

## 2

### Células solares semicondutoras

#### 2.1

##### Princípios de conversão fotovoltaica

Um fóton quando incidido sobre um material semicondutor fornece uma energia de  $\frac{hc}{\lambda}$  para os elétrons que se situam na banda de valência. Se essa energia for superior ao *gap* do material este elétron passa para a banda de condução tornando-se livre para se mover pelo semicondutor. Submetendo este semicondutor a uma diferença de potencial os elétrons que estão na banda de condução passam a se movimentar em uma direção privilegiada, gerando assim corrente elétrica.

##### 2.1.1

###### A célula fotovoltaica

A grande maioria das células fotovoltaicas são dispositivos de junção PN, também conhecidos como diodos. A relação corrente-tensão de um diodo sobre iluminação é fornecida pela equação 2-1 [7, 8, 9].

$$J(V) = J_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) - J_{ph} \quad (2-1)$$

Onde  $J_{ph}$  é a densidade de corrente gerada pela incidência de luz no dispositivo, este termo também é conhecido como fotocorrente.  $J_0$  é a densidade de corrente de saturação inversa,  $q$  é a carga elétrica fundamental,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Quando um dispositivo fotovoltaico não está sob iluminação o termo  $J_{ph}$  assume o valor nulo e a curva característica resultante é chamada de curva de corrente de escuro. Esta corrente flui no sentido contrário ao da fotocorrente quando o dispositivo está sob polarização direta. Um bom dispositivo fotovoltaico deve possuir uma baixa corrente de escuro para favorecer a fotocorrente [8]. A figura 2.1 demonstra as curvas características de um diodo sem iluminação e sob iluminação.

Ainda na figura 2.1 dois parâmetros importantes de dispositivos fotovoltaicos são expostos, a corrente de curto-circuito  $J_{sc}$  e a tensão de circuito aberto  $V_{oc}$ .  $J_{sc}$  é a densidade de corrente que flui pelo dispositivo quando os

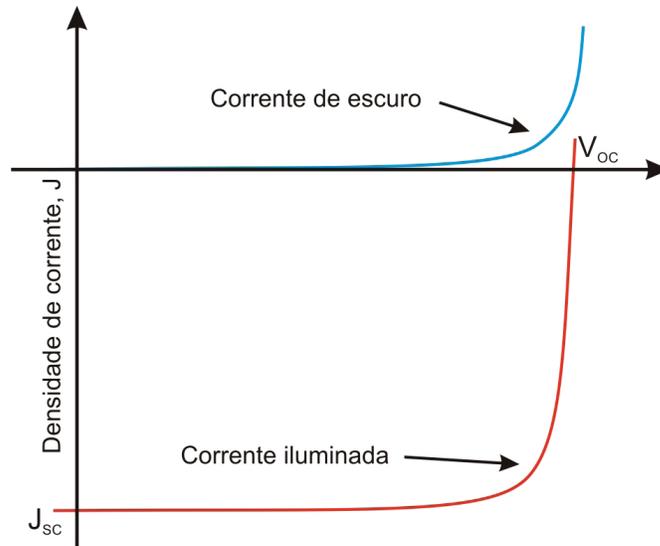


Figura 2.1: Curva característica de um diodo sem iluminação e sobre iluminação

contatos estão em curto-circuito, ou seja, diferença de potencial nula. No caso ideal esta corrente é igual a fotocorrente ( $J_p h$ ). A tensão de circuito-aberto é a diferença de potencial dos contatos do dispositivo fotovoltaico quando estes se encontram isolados, em outras palavras densidade de corrente nula. O parâmetro  $V_{oc}$  é também o valor máximo da tensão disponível de uma célula fotovoltaica.

Pode-se constatar, pela intuição, que uma célula solar com um bom rendimento deve possuir altos valores para  $V_{oc}$  e para  $J_{sc}$ . Porém esta afirmação não está completamente correta, de fato, esta condição é necessária mas não suficiente para o alto desempenho de um dispositivo fotovoltaico.

Na figura 2.2 é ilustrada a curva de corrente-tensão de um diodo sobre iluminação e a curva de potência para cada ponto. É válido ressaltar que a densidade de corrente é apresentada em módulo, como é comum em publicações da área.

