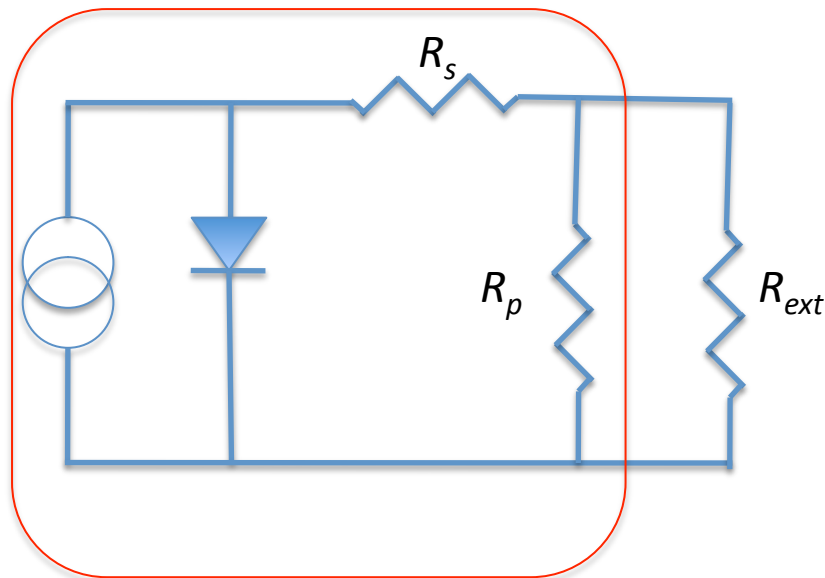
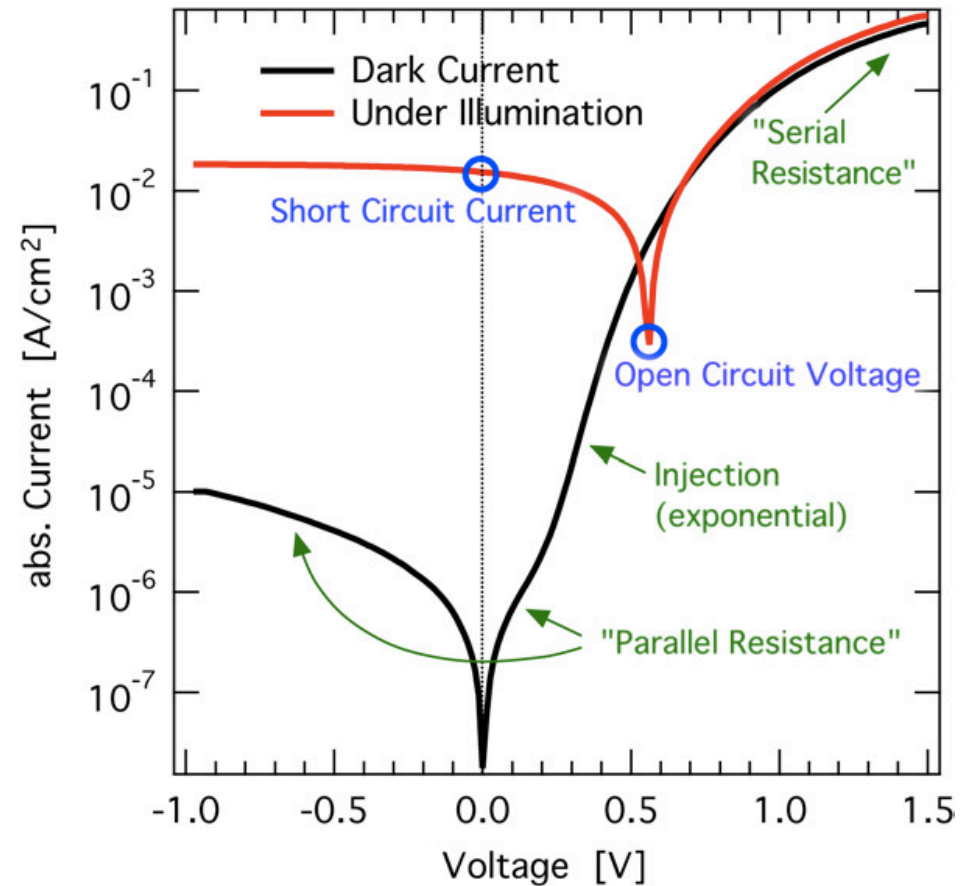


Células solares orgânicas (cont)

Características eléctricas de OPVs



Célula



Resistência em paralelo relacionada com curto-circuitos
PCE pode ser reduzido devido a resistências de série e de
“shunt”(paralela) e reflexão na superfície da célula iluminada

Características eléctricas de OPVs

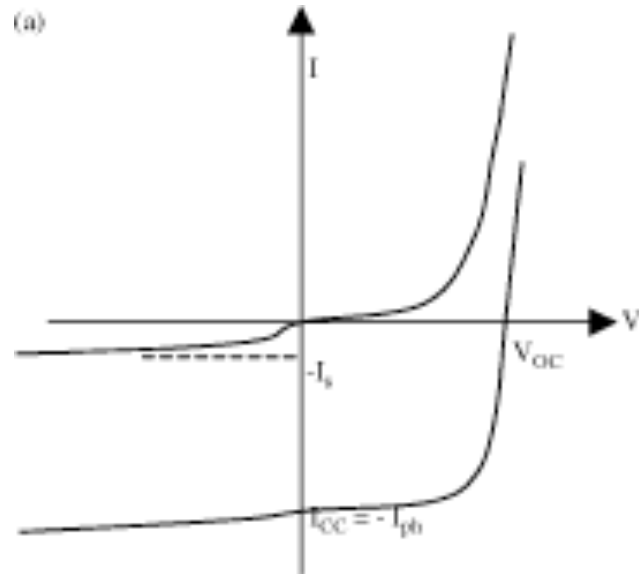
- I(V)_Ideal

Escuro

$$J = J_s \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT} \right)} - 1 \right]$$

Iluminada

$$J = J_s \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT} \right)} - 1 \right] - J_{ph}$$



↓ J=0, V=V_{oc}

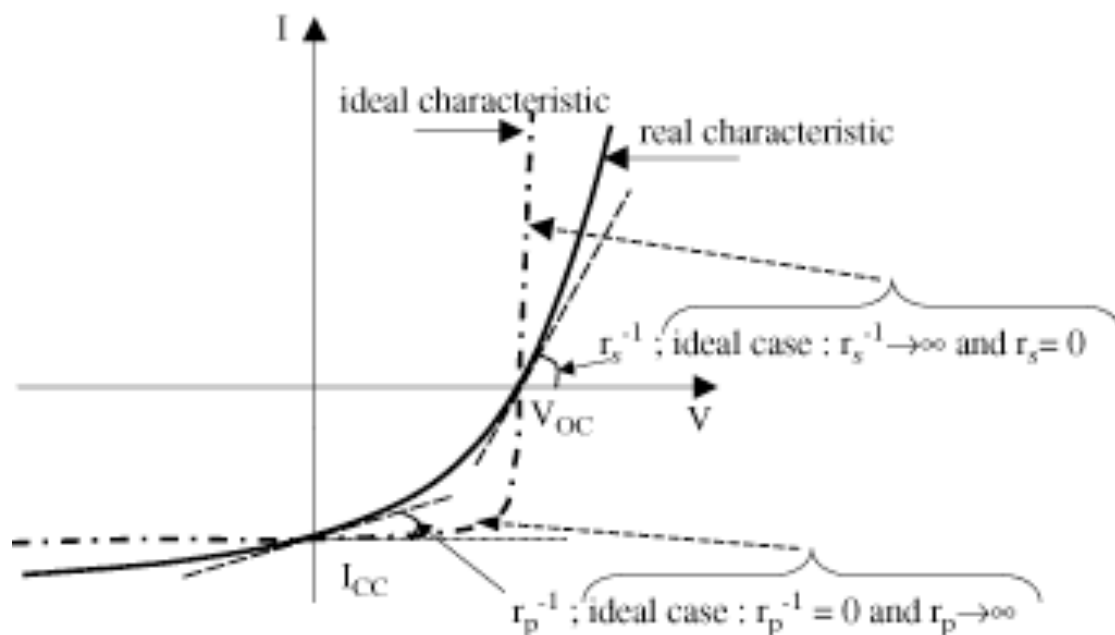
$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_s} + 1 \right)$$

q-carga do electrão

n-factor de idealidade do díodo (entre 1 e 2)

Características eléctricas de OPVs

- Corrente medida



$$I = -I_{ph} + I_s \left[e^{\left(\frac{qV - r_s I}{nkT} \right)} - 1 \right] + \frac{V - r_s I}{r_p}$$

Reverse values of series resistance (r_s^{-1}) and shunt resistance (r_p^{-1}) linked with the slope characteristics at $V = V_{OC}$ and $V = 0$ respectively.

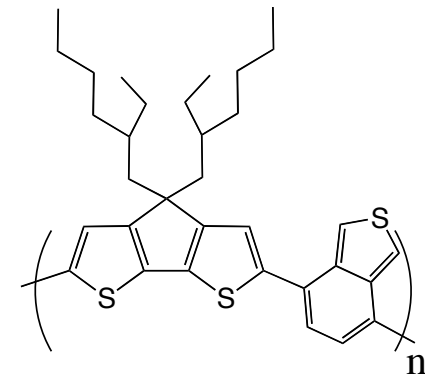
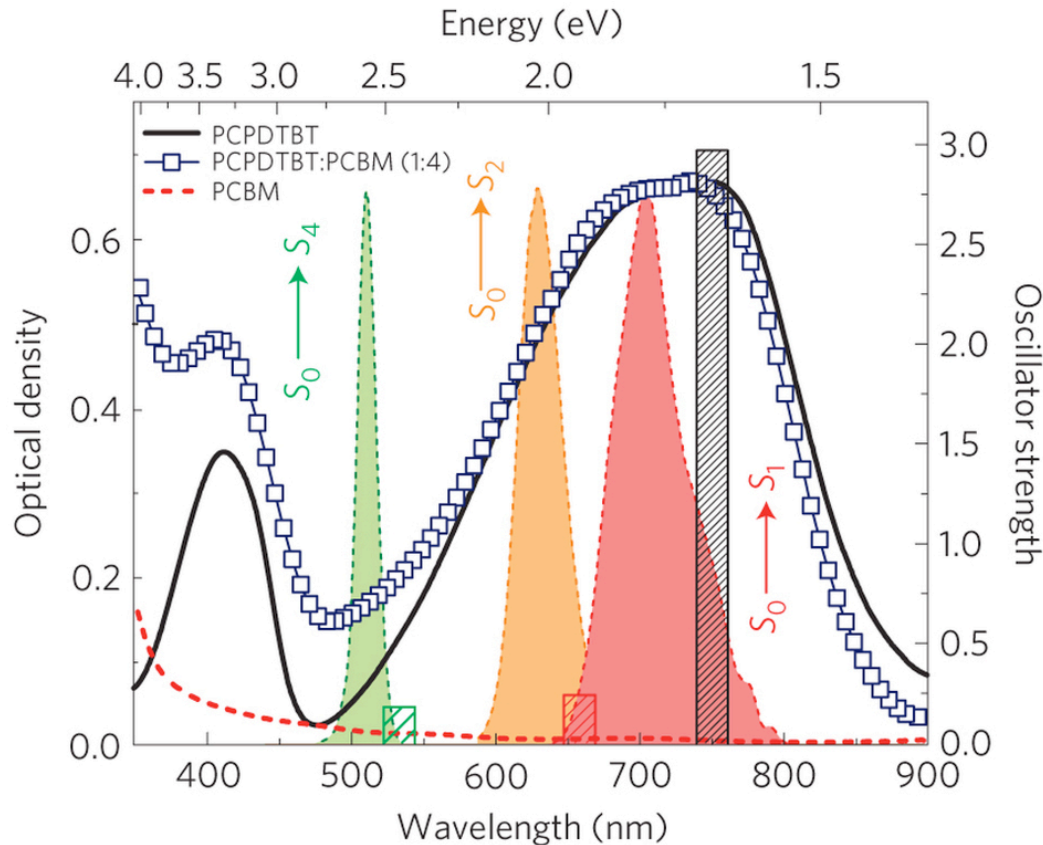
r_s : i) condutividade limitada do material semiconductor
ii) resistências de contactos

r_p : traduz a perda de portadores de carga através de curto-circuitos (shunts): estes incluem “buracos” nos filmes (pinholes) e a recombinação e armadilhamento (trapping) dos portadores

