ganhos de eficiência e J_{SC} semelhantes para ângulos distantes da incidência normal, atingindo respetivamente 52% e 53.2% a ângulos de ±70°. Com as S30, o ganho de J_{SC} segue uma tendência parecida, mas o ganho da eficiência é ainda maior com o aumento do ângulo, atingindo 52.2% a ângulos de ±40°. Tal deve-se principalmente ao facto de que, com o aumento do ângulo, haver uma queda mais acentuada da eficiência da célula de referência plana do que da célula com AL.

Num outro trabalho posterior foi desenvolvida uma estrutura de ótica de ondas diferente, mas com ganhos igualmente pronunciados num amplo intervalo espectral e angular, composta por uma geometria de cones também fabricada por LC.¹⁵ Neste estudo foi usado um revestimento de parileno micro-padronizado, com uma rede hexagonal de cones (ver Fig. 4c), após ter sido aplicado no OCT frontal de células solares de nc-Si:H. A Fig. 4a mostra as curvas JV adquiridas com ângulos de iluminação entre 0° e 90°. O primeiro aspeto a destacar é um aumento pronunciado de J_{SC} , relativamente à referência sem o filme micro-estruturado de parileno. O gráfico da Fig. 4b mostra a influência do ângulo de iluminação nos ganhos de eficiência e J_{SC} , relativamente à referência plana. Tais valores de ganho aumentam com o ângulo até ~50°, atingido ganhos máximos de 52% e 61% em J_{SC} e eficiência, respetivamente, enquanto que o V_{OC} e o FF apenas reduzem marginalmente com o aumento do ângulo. Consequentemente, estima-se que o filme micro-estruturado permita aumentos substanciais (>35%) da potência diária fornecida pelas células.

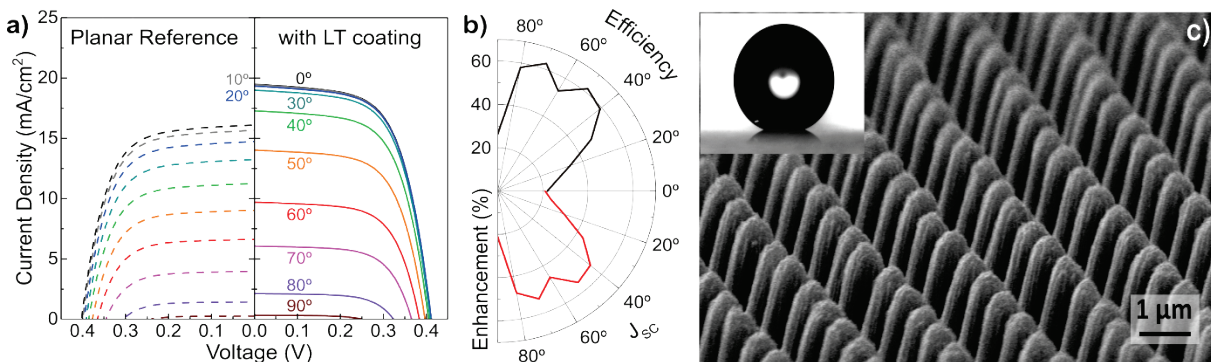


Fig. 4: a) Curvas JV das células solares antes (referência não revestida, à esquerda) e após (à direita) a deposição do parileno com estruturas fotónicas mostrado na imagem c), para diversos ângulos de iluminação de 0° a 90°. b) Gráfico polar que mostra a dependência angular do ganho de eficiência (*quadrante superior*) e de foto-corrente (*quadrante inferior*) da célula solar com AL em relação à célula de referência plana. c) Imagem SEM da superfície do parileno micro-estruturado por LC, resultando numa superfície super-hidrofóbica onde as gotas de água (ver imagem no canto superior esquerdo e também Fig. 1c) deslizam facilmente devido à fraca adesão à superfície.¹⁵

Reproduzido com autorização da Wiley.

Curiosamente, no desenvolvimento dos filmes de parileno micro-estruturado da Fig. 4 para AL, foi observado que a micro-rugosidade e a modificação química induzida na superfície torna a face das células super-hidrofóbica, com ângulos de contacto com a água de até 165.6°; apresentando assim muito pouca adesão à água e alcançando, por isso, os requisitos para auto-limpeza como ilustrado na Fig. 4c e Fig. 1c.¹⁵ É sabido que a acumulação de poeiras, neve ou outras partículas nos painéis solares reduz a captura de luz e promove o aceleramento da degradação (ex: pela formação de zonas quentes, designadas *hot-spots*, induzidas por sombreamento prolongado), aumentando assim a imprevisibilidade da resposta dos dispositivos e perdas consideráveis de eficiência. Isto representa um custo severo em instalações FV de grande escala, não só pela redução da potência gerada pelos painéis “sujos”, mas também porque torna obrigatória a sua limpeza periódica. Para mitigar este problema, uma das soluções mais eficazes é a modificação extrema das propriedades de molhabilidade da superfície através de revestimentos super-hidrofóbicos.