Para se obter uma melhor conversão energética, a relação corrente-tensão do dispositivo deve ser o mais retangular possível, sendo, no caso ideal, formada pelo retângulo hachurado definido por  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ . A medida que indica o quão próximo de um retângulo ideal está a curva do diodo se chama fator de preenchimento, ou mais comumente conhecida pelo termo em inglês *Fill Factor* ( $FF$ ). Este parâmetro é definido como sendo a razão entre a área do retângulo hachurado (caso ideal) e a área do retângulo definido por  $J_M$  e  $V_M$  que define o ponto de potência máxima. Esta relação é apresentada na equação 2-2.

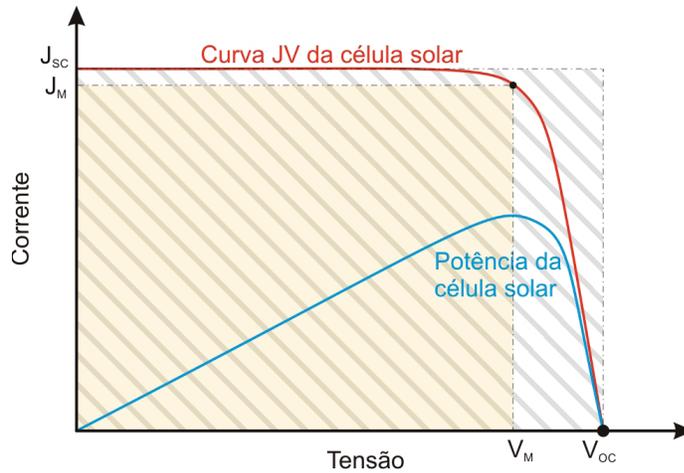


Figura 2.2: Curva característica de um diodo sob iluminação e a potência fornecida em cada ponto

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2-2)$$

Com esses três parâmetros  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e  $FF$  define-se na equação 2-3 a figura de mérito mais importante de uma célula fotovoltaica, a eficiência.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (2-3)$$

### 2.1.2 fotocorrente

A fotocorrente é determinada pela sobreposição da capacidade de absorção do dispositivo fotovoltaico com o espectro incidido [7, 8]. A característica de absorção de um material é determinada por sua eficiência quântica. Sendo assim, a fotocorrente pode ser calculada pela equação 2-4.

$$J_{ph} = q(1 - r(\lambda)) \int F(E)QE(E)dE \quad (2-4)$$

Onde  $F(E)$  é o espectro da luz incidido descrito em número de fótons por unidade de tempo e área em um determinado comprimento de onda.  $r(\lambda)$  é a refletividade espectral do material utilizado para cobrir o dispositivo.  $QE(E)$  é a eficiência quântica que é definida como sendo a probabilidade de um fóton com energia  $E$  ser absorvido pelo semicondutor. Quando se há uma quantidade muito grande de fótons em questão, como é o caso de uma célula solar, a eficiência quântica pode ser interpretada como a fração do número de fótons incididos com energia  $E$  que será absorvida pelo material. Uma célula ideal possui  $QE = 1$  em toda sua faixa de absorção, porém em situações reais a

eficiência quântica do dispositivo irá depender das características de absorção do semicondutor ou semicondutores com os quais a célula é fabricada.

A faixa de absorção é determinada pelo *gap* do material. Fótons incidentes com energia menor que o *gap* do semicondutor não serão absorvidas, logo, somente para energias maiores a eficiência quântica será diferente de zero.

### 2.1.3

#### Corrente de escuro

A corrente de escuro de um dispositivo fotovoltaico representa os processos de geração e recombinação inerentes a um semicondutor. Quando não há potencial aplicado sobre o dispositivo todos os processos desta natureza são de origem térmica e a densidade de corrente do diodo no equilíbrio é nula.

Ao polarizar o diodo diretamente são injetados portadores no dispositivo. Se considerar o diodo em estado estacionário pode-se assumir que a concentração do excesso de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência permanece constante e independentes entre si, podendo ser descritas por dois potenciais quasi-fermi ( $\phi_n$  e  $\phi_p$ ) para cada uma.

O excesso de portadores induz a recombinação radiativa, que é descrita pela lei de radiação de corpo negro de Planck [10], em condições ideais a corrente que circula pelo dispositivo é igual a perda pela emissão de radiação [11].