Presença de contactos de Schottky, reduz V_{OC} e origina uma curva em S sob iluminação

Geração de carga nas OPVs

Papel dos excitões quentes (“hot excitons”)

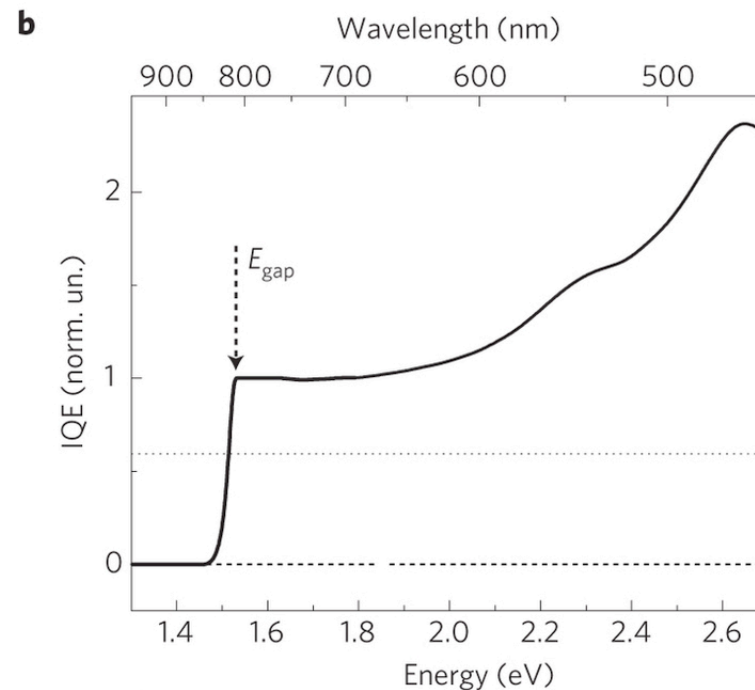
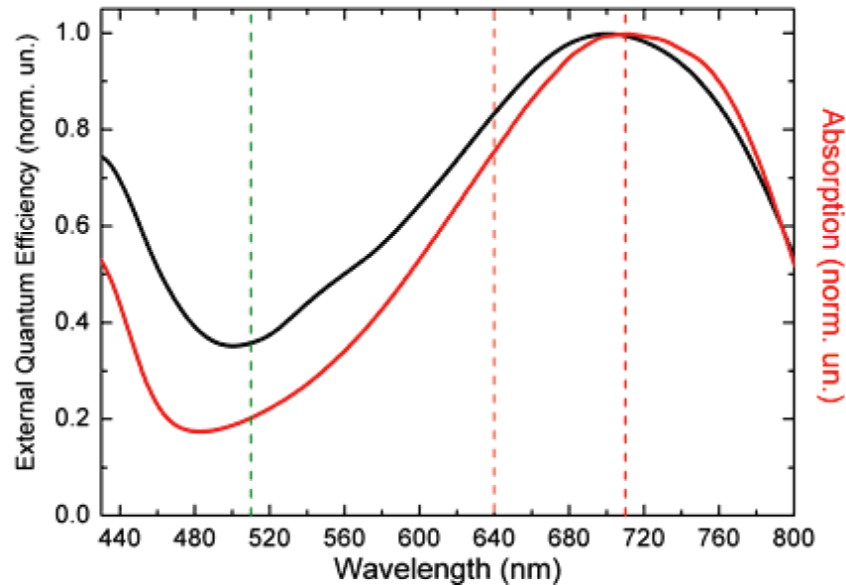


PCPDTBT

Geração de carga nas OPVs

Papel dos excitões quentes (“hot excitons”)

Separação de carga antes ou após termalização dos excitões ?

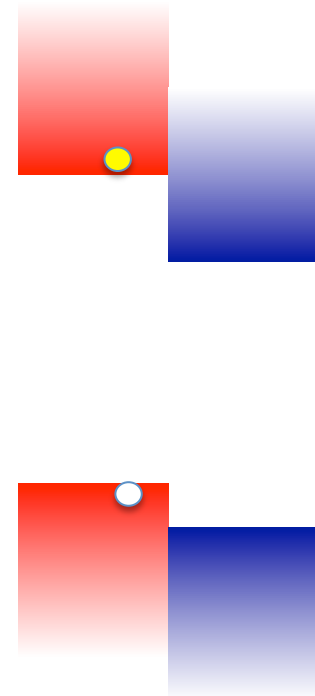
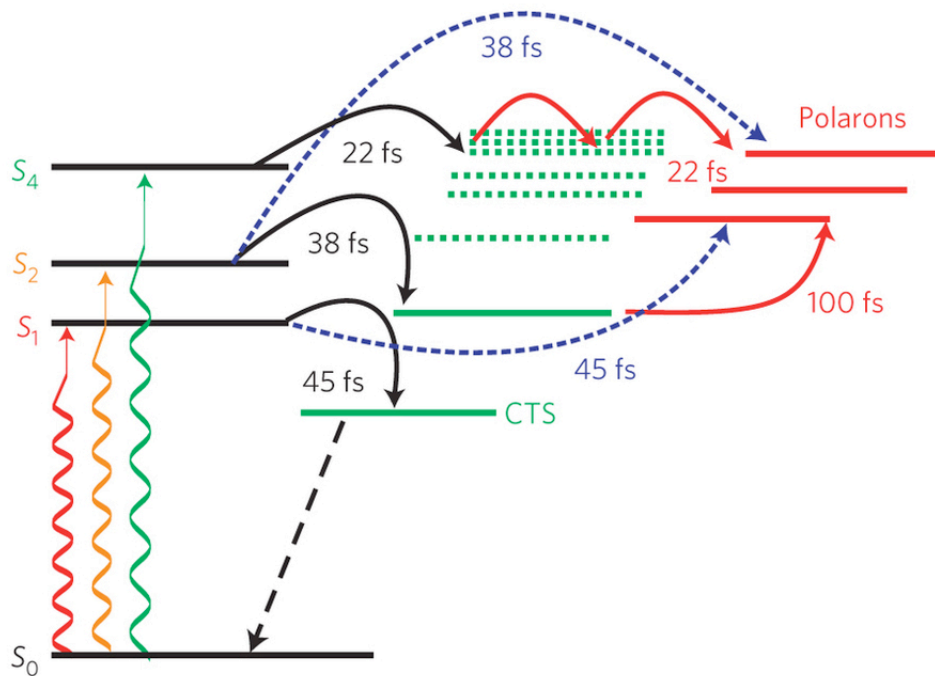


$$EQE(\lambda) = \eta_{abs}(\lambda) \times \eta_{sep}(\lambda) \times \eta_{coll}(\lambda)$$

$$IQE = EQE / Abs$$

Hot exciton dissociation

a



Excitões quentes (em S_2 e acima) são mais deslocalizados e permitem um aumento da eficiência de separação dos excitões e de geração de carga nos primeiros 200fs

Materiais para OPVs

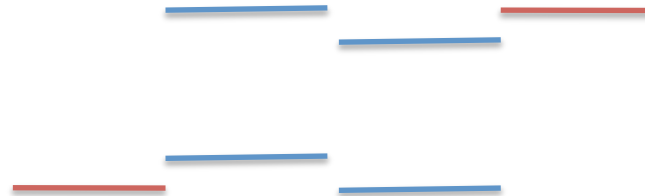
- V_{OC} e as funções de trabalho dos eléctrodos

Contactos não óhmicos: V_{oc} é determinada pelas funções de trabalho/ E_F dos eléctrodos.

E se:

E_F do eléctrodo de maior função de trabalho ficar abaixo da HOMO do doador
e

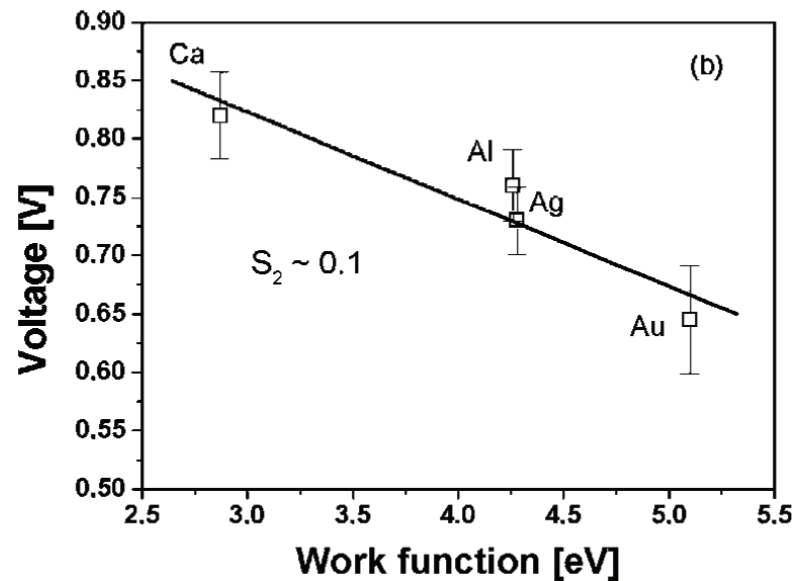
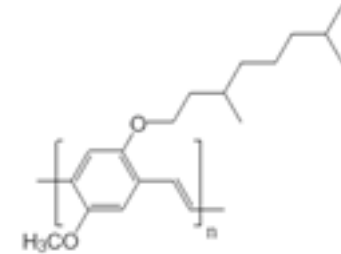
E_F do eléctrodo de menor potencial ficar acima da LUMO do aceitador