Tais coberturas são inspiradas nas folhas de certas plantas (ex: flôr de *Lotus*) que possuem capacidade de auto-limpeza, dado que a super-hidrofobicidade faz com que as gotículas de água possam escorrer facilmente para fora da superfície, levando consigo as poeiras depositadas e deixando a superfície limpa. Além disso, como explorado aqui,¹⁵ as micro-estruturas necessárias para a super-hidrofobicidade encontram-se dentro do intervalo de parâmetros geométricos favoráveis aos efeitos de AL estudados no regime de ótica de ondas, permitindo assim uma dupla melhora das propriedades óticas e do desempenho em condições ambientais exteriores das células solares.¹¹

O parileno-c foi o material preferido para este estudo da Fig. 4, dado que é um polímero muito estável, com excelentes propriedades de barreira para encapsulamento, e baixa energia superficial para adesão da água. Além disso, goza de elevada transparência ótica, índice de refração adequado para anti-reflexão, e resistência mecânica e flexibilidade. A hidrofobicidade do parileno é controlada através do ajuste simultâneo das corrugações superficiais (i.e. rugosidade, elementos padronizados) e da composição química da superfície com o processo de micro-estruturação por LC.

COMENTÁRIOS FINAIS

Foi demonstrado que o uso de estruturas fotónicas de ótica de ondas, integradas na face frontal de células solares, é uma solução atrativa para aumentar a foto-corrente gerada devido à melhora da absorção em todo o espectro solar, assim como da aceitação angular. Os limites fundamentais de AL no regime de ótica de ondas não estão ainda totalmente entendidos pela comunidade,¹¹ mas tornou-se claro que este tipo de estruturas tem potencial para a gestão de luz a níveis bem superiores aos da ótica geométrica convencional.⁷ É essencial prosseguir com a investigação teórica deste tipo de estruturas à escala dos comprimentos de onda, para permitir uma compreensão melhor de todas as suas potencialidades de gestão de luz que podem ser de grande importância para a maioria das tecnologias opto-eletrónicas (FV, computação quântica, LEDs, sensores óticos, etc).

Importa também salientar que a integração das estruturas fotónicas no contacto frontal de células planas não danifica o desempenho elétrico dos dispositivos (como acontece com AL convencional baseado em texturização), por isso os ganhos alcançáveis em eficiência são tão altos (ou até superiores) como os ganhos de foto-corrente. Para além disso, ficou provado que as vantagens aqui demonstradas com estruturas de ótica de ondas não estão apenas limitadas a melhoras de eficiência, mas também possibilitam: 1) o uso de materiais absorsores mais finos, que permitem a redução dos custos e tempo de fabrico das células, assim como flexibilidade mecânica e diminuição da quantidade de materiais críticos/perigosos em certos tipos de tecnologias FV;¹⁷ 2) o reforço da estabilidade dos dispositivos, principalmente para células solares de perovskite, devido à proteção contra radiação UV e humidade (através das propriedades super-hidrofóbicas das micro-estruturas).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado por fundos FEDER através to programa COMPETE 2020 e por fundos nacionais através da Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia, no âmbito dos projectos UID/CTM/50025/2019, SuperSolar (PTDC/NAN-OPT/28430/2017), TACIT (PTDC/NAN-OPT/28837/2017) e LocalEnergy (PTDC/EAM-PEC/29905/2017).

REFERÊNCIAS

- (1) T. Vicente, A.; Araújo, A.; Mendes, M. J.; Nunes, D.; Oliveira, M. J.; Sanchez-Sobrado, O.; Ferreira, M. P.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Multifunctional Cellulose-Paper for Light Harvesting and Smart Sensing Applications. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6 (13), 3143–3181.
- (2) Aguas, H.; Ram, S. K.; Araujo, A.; Gaspar, D.; Vicente, A.; Filonovich, S. A.; Fortunato, E.; Martins, R.; Ferreira, I. Silicon Thin Film Solar Cells on Commercial Tiles. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (11), 4620–4632.
- (3) Panasonic PV panels for Toyota cars <https://www.pv-magazine.com/2017/02/28/panasonic-to-supply-pv-panels-batteries-for-toyota-prius/> (accessed May 5, 2017).
- (4) Águas, H.; Mateus, T.; Vicente, A.; Gaspar, D.; Mendes, M. J.; Schmidt, W. A.; Pereira, L.; Fortunato, E.; Martins, R. Thin Film Silicon Photovoltaic Cells on Paper for Flexible Indoor Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25 (23), 3592–3598.
- (5) Ye, M.; Hong, X.; Liu, X.-Y. Recent Advancements in Perovskite Solar Cells: Flexibility, Stability and Large Scale. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 6755–6771.
- (6) Mendes, M. J.; Haque, S.; Sanchez-Sobrado, O.; Araújo, A.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Optimal-Enhanced Solar Cell Ultra-Thinning with Broadband Nanophotonic Light Capture. *iScience* 2018, 3, 238–254.
- (7) Mendes, M. J.; Sanchez-Sobrado, O.; Haque, S.; Mateus, T.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Wave-Optical Front Structures on Silicon and Perovskite Thin-Film Solar Cells. In *Solar Cells and Light Management*; Elsevier, 2020; pp 315–354.