## 2.2

### Perdas na conversão

Em uma célula fotovoltaica em operação ocorrem diversos processos eletrônicos, inerentes ao próprio dispositivo, que ocasionam perda na capacidade de conversão de energia. A figura 2.3 ilustra estas perdas.

A incidência de fótons com comprimento de onda menor que o *gap* do material não contribuirá para a geração do efeito fotovoltaico, já que não serão absorvidos pelo semicondutor. No caso de uma célula solar em que a radiação incidida é composta por fótons de diversos comprimentos de onda isso acarretará em perda de eficiência de conversão do dispositivo. Este processo está indicado pelo número 1 na figura.

Os fótons com energia superior ao *gap* do dispositivo serão absorvidos e contribuirão para a geração de corrente, porém durante este processo os elétrons ou buracos poderão ser excitados à níveis superiores de suas bandas. O excesso de energia dos portadores é perdido através de colisões com a rede cristalina do material, gerando calor e fazendo com que percam energia até atingir o nível fundamental da banda de condução, para os elétrons, e da banda



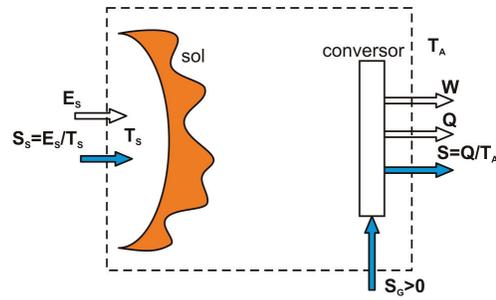


Figura 2.4: Sistema considerado no cálculo do limite de Carnot

É possível se demonstrar utilizando a primeira e segunda lei da termodinâmica no sistema descrito acima que a conversão máxima de energia é de 95%. Para atingir este valor parte-se da premissa que durante a transmissão, absorção ou conversão da luz solar não há geração de entropia ( $S_{(g)} = 0$ ). Esta é uma condição bem difícil de se atender, porém uma característica desse método é que não há nenhuma particularidade com relação ao conversor, um limite máximo de eficiência surge naturalmente da aplicação das leis fundamentais da termodinâmica.

Em 1980 Landsberg propôs um sistema mais restrito para o cálculo do limite de eficiência [14], conforme demonstrado na figura 2.5. As entradas permanecem as mesmas do caso anterior porém à saída foi adicionada a energia re-radiada pelo conversor e a entropia associada. Nessa situação o rendimento máximo calculado por Landsberg foi de 93,3%, porém a condição de entropia nula durante o processo de conversão é mantida. Com algumas modificações no cálculo de Landsberg e retirando a premissa sobre a entropia do conversor é possível, como demonstrado em [9], obter um limite mais específico de eficiência para dispositivos fotovoltaicos no valor de 85,4%.

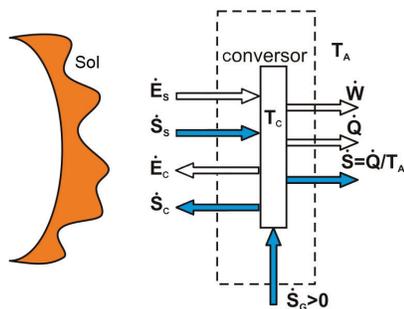


Figura 2.5: Sistema considerado no cálculo do limite de Landsberg

Anterior a Landsberg, Shockley e Queisser em 1961 fizeram um estudo sobre eficiência energética de células solares com junção PN de um único

material [15]. Na ocasião foi utilizada a teoria de balanço detalhado que modela a transição de elétrons e buracos em uma situação de equilíbrio. Este trabalho ficou conhecido como limite Shockley-Queisser ou limite do balanço detalhado.

Os autores supuseram quatro condições: a radiação incidente é a radiação solar com um nível de concentração determinado, um fóton gera somente um par elétron-buraco, os níveis de quasi-fermi são constantes ao longo de toda a estrutura e a temperatura é constante em todo o dispositivo.

O trabalho de Shockley e Queisser foi estendido por Henry realizando o cálculo para células solares terrestres [16]. Em seu trabalho, Henry relacionou a eficiência com o *gap* do material que se utiliza na homojunção, o resultado é exibido na figura 2.6.

