

# Celle Solari

**Prof. Piero Cosseddu Ph. D.**

Dept. Of Electrical and Electronic Engineering  
University of Cagliari (Italy)

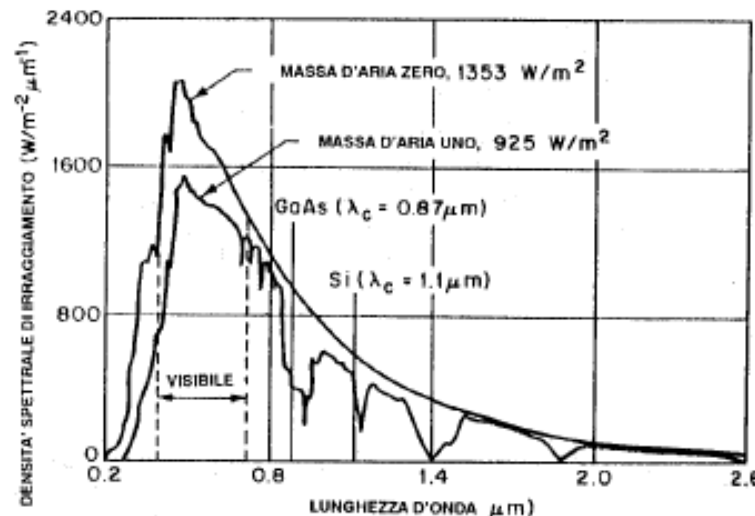
# La radiazione solare

Il sole emette radiazioni nella banda compresa tra l'ultravioletto e l'infrarosso ( $0.2-3 \mu\text{m}$ )

**La radiazione solare** può essere convertita in energia elettrica tramite le celle solari

**L'intensità della radiazione solare** nello spazio libero alla distanza media della Terra dal Sole è definita come **COSTANTE SOLARE** ed è pari a  $1353 \text{ W/m}^2$

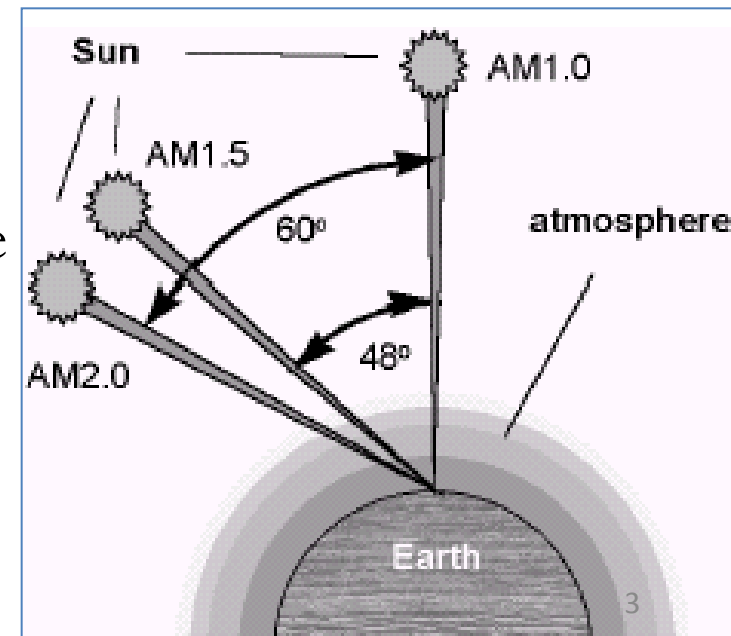
La misura in cui l'atmosfera influenza la luce solare ricevuta dalla superficie terrestre è definita come la **massa d'aria** (*air mass, AM*)



$$E(\text{eV}) = 1240 / \lambda(\text{nm})$$

# La radiazione solare

- AM0 è lo spettro che si utilizza per applicazioni spaziali, in condizioni di massa d'aria nulla
- AM1 è lo spettro sulla superficie terrestre quando il sole è allo zenith
- AM1,5 è lo spettro quando il sole è a  $48^\circ$  rispetto allo zenith ed è quello preferito per le misure di efficienza nelle celle solari.
- AM2 è lo spettro sulla quando il sole è a  $60^\circ$  rispetto allo zenith



# Celle solari: passato, presente, futuro

Il materiale più importante è stato finora, e continua ad essere, **il silicio** sia nella sua forma convenzionale che, soprattutto, nella versione di film sottile cristallino

Ma un grande numero di nuovi concetti e nuovi materiali è in fase di sviluppo

## Nonostante il silicio sia il materiale più usato

non è il materiale ideale per la conversione fotovoltaica  
per avere il 90% di assorbimento della luce sono necessari  
1  $\mu\text{m}$  di GaAs (semiconduttore a gap diretto)  
100  $\mu\text{m}$  di Si (semiconduttore a gap indiretto)

## **PERÒ:**

tecnologia del silicio già fortemente sviluppata prima dell'avvento dei dispositivi fotovoltaici → processi tecnologici consolidati

# Materiali

- **silicio cristallino (c-Si), film sottile**

questi tipo di tecnologia **necessita di un supporto meccanico** a causa del ridotto spessore del materiale attivo (5 - 50)  $\mu\text{m}$

**problemi di compatibilità tra substrato e materiale attivo**

Offrono l'efficienza migliore, ma sono anche molto costose

**Non sono flessibili**

- **silicio amorfo (a-Si)**

efficace alternativa alle celle *in silicio cristallino e policristallino*

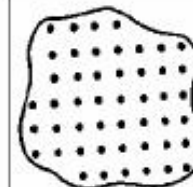
**Assorbe nella regione spettrale compresa tra 400 e 800 nm**, il valore del suo **coefficiente di assorbimento** é almeno un ordine di grandezza **maggiore** di quello del silicio cristallino

- Non assorbono nell'infrarosso
- Hanno efficienza più basse
- Sono più economiche

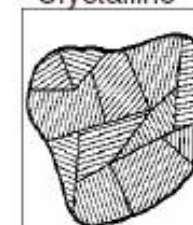
# Le 3 principali tecnologie sul mercato

## Tecnologia cristallina

Silicio <b>monocristallino</b>	Single crystal Si	sc-Si (m-Si)	
Silicio <b>policristallino</b>	Multi crystal Si	mc-Si (p-Si)	



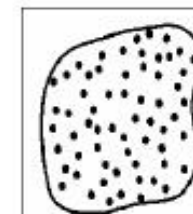
Crystalline



Polycrystalline

## Tecnologia film sottile

Silicio <b>amorfo</b>	Amorphous Si	a-Si	
--------------------------	-----------------	------	--------------------------------------------------------------------------------------



Amorphous

## Le 3 principali tecnologie Thin Film (a film sottile)

- **a-Si** silicio amorfo
- **CIS** diseleniuro di indio e di rame
- **CdTe** telluro di cadmio



<i><b>Materiale</b></i>	<i><b>Efficienza record cella</b></i>	<i><b>Efficienza record modulo</b></i>	<i><b>Efficienza moduli commerciali</b></i>
<i><b>Silicio monocristallino</b></i>	25.0%	22.9%	14-17%
<i><b>Silicio multicristallino</b></i>	20.4%	17.55%	12-14%
<i><b>Silicio amorfo</b></i>	10.1%	12.5%	6-8%
<i><b>CdTe</b></i>	16.7%	12.5%	10%
<i><b>CIGS</b></i>	20.3%	15.7%	9-13%



# Nuove strutture per il fotovoltaico

- **Pigmenti sintetizzati: la cella di Gratzel**

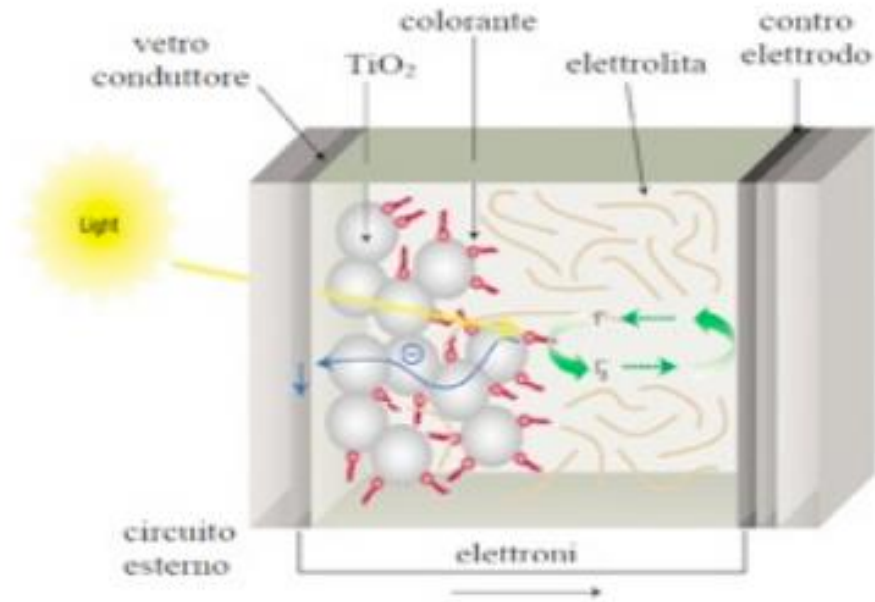
**processo foto-elettrochimico**

**l'elemento responsabile dell'assorbimento di luce è un pigmento**

Le celle di Grätzel (o celle fotoelettrochimiche, in inglese dye-sensitized solar cell – DSSc o DSC) sono delle **celle fotovoltaiche** che al contrario delle tradizionali celle al silicio, **sfruttano un principio molto simile a quello della fotosintesi clorofilliana.**

Come materiale semiconduttore per il trasporto e la raccolta delle cariche si utilizzano nanocristalli di **biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>)** di dimensioni relativamente grandi (20 nm). Questi cristalli sono trattati in maniera tale da rendere la loro **superficie porosa** cosicché ciascun poro possa essere riempito con una **particella di materiale luminescente colorato (dye).**

# Nuove strutture per il fotovoltaico



**Una volta che la molecola della dye viene colpita dalla radiazione solare, essa passa dallo stato fondamentale a uno eccitato.**

A questo punto, entro un breve tempo, la molecola della dye si diseccita emettendo un elettrone che penetra all'interno del TiO<sub>2</sub> attraverso la barriera superficiale.

L'elettrone possiede un'energia tale che esso viene iniettato direttamente nella banda di conduzione del biossido di titanio. <sup>10</sup>

# Nuove strutture per il fotovoltaico

**Gli elettroni iniettati** dalla dye direttamente in banda di conduzione **possono attraversare il TiO<sub>2</sub> essenzialmente per diffusione** senza subire in pratica alcun processo di ricombinazione.

Il movimento degli elettroni è di tipo diffusivo perché all'interno dei nanocristalli non esiste alcun campo elettrico

Essendo la soluzione elettrolitica in cui essi sono immersi un buon conduttore, mantiene lo spazio intorno ai nanocristalli equipotenziale.