Materiais para OPVs

- V_{OC} e as funções de trabalho dos eléctrodos

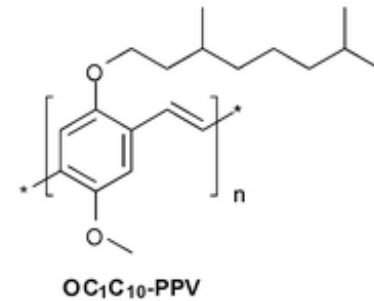
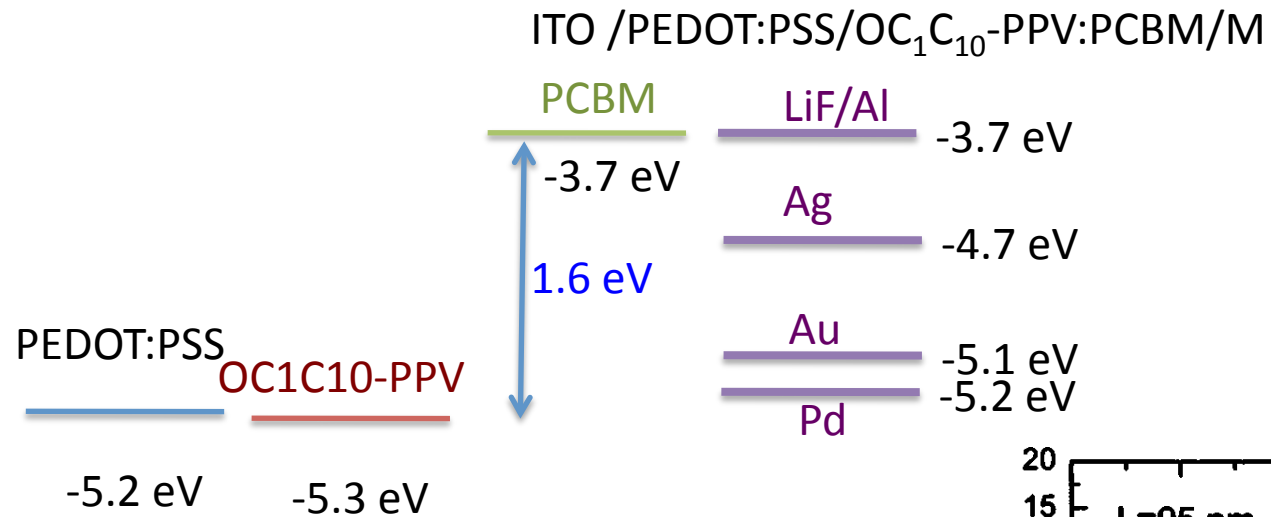
ITO /PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/M



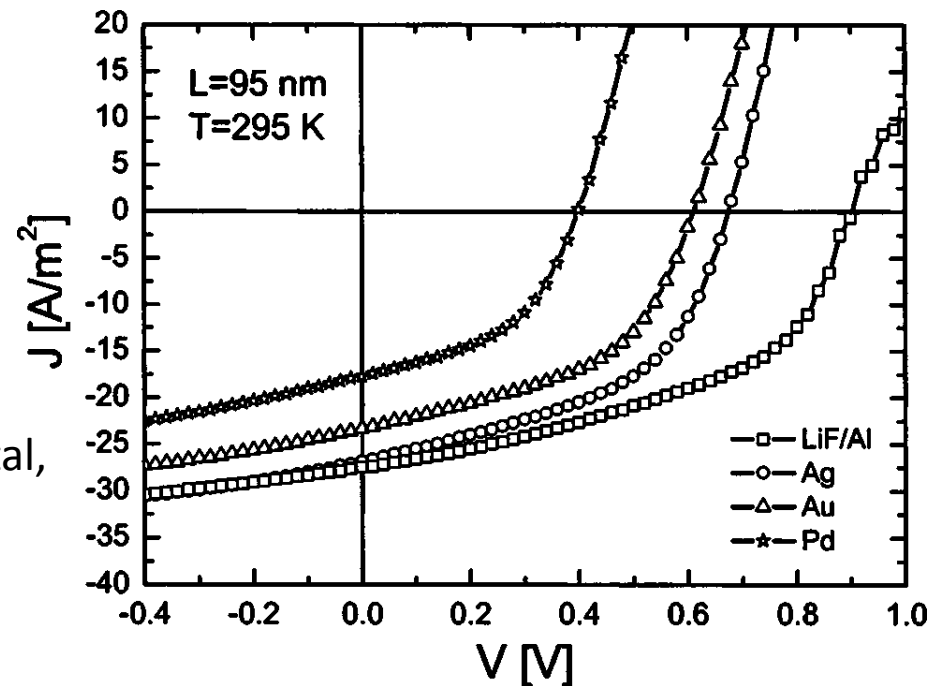
Brabec et al., Adv. Funct. Mat. **11**, 374 (2001)

Materiais para OPVs

- V_{OC} e as funções de trabalho dos eléctrodos

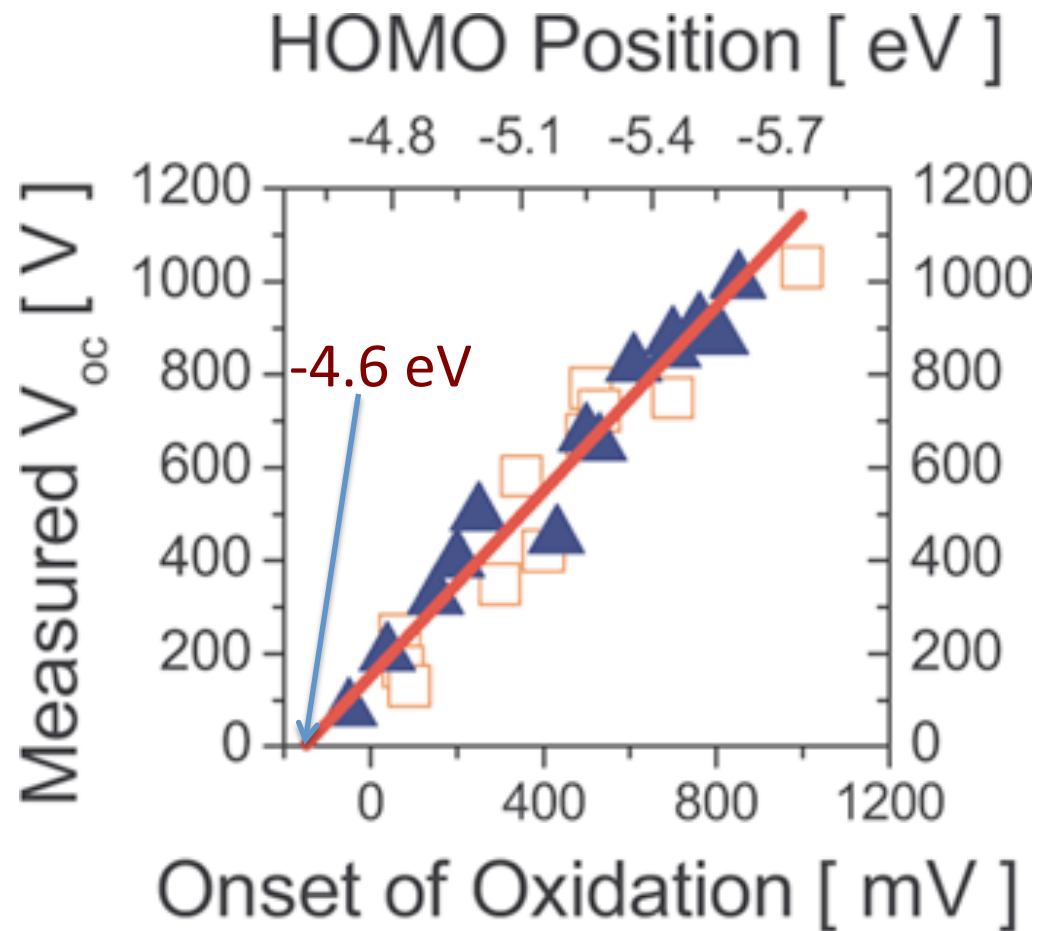


Variação de V_{OC} com a função de trabalho do metal, se contacto for do tipo schottky



Caracterização de OPVs

ITO/PEDOT:PSS/polímero:PCBM/LiF/Al (contactos óhmicos)



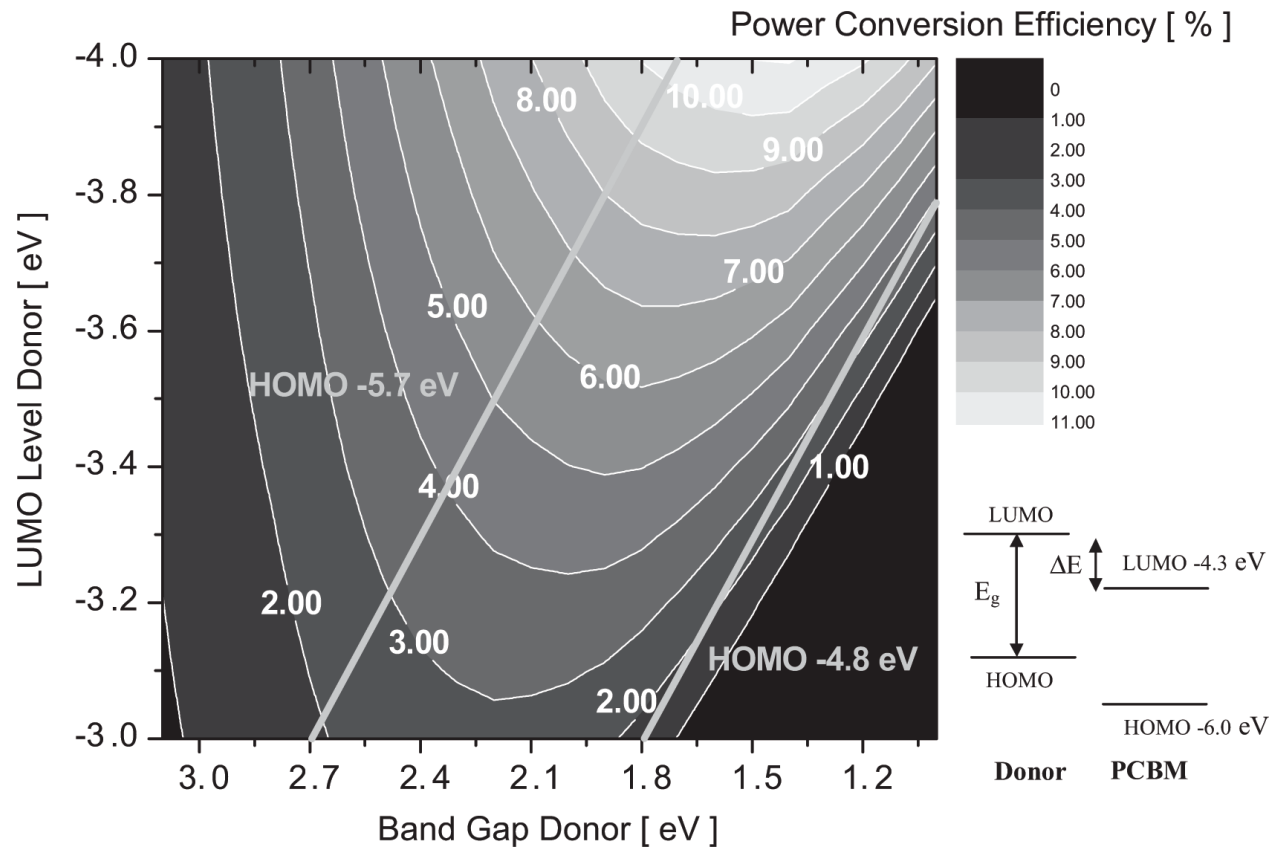
PCBM:
LUMO (-EA)=-4.3 eV
HOMO (-IP)=-6.0 eV

$$V_{oc} (V) = \left(\frac{1}{q} \right) (|E_{HOMO}^{Doador} - E_{LUMO}^{PCBM}| - 0.3)$$

Caracterização de OPVs

ITO/PEDOT:PSS/polímero:PCBM/LiF/Al

Considerando EQE=65%, FF=0.65, assumindo que a diferença entre as LUMO deve ser de 0.3eV para conseguir dissociação do excitão

