

**MELHORAMENTO ÓTICO DE CÉLULAS SOLARES  
TANDEM COM BASE EM SILÍCIO CRISTALINO****Pera D., Costa I., Vilhena D., Cardoso J., Gaspar G., Brito M.C., Lobato K., Serra J.M., Silva J.A.\***Instituto Dom Luiz- Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa,  
Edifício C1, Campo Grande, 1749-016 Portugal\* autor correspondente: [jose.silva@fc.ul.pt](mailto:jose.silva@fc.ul.pt)<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2043>

## RESUMO

A estratégia mais promissora para reduzir o custo da eletricidade fotovoltaica é o aumento da eficiência dos sistemas. As células de silício cristalino estão cada vez mais próximas do seu limite teórico de eficiência, sendo por isso progressivamente mais difícil aumentar a sua eficiência. As células solares tandem com base em silício cristalino são um dos caminhos mais promissores para atingir uma eficiência de conversão para além dos 30% com um custo competitivo. Neste artigo é apresentada uma proposta de célula tandem com base em silício cristalino de com três terminais em que as subcélulas são ligadas em paralelo, sendo também propostas algumas estratégias para melhorar as propriedades óticas deste dispositivo. São apresentados os resultados do desenvolvimento de um método de melhoramento do desempenho ótico do silício cristalino, baseado em gravação química assistida por metal, e de simulações numéricas de dispositivos.

PALAVRAS-CHAVE: Células tandem, Silício cristalino, Melhoramento ótico

## ABSTRACT

The most promising strategy to reduce the cost of photovoltaic electricity is to increase the systems' efficiency. Crystalline silicon cells are getting closer to their theoretical efficiency limit, which is why it is progressively more difficult to increase their efficiency. Crystalline silicon-based tandem solar cells are one of the most promising ways to achieve conversion efficiency beyond 30% at a competitive cost. This article presents a proposal for a tandem cell based on crystalline silicon with three terminals in which the subcells are connected in parallel, and some strategies to improve the optical properties of this device are proposed. The results of the development of a method to improve the optical performance of crystalline silicon, based on metal-assisted chemical etching and numerical device simulations' results are presented.

KEYWORDS: Tandem cells, Crystalline silicon, Optical improvement

## INTRODUÇÃO

O atual crescimento do mercado fotovoltaico (FV) tem-se baseado fundamentalmente nas tecnologias de silício cristalino, que entre monocristalino e multicristalino representaram mais de 90% da potência FV instalada em 2019 (Fraunhofer, 2020). Juntamente com este crescimento tem-se verificado uma forte e contínua redução do preço dos dispositivos FVs. Nos últimos anos este preço atingiu um valor tão reduzido que, em muitos casos, o custo dos painéis fotovoltaicos representou menos de metade do custo do sistema FV (Fraunhofer, 2020). Assim, a forma mais eficaz de reduzir o custo da energia fotovoltaica é aumentar a eficiência do dispositivo. Na verdade, a redução do custo do dispositivo fotovoltaico tem impacto em menos de 50% do custo total do sistema, enquanto que o aumento de eficiência tem impacto na totalidade do custo do sistema FV.

As células solares de silício têm visto a sua eficiência de conversão aumentar, estando a aproximar-se do seu limite de eficiência teórico denominado limite de Shockley-Queisser (Shockley & Queisser, 1961). Um dos conceitos mais promissores em termos de alta-eficiência de conversão é o conceito de célula tandem ou de multijunção. Uma célula tandem é composta por várias subcélulas empilhadas verticalmente, cada uma especializada na absorção de uma parte do espectro solar. A utilização deste tipo de célula permite alcançar eficiências muito elevadas, que teoricamente podem atingir 68%, para a radiação de um Sol, e 86% sob radiação concentrada (De Vos, 1980). Efetivamente os atuais recordes mundiais de eficiência para a radiação de um Sol e sob concentração, respetivamente 47.1% e 39.2% pertencem ambos a uma célula tandem de seis junções (NREL, 2020). Estas células de elevada eficiência foram obtidas utilizando materiais dos grupos III e V, sendo o seu custo demasiado elevado para que possam competir com as tecnologias de silício cristalino no mercado terrestre, sendo apenas utilizadas em mercados de nicho como as aplicações espaciais. O elevado custo deste tipo de células deve-se sobretudo a três razões: i) os métodos de produção utilizados; ii) a estrutura de empilhamento vertical do dispositivo que obriga à existência de acordo entre as redes cristalinas dos materiais que compõem as diferentes subcélulas; iii) as subcélulas estão ligadas em série o que obriga a que todas as subcélulas tenham a mesma corrente fotografada.