In questo modo **gli elettroni raggiungono il contatto anteriore per diffusione e sotto l'azione imposta dalla differenza di potenziale tra questo contatto e quello posteriore** (potenziale di ossido riduzione della cella elettrolitica), **circolano nel circuito esterno** che collega i due elettrodi attraverso il carico, sviluppando potenza in esso.

# Nuove strutture per il fotovoltaico

- **materiali organici**
- celle solari molecolari
- celle solari polimeriche

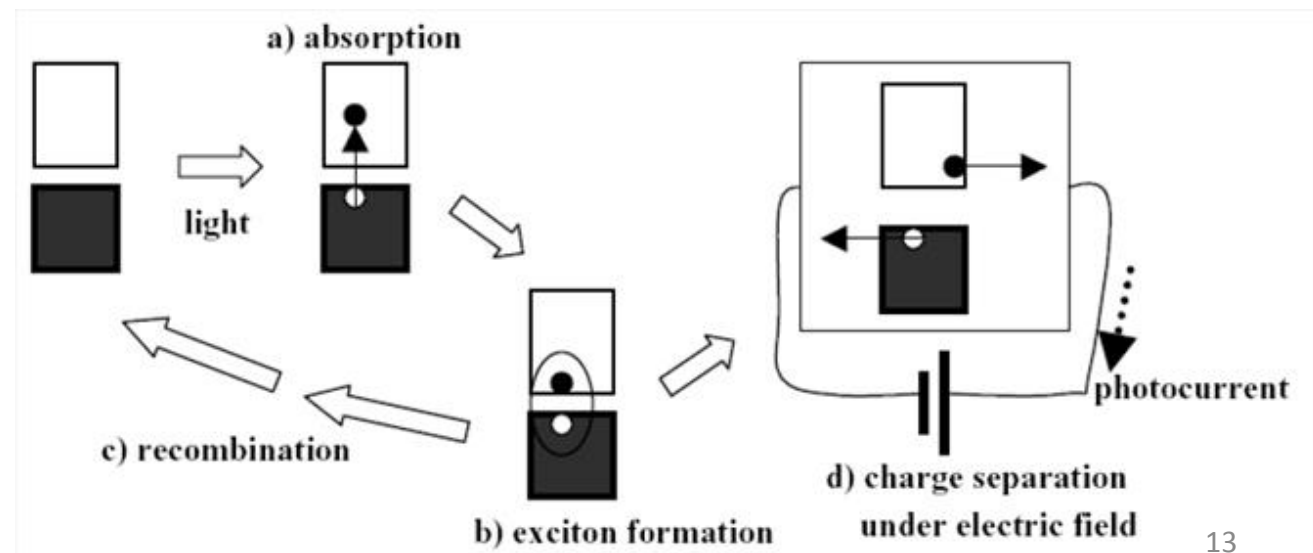
- **coefficienti di assorbimento ottico elevati**
- **dispositivi sottili**
- **substrato flessibile**
- **Low cost**

# Principio di funzionamento delle celle solari

Quando una radiazione colpisce un semiconduttore (con band gap  $E_g$ ) una parte dei fotoni viene **assorbita** dal materiale (fotoni con **energia  $h\nu \geq E_g$** )

Si creano delle coppie elettrone-lacuna, mentre una restante parte **attraversa liberamente il materiale** senza produrre alcun effetto (fotoni con **energia  $h\nu < E_g$** )

Le coppie **elettrone-lacuna** generate dalla radiazione non sono altro che dei portatori di carica legati da una forza di attrazione coulombiana.



# Principio di funzionamento delle celle solari

Perché queste coppie possano dare origine ad una corrente, **devono essere separate da un campo elettrico**

Il campo elettrico può essere fornito dall'esterno oppure attraverso una disomogeneità interna del sistema.

## **Disomogeneità del sistema sono:**

- un contatto tra un semiconduttore e un metallo (giunzione Schottky SB)
- una struttura Metallo-Isolante-Semiconduttore (MIS)
- una giunzione p-n tra due semiconduttori

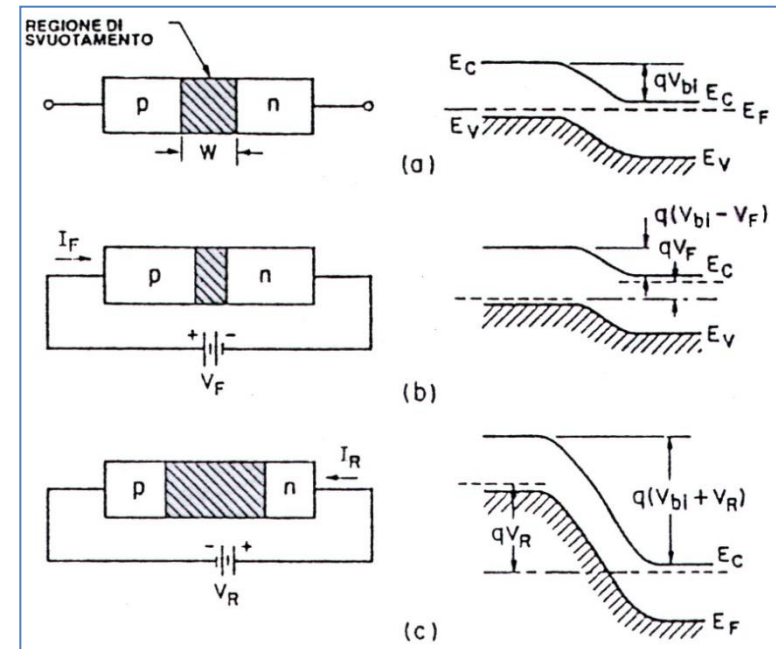
# Principio di funzionamento delle celle solari

Quando due materiali, uno di tipo p ed uno n, vengono posti a contatto si viene a formare una barriera di potenziale  $V_{bi}$  (tensione interna o di built-in), in modo che la corrente di trascinamento risulti uguale ed opposta alla corrente di diffusione

$$V=0$$

La giunzione in questo caso si trova in una situazione di equilibrio e la corrente totale che attraversa una qualsiasi sezione del dispositivo risulta essere nulla (caso a)

$$V_{bi} = \frac{KT}{q} \frac{\ln(N_a N_d)}{n_i^2}$$



# Principio di funzionamento delle celle solari

## diodo in polarizzazione *diretta*

Polarizzazione esterna applicata positiva alla zona p del diodo

## diodo in *inversa*

Polarizzazione esterna applicata negativa alla zona p del diodo

In assenza di illuminazione, le caratteristiche elettriche della cella solare sono le stesse della giunzione da cui essa è formata

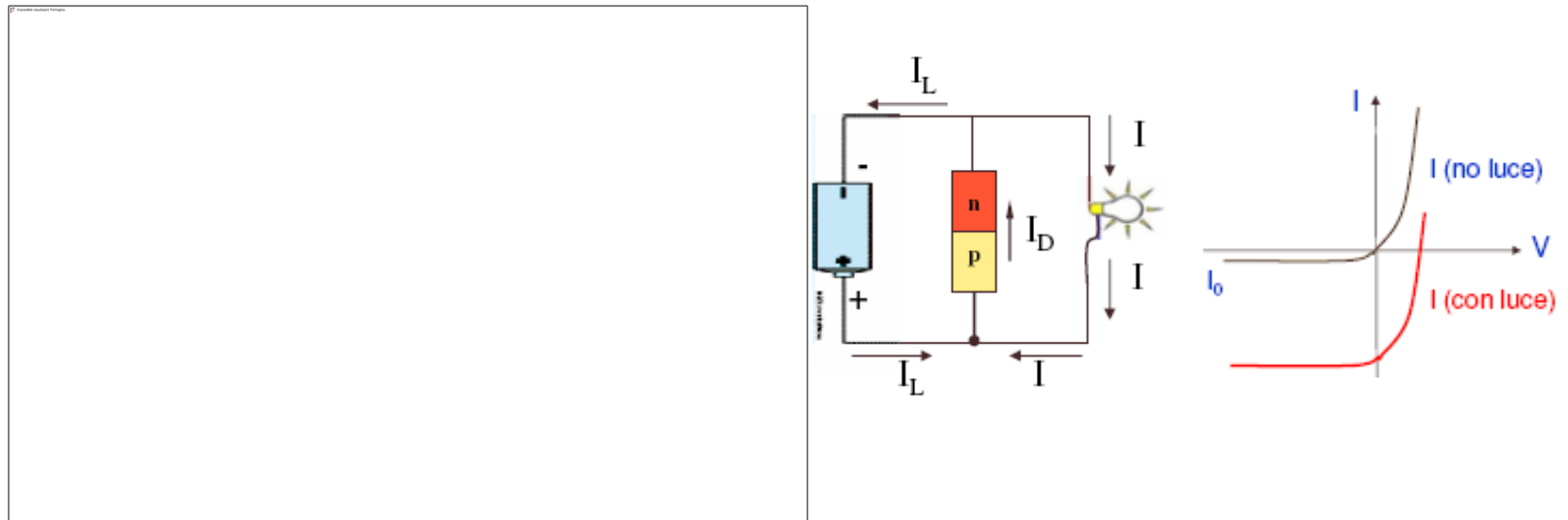
In condizioni di illuminazione, alla densità di corrente al buio  $J_D$  si aggiunge un contributo di corrente foto-indotta  $J_L$ ,

per cui la cella si comporta come un generatore di corrente in parallelo al diodo



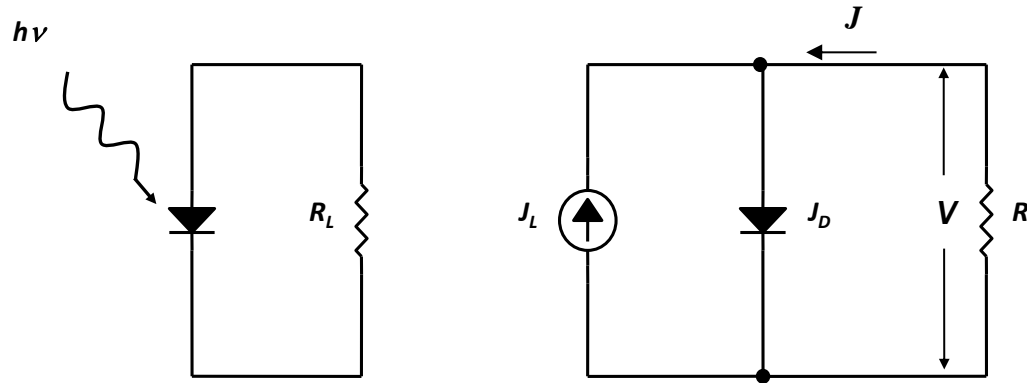
# Principio di funzionamento delle celle solari

Se connesso la cella ad un carico esterno, gli elettroni creati nel lato n, o raccolti dalla giunzione e spinti nel lato n, possono così raggiungere il carico ed alimentarlo



**La corrente fotogenerata è una corrente inversa che si sottrae alla corrente del diodo (si somma in valore assoluto)**

# Celle Solari: circuito equivalente



La densità di corrente totale  $J$  che scorre in una cella fotovoltaica è quindi data dalla differenza tra la densità di corrente al buio  $J_D$  e la densità di corrente foto-generata  $J_L$ :