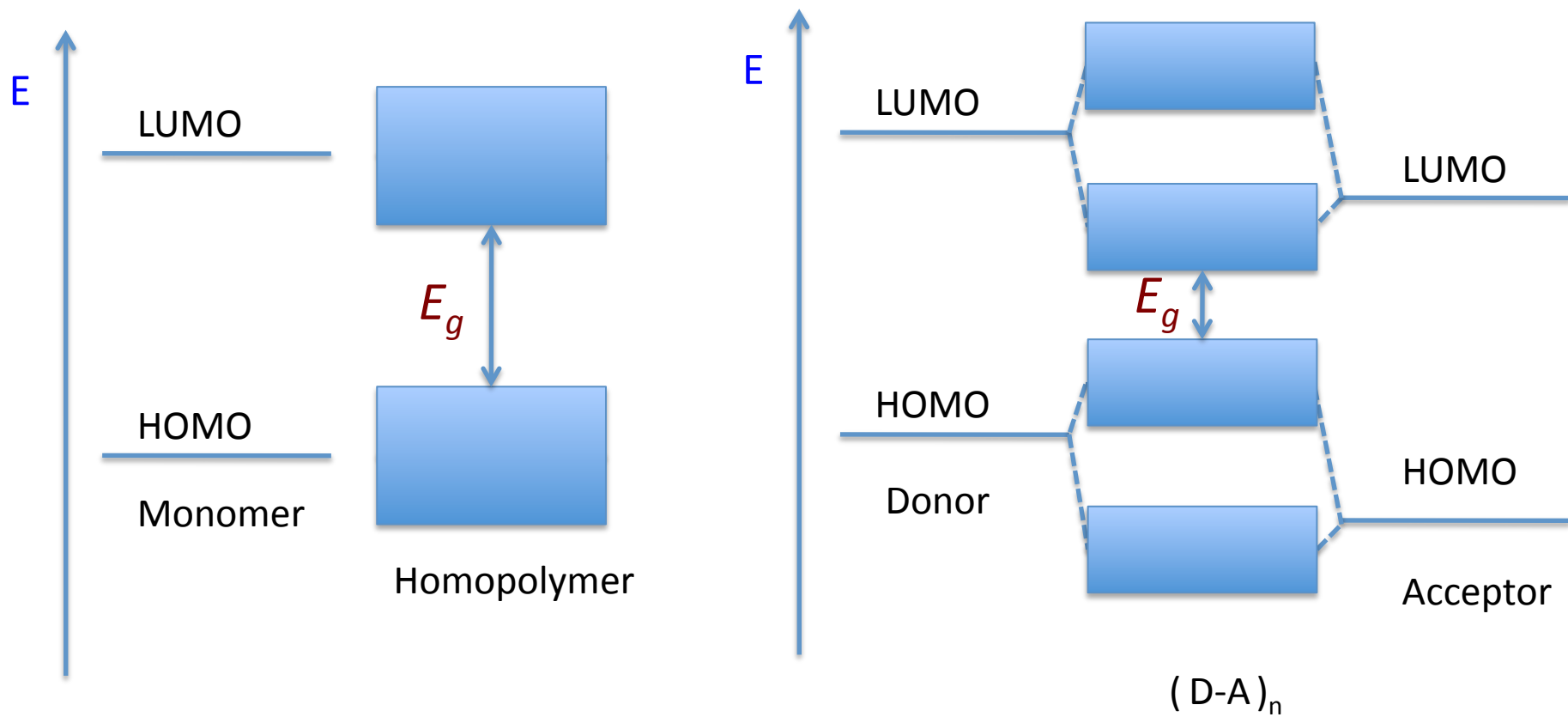


$$V_{oc} (V) = \left(\frac{1}{q} \right) (| E_{HOMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{PCBM} | - 0.3)$$

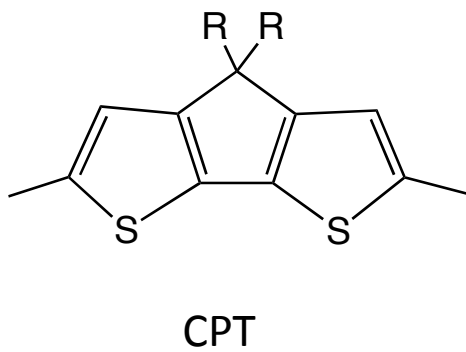
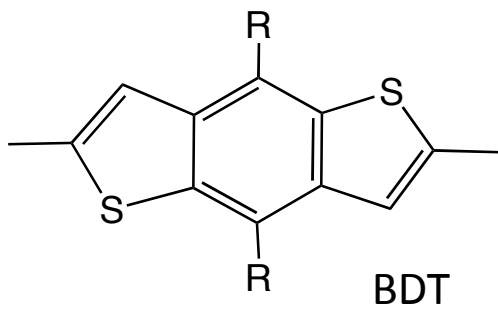
Materiais para OPVs

- Polímeros de baixo hiato
- Outros aceitadores além dos fulerenos

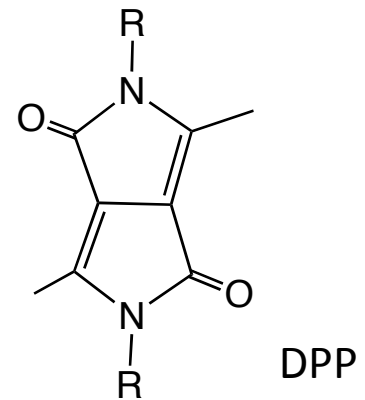
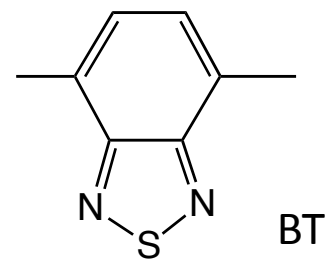
Conceito de doador-aceitador



Electron-donors

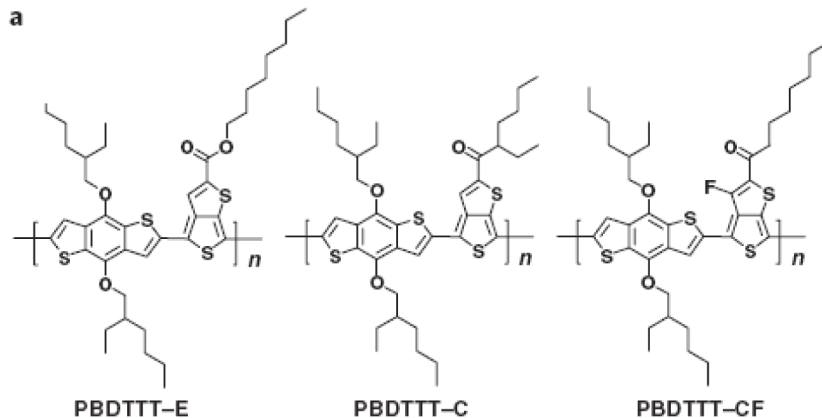
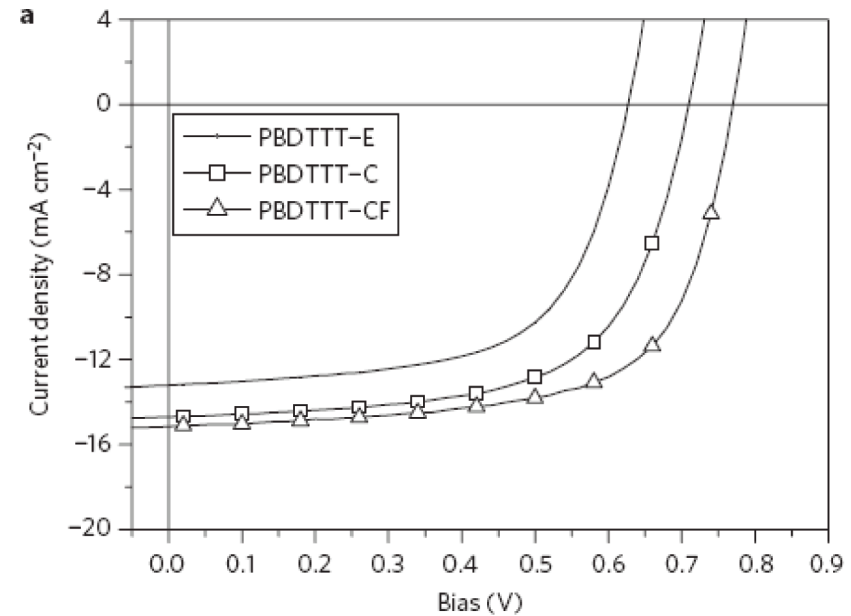
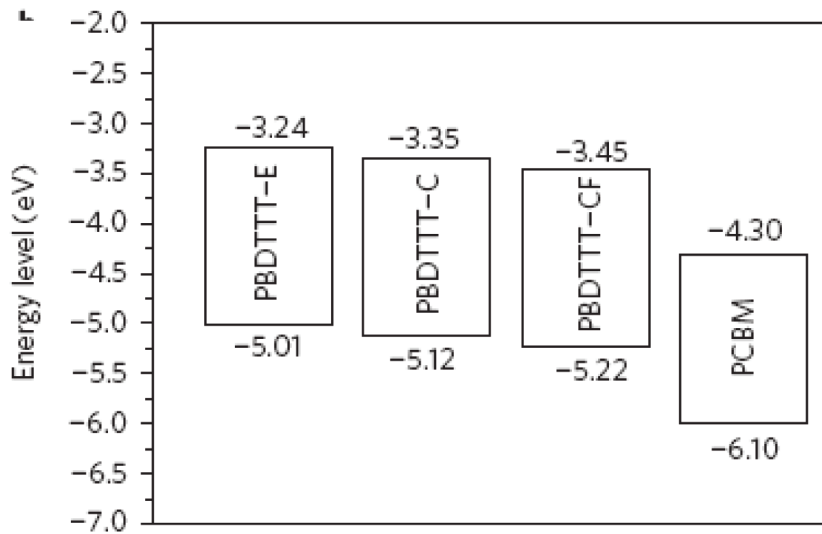


Electron-acceptors



Novos materiais

High-Voc High-Current LBG based OPV

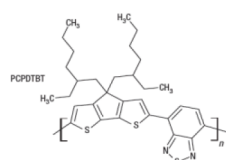
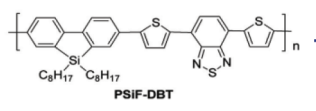
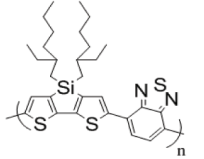
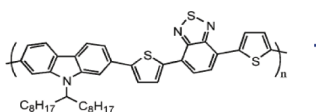
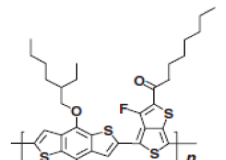
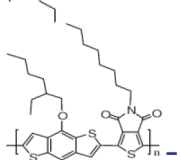
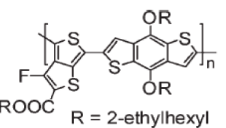


	Voc (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	
				Best	Ave
PBDTTT-E	0.62	13.2	63	5.15	4.8
PBDTTT-C	0.7	14.7	64.1	6.58	6.3
PBDTTT-CF	0.76	15.2	66.9	7.73	7.4