- (8) Vicente, A. T.; Araújo, A.; Gaspar, D.; Santos, L.; Marques, A. C.; Mendes, M. J.; Pereira, L.; Fortunato, E.; Martins, R. Optoelectronics and Bio Devices on Paper Powered by Solar Cells. In *Nanostructured Solar Cells*; InTech, 2017.
- (9) Vicente, A.; Aguas, H.; Mateus, T.; Araujo, A.; Lyubchik, A.; Siitonen, S.; Fortunato, E.; Martins, R. Solar Cells for Self-Sustainable Intelligent Packaging. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3 (25), 13226–13236.
- (10) Sanchez-Sobrado, O.; Mendes, M. J.; Haque, S.; Mateus, T.; Araujo, A.; Aguas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Colloidal-Lithographed TiO₂ Photonic Nanostructures for Solar Cell Light Trapping. *J. Mater. Chem. C* 2017, 5 (27), 6852–6861.
- (11) Mendes, M. J.; Araújo, A.; Vicente, A.; Águas, H.; Ferreira, I.; Fortunato, E.; Martins, R. Design of Optimized Wave-Optical Spheroidal Nanostructures for Photonic-Enhanced Solar Cells. *Nano Energy* 2016, 26, 286–296.
- (12) Sanchez-Sobrado, O.; Mendes, M. J.; Mateus, T.; Costa, J.; Nunes, D.; Aguas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Photonic-Structured TCO Front Contacts Yielding Optical and Electrically Enhanced Thin-Film Solar Cells. *Sol. Energy* 2020, 196, 92–98.
- (13) Sanchez-Sobrado, O.; Mendes, M. J.; Haque, S.; Mateus, T.; Aguas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Lightwave Trapping in Thin Film Solar Cells with Improved Photonic-Structured Front Contacts. *J. Mater. Chem. C* 2019, 7, 6456–6464.
- (14) Haque, S.; Mendes, M. J.; Sanchez-Sobrado, O.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Photonic-Structured TiO₂ for High-Efficiency, Flexible and Stable Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* 2019.
- (15) Centeno, P.; Alexandre, M. F.; Chapa, M.; Pinto, J.; Deuermeier, J.; Mateus, T.; Fortunato, E.; Martins, R.; Águas, H.; Mendes, M. J. Self-Cleaned Photonic-Enhanced Solar Cells with Nanostructured Parylene-C. 2020.
- (16) Habisreutinger, S. N.; McMeekin, D. P.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Research Update: Strategies for Improving the Stability of Perovskite Solar Cells. *APL Mater.* 2016, 4 (9), 091503.
- (17) Haque, S.; Alexandre, M.; Mendes, M. J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Design of Wave-Optical Structured Substrates for Ultra-Thin Perovskite Solar Cells. *Appl. Mater. Today* 2020, 20, 100720.
- (18) Karg, M.; König, T. A. F.; Retsch, M.; Stelling, C.; Reichstein, P. M.; Honold, T.; Thelakkat, M.; Fery, A. Colloidal Self-Assembly Concepts for Light Management in Photovoltaics. *Mater. Today* 2015, 18 (4), 185–205.
- (19) Mendes, M. J.; Schmidt, H. K.; Pasquali, M. Brownian Dynamics Simulations of Single-Wall Carbon Nanotube Separation by Type Using Dielectrophoresis. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112 (25), 7467–7477.
- (20) Marouf, S.; Beniaiche, A.; Kardarian, K.; Mendes, M. J.; Sanchez-Sobrado, O.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Low-Temperature Spray-Coating of High-Performing ZnO:Al Films for Transparent Electronics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2017, 127, 299–308.
- (21) Torrisi, G.; Luis, J. S.; Sanchez-Sobrado, O.; Raciti, R.; Mendes, M. J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R.; Terrasi, A. Colloidal-Structured Metallic Micro-Grids: High Performance Transparent Electrodes in the Red and Infrared Range. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, 197, 7–12.
- (22) Alexandre, M.; Chapa, M.; Haque, S.; Mendes, M. J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Optimum Luminescent Down-Shifting Properties for High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2 (4), 2930–2938.
- (23) Salomé, P. M. P.; Vermang, B.; Ribeiro-Andrade, R.; Teixeira, J. P.; Cunha, J. M. V.; Mendes, M. J.; Haque, S.; Borme, J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R.; González, J. C.; Leitão, J. P.; Fernandes, P. A.; Edoff, M.; Sadewasser, S. Passivation of Interfaces in Thin Film Solar Cells: Understanding the Effects of a Nanostructured Rear Point Contact Layer. *Adv. Mater. Interfaces* 2018, 5 (2), 1701101.
- (24) Chapa, M.; Alexandre, M. F.; Mendes, M. J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. All-Thin-Film Perovskite/C-Si Four-Terminal Tandems: Interlayer and Intermediate Contacts Optimization. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2 (6), 3979–3985.