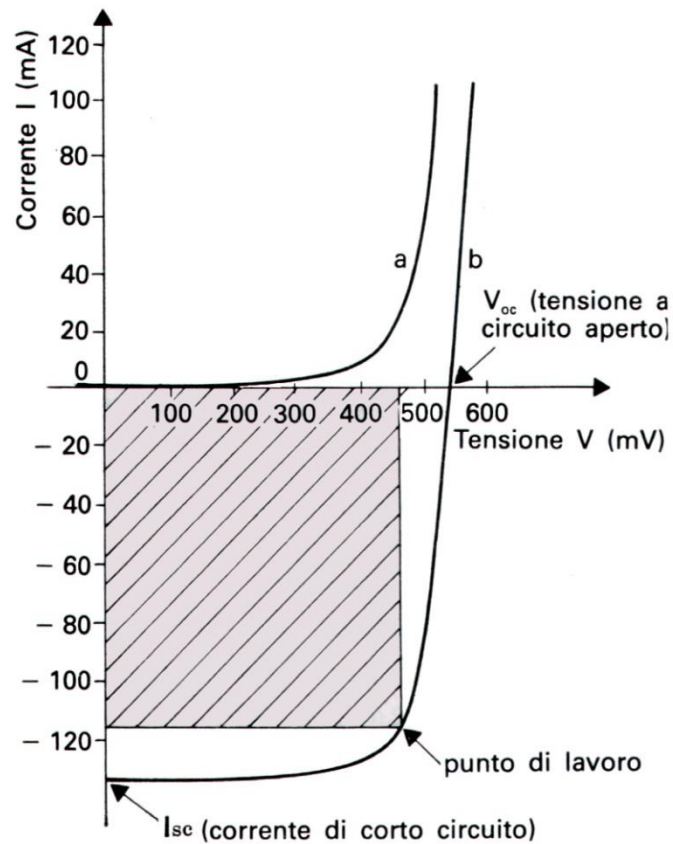
$$J = J_D - J_L$$

$$J_D = J_0 \left[ e^{qV / \eta KT} - 1 \right]$$

$$J_L(\lambda) = J_n(\lambda) + J_p(\lambda) + J_{dr}(\lambda)$$

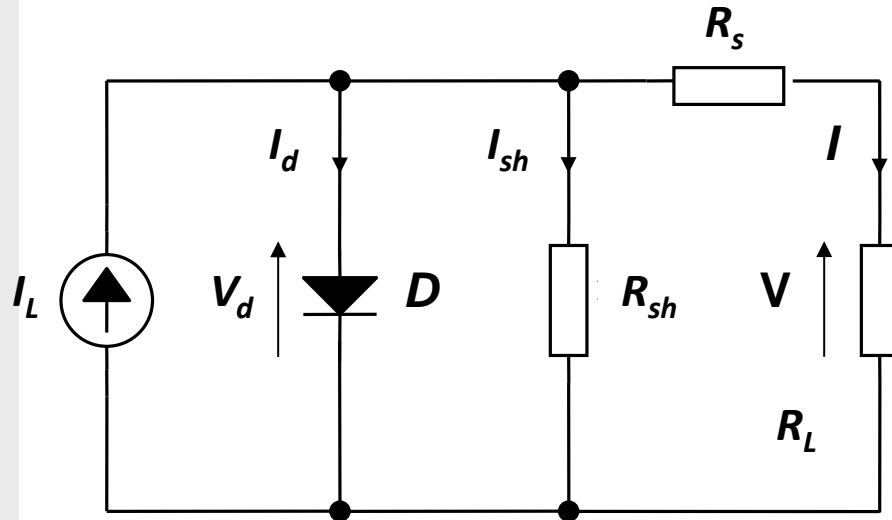
dove  $J_n(\lambda)$  e  $J_p(\lambda)$  rappresentano il contributo alla foto-corrente dovuto ai portatori generati rispettivamente nella regione n e p mentre  **$J_{dr}(\lambda)$  tiene conto delle cariche generate nella regione di svuotamento**

La curva ottenuta sotto illuminazione (b) attraversa il IV quadrante, pertanto il dispositivo può erogare potenza e fornire energia ad un carico esterno



# Effetti indesiderati: $R_s$ e $R_{sh}$

Circuito equivalente di una cella solare reale



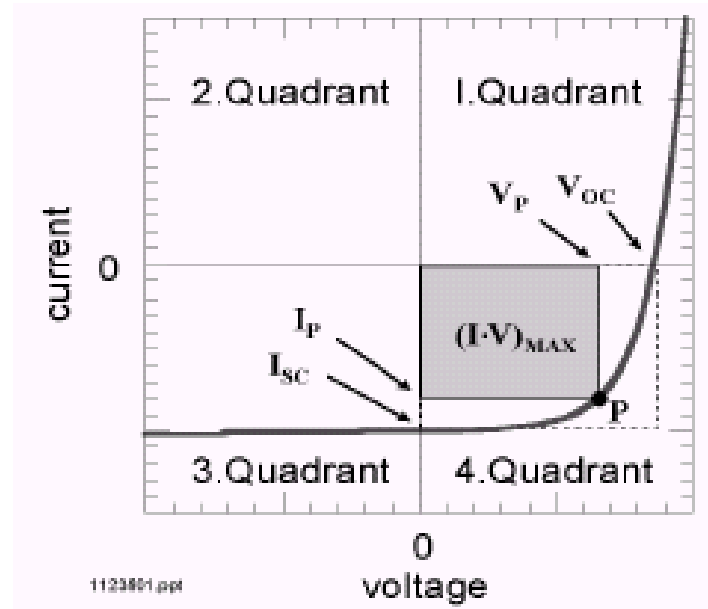
- La **resistenza serie  $R_s$**  tiene conto delle **perdite ohmiche ai contatti** e in particolare delle resistenze di contatto
- La **resistenza parallelo (*shunt*)  $R_{sh}$**  è causata da **perdite superficiali e da corto circuiti** microscopici dovuti ai difetti reticolari

$$I = \frac{I_L - V / R_{sh}}{1 + R_s / R_{sh}} - \frac{I_0}{1 + R_s / R_{sh}} \left[ e^{\frac{q(V + R_s I)}{\eta K T}} - 1 \right]$$

Corrente che scorre nel carico

$I_0$  rappresenta la corrente di saturazione inversa del diodo,  $\eta$  il fattore di idealità,  $q$  la carica elementare dell'elettrone e  $I_L$  la corrente fotogenerata

# Caratteristica IV

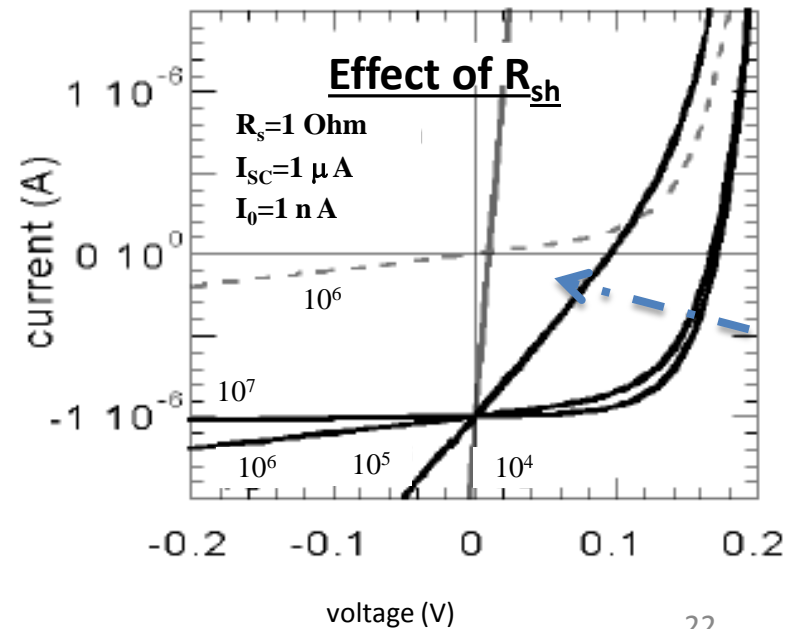
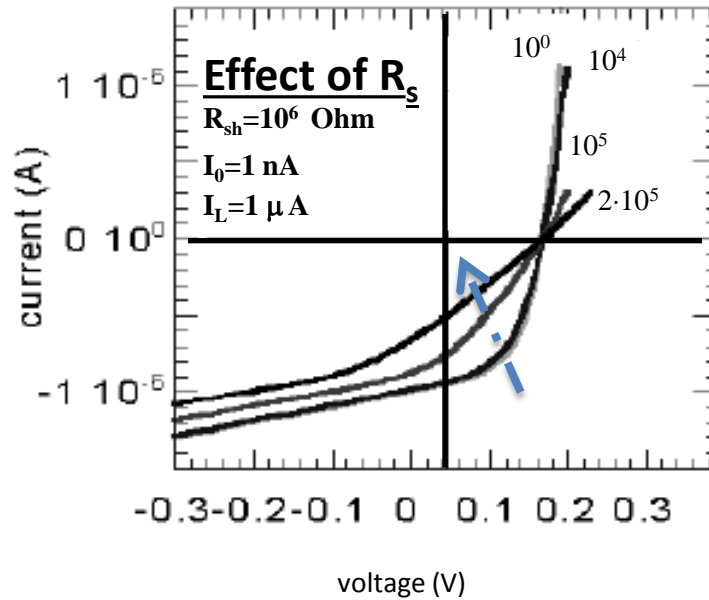


Il Prodotto corrente-tensione che da il rettangolo di potenza più grande è detta punto di massima potenza

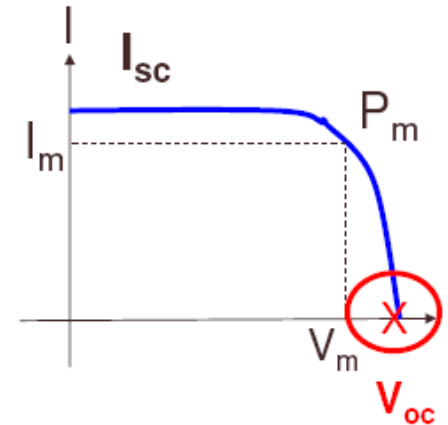
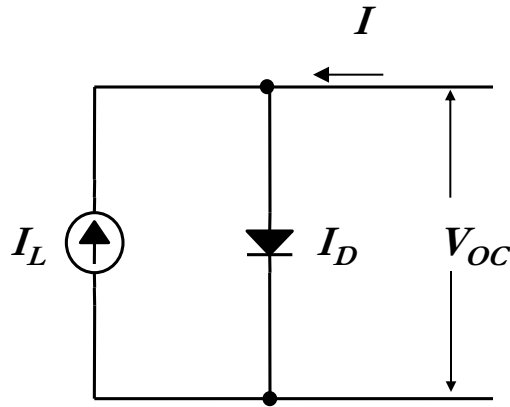
La corrente di corto circuito  $I_{SC}$  è la corrente attraverso la cella solare quando la tensione ai capi della cella è zero (cioè quando la cella solare è cortocircuitata)

