

USO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA AUMENTO NA EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Olavo Cardozo – olavo.cardozo@ufpe.br

Departamento de Eletrônica e Sistemas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

Andreas Stingl

Phornano Holding GmbH, Korneuburg, Áustria.

Naum Fraidenraich

Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

Sajid Farooq

Departamento de Eletrônica e Sistemas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

Patrícia M. A. Farias

Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

Renato E. de Araujo

Departamento de Eletrônica e Sistemas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

4.1. Materiais e tecnologias de células para conversão fotovoltaica

Resumo. Este trabalho apresenta uma nova abordagem na exploração de nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO), visando melhorar o desempenho de células solares orgânicas (CSO). Nanopartículas de ZnO dispersas na superfície superior da camada ativa da célula podem reduzir a reflexão do dispositivo e aumentar a absorção da radiação solar na camada ativa fotovoltaica, atuando como nanodifusores e introduzindo um aumento de caminho da luz no interior do dispositivo. Neste trabalho é apresentado modelamento óptico e elétrico de células fotovoltaicas orgânicas com a inserção de NPs de ZnO no topo da camada ativa. A contribuição dos nanodifusores de ZnO na melhoria do desempenho das células foi analisada por meio de simulações computacionais, com base no método de elementos finitos. Os resultados mostram que o uso de NPs de ZnO (160 nm de diâmetro) na superfície superior da camada ativa de uma célula solar orgânica pode reduzir a reflectância do dispositivo em até 95 % para $\lambda = 530$ nm, promovendo um acoplamento de luz eficiente na camada ativa da célula e simultaneamente aumentando a absorbância (26 %) do dispositivo. Verificou-se também que as contribuições de “light trapping” e efeito anti-reflexo melhoram a geração de fotocorrente, apresentando aumento na densidade de corrente de curto-circuito.

Palavras-chave: Nanopartículas, Óxido de Zinco, Célula Solar Orgânica.

1. INTRODUÇÃO

Os níveis de dióxido de carbono (CO₂) em nosso planeta estão mais altos do que nunca (Ekwurzel, 2017). Uma forma eficiente de diminuir as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera é usar fontes renováveis de energia, em vez de combustíveis fósseis. Células fotovoltaicas são utilizadas para gerar energia de forma limpa, uma demanda crescente em nossa sociedade. O uso de dispositivos fotovoltaicos contribui para a redução das emissões de CO₂ na atmosfera.

Dentro deste contexto, as células solares orgânicas têm despertado grande interesse devido aos materiais de baixo custo (polímeros orgânicos) utilizados para a sua fabricação (Sun, 2018; Huang, 2020). De acordo com o Laboratório Nacional de Energias Renováveis - NREL, EUA, células orgânicas estão entre os dispositivos que alcançaram o maior crescimento, em termos de eficiência, dos últimos anos (NREL, 2021). Em particular, CSOs têm um limite superior para absorção de fótons, entre 1,7 e 2.1 eV, que se traduz na produção de portadores de carga, e, conseqüentemente, a corrente de curto-circuito é muito melhor controlada em células orgânicas do que em células inorgânicas (Scharber, 2013). Apesar de ter experimentado uma grande evolução comparada às inorgânicas, menor eficiência e vida útil mais curta limitam o crescimento do uso de células orgânicas (Córcoles, 2015; Fonteyn, 2020).

Para melhorar o desempenho das células fotovoltaicas, nanopartículas (NPs) têm sido exploradas como uma abordagem alternativa para aumentar a eficiência óptica do dispositivo (Jung, 2013; Zhang, 2020; Cao, 2020; Senthilkumar, 2018). Com o uso de nanoestruturas, é possível obter ganho de absorção sem aumentar a espessura da camada ativa do dispositivo. Em particular, o uso de uma camada ativa espessa pode levar a uma maior perda por recombinação entre os portadores de carga (Jung, 2020). Nanopartículas metálicas, semicondutoras ou dielétricas podem ser exploradas em diferentes camadas da célula (camada ativa ou camada de transporte de elétrons). Por exemplo, Spyroulos et al., 2012 observou uma melhoria de 40% na conversão de energia de uma CSO com a incorporação de nanoesferas de ouro na camada ativa do dispositivo fotovoltaico. Além disso, Pillai et al., 2007 demonstrou melhoramento na absorção de células solares de Si usando nanoestruturas de prata em sua superfície. Foi demonstrado por Kucherik et