Mais recentemente tem-se verificado um aumento da investigação de células tandem com base em silício cristalino. Este tipo de células solares tem o aliciente de juntar o elevado potencial das células de multijunção à elevada maturidade e competitividade das tecnologias de silício cristalino. Esta trajetória tecnológica tem o potencial de produzir células solares com eficiências acima dos 30% a um custo competitivo.

Outra forma de reduzir o custo de produção das células de multijunção é a utilização de arquiteturas de célula alternativas, em que as células não estão ligadas em série, permitindo a otimização das respetivas correntes de curto-circuito de forma independente (Jimeno et al., 2016). Neste artigo será descrita a abordagem do projecto TaCIIt que propõe a utilização de uma célula tandem de três terminais, na qual as diferentes subcélulas estão ligadas em paralelo. Será também descrita a estratégia adotada para aumentar a eficiência ótica das células tandem com base em silício cristalino.

## CÉLULA SOLAR TANDEM DE TRÊS TERMINAIS

O projeto TaCIIt – Células tandem melhoradas opticamente, tem como objetivo o desenvolvimento de células de multijunções de elevado rendimento, baseadas em silício cristalino utilizando uma estrutura de célula com três terminais (Fig. 1).

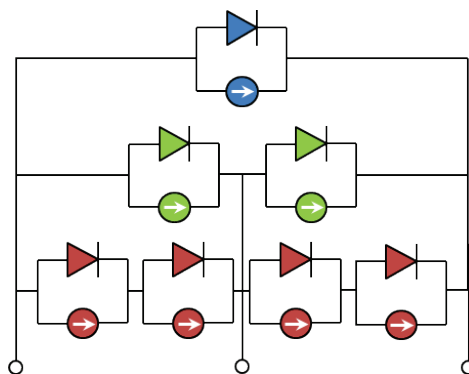


Fig. 1. Esquema de célula solar tandem de três terminais, adaptado de (Jimeno et al., 2016).

Neste dispositivo, as diferentes subcélulas estão ligadas em paralelo, pelo que cada nível de subcélulas deve ter mesma tensão de funcionamento que o nível anterior. Nesta célula de multijunção, a subcélula intermédia é uma

célula de silício cristalino de contactos traseiros interdigitados (IBC). Por sua vez, a célula inferior, destinada a absorver a radiação infravermelha, é uma célula de silício-germânio (Si/Ge) que será depositada na parte traseira da célula de silício. A escolha da subcélula superior, especializada na absorção de radiação ultravioleta e, portanto, de elevado hiato de energia, está ainda em aberto. De forma a garantir o equilíbrio de tensão entre todos os níveis da célula tandem, as células de Si/Ge devem apresentar uma tensão de funcionamento de cerca de metade das células IBC, existindo assim duas células Si/Ge por cada IBC. De modo semelhante, as células do nível superior deverão ter uma tensão de funcionamento de aproximadamente o dobro da tensão das células IBC, existindo duas células IBC por cada uma destas células.

## MÉTODOS

A nível experimental, além da produção das subcélulas, um dos focos principais do projeto TaCIIt é o desenvolvimento de estruturas avançadas de captura de luz com o objetivo de melhorar o desempenho ótico da célula de multijunção. Uma das técnicas utilizada para obter este tipo de estruturas é a técnica de texturização química assistida por metais (i.e.: *metal assisted chemical etching* - MACE), que tem sido aplicada neste projeto a amostras de silício cristalino. Paralelamente o Cenimat/i3N, parceiro do projeto TaCIIt, está a desenvolver materiais transparentes condutores microestruturados que visam melhorar o aproveitamento de radiação vermelha e infravermelha em células de multijunção (Torrise et al., 2019).