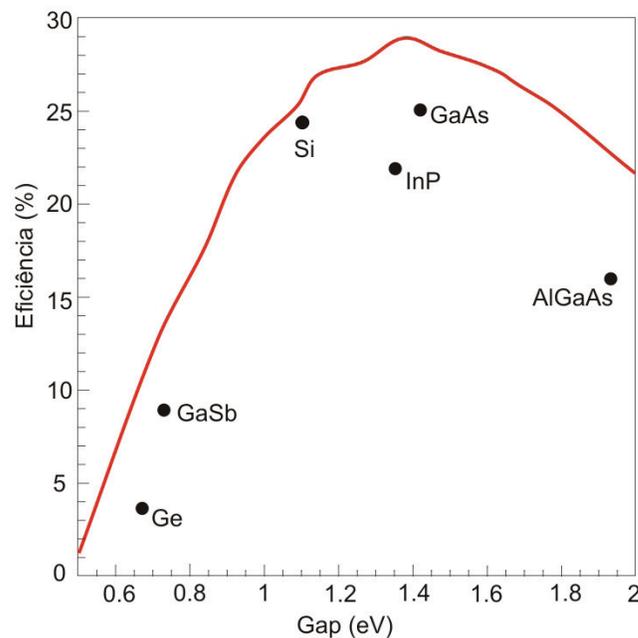


Figura 2.6: Limite de eficiência como função do *gap* do material para células solares terrestres. Os pontos representam a eficiência de conversão atual para alguns materiais.

## 2.4

### Técnicas para superação dos limites de conversão

Mediante aos limites impostos para células solares PN de homojunção pela teoria do balanço detalhado, foram propostos ao longo dos anos diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos que pudessem superar este limite, eles ficaram conhecidos como células fotovoltaicas de alta eficiência.

Para que a eficiência de uma célula solar não seja limitada pela teoria Shockley-Queisser o dispositivo deve ser idealizado de tal maneira que não atenda as suposições impostas por ela. Nas próximas seções serão apresentadas ideias que se baseiam neste princípio. Algumas dessas propostas ainda estão em fase incipiente de investigação em que os principais resultados são teóricos, outras já foram bastante estudadas e se tornaram tecnologias prontas para o uso.

### 2.4.1 Células de múltiplas junções

Uma das formas de diminuir as perdas por termalização e aumentar a absorção de fótons em diferentes níveis de energia é através da construção de células solares com múltiplas junções em que cada uma teria um *gap* diferente. Este tipo de dispositivo pode ser entendido como uma conexão em série eletricamente e ópticamente de células fotovoltaicas.

Há duas possíveis formas de se implementar uma célula com múltiplas junções, conforme pode ser visualizado na figura 2.7. Uma é separar a luz espectralmente e iluminar cada célula com a faixa mais apropriada. A outra é construir uma sobre a outra com o valor do *gap* decrescendo na direção de incidência da luz, desta forma ocorre uma divisão natural do espectro em que as células situadas mais abaixo na estrutura absorvem os fótons com energias menores que o *gap* das que se situam mais acima.

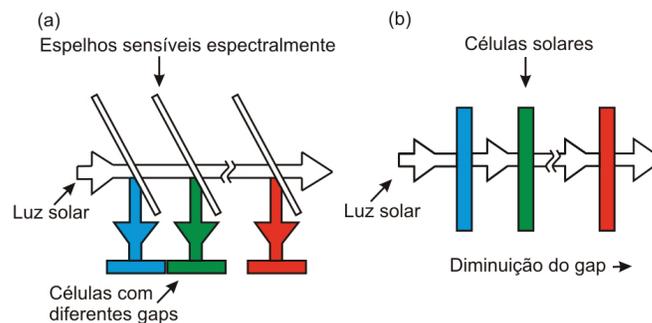


Figura 2.7: Tipos de células de múltiplas junções

Os dispositivos fotovoltaicos com múltiplas junções são os mais comercializados dentre as células com alta eficiência, devido a sua maturidade. De fato, a idéia que se utiliza na prática é a que está representada na figura 2.7-b, também conhecida como projeto monolítico.