H. Chen, J. Hou, Y. Wu et al., Nature Photonics 3, 649 (2009)

Literature vs. Industrial requirements



	Efficiency (% @ AM1.5G)	FF (FF)	Thickness (nm)	Reference
	5.5	55	110	J. Peet et al. Nature Materials 6, 497 (2007)
	5.4	51	70	E. Wang et al. Appl. Phys. Lett. 92, 03307 (2008)
	5.1	55	80	J. Hou et al. J. Am. Chem. Soc. 130, 16144 (2008)
	5.9	64	80	S. H. Park et al. Nature Photonics 3, 297 (2009)
	6.7	66	< 80 (OD 0.3)	H.-Y. Chen et al. Nature Photonics 3, 649 (2009)
	7.4	68	< 100	Y. Liang et al. Adv. Mater. In press (on-line)
	5.5	66	90	Y. Zou J. Am. Chem. Soc. 132, 5330 (2010)

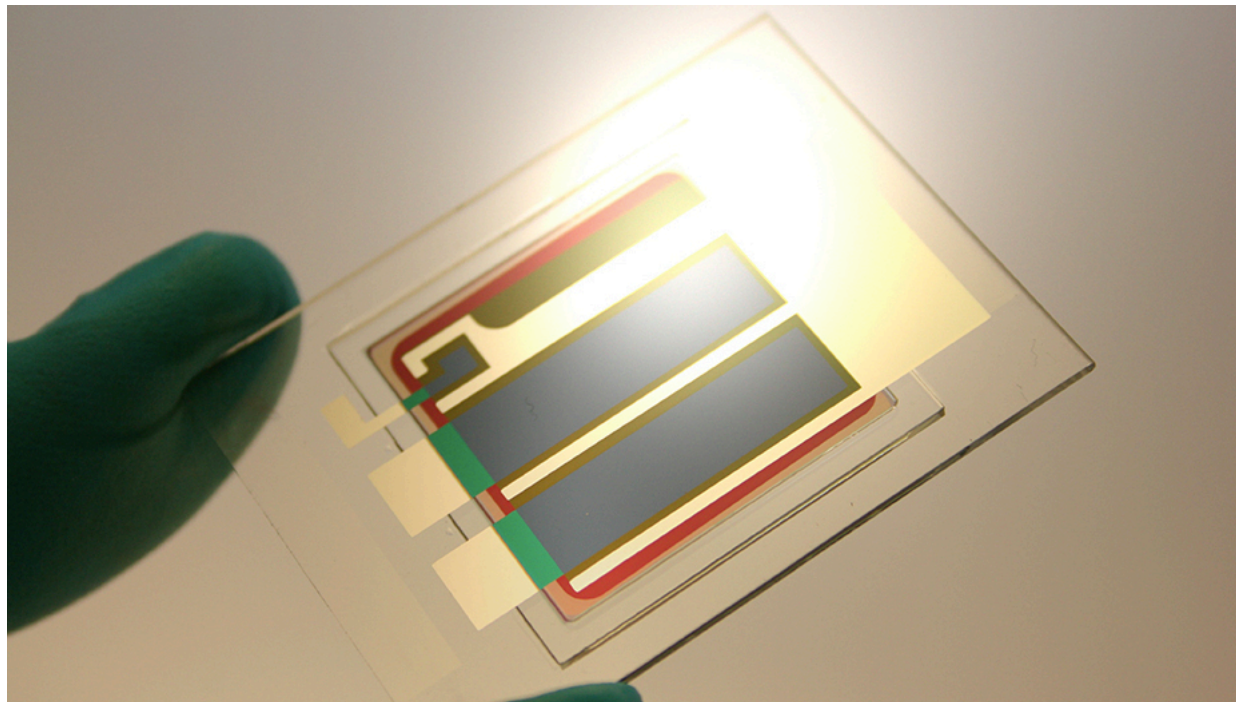


Converting Light to Energy — Anywhere

Konarka Technologies, Inc.

OPV de máxima PCE

- Heliatek obtém 12% de PCE numa OPV de 1,1 cm², moléculas pequenas)

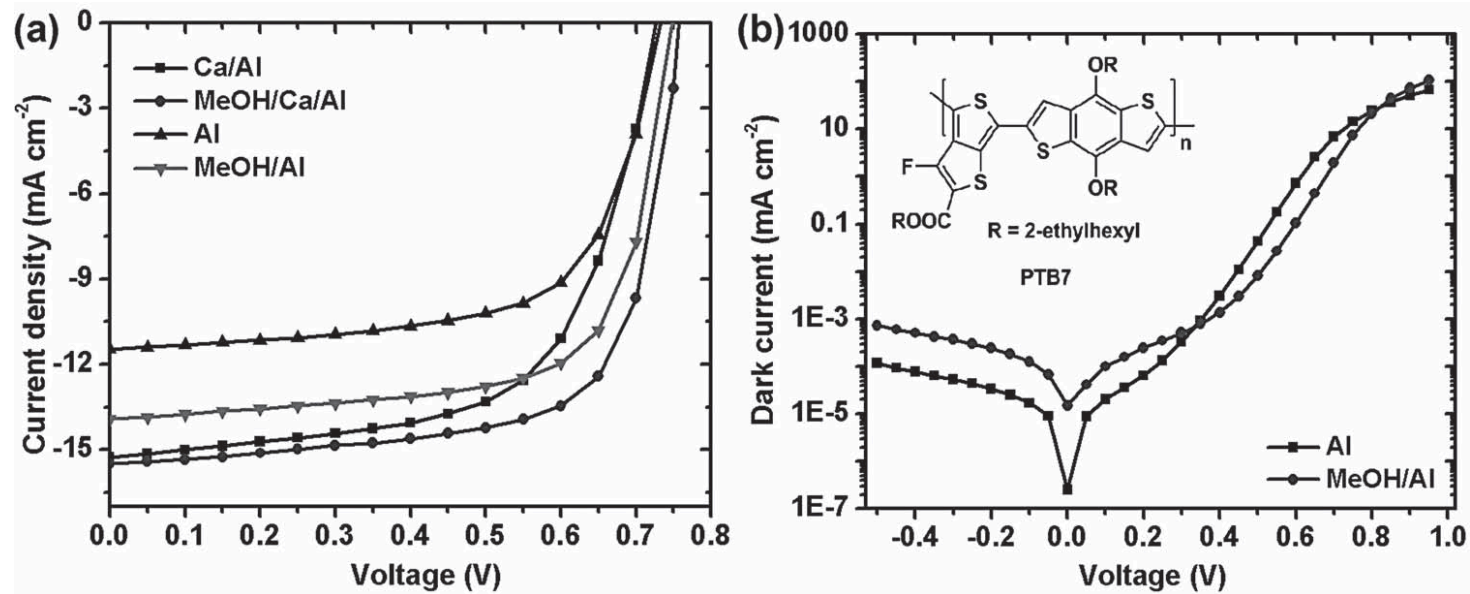


23 Jan 2013

BHJ e as condições de processamento

- A morfologia das BHJ (só directamente acessível por tomografia electrónica (?)) é o ponto mais sensível (funcionamento e reprodutibilidade), em particular quando se usam polímeros.
- Processo de fabrico dos filmes (spin coating, doctor blading, R2R, inkjet,..) condiciona velocidade de evaporação do solvente e o congelamento da morfologia;
- Condicionamento da microestrutura:
 - Temp. ebulição solvente e solubilidade relativa dos componentes
 - Aditivos
 - Tratamentos térmicos e “solvent annealing”

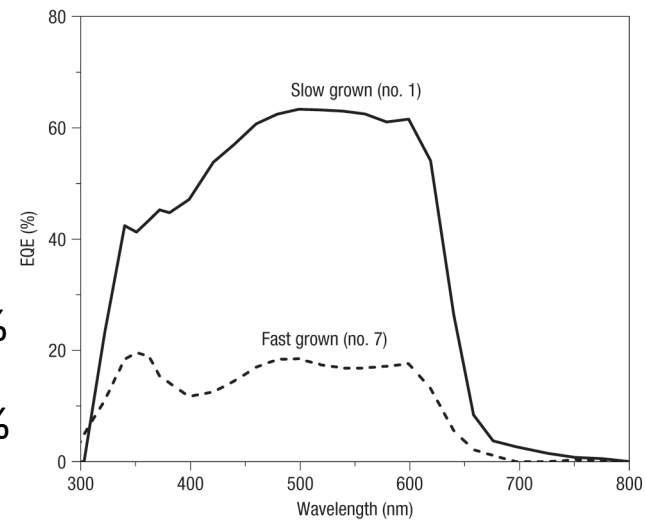
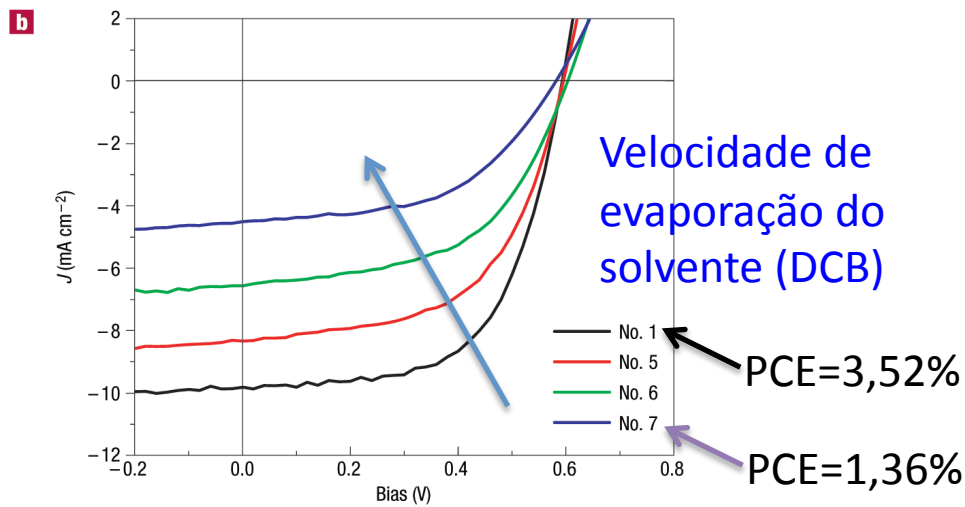
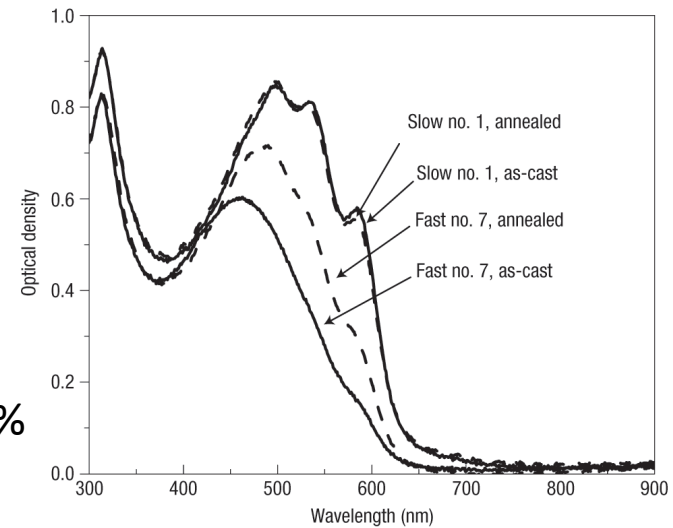
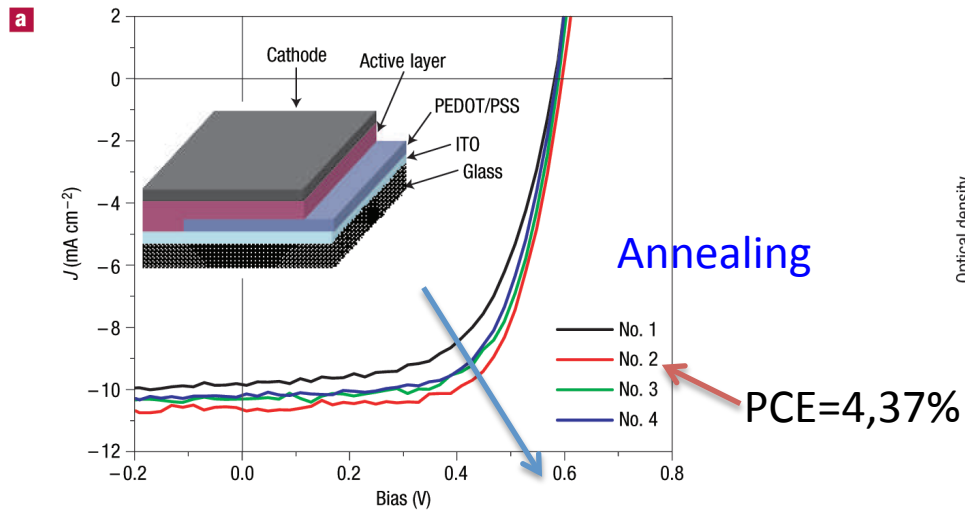
Tratamento com solventes