La tensione di circuito aperto  $V_{OC}$  **è la massima tensione ottenibile** dalla cella solare e si ha quando la corrente è zero

# Effetti di $R_s$ e $R_{sh}$ sulle IV



# Tensione di circuito aperto: $V_{OC}$



La tensione di circuito aperto  $V_{OC}$  **è la massima tensione ottenibile** dalla cella solare e si ha quando la corrente è zero

$$V_{OC} = \frac{\eta KT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right)$$

Al buio considerando  $R_s=0$   $R_{sh}=\infty$

$$V_{OC} = \frac{\eta KT}{q} \ln \left( \frac{I_L - V_{OC} / R_{sh}}{I_0} + 1 \right)$$

Al buio, tenendo conto di  $R_{sh}$

**Data una certa  $I_L$  la  $V_{OC}$  è tanto maggiore quanto più piccola è la corrente al buio**

# Tensione di circuito aperto: $V_{OC}$

In una cella solare reale i portatori di carica foto-generati possono subire **due tipi di ricombinazione, una *non radiativa* e una *radiativa*.**

La ricombinazione radiativa  $\phi_{PL}$ , è dovuta alla transizione di elettroni foto-generati dalla banda di conduzione (stato eccitato) alla banda di valenza (stato di riposo), con una conseguente emissione di fotoni a energia  $h\nu = E_g$

**La ricombinazione radiativa modifica il valore della corrente di saturazione inversa  $I_0$  del diodo e quindi la corrente  $I_D$**

$$I_D = \frac{I_{01}}{\phi_{PL}} \cdot \left( e^{\frac{qV}{\eta KT}} - 1 \right)$$

$$V_{OC} = \frac{\eta KT}{q} \ln \left( \frac{I_L - V_{OC} / R_{sh}}{I_{01} / \phi_{PL}} + 1 \right)$$



# Corrente di corto circuito: $I_{sc}$

La corrente di corto circuito è la corrente attraverso la cella solare quando la tensione ai capi della cella è zero (cioè quando la cella solare è cortocircuitata).  $R_L=0$  (cortocircuito come carico) e quindi di tensione di uscita nulla

$$I_{sc} = \underbrace{\frac{I_L}{1 + \frac{R_S}{R_{sh}}}}_{I_L - I_{sh}} - \underbrace{\frac{I_0 / \phi_{PL}}{1 + \frac{R_S}{R_{sh}}} \left( e^{\frac{IR_S}{\eta kT/q}} - 1 \right)}_{I_D}$$

Due contributi:

- Corrente fotogenerata (portatori di carica fotogenerati al secondo ossia numero di eccitoni separati in un secondo) ridotta della corrente che scorre su  $R_{sh}$  ( $I_{sh}$ )
- Corrente che transita sul diodo D ( $I_D$ )

$$I_{SC} = I_L - I_{sh} - I_D$$

**Massima corrente che può essere estratta da una cella solare**

# Corrente di corto circuito: $I_{sc}$

La corrente di corto circuito è la corrente attraverso la cella solare quando la tensione ai capi della cella è zero (cioè quando la cella solare è cortocircuitata).  $R_L=0$  (cortocircuito come carico) e quindi di tensione di uscita nulla

Due contributi:

- Corrente fotogenerata (portatori di carica fotogenerati al secondo ossia numero di eccitoni separati in un secondo) ridotta della corrente che scorre su  $R_{sh}$  ( $I_{sh}$ )
- Corrente che transita sul diodo D ( $I_D$ )

$$I_{SC} = I_L - I_{sh} - I_D$$

**Massima corrente che può essere estratta da una cella solare**

$$I_{sc} = \underbrace{\frac{I_L}{1 + \frac{R_S}{R_{sh}}}}_{I_L - I_{sh}} - \underbrace{\frac{I_0 / \phi_{PL}}{1 + \frac{R_S}{R_{sh}}} \left( e^{\frac{IR_S}{\eta kT/q}} - 1 \right)}_{I_D}$$

# Corrente di corto circuito: $I_{sc}$

La corrente di corto circuito dipende da:

- **area della cella solare**
- **numero di fotoni incidenti (cioè la potenza incidente)**
- **spettro della luce incidente**

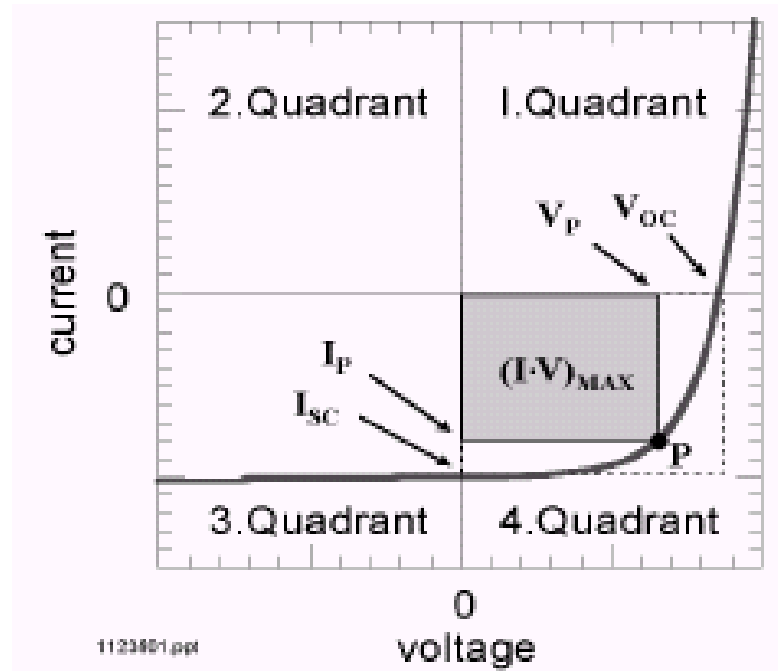
*Per la maggior parte delle misure sulle celle solari, lo spettro è standardizzato allo spettro AM1.5*

- **probabilità di raccolta della cella solare** *che dipende principalmente dalla passivazione della superficie e dalla vita media dei portatori foto-generati*
- **proprietà ottiche (assorbimento e riflessione) della cella solare**

## I parametri che permettono di valutare le prestazioni di una cella solare sono:

- Caratteristica IV
- Efficienza di conversione
- Fill Factor
- Risposta spettrale
- Efficienza quantica esterna

# Caratteristica IV



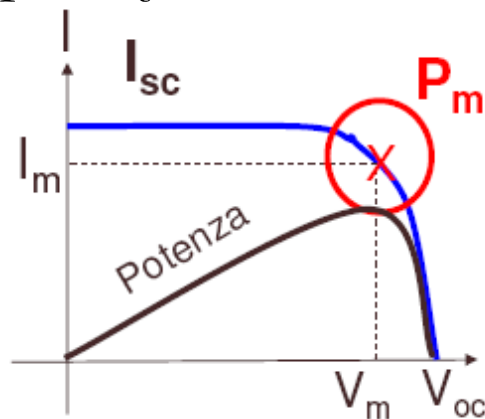
La combinazione corrente-tensione che dà il rettangolo di potenza più grande è detta punto di massima potenza

# Efficienza di conversione

Il parametro che di solito caratterizza le prestazioni di una cella fotovoltaica è l'efficienza di conversione  $\eta$  definita come:

$$\eta = P_{max} / P_{inc}$$

dove  $P_{max} = I_m V_m$  è la potenza massima erogabile dal dispositivo e  $P_{inc}$  è la potenza associata alla radiazione incidente



La potenza prodotta da una cella solare aumenta con la tensione, raggiunge un massimo ( $P_m$ ) e poi decresce nuovamente

**La densità di potenza incidente dipende dal fattore AM utilizzato:**

Se si utilizza il valore AM1.5  $\rightarrow$  valore di  $100 \text{ mW/cm}^2$

Per celle solari al silicio alla temperatura di 300K, la corrente di ricombinazione può causare una riduzione di efficienza pari al 25%

# Fill Factor: FF

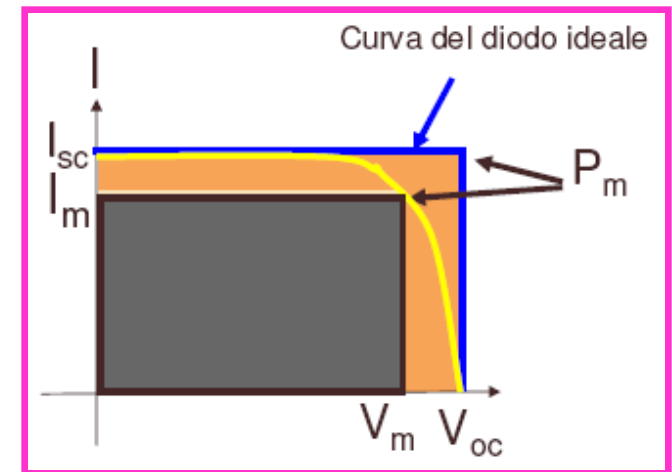
Rapporto tra l'area del rettangolo di massima potenza e quello corrispondente ai valori di  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$

Il FF rappresenta una misura di qualità della forma della caratteristica I-V:

$$FF = I_m V_m / I_{SC} V_{OC}$$

così l'efficienza di conversione diventa:

$$\eta = I_{sc} V_{oc} FF / P_{inc}$$



**Quanto maggiore è il FF e tanto più la caratteristica IV assomiglia ad una sorgente di corrente costante** con massima tensione in uscita e quindi maggiore è la potenza elettrica che può essere estratta dalla cella

# Risposta Spettrale : SR

È una quantità che **descrive l'efficienza del processo di conversione dei fotoni incidenti in corrente sul circuito esterno**, tenendo conto della dipendenza della  $I_{sc}$  dalla potenza della radiazione incidente (che varia al variare della lunghezza d'onda)

$$SR(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{\phi(\lambda)}$$

dove  **$\phi$  rappresenta l'intensità luminosa per area illuminata** ( $W/m^2$ ), mentre  $I_{sc}$  è la densità di corrente di cortocircuito



# Efficienza Quantica Esterna: EQE

Un'altra grandezza che permette di caratterizzare una cella solare è l'efficienza quantica esterna EQE (External Quantum Efficiency).

Analiticamente l'EQE esprime la percentuale di fotoni incidenti che vengono convertiti in elettroni sul circuito esterno:

$$EQE = \frac{\textit{numero di elettroni nel circuito esterno}}{\textit{numero di fotoni incidenti}}$$

Nota la risposta spettrale, l'EQE può ricavarsi dall'espressione seguente considerando l'energia di un fotone incidente pari a  $E_p = hc/\lambda$

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \cdot \frac{hc}{q\lambda}$$

# **Le Celle Solari Organiche (OSCs)**

# Celle Solari Organiche (OSC)

Il funzionamento di una cella solare organica è sostanzialmente lo stesso di quello di una cella solare inorganica.