As texturizações químicas, MACE, realizadas usaram ácido fluorídrico (HF), peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>). Foi feito um estudo de sensibilidade do processo de texturização à variação do tempo de reação, das concentrações dos reagentes de HF e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ao rácio de concentrações destes reagentes ( $\rho = \frac{[HF]}{([H_2O_2] + [HF])}$ ) (Chartier et al., 2008).

As amostras foram caracterizadas através da medição da refletância espectral no intervalo 350-1050 nm, utilizando um espectrómetro UV-Vis, e da análise morfológica das micro e nanoestruturas criadas durante o processo de texturização através de imagiologia por microscopia eletrónica de varrimento.

O desenvolvimento laboratorial das estruturas de captura de luz tem sido acompanhado por simulações computacionais com vista a avaliação da sua qualidade ótica e conseqüente impacto no desempenho optoelectrónico de cada subcélula e do dispositivo completo. As simulações óticas são realizadas utilizando o método diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD - *Finite Difference Time Domain*) para resolver as equações de onda de Maxwell (Archambeault et al., 2012, Mendes et al., 2016), uma vez que as estruturas, de forma e distribuição aleatórias e de dimensão variável, obtidas pela técnica MACE possuem a mesma ordem de magnitude dos comprimentos de onda do espectro de interesse, estando por isso abaixo do limite Lambertiano para a difusão. Esta característica inviabiliza o recurso a modelos de ótica de análise de raios, requerendo uma análise do comportamento ondulatório da interação da radiação com as superfícies texturizadas (Bhattacharya & John, 2019). As superfícies obtidas experimentalmente são reproduzidas numericamente com recurso a um algoritmo de reconstrução, utilizando imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) obtidas com diferentes ângulos de vista (Pera et al., 2020a). Os modelos de superfície são depois convertidos em modelos de substratos com espessuras adequadas à aplicação concreta do dispositivo fotónico e com os quais se realizam as simulações óticas FDTD.

## RESULTADOS

### Otimização ótica das amostras de silício cristalino por texturização MACE

Os resultados das texturizações efetuadas em amostras de silício monocristalino confirmaram a capacidade do processo MACE reduzir de forma muito significativa a refletância das amostras na gama espectral de interesse para aplicações fotovoltaicas e estão de acordo com resultados preliminares previamente apresentados (Costa et al., 2020). Na Fig. 2 apresenta-se a comparação entre uma amostra de silício cristalino (c-Si) polido e outra texturizada por MACE com uma solução com  $\rho=0.92$ . Pode observar-se que a redução da refletância ocorreu de forma quase uniforme ao longo de todo o intervalo espectral analisado. Esta amostra alcançou uma refletância efetiva de 3.15%. Sendo que o valor mais baixo observado, por aplicação desta técnica, foi de 3.02%

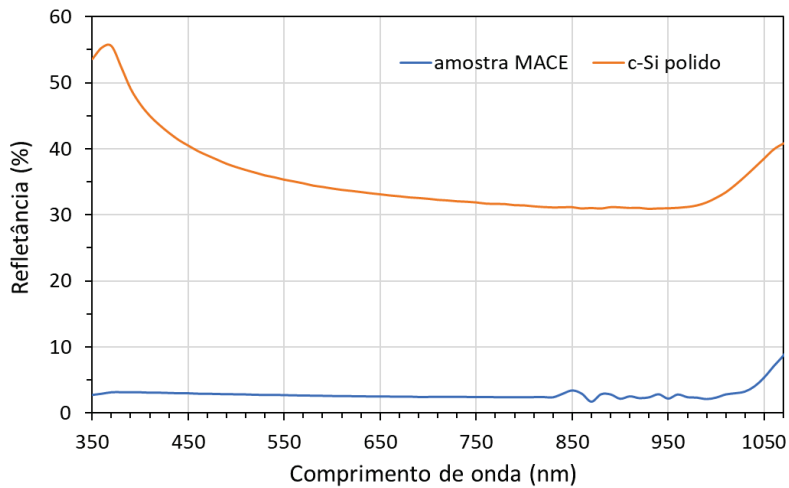


Fig 2. Refletância espectral para uma amostra texturizada com uma solução com  $\rho=0.92$ , comparada com uma amostra de silício cristalino (c-Si) polido.