al., 2019 que o uso de NPs de Au e Si, com um diâmetro entre 100 e 200 nm, melhorou a eficiência de um dispositivo fotovoltaico de filme fino de silício reduzindo o retro-espalhamento (*backward scattering*).

O uso de nanoestruturas na superfície da camada ativa pode espalhar com eficiência a luz na célula solar, reduzindo a reflexão da superfície e aumentando a absorção de luz, contribuindo para um melhor desempenho do dispositivo (Notarianni, 2013; Srivastava, 2018; Yang, 2016; Stevens, 2021; Li, 2020). Em geral, o mecanismo de espalhamento é predominante na interação da luz com nanopartículas maiores que 50 nm (Chang, 2009; Reynaud, 2019; Ramya, 2021). A eficiência de espalhamento de uma NP pode ser quantificada pelo fator de Albedo definido como $\gamma = \sigma_{\text{sca}} / (\sigma_{\text{sca}} + \sigma_{\text{abs}})$, onde σ_{sca} e σ_{abs} são as seções transversais de espalhamento e absorção, respectivamente (Pillai, 2007).

O uso de NPs de ZnO em células solares de filme fino tem sido estudado extensivamente nos últimos anos devido à sua alta transmitância óptica, condução elétrica e custo relativamente baixo (Stelling, 2017; Park, 2009; Yu, 2017; Feng, 2015; Lee, 2014; Midya, 2013; Farooqi, 2017). Além disso, foi demonstrado que o uso de nanopartículas de ZnO na camada de transporte de elétrons de uma célula de Perovskita, melhora o transporte de cargas para o eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) (Li, 2017). Li et al., 2017 observaram uma diminuição da luminescência das células Perovskita com a introdução de NPs de ZnO, indicando uma menor taxa de recombinação dos portadores de carga. Wu et al., 2020 utiliza nanopartículas de ZnO combinadas com um polímero conjugado para estabelecer uma camada buffer para o cátodo para a CSO, o que melhorou o desempenho do dispositivo.

Neste trabalho, é proposto o uso de nanoestruturas de ZnO na superfície superior de uma camada de P3HT:PCBM para aprimorar o desempenho da CSO. Experimentalmente, o desempenho de um módulo orgânico P3HT:PCBM foi avaliado. NPs de ZnO foram sintetizadas e caracterizadas. Para avaliar o desempenho do dispositivo fotovoltaico nanoestruturado, a interação entre a luz solar e as nanoesferas de ZnO na superfície superior de um filme fino de P3HT:PCBM foi investigada por meio de simulações computacionais.

2. METODOLOGIA

2.1 Curvas I-V com módulo orgânico

Testes com um módulo solar orgânico (seis células em série) de arquitetura invertida ITO / LiF / P3HT: PCBM / PEDOT: PSS / Ag, produzido pelo CSEM Brasil com P3HT: PCBM como camada ativa foram realizados para avaliar o comportamento do módulo orgânico em condições externas em Recife, Brasil. Os seguintes materiais/dispositivos foram utilizados: carga variável BOP 500M (Kepco, Inc., EUA); Piranômetro Fotovoltaico (LICOR / LI200); P3HT: Módulo orgânico P3HT:PCBM de 72 cm² de área ativa (CSEM Brasil); Circuito divisor de tensão; Resistência de shunt (10 A - 150 mV) (entrada de carga); Sistema de aquisição de dados CR1000 (Campbell Scientific, Inc., EUA); Sensor de temperatura LM35.