Tuttavia esiste tra esse una fondamentale differenza nel processo di separazione delle cariche che si vengono a formare per foto-generazione.

## *Celle solari inorganiche*

La forza che lega un elettrone foto-generato ad una lacuna (eccitone di Mott-Wannier) è bassa e tipicamente compresa tra 1 e **40 meV**

## *Celle solari organiche*

Gli eccitoni (eccitoni di Frenkel) sono legati da una notevole forza di attrazione coulombiana il cui valore si aggira intorno a **100 meV÷300 meV (polimeri o small molecules)**

# Celle Solari Organiche (OSC)

Gli **eccitoni** di una cella solare organica possono dissociarsi solo attraverso l'ausilio di un **elevato campo elettrico** che può essere localizzato o alla giunzione rettificante con un elettrodo (**giunzione metallo semiconduttore**) oppure all'interfaccia tra un materiale donore e uno accettore di elettroni (**giunzione p-n**)

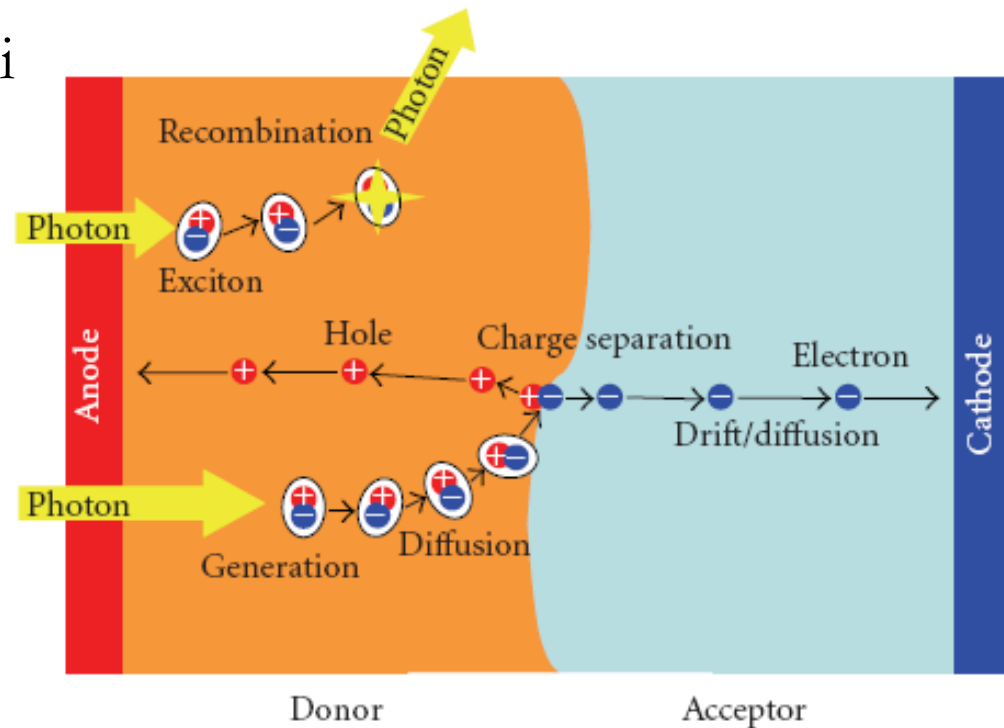
Tuttavia una parte delle cariche dissociate incorre in un'inevitabile **ricombinazione dovuta alla presenza di trappole nel semiconduttore organico**

La trappole si manifestano come dei **livelli energetici all'interno del band gap del semiconduttore**, rendendo possibile **la ricombinazione ma anche l'assorbimento** anche a energie minori del band gap del materiale

# Celle Solari Organiche (OSC)

## Step di conversione e meccanismi di perdita

- Assorbimento di fotoni
- Diffusione degli eccitoni
- Separazione di carica
- Trasporto di carica
- Raccolta delle cariche



$$\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CS} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CEX}$$

# Assorbimento dei fotoni

Per poter assorbire il **77%** della radiazione solare incidente un semiconduttore dovrebbe avere un **band gap pari a 1.1 eV** (1100 nm)

La maggior parte dei **semiconduttori organici** possiede un band gap superiore a **2.0 eV** (600 nm) consentendo un assorbimento solamente del 30%

# Diffusione degli eccitoni

In un polimero o in un pigmento le **lunghezze di diffusione** degli eccitoni sono piuttosto **piccole**, dell'ordine dei **10-100nm**

Gli eccitoni generati ad una distanza dal sito di dissociazione maggiore della loro lunghezza di diffusione, si ricombinano senza dare alcun contributo di corrente

Spessori → tali da non permettere la ricombinazione

Multi-layer → per i portatori la ricombinazione deve essere energeticamente sfavorevole

# Separazione di carica

Gli eccitoni devono potersi separare in elettroni e lacune

Il sistema deve presentare una disomogeneità tale da consentire la formazione di un elevato campo elettrico

- 1) Giunzione metallo semiconduttore
- 2) Eterogiunzione organica

La separazione di carica avviene in prossimità della giunzione donore/accettore

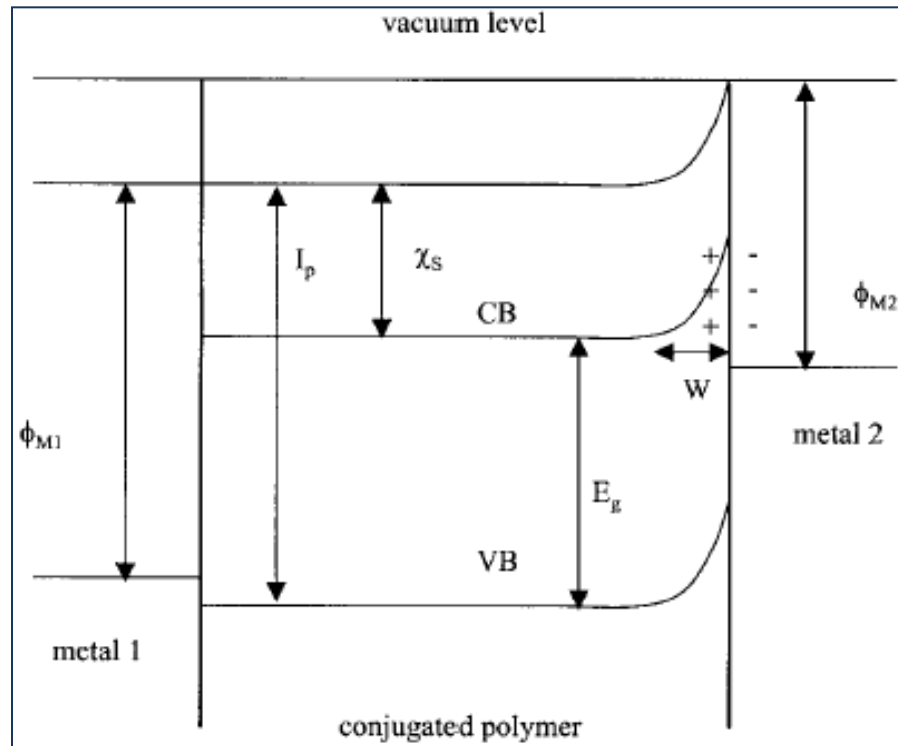
Massimizzazione dell'area di interfaccia!



# Separazione di carica

Esistono due modi per generare un alto campo elettrico:

Ponendo a contatto un semiconduttore organico con un metallo di opportuna funzione lavoro, in modo da formare un contatto raddrizzante o Schottky



Modello di Mott Schottky

Tipo n:

**contatto raddrizzante**

$$q\phi_M > q\phi_{SC}$$

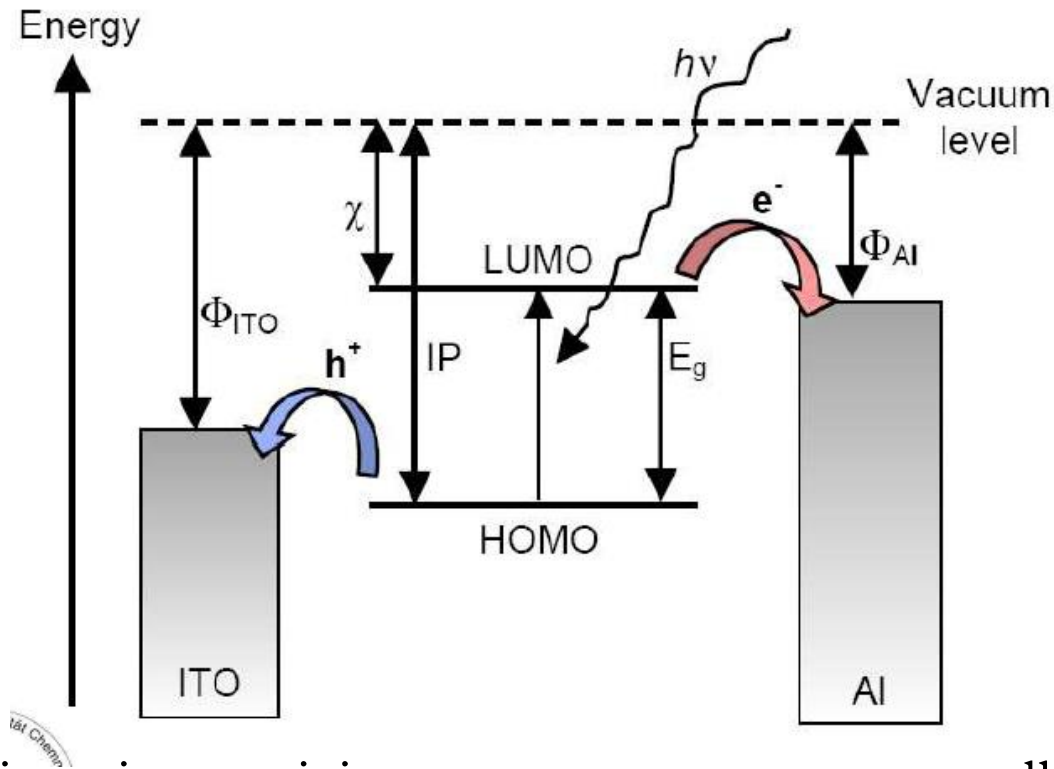
*q\phi\_{SC} rappresenta la funzione lavoro del semiconduttore*

**contatto ohmico**

$$q\phi_M < q\phi_{SC}$$

Nel caso di un semiconduttore di tipo p le condizioni sono esattamente opposte di quelle del tipo n, ossia: per  $q\phi_M < q\phi_{SC}$ , il contatto è di tipo raddrizzante mentre per  $q\phi_M > q\phi_{SC}$  il contatto ha natura ohmica

# Separazione di carica



I contatti asimmetrici possono permettere all'eccitone di dissociarsi

Le lacune vedono una barriera di potenziale con l'Al, gli elettroni no,  
e viceversa con l'elettrodo di ITO