O estudo da sensibilidade do processo MACE ao rácio molar  $\rho$  mostrou que existe uma transição de regime para  $\rho>0.82$ , a partir da qual a refletividade é fortemente reduzida (Fig 3). Verificou-se também que existe um intervalo ótimo para  $\rho$  entre 0.85 e 0.95 para o qual os valores de  $R_{eff}$  atingem o seu mínimo.

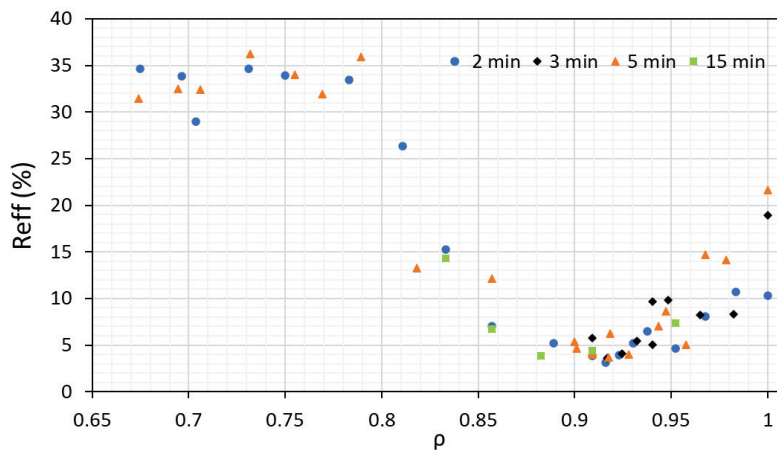


Fig. 3. Refletividade efetiva em função do rácio molar  $\rho$ , para três tempos de texturização diferentes, adaptado de (Pera et al., 2020b).

### Resultados das simulações FDTD

A título de exemplo dos resultados obtidos por simulação computacional para o desempenho ótico das estruturas obtidas através da técnica MACE, refere-se uma texturização obtida para um rácio de concentrações de reagentes de ( $\rho=0.92$ ), com a qual se mediu experimentalmente uma refletividade efetiva de 3.02%. A amostra, ilustrada na Fig. 4, com uma coloração bastante homogénea (a) e de tom escuro, apresenta uma texturização superficial densa e irregular caracterizada pela presença de microestruturas (b) com altura máxima de 1.67  $\mu\text{m}$ .