Tratamento: spin-coating de metanol depositado sobre a camada activa (2500 rpm for 40 s)

Tratamento térmico

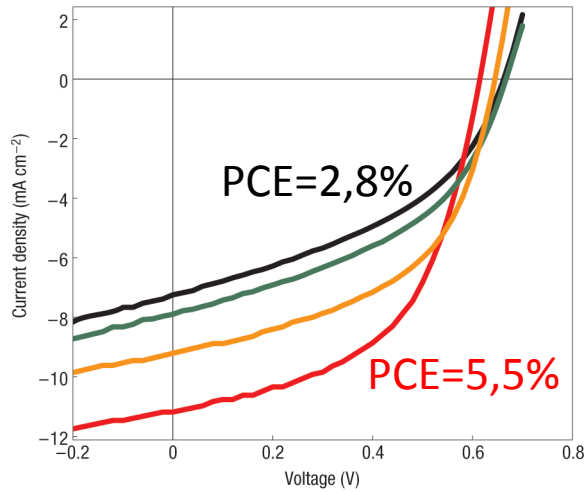
BHJ de P3HT/PCBM Slow evaporation and thermal annealing improve device performance



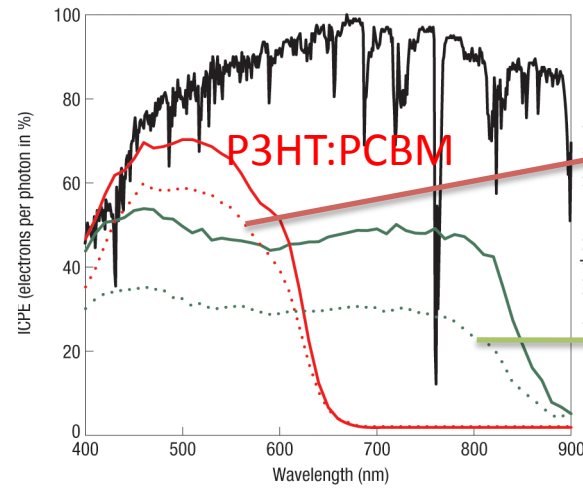
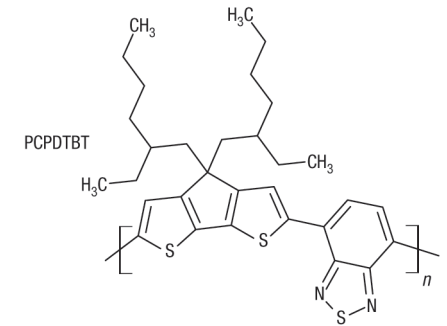
Yang Yang et al., Nature Materials, 4, 864 (2005)

Aditivos

Alcanoditiois



PCPDTBT: PC₇₁BM

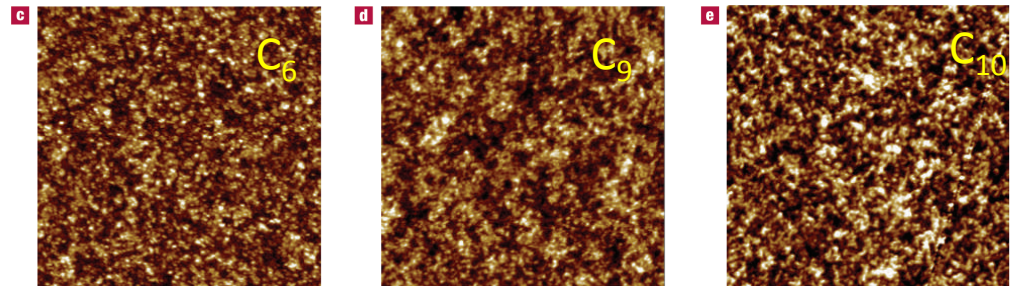
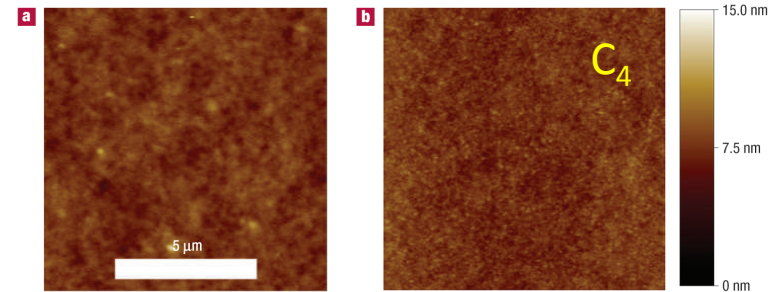


Com "annealing"

PCPDTBT:PCBM

c/ ODT

The PCPDTBT:C71-PCBM films were cast from chlorobenzene (black line) and chlorobenzene containing butanedithiol (green line), hexanedithiol (orange line) or octanedithiol (red line).



Peet et al., Nature Materials 6, 497 (2007)

PVs com camadas de óxidos.
Células solares invertidas.

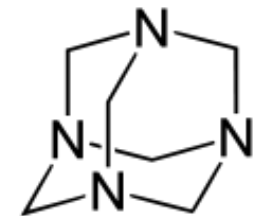
Células solares invertidas nanoestruturadas

Crescimento de “nanorods” de ZnO (nrZnO) ou adição de TiO_2 (nr TiO_2) sobre o filme de ZnO(/ITO) (preparada por sol-gel) antes de depositar a camada orgânica.

nrZnO- crescimento a 90°C em soluções aquosas de nitrato de zinco hexahidratado e hexametilenotetramina

Dimensões controladas pelas condições de crescimento. Tamanho mínimo conseguido é de 30 nm. Comprimento de 120 a 140 nm. Infiltração com a mistura orgânica é difícil.

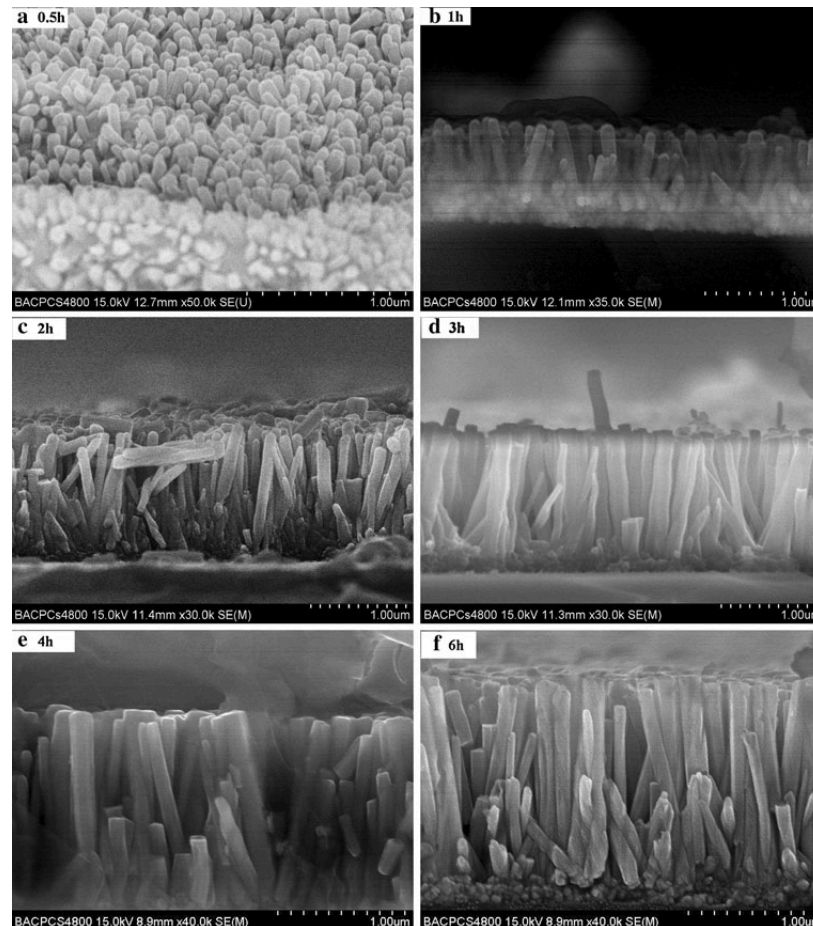
No final, a presença de nrZnO não melhora a performance das células!
Além dos problemas de infiltração, o diâmetro é muito grande.



HMT

A deposição de nr TiO_2 sobre a camada de ZnO tem dado resultados mais positivos.

Células solares invertidas nanoestruturadas

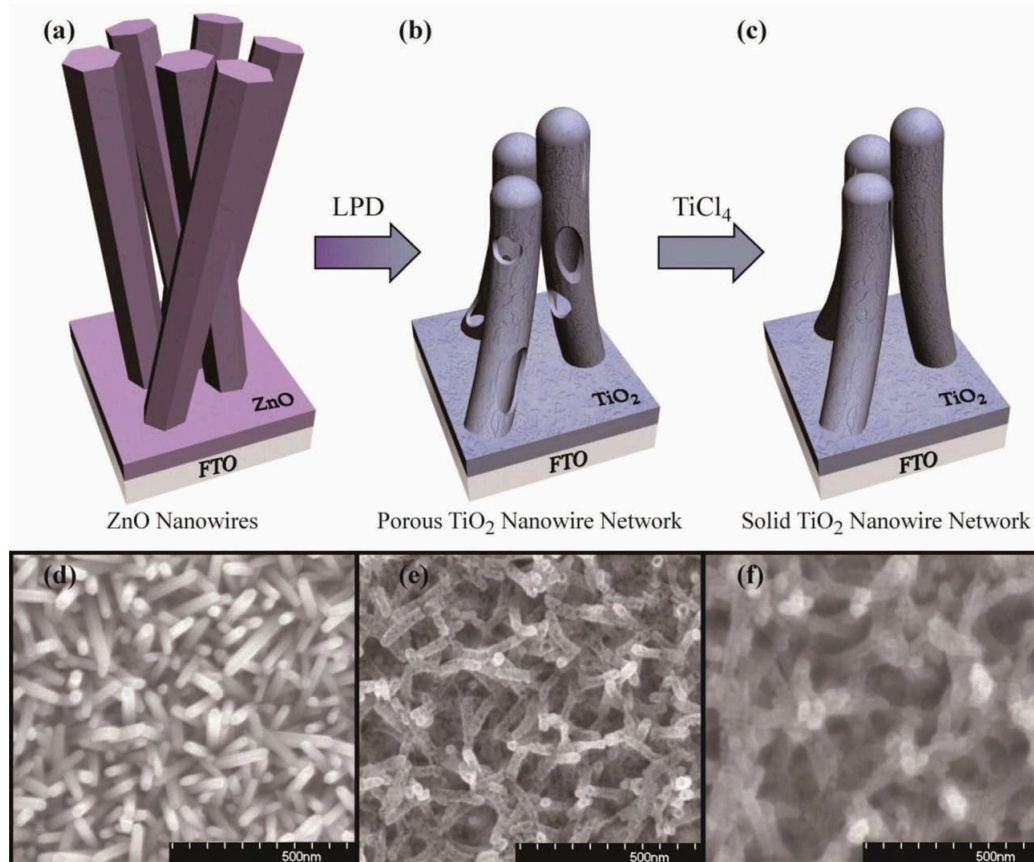


Imagens de SEM

nrZnO crescidos, a partir de solução, sobre ITO. Células com MEH-PPV com baixa eficiência.