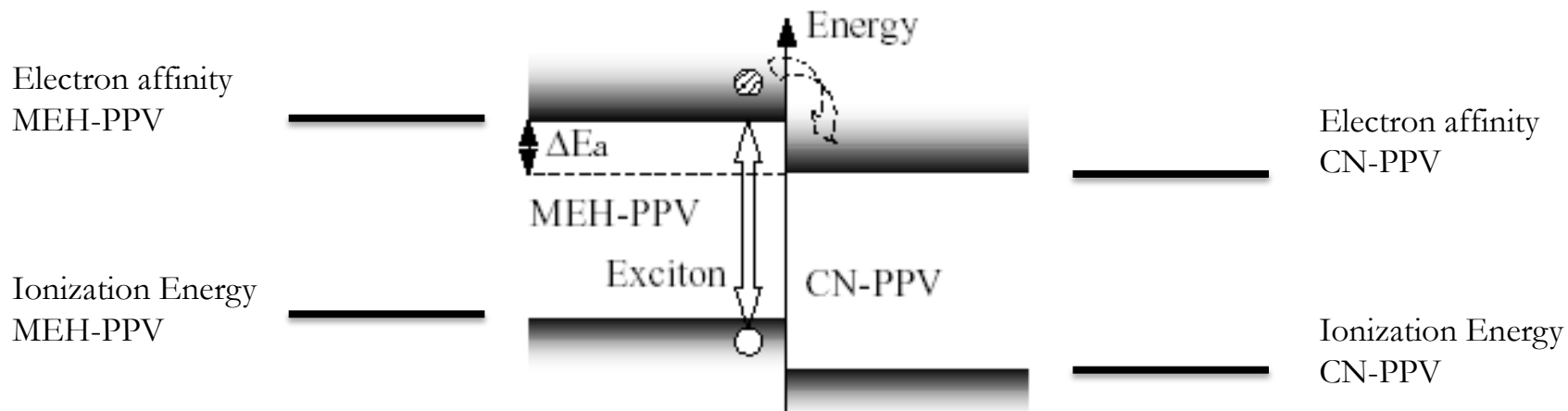
**Estraggo elettroni da Al, estraggo lacune da ITO**

# Separazione di carica

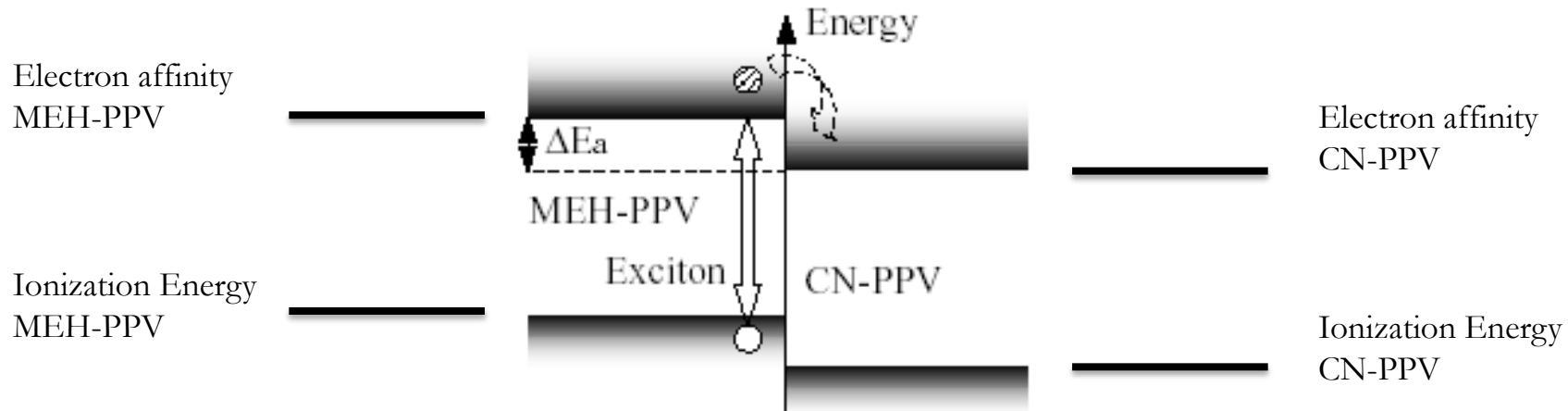
Si può generare un alto campo elettrico anche interfacciando due semiconduttori organici, uno di tipo p e l'altro di tipo n

Dovranno avere una sufficiente differenza tra Affinità Elettronica ( $AE \rightarrow$  LUMO), per il tipo p, e Potenziale di Ionizzazione ( $IP \rightarrow$  HOMO), per il tipo n.

In questo caso il materiale p si comporta come donore di elettroni e il materiale n come accettore



# Separazione di carica



Se  $\Delta E_a$  è sufficiente **per l'elettrone risulta favorevole** lasciare l'eccitone e passare nella molecola di CN-PPV, **la lacuna vede invece una barriera energetica.**

L'elettrone dissociato nel CN-PPV vede una **barriera energetica** per rientrare nel MEH-PPV  $\rightarrow$  **no ricombinazione**

- MEH-PPV donore di elettroni
- CN-PPV accettore

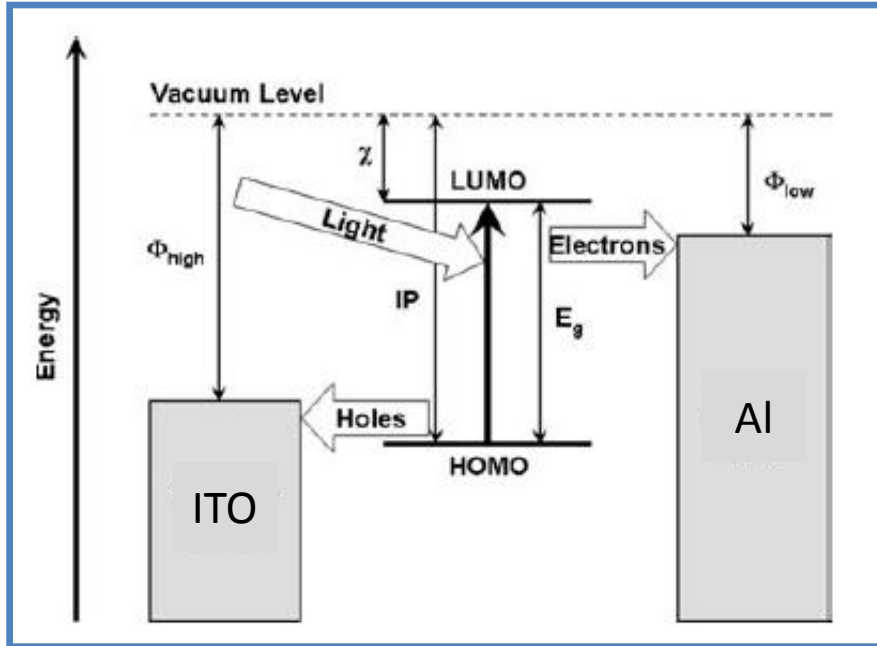
# Trasporto di carica

**Le cariche**, dopo essersi dissociate, **devono raggiungere gli elettrodi della cella (prima di ricombinarsi)** e ivi mantenersi disponibili per **alimentare un'eventuale carico**

Il moto delle cariche non è mai libero a causa della presenza di impurità nel materiale organico (centri di intrappolamento per i portatori)

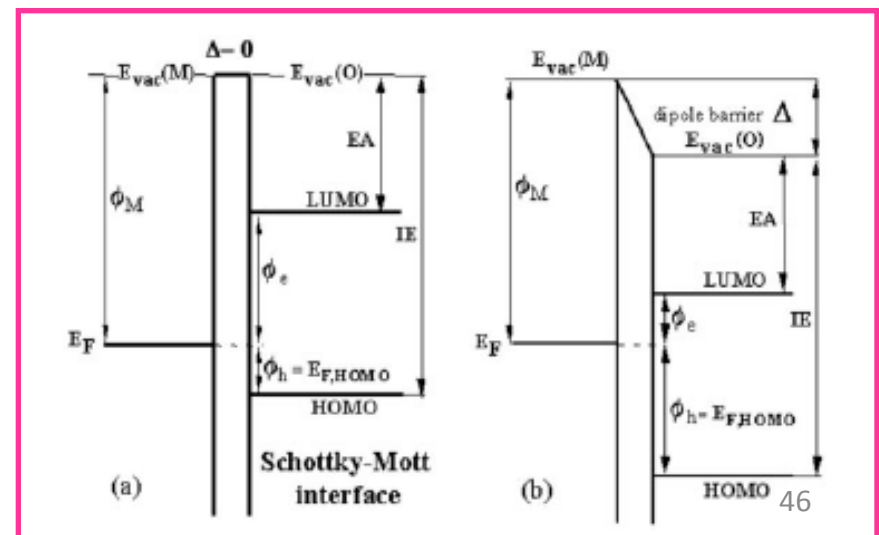
- $L_D$  piccola nei semiconduttori organici!
- Meccanismo di trasporto di carica  $\rightarrow$  hopping
- Il trasporto avviene in verticale
- **Ottimizzazione della morfologia in funzione del tipo di trasporto**
- **Ottimizzazione della struttura per evitare la ricombinazione**

# Estrazione delle cariche



Problema dell'interfaccia metallo semiconduttore!

Quasi nella totalità dei casi, il modello Schottky – Mott non vale negli organici



# Strutture per OSCs: Single layer cell

Un'architettura a singolo strato in cui il semiconduttore organico è compreso tra i due elettrodi della cella.

Per la raccolta delle lacune viene impiegato un elettrodo di PEDOT o ITO mentre per gli elettroni l'elettrodo è generalmente in Alluminio o Calcio

Struttura Schottky in quanto la separazione di carica avviene all'interfaccia tra il materiale organico e uno dei due elettrodi



$L_D$  negli organici è piccolo

Alta probabilità di ricombinazione

Per avere un buon assorbimento spessore del film 100nm

# Strutture per OSCs: double layer cell

In tale struttura vengono impiegati due semiconduttori organici in modo da formare una etero-giunzione pn

- la differenza tra l’Affinità Elettronica del materiale di tipo p e il Potenziale di Ionizzazione di quello di tipo n deve essere sufficientemente alta da consentire una separazione degli eccitoni in cariche libere
- i materiali devono avere uno **spettro di assorbimento complementare**, ossia il materiale di tipo p deve avere un massimo di assorbimento in corrispondenza del minimo del tipo n e viceversa, in modo da **massimizzare l’assorbimento della radiazione incidente**

Deposizioni successive di due small molecules

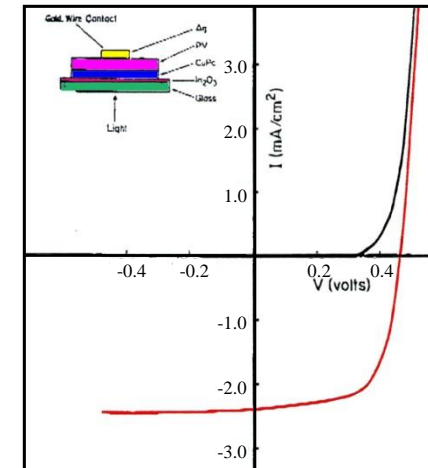
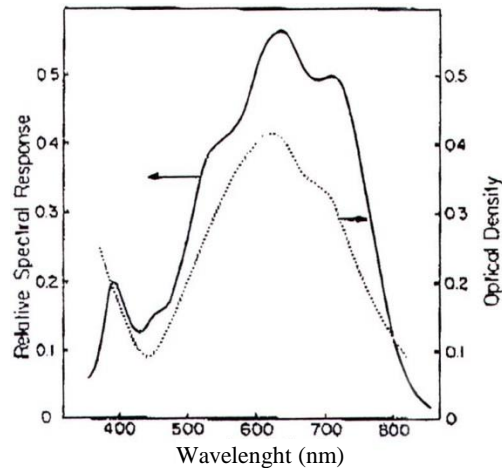
Deposizione di due polimeri in soluzione

(problema: solventi ortogonali!)