2.2 Síntese e caracterização das NPs de ZnO

Nanopartículas de ZnO foram sintetizadas através do método VERDEQUANT sol-gel [Rodrigues, 2019; Stingl, 2021; Phornano, 2021). No processo de síntese a gelatinização do foi obtida pela aplicação de soro de leite como agente polimerizante, resultando em uma resina estável (xerogel) que foi subsequentemente calcinada à uma temperatura de 800 ° C para obter as nanopartículas de ZnO. Nitrato de Zinco Hexahidrato, Citrato de sódio (ambos obtidos da Sigma Aldrich), soro de leite (obtido como subproduto da produção de queijo) e água ultrapura foram utilizados para a síntese das NPs (Figura 1). Esta rota de síntese elimina a necessidade de etilenoglicol (fóssil) e, portanto, reduz significativamente as emissões de CO₂.

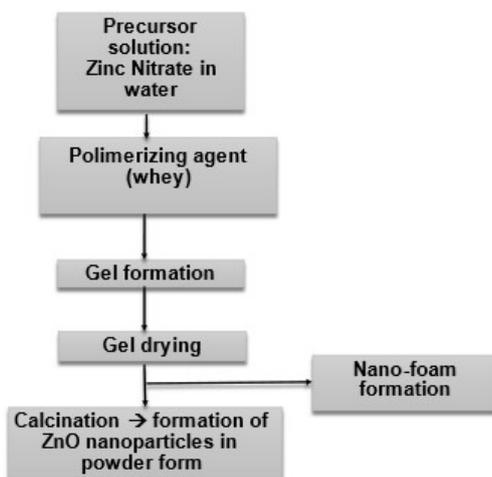


Figura 1 – Fluxograma para síntese VERDEQUANT de NPs de ZnO.

Análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foi realizada usando um Tecnai Spirit 12 TEM para identificar a morfologia das NPs de ZnO (tamanho e forma). Para fins de caracterização, a amostra de nanopó de ZnO foi dispersa em água deionizada usando uma versão modificada do Método de Guiot e Spalla (Guiot, 2013). A amostra foi sonicada explorando um Branson 450 Sonifier com uma sonda de 13 mm a 20% da amplitude. Análises de espectroscopia de absorvância óptica da amostra de ZnO coloidal (0,1 mg / mL) foram realizadas com um espectrômetro HR4000 UV-NIR (Ocean Optics) e uma fonte de luz halógena DT-MINI-2 Deutério Tungstênio (Ocean Optics). Difratometria de raios-X foi usada para demonstrar a estrutura cristalina das nanopartículas sintetizadas.

2.3 Simulação Computacional

Propriedades ópticas das NPs de ZnO foram investigadas por simulação computacional, utilizando o Método dos Elementos Finitos (FEM) e o Módulo de Radiofrequência (RF) do COMSOL multiphysics. Os espectros de seções transversais de absorção, espalhamento e extinção para NPs de ZnO foram obtidos por simulação. O modelo considera uma nanosfera de 160 nm de diâmetro colocada no ar, como meio. A interação entre a nanopartícula e uma onda plana uniforme foi estudada. A relação entre as seções de espalhamento e absorção obtida (Albedo) da NP de ZnO foi analisada, bem como a direção de espalhamento da luz.

Para avaliar o efeito das nanoesferas de ZnO no aumento de desempenho da CSO, um modelo COMSOL no domínio da frequência foi desenvolvido. Uma nanosfera de ZnO de 160 nm de diâmetro, correspondendo à seção transversal de ($A_g = \pi r^2$) de $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ na superfície superior de um substrato orgânico fino foi considerada (Figura 2). Valores de absorvância (A), refletância (R) e transmitância (T) do filme de P3HT:PCBM, com e sem NPs de ZnO 160 nm no topo, foram obtidos. O modelo considerou os valores relatados anteriormente de índices de refração para P3HT: PCBM e ZnO (Stelling, 2017).