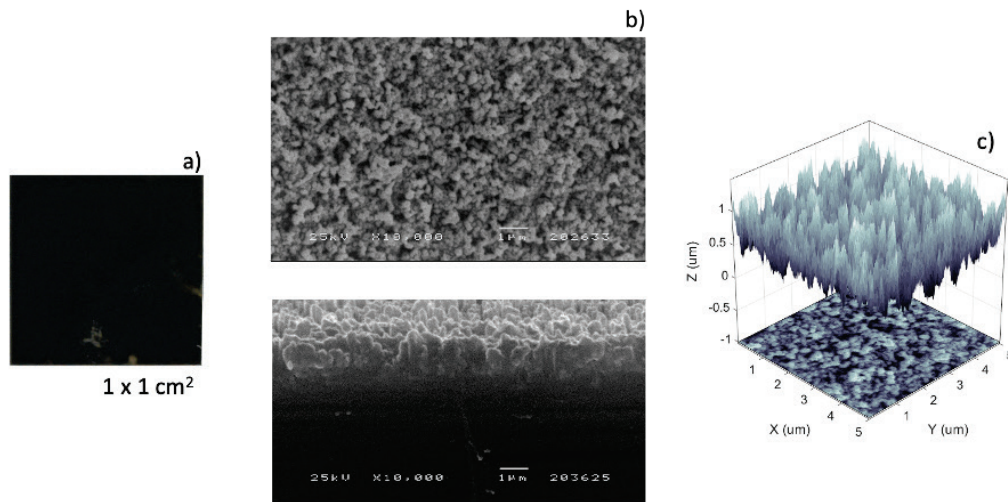


Fig. 4. Exemplo de uma superfície texturizada por MACE. a) fotografia b) imagens SEM c) modelação 3D.

As simulações FDTD desta superfície foram realizadas para um substrato com 150  $\mu\text{m}$ , tendo-se obtido uma refletividade efetiva muito próxima da medida experimentalmente, 3.4%. Tal como se pode constatar na Fig. 5, o perfil espectral da refletância obtido na simulação FDTD apesar de muito próximo do obtido experimentalmente, apresenta diferenças significativas nomeadamente nos extremos do espectro de interesse o que justificam a variação observada para a refletividade efetiva. Nos comprimentos de onda mais curtos, a diferença observada entre os perfis deve-se ao facto de a simulação contemplar apenas uma pequena área da amostra, por uma questão de limitação da capacidade computacional, evidenciando a importância da influência das estruturas com maior rácio entre altura e área ocupada para a absorção destes comprimentos de onda, cuja representatividade da sua densidade no modelo simulado não foi suficiente. Este resultado pode ser melhorado aumentando a área do modelo computacional ou através da convolução dos perfis obtidos para várias simulações de áreas de superfície menores provenientes de diferentes localizações da superfície em análise. No extremo oposto, a diferença observada deve-se fundamentalmente à reemissão espectral do silício junto à região de energia do seu hiato natural, que não é contemplada na simulação.

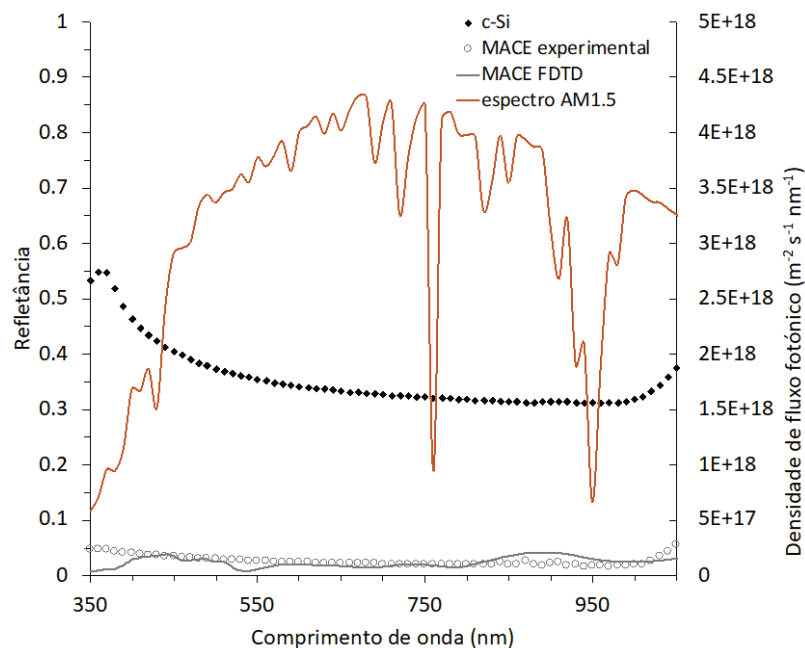


Fig 5. Perfis de refletância espectral obtidos experimentalmente e por simulação FDTD.

Da simulação da taxa de geração de portadores resultou uma densidade máxima de corrente fotogerada de 45.5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , excluindo à partida os mecanismos de recombinação de portadores quer à superfície quer ao longo da espessura do substrato de silício. Este resultado demonstra o elevado potencial desta técnica de texturização

superficial para melhorar o desempenho de uma célula solar tendo em conta que a densidade de corrente fotogerada típica do silício é inferior a metade deste valor.