# Strutture per OSCs: Double Layer

Con un'architettura double layer si possono ridurre notevolmente gli effetti di ricombinazione per i portatori di carica non è energeticamente favorevole ricombinarsi



Spettro di assorbimento di un film bi-layer CuPc/PPV e risposta spettrale di una cella ITO/CuPc (250 Å)/PPV (450 Å)/Ag;

Caratteristica I-V della stessa cella con area uguale a 0,1 cm<sup>2</sup>.

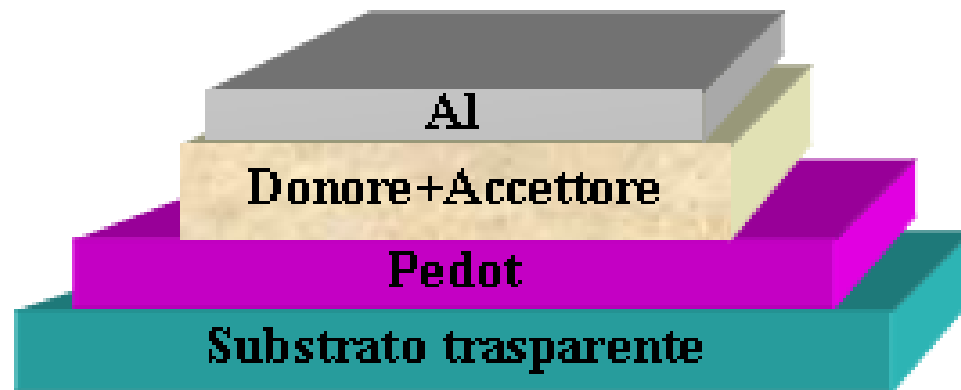
La curva alla luce ( in rosso) è stata ottenuta in condizioni di AM2 (75 mW/cm<sup>2</sup>).

Il Fill Factor è di 0,65 mentre il rendimento è pari a 0,95%

# Strutture per OSCs: eterogiunzioni di bulk

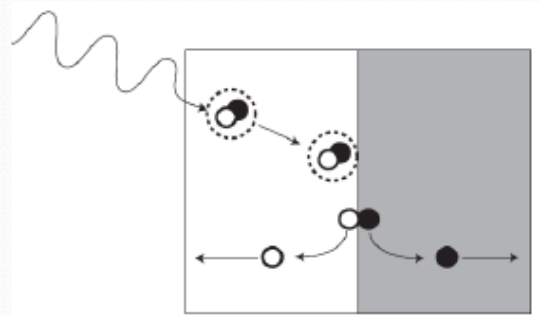
L'architettura ad eterogiunzione di bulk si differenzia da quella single layer per il fatto che lo strato di materiale attivo è formato da un mix di due semiconduttori organici, uno di tipo p e uno di tipo n

- Co-evaporazione di due small molecules
- Semiconduttori organici che possano essere disciolti nello stesso solvente

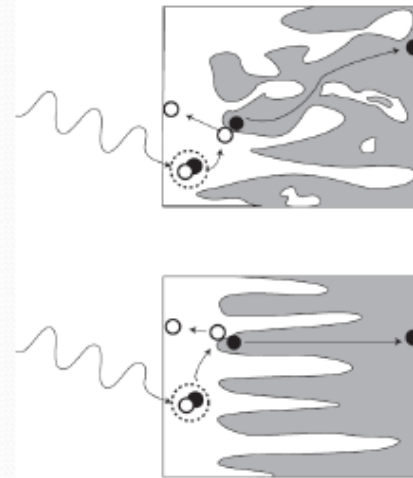


# Strutture per OSCs: Eterogiunzioni di bulk

- Limited exciton diffusion length
  - “Bulk heterojunction” concept



F. Yang, et. al. *Nature Materials* 4 (2005)



**Massimizzazione dell'area di giunzione → Proprietà morfologiche del film finale**

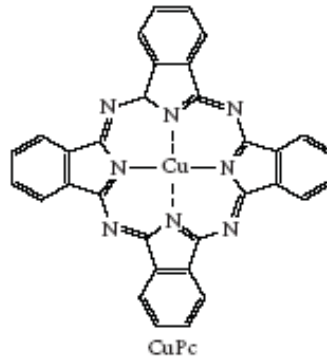
- Separazione di fase tra i due materiali

*Aumenta l'area di giunzione*

- Buona interconnessione tra i domini

*Per favorire il trasporto di carica verso gli elettrodi*

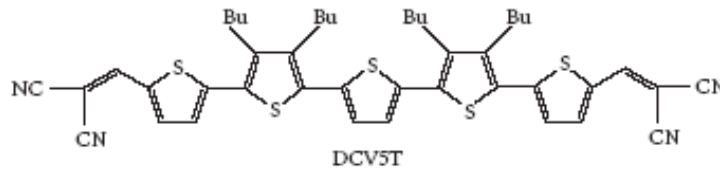
# Polymers or small molecules?



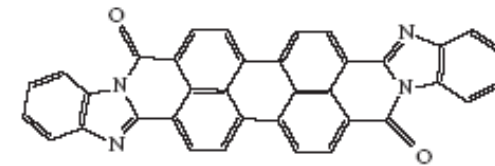
CuPc  
(a)



C60  
(b)



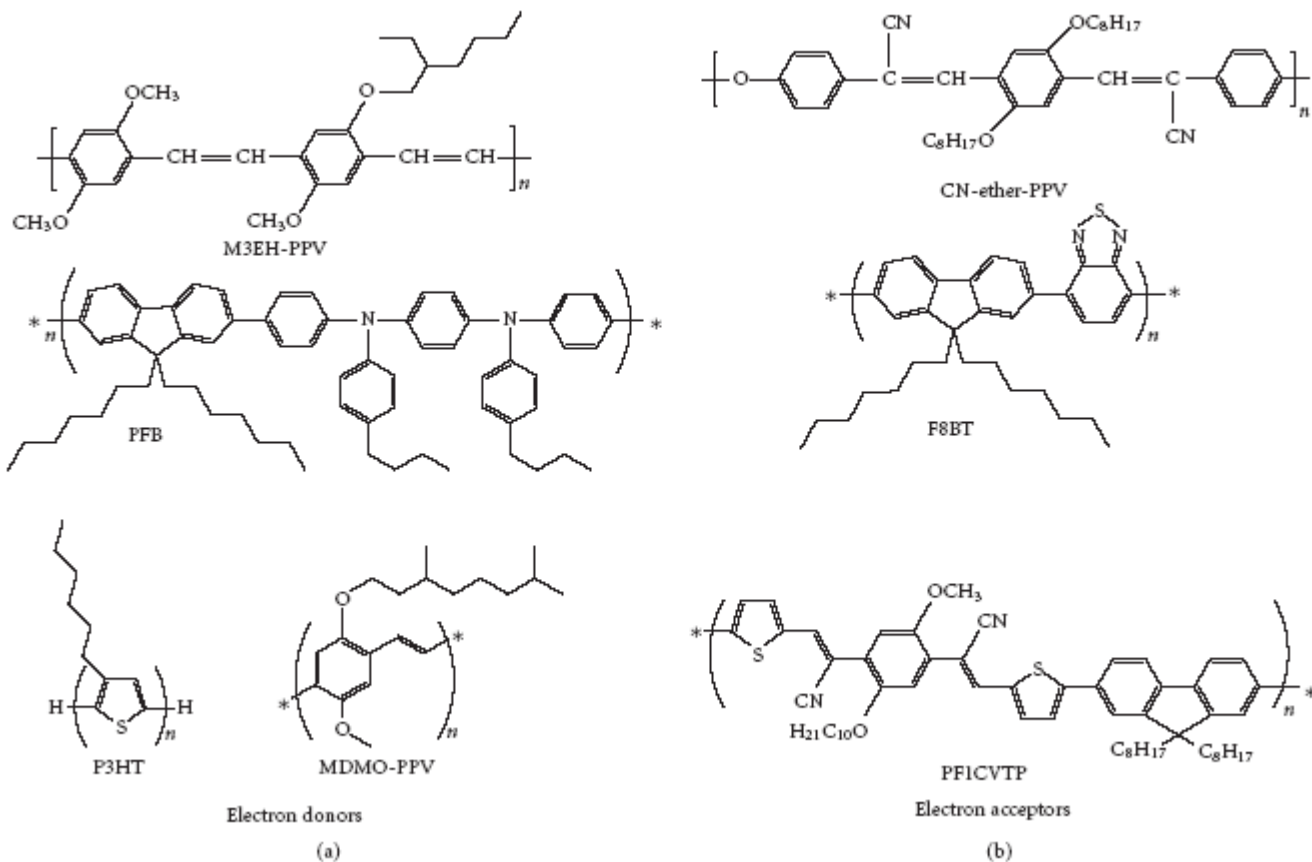
DCV5T  
(c)



PTCBI  
(d)

Esempio delle **small molecules** più utilizzate per la realizzazione di OSCs sia single che double layer

# Polymers or small molecules?



Esempio polimeri organici coniugati più utilizzati per la realizzazione di OSCs sia single che double layer

# Polymers or small molecules?

TABLE 1: Best in class solar cells: small molecule-based solar cells.

Donor	Acceptor	$\eta$	$V_{oc}$	FF	IPCE	Reference
CuPc	C60	5.7%	1.0 V	59%	NA	Xue et al. [4]
CuPc	C60	5.0%	0.6 V	60%	64%	Xue et al. [6]
MeO-TPD, ZnPc (stacked)	C60	3.8%	1.0 V	47%	NA	Drechsel et al. [51]
CuPc	C60	3.5%	0.5 V	46%	NA	Uchida et al. [46]
DCV5T	C60	3.4%	1.0 V	49%	52%	Schulze et al. [49]
CuPc	PTCBI	2.7%	0.5 V	58%	NA	Yang et al. [44, 45]
SubPc	C60	2.1%	1.0 V	57%	NA	Mutolo et al. [47]
MeO-TPD, ZnPc	C60	2.1%	0.5 V	37%	NA	Drechsel et al. [51]
TDCV-TPA	C60	1.9%	1.2 V	28%	NA	Cravino et al. [50]
Pentacene on PET	C60	1.6%	0.3 V	48%	30%	Pandey and Nunzi [52]
SnPc	C60	1.0%	0.4 V	50%	21%	Rand et al. [48]

TABLE 3: Best in class solar cells: polymer-polymer (bilayer) solar cells.