### 2.4.2

#### Células de múltiplos espectros

A idéia por trás das células de múltiplos espectros é a transformação do espectro incidente em um novo com mesma densidade de potência porém com a banda mais estreita e próximo do *gap* do dispositivo, diminuindo as perdas por termalização. Este processo é geralmente realizado por conversores *up/down* que são dispositivos que absorvem fótons em um determinado comprimento de onda e emitem em outro, realizando a conversão de espectro [17].

Esta tecnologia pode ser aplicada a qualquer célula fotovoltaica existente hoje, porém os benefícios de inserção do conversor *up/down* devem ser suficientes para superar os custos adicionais.

### 2.4.3

#### Células de múltiplas absorções

Uma forma de aumentar a eficiência de uma célula fotovoltaica é através do efeito Auger em que um fóton de alta energia gera mais de um par elétron-buraco [18]. Este fenômeno foi descoberto em 1925 por Pierre Victor Auger, porém sua aplicação a células solares é muito recente.

O efeito Auger já foi medido com sucesso em materiais volumétricos, porém é necessário o uso de estruturas de tamanho nanométrico para que a sua influência seja grande. Schaller e Klimov demonstraram em [19] que este processo ocorre com uma eficiência próxima de 100% em nanocristais de PbSe.

Embora dessa forma seja possível uma alta eficiência na geração de portadores, isto necessariamente não implica em ganho de rendimento para células solares, para isso é preciso demonstrar que a eficiência quântica exceda substancialmente a unidade.

### 2.4.4

#### Células de portadores quentes

Como descrito anteriormente na seção 2.1 os portadores são excitados a níveis superiores nas suas respectivas bandas pelo processo de absorção, nesse estado são conhecidos como portadores quentes. Através do processo de termalização que tem duração na ordem de picosegundos os portadores são resfriados, é um fenômeno muito rápido o que impede que os elétrons e buracos sejam coletados pelos contatos. Portanto retardar este processo pode aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

O principal mecanismo para resfriamento dos portadores é a interação com fonons da rede cristalina, por isso a interferência neste processo tem grande potencial para aumentar o tempo de termalização. Foi demonstrado que a

inserção de estruturas quânticas, e.g. nanopartículas semicondutoras, podem reduzir significativamente este efeito contribuindo para o aumento na eficiência de conversão [20].

### 2.4.5

#### **Células de múltiplos níveis de energia**

Nesta abordagem a proposta é aumentar a eficiência através da introdução de níveis energéticos na célula fotovoltaica. O objetivo desta modificação é aumentar a faixa espectral de absorção e diminuir as perdas por termalização. Aparentemente este tipo de dispositivo é similar as células com múltiplas junções, porém a diferença fundamental neste caso é a não existência de junções adicionais. De fato, este tipo de células podem ser usadas dentro da própria arquitetura das células multijunções.

A adição de novos níveis energéticos pode ser realizada de duas formas distintas, pela inserção de níveis discretos no espectro de absorção ou por adição de minibandas. Em ambos os casos as populações dos novos níveis energéticos podem ser descritas por níveis quasi-fermi para cada minibanda ou nível discreto.

Dentre as diferentes tecnologias existentes na atualidade para a implementação de células solares com múltiplos níveis de energia [21, 22, 23], este trabalho destacará as células solares com poços quânticos por ser seu objeto de investigação.

#### **Células solares com poços quânticos**

As células solares com poços quânticos foram propostas por Barnham e Duggan em 1990 [24]. O objetivo com esta formulação era tirar proveito da absorção em diferentes regiões do espectro, aumentando a corrente de curto-circuito sem influenciar a tensão de circuito-aberto, dessa maneira seria possível otimizar separadamente estas duas figuras de mérito de um dispositivo fotovoltaico.

Outra vantagem da inserção de poços quânticos é a diminuição das perdas por termalização. A discretização dos níveis energéticos em uma direção contribui para uma maior seletividade espectral, evitando que um portador seja excitado a níveis superiores.

Os sistemas com poços quânticos foram muito estudados durante a década de 90 para aplicações em LED's, fotodetectores e lasers semicondutores. Apesar da maturidade das pesquisas em sistemas dessa natureza, a sua aplicação para dispositivos fotovoltaicos ainda se encontra em investigação [25, 26, 27, 28].

A estrutura de uma célula fotovoltaica com poços quânticos é exibida na figura 2.8. A sua organização é composta de um diodo PIN com poços quânticos inseridos na camada intrínseca, teoricamente não dopada.