Células solares invertidas nanoestruturadas

nrTiO₂ crescidos sobre ZnO



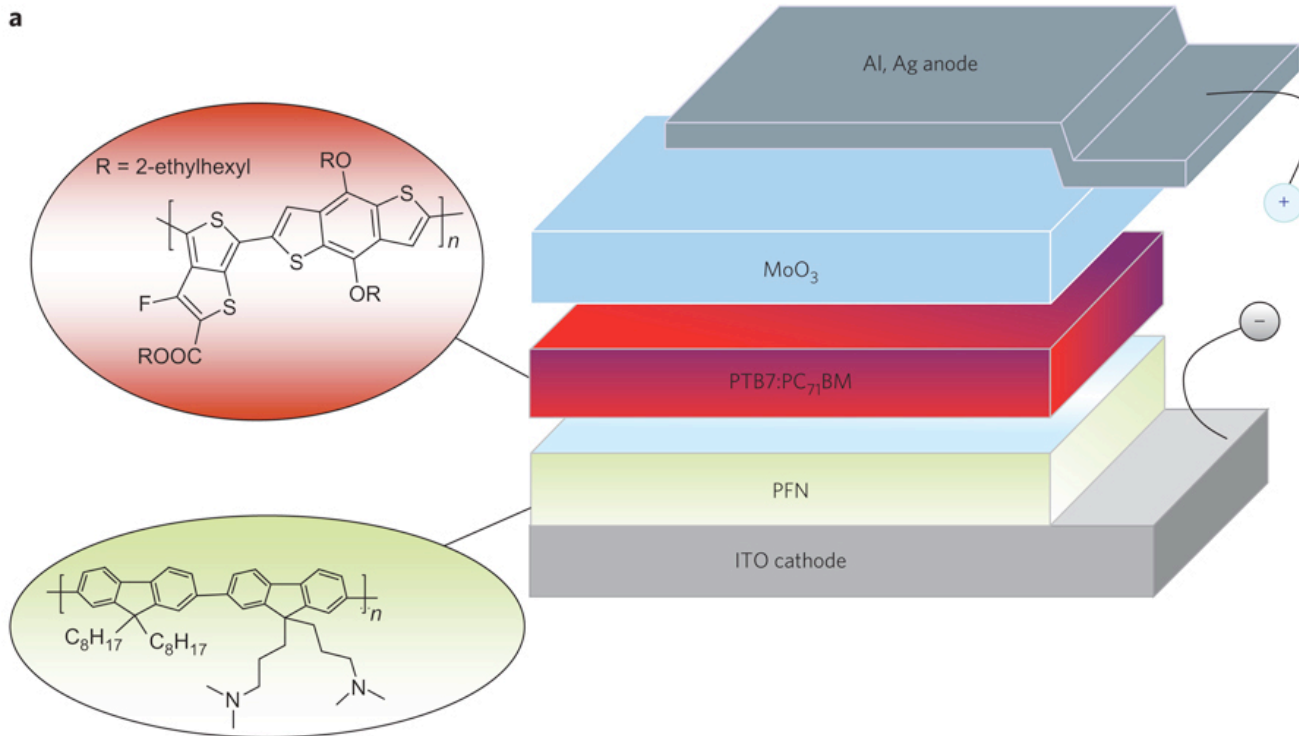
a,d) Formação de nrZnO através de um método hidrotérmico.
b,e) conversão de nrZnO em nrTiO₂ porosos e fase líquida (resultado da deposição de TiO₂ e etching do ZnO)
c,f) conversão do nrTiO₂ ocos/porosos em nrTiO₂ compactos

Células de ncPb₅/MoO₃/Au/Ag

PCE de 7,3% face a 6,9% para célula com TiO₂ plano

Adv. Mater. **25**, 1769 (2013)

Record de eficiência em células invertidas



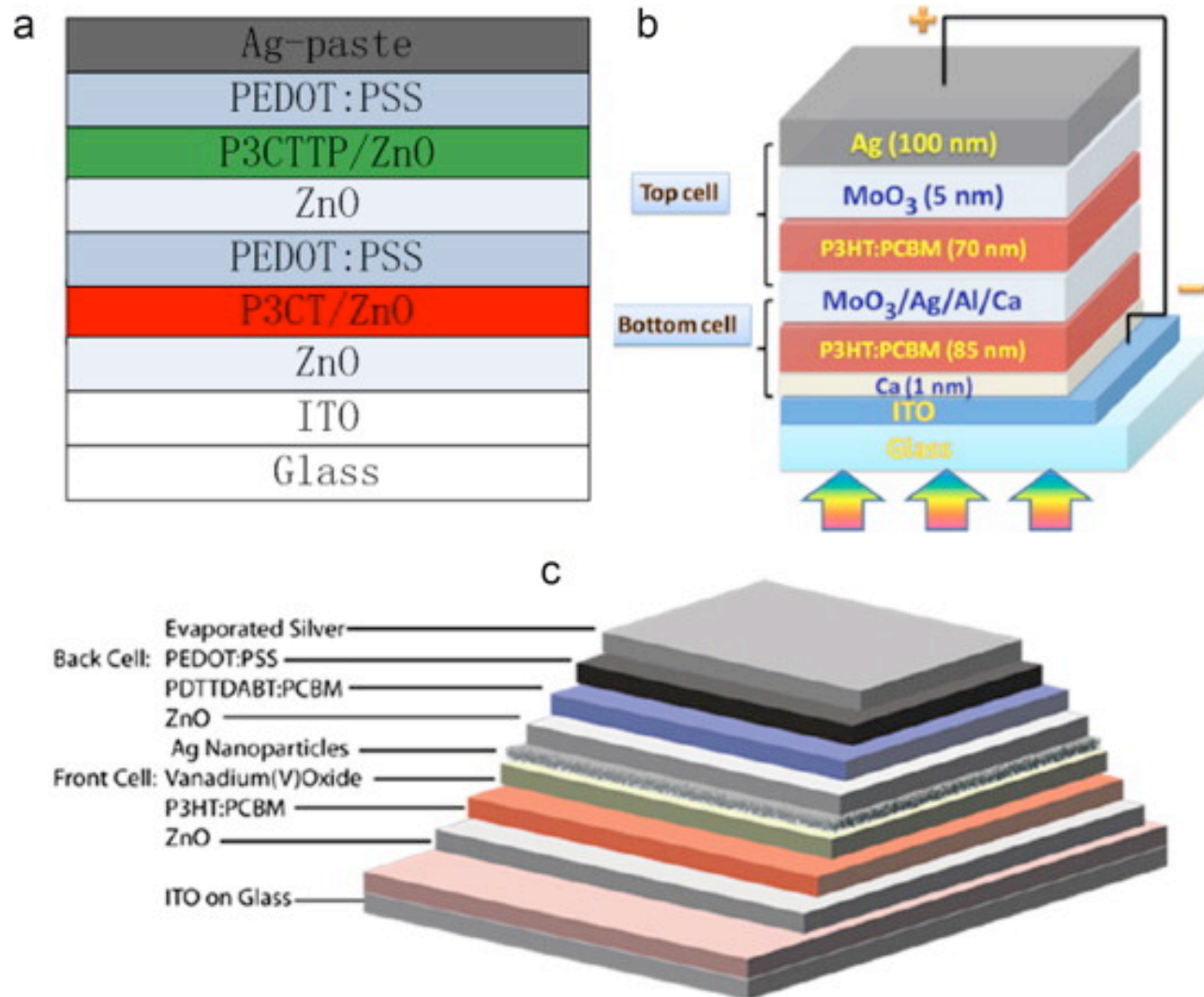
PCE certificada de 9,2%, face ao valor máximo anterior de 8,37%

Estabilidade:

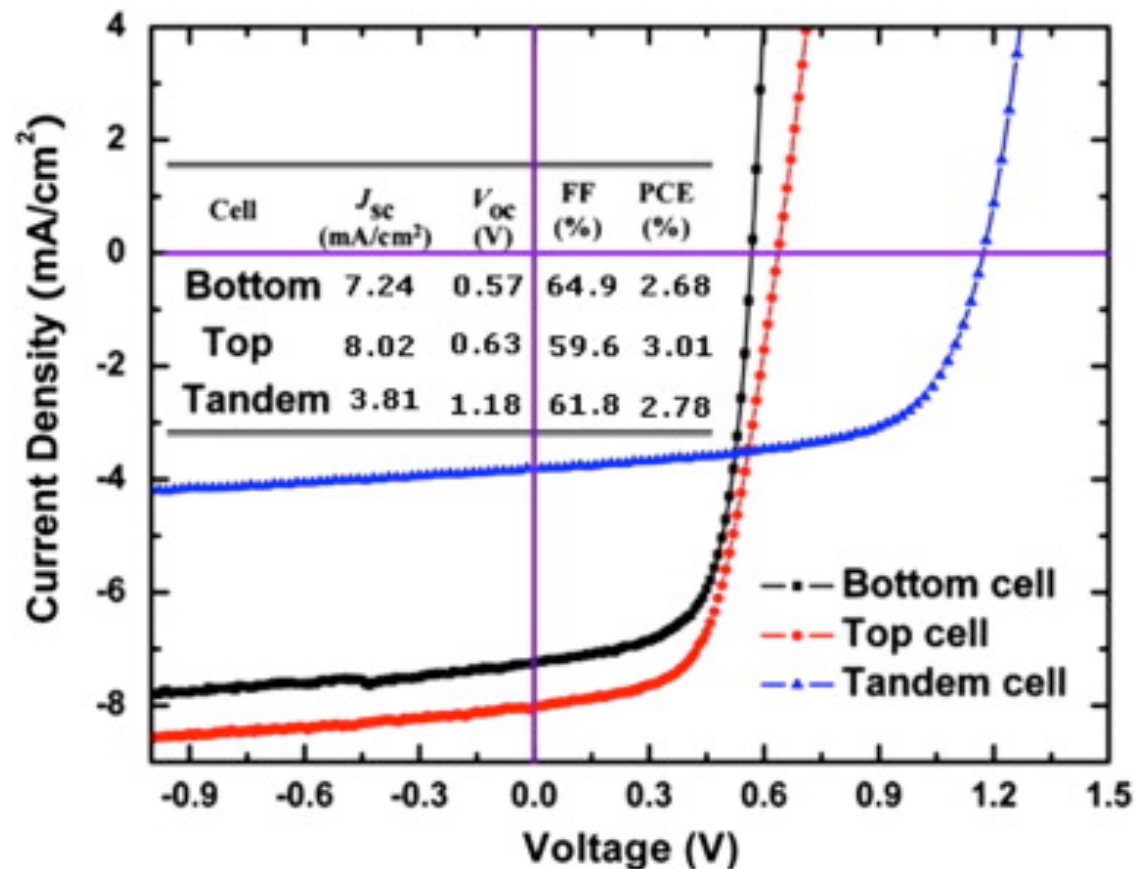
Ao fim de 62 dias, PCE é 95% da inicial.