Donor	Acceptor	$\eta$	$V_{oc}$	FF	IPCE	Reference
PPV	BBL	1.5%	1.1 V	50%	62%	Alam and Jenekhe [96]
MDMO-PPV:PF1CVTP	PF1CVTP	1.4%	1.4 V	34%	52%	Koetse et al. [95]
M3EH-PPV	CN-Ether-PPV	1.3%	1.3 V	31%	29%	Kietzke et al. [97]
MEH-PPV	BBL	1.1%	0.9 V	47%	52%	Alam and Jenekhe [96]
M3EH-PPV	CN-PPV-PPE	0.6%	1.5 V	23%	23%	Kietzke et al. [97]

# Polymers or small molecules?

TABLE 2: Best in class solar cells: polymer-polymer (blend) solar cells.

Donor	Acceptor	$\eta$	$V_{oc}$	FF	IPCE	Reference
M3EH-PPV	CN-Ether-PPV	1.7%	1.4 V	35%	31%	Kietzke et al. [92]
MDMO-PPV	PF1CVTP	1.5%	1.4 V	37%	42%	Koetse et al. [95]
M3EH-PPV	CN-Ether-PPV	1.0%	1.0 V	25%	24%	Breeze et al. [12]

TABLE 3: Best in class solar cells: polymer-polymer (bilayer) solar cells.

Donor	Acceptor	$\eta$	$V_{oc}$	FF	IPCE	Reference
PPV	BBL	1.5%	1.1 V	50%	62%	Alam and Jenekhe [96]
MDMO-PPV:PF1CVTP	PF1CVTP	1.4%	1.4 V	34%	52%	Koetse et al. [95]
M3EH-PPV	CN-Ether-PPV	1.3%	1.3 V	31%	29%	Kietzke et al. [97]
MEH-PPV	BBL	1.1%	0.9 V	47%	52%	Alam and Jenekhe [96]
M3EH-PPV	CN-PPV-PPE	0.6%	1.5 V	23%	23%	Kietzke et al. [97]

TABLE 4: Best in class solar cells: blends of polymers and fullerene derivatives.

Donor	Acceptor	$\eta$	$V_{oc}$	FF	IPCE	Reference
P3HT	PCBM	5.0%	0.6 V	68%	NA	Ma et al. [114]
P3HT	PCBM	4.9%	0.6 V	54%	NA	Reyes-Reyes et al. [5]
P3HT	PCBM	4.4%	0.9 V	67%	63%	Li et al. [115]
MDMO-PPV	PC <sub>71</sub> BM	3.0%	0.8 V	51%	66%	Wienk et al. [17]
MDMO-PPV on PET	PCBM	3.0%	0.8 V	49%	NA	Al-Ibrahim et al. [116]

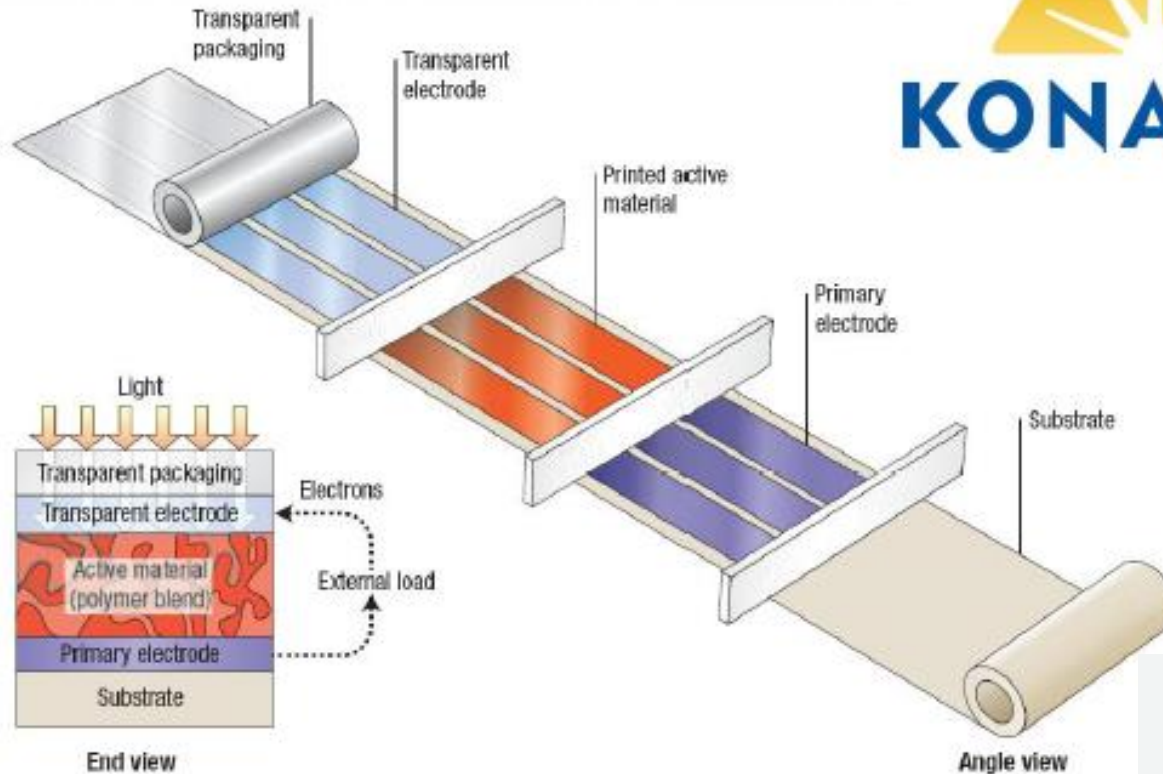
# Polymers or small molecules?

**Table 2. Summary of key materials/structures used in organic solar cells with polymer : fullerene bulk heterojunction layers**

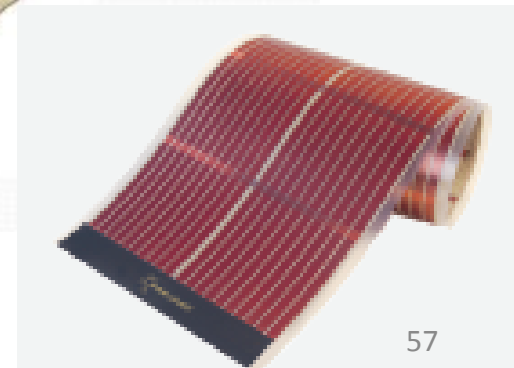
Year	First author	Materials/Device structures	PCE (%)	Light intensity	Reference
2001	S. E. Shaheen	MDMO-PPV : PC <sub>61</sub> BM	2.5%	80 mW/cm <sup>2</sup> 27 mW/cm <sup>2</sup>	37
2003	F. Padinger	P3HT : PC <sub>61</sub> BM	3.5%	80 mW/cm <sup>2</sup>	31
2005	Y. Kim	P3HT : PC <sub>61</sub> BM	3.0%	100 mW/cm <sup>2</sup>	32
2005	G. Li	P3HT : PC <sub>61</sub> BM	4.0%	100 mW/cm <sup>2</sup>	33
2005	G. Li	P3HT : PC <sub>61</sub> BM	4.4%	100 mW/cm <sup>2</sup>	34
2005	W. Ma	P3HT : PC <sub>61</sub> BM	5.0%	80 mW/cm <sup>2</sup>	35
2006	Y. Kim	P3HT : PC <sub>61</sub> BM	4.4%	85 mW/cm <sup>2</sup>	36
2007	J. Y. Kim	PCPDTBT : PC <sub>61</sub> BM, P3HT : PC <sub>71</sub> BM (Tandem)	6.5%	100 mW/cm <sup>2</sup>	58
2007	J. Peet	PCPDTBT : PC <sub>71</sub> BM	5.5%	100 mW/cm <sup>2</sup>	47
2009	S. H. Park	PCDTBT : PC <sub>71</sub> BM	6.1%	100 mW/cm <sup>2</sup>	48
2010	Y. Liang	PTB7 : PC <sub>71</sub> BM	7.4%	100 mW/cm <sup>2</sup>	39
2009	H. Chen	PBDTTT-CF : PC <sub>71</sub> BM	7.73%	100 mW/cm <sup>2</sup>	49
2011	S. C. Price	PBnDT-FTAZ : PC <sub>61</sub> BM	7.1%	100 mW/cm <sup>2</sup>	50
2012	Z. He	PTB7 : PC <sub>71</sub> BM (Inverted)	9.2%	100 mW/cm <sup>2</sup>	40
2012	J. S. Moon	PCDTBT : PC <sub>71</sub> BM	6.9%	100 mW/cm <sup>2</sup>	51
2013	W. Li	DT-PDPP2T-TT : PC <sub>71</sub> BM	6.9%	100 mW/cm <sup>2</sup>	52
2013	M. Zhang	PBDTP-DTBT : PC <sub>71</sub> BM	8.07%	100 mW/cm <sup>2</sup>	53
2012	L. Dou	P3HT : ICBA, PBDTT-DPP : PC <sub>71</sub> BM (Tandem)	8.62%	100 mW/cm <sup>2</sup>	59
2013	W. Li	PCDTBT : PC <sub>71</sub> BM, PMDPP3T : PC <sub>61</sub> BM, PMDPP3T : PC <sub>61</sub> BM (Triple Junction)	9.64%	100 mW/cm <sup>2</sup>	60
2013	S. H. Liao	ZnO-C <sub>60</sub> /PTB7-Th : PC <sub>71</sub> BM (Inverted)	9.35%	100 mW/cm <sup>2</sup>	54
2013	X. Guo	PBTI3T : PC <sub>71</sub> BM in CF+DIO (Inverted)	8.46%	100 mW/cm <sup>2</sup>	55
			(Highest FF record >75%)		
2013	J. You	P3HT : ICBA/PDTP-DFBT : PC <sub>61</sub> BM (Tandem)	10.6%	100 mW/cm <sup>2</sup>	61
2014	S. Woo	ZnO/PEI/PTB7 : PC <sub>71</sub> BM (Inverted)	9.2%	100 mW/cm <sup>2</sup>	41



# Commercialization



R. Gaudiana, C.J. Brabec. *Nature Photonics* 2 (2008)



# San Francisco MTA Transit Shelter



**The Challenge:** Reinvent the traditional transit shelter to take advantage of solar power.

**The Solution:** Create a next-generation transit shelter that is both environmentally innovative and aesthetically pleasing.



## Traveler's Solar Bag



**The Challenge:** Bring new excitement and solar capabilities to traditional backpacks and travel bags.

**The Solution:** Design stylish solar bags that power handheld devices from the sun—and on the go.