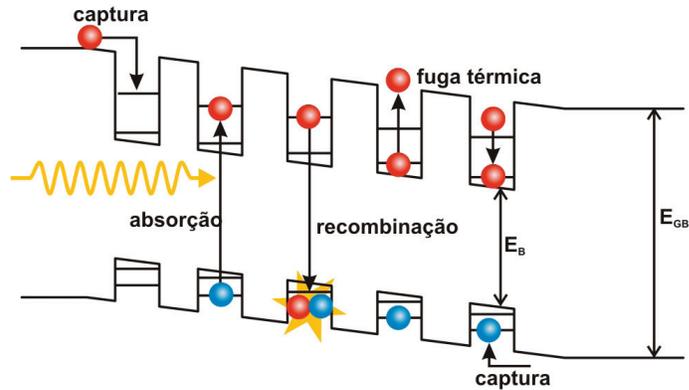


Figura 2.8: Estrutura de uma célula solar com poços quânticos

As camadas de poços quânticos criam níveis discretos, na direção de crescimento, menores que o *gap* do material que é constituída a célula. Isso faz com que a faixa espectral de absorção aumente. Os pares elétron-buraco ao serem produzidos pela absorção ficam aprisionados no poço de potencial. Os poços são considerados largos o suficiente para que os portadores não tunelem pela barreira de potencial. Portanto o único modo de um portador contribuir para a corrente elétrica é escapar do poço de potencial por excitação térmica. Assim como em [29] assume-se que este processo ocorre com probabilidade perto da unidade para a temperatura ambiente.

A camada intrínseca é formada utilizando semicondutores com *gap* diferentes na barreira e no poço. Geralmente o material da barreira é o mesmo que utilizado nas camadas N e P da célula. Os semicondutores devem ser escolhidos de tal forma que a diferença no parâmetro de rede não possa provocar algum defeito, comprometendo a qualidade do dispositivo. Na figura 2.9 há a relação entre o *gap* e o parâmetro de rede de alguns materiais.

A célula solar com poços quânticos, por ser mais simples de se fabricar que uma célula com multijunções, possui um custo de fabricação inferior. Esta característica pode ajudar a torná-la uma alternativa comercial mais barata, principalmente para aplicações terrestres.

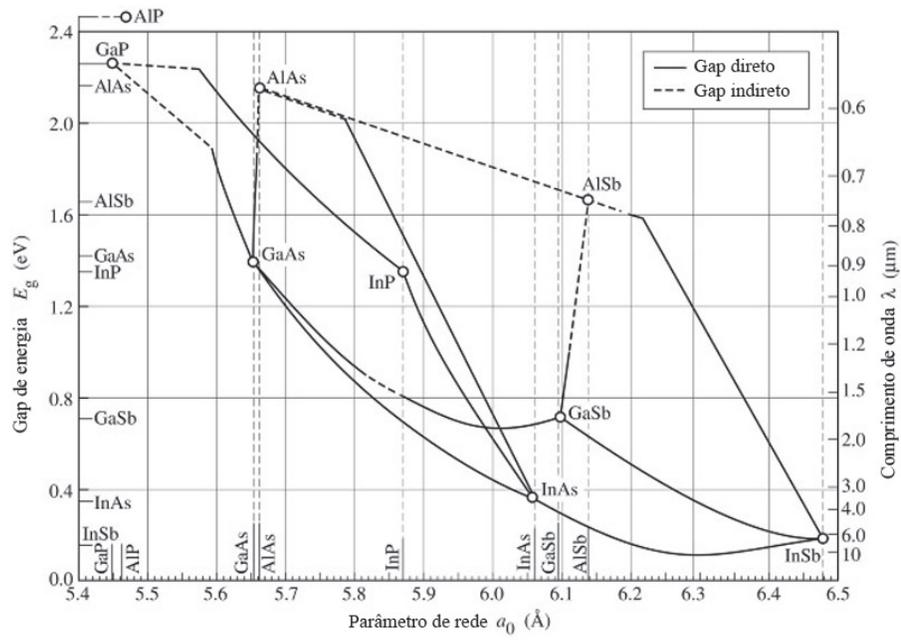


Figura 2.9: Relação entre o gap e o parâmetro de rede para alguns materiais