#### COMENTÁRIOS FINAIS

O estudo de texturização MACE efetuado demonstrou a utilidade deste método para reduzir significativamente a refletância do silício em toda a gama do espectro solar de interesse fotovoltaico. O valor mais baixo de refletividade efetiva obtido foi de 3.02% para uma texturização efetuada com  $\rho=0.92$ . O estudo de sensibilidade do processo MACE ao valor do rácio molar  $\rho$ , não só provou existir a existência de um valor mínimo de  $\rho=0.82$  a partir do qual se verifica uma forte redução de  $R_{\text{eff}}$ , como sugere a existência de um intervalo ótimo para  $\rho$  entre 0.85 e 0.95 para o qual se obtém os valores mínimos para a refletividade. Os resultados das simulações FDTD do desempenho ótico destas estruturas efetuados com base nas imagens SEM das estruturas MACE obtidas provaram a validade do método de simulação desenvolvido.

O passo seguinte será desenvolver um modelo computacional optoeletrónico de uma célula IBC com as estruturas obtidas pelo processo MACE de modo a avaliar o seu desempenho, ao qual se seguirá a sua produção experimental.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento à Fundação para a Ciência e Tecnologia no âmbito do projeto TaCit / PTDC/NAN-OPT / 28837 / 2017. Agradecemos também à Doutora Olinda Monteiro pela utilização do Espectrómetro UV-Vis, ao Telmo Nunes pelo seu apoio nas observações de microscópio eletrónico, e aos professores Carlos Del Cañizo, Ignacio Tobías e Juan Carlos Jimeno pelas frutuozas discussões científicas.

#### REFERÊNCIAS

- Archambeault, B. R., Ramahi, O. M., & Brench, C. (2012). EMI/EMC computational modeling handbook (Vol. 630). Springer Science & Business Media. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1557-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1557-9_8)
- Bhattacharya, S., & John, S. (2019). Beyond 30% conversion efficiency in silicon solar cells: a numerical demonstration. *Scientific reports*, 9(1), 1-15. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48981-w>
- Chartier, C., Bastide, S., & Lévy-Clément, C. (2008). Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009>
- Costa, I., Pera, D., & Silva, J. A. (2020). Improving light capture on crystalline silicon wafers. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127825>
- De Vos, A. (1980). Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/13/5/018>
- Fraunhofer ISE, PSE Projects GmbH (2020). Photovoltaics Report. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
- Jimeno, J. C., Gutierrez, R., Fano, V., Habib, A., Del Cañizo, C., Rasool, M. A., & Otaegi, A. (2016). A 3 Terminal Parallel Connected Silicon Tandem Solar Cell. *Energy Procedia*. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.031>
- Mendes, M. J., Araújo, A., Vicente, A., Águas, H., Ferreira, I., Fortunato, E., & Martins, R. (2016). Design of optimized wave-optical spheroidal nanostructures for photonic-enhanced solar cells. *Nano Energy*, 26, 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.038>
- NREL. (2020). Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. Obtido 22 de Junho de 2020, de <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>
- Pera D., Cardoso J., Vilhena D., Gaspar G., Lobato K., Costa I., Serra J.M., Silva J. A. (2020). Computational optical analysis of 3D modeled crystalline silicon substrates randomly. *Proceedings 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference*.
- Pera D., Frota A., Costa I., Vilhena D., Cardoso J., Gaspar G., Lobato K., Serra J.M., Silva J. A. (2020). Advanced light-trapping structures for back-contact solar cells produced by metal-assisted chemical etching. *37th European Photovoltaic Solar Energy Conference*.
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- Torresi, G., Luis, J. S., Sanchez-Sobrado, O., Raciti, R., Mendes, M. J., Águas, H., Fortunato, E., Martins R., Terrasi, A. (2019). Colloidal-structured metallic micro-grids: High performance transparent electrodes in the red and infrared range. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.046>