Para uma estrutura normal, PCE decai 50% em 10 dias.

Células “tandem” invertidas



Células “tandem” invertidas



Características das células inferior, superior e “tandem”.

Célula inferior: ITO/Ca(1 nm)/P3HT:PCBM(85 nm)/MoO₃(7.5 nm)/Ag

Célula superior: ITO/Ca(3 nm)/P3HT:PCBM(70 nm)/MoO₃(5.0 nm)/Ag.

DSSC

Células de corante, de Grätzel ou fotoelectroquímica

Propostas por Grätzel em 1985
(JACS **107**, 2988 (1985);
Nature **353**, 737 (1991);
Nature **414**, 388 (2001))

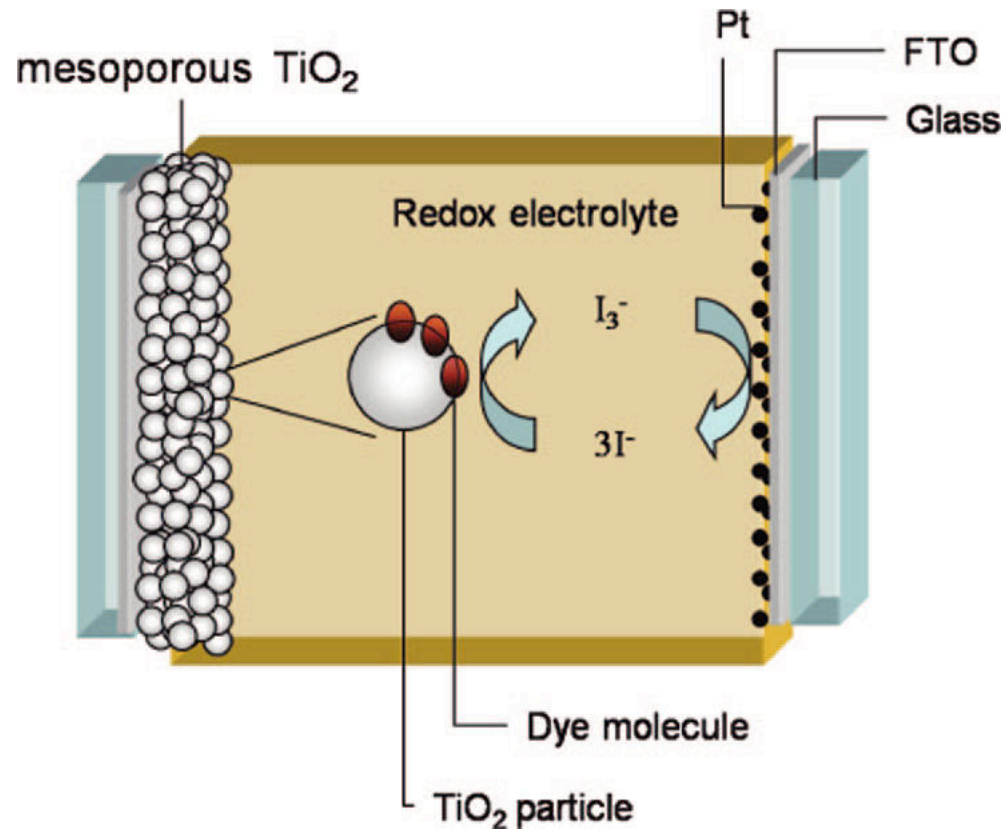


Bom artigo de revisão: Chem. Rev. **110**, 6595 (2010).

<http://www.solaronix.com/>

<http://www.dyesol.com/>

Estrutura



- Processos:
- i) Absorção do fóton pelo corante
 - ii) Transferência eletrônica no estado excitado (para a BC do TiO₂)
 - iii) Regeneração do corante pelo par electroquímico (I₃⁻/I⁻)

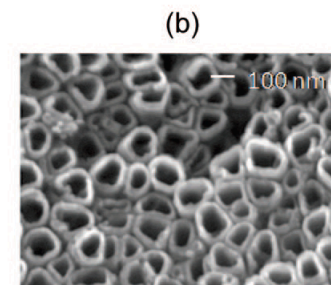
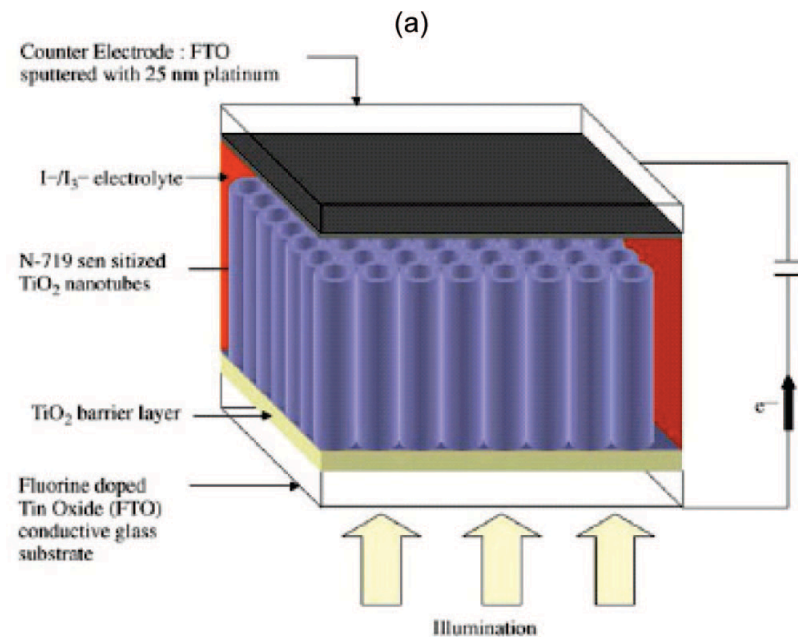
Outros desenvolvimentos

1. Óxidos metálicos TiO_2

Nanotubos de TiO_2 verticalmente alinhados:

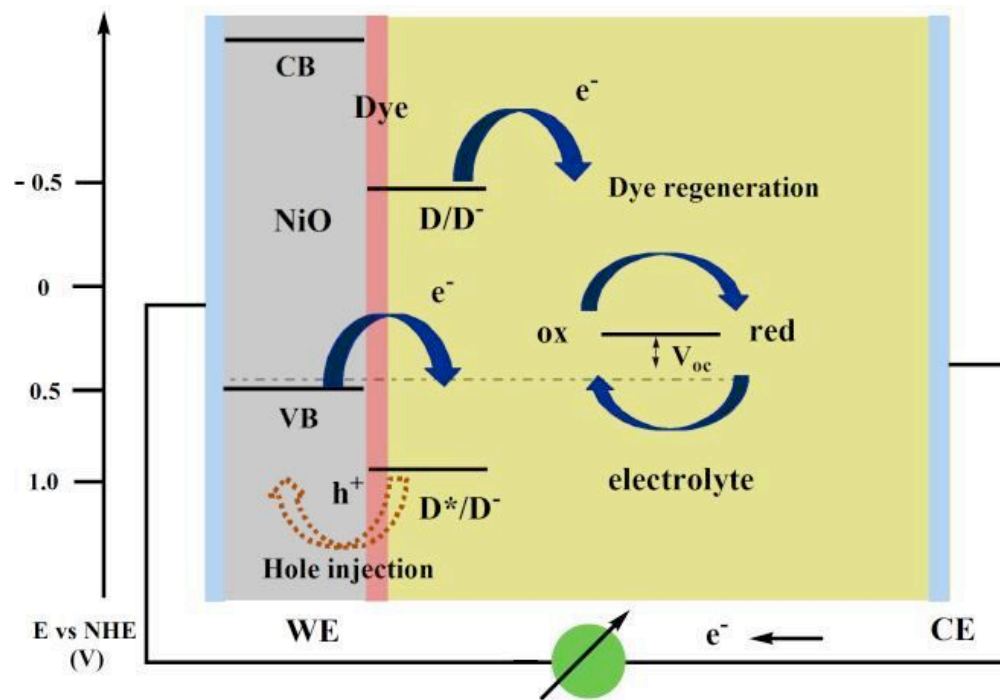
- i) Anodização potencioestática de Ti (fig)
- ii) Utilização de “templates de alumina” permite obter nanotubos e “nanorods”

Utilizando o corante N719, valores de PCE
“nanorods”: 5,4%
nanotubos: 4,5%
nanopartículas: 4,7%.



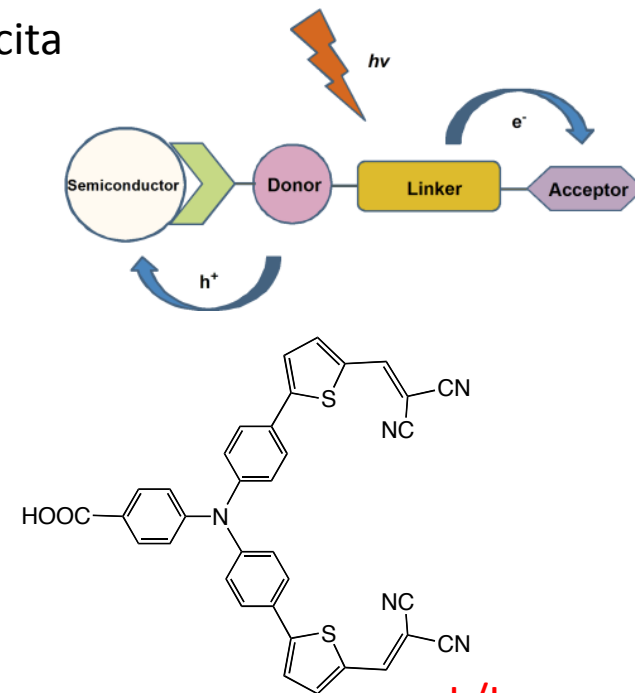
Outros desenvolvimentos

1. Óxidos metálicos_tipo p_NiO



Corantes:

Grupo de ancoramento tem agora menor densidade electrónica no estado excita



I^-/I_3^-
 $V_{oc}=110\text{ mV}$
 $PCE=0.5\%$

Outros desenvolvimentos

2. Corantes

i) Complexos de Ru, Os, Re, Pt,...

ii) Porfirinas e ftalocianinas

iii) Corantes orgânicos (perilenos, arilaminas,..)

Outros desenvolvimentos

3. Electrólitos/transportador de buracos

i) Electrólitos redox

- líquidos (solventes orgânicos polares e líquidos iónicos com iodetos)
- géis e electrólitos poliméricos (com iodetos)

ii) Condutores de buracos sólidos

- Polímeros condutores e moléculas de baixo peso molecular (polipirrol, PEDOT, spiro-MeOTAD) e inorgânicos (e.g. CuI, CuSCN)

Outros desenvolvimentos

4. Eletrólitos/transportador de buracos

- i) Pt_camada catódica sobre vidro (reduz a resistência de transferência de carga)

Electrodeposição, deposição a partir do vapor, clusters (por decomposição térmica de precursores)

- ii) Materiais de carbono (grafite, SWCNTs,..)
- iii) Polímeros (PEDOT dopado com ácido toluenosulfónico)

Outros desenvolvimentos

5. Tandem DSSC (n-DSSC/p-DSSC)