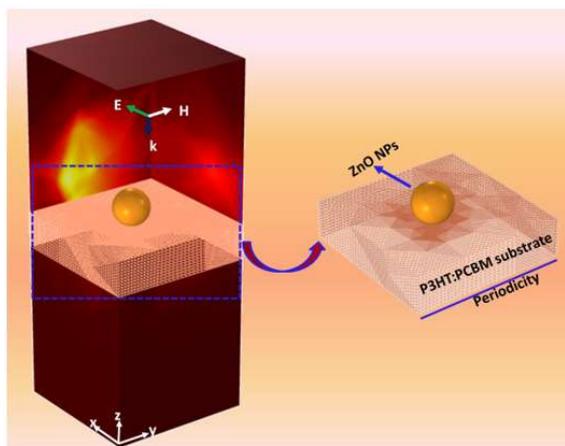


Figura 2 – Modelo para simulação de filme fino orgânico com NP de ZnO no topo.

Para a avaliação do desempenho da plataforma PV (nanosfera de ZnO em um substrato fino orgânico), a Irradiância Espectral Absorvida (ASI) foi assumida como:

$$ASI = E_{\lambda}(\lambda) \times E_s(\lambda), \quad (1)$$

sendo $E_{\lambda}(\lambda)$ é a irradiância espectral solar ASTM International G173 com massa de ar 1.5, e $E_s(\lambda)$ é a absorvância do dispositivo. Além disso, a eficiência de absorção da plataforma (AE) é definida como (Farooq, 2020):

$$AE = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} (ASI) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{\lambda} d\lambda}, \quad (2)$$

sendo os limites de integração λ_{min} e λ_{max} considerados 400 nm e 700 nm, respectivamente. Ao avaliar a contribuição da NP de ZnO para o desempenho da camada ativa orgânica, define-se o aumento da eficiência de absorção (AE_{enh}) como:

$$AE_{enh} = \frac{AE_{NP} - AE_{film}}{AE_{film}} \times 100, \quad (3)$$

onde AE_{film} representa a eficiência de absorção do filme fotovoltaico (sem NPs), e AE_{NP} é a eficiência de absorção do dispositivo com NP na superfície.

3. RESULTADOS

3.1 Síntese e caracterização das NPs de ZnO

A Figura 3 mostra o aspecto final (pó branco) para as nanopartículas de óxido de zinco produzidas pelo método VERDEQUANT.



Figura 3 - Nanopartículas de ZnO sintetizadas a partir de método VERDEQUANT.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foi realizada, como mostrado na Figura 4. A avaliação geométrica (tamanho e forma) foi realizada em 241 nanopartículas de 20 imagens TEM. Os resultados indicam a formação de nanopartículas esféricas com diâmetro de Feret de 163 nm, ligeiramente alongadas com uma razão de aspecto média de 1,25. Um diâmetro mínimo de Feret de 125 nm foi identificado, conforme resumido na Tabela 1.

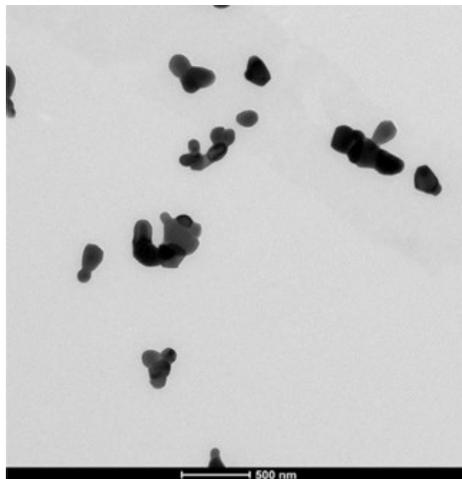


Figura 4 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão das NPs de ZnO produzidas.

Tabela 1 - O diâmetro de Feret, o diâmetro mínimo de Feret e a razão de aspecto das NPs de ZnO sintetizadas.

Diâmetro de Feret Mínimo (nm)		Diâmetro de Feret (nm)		Razão de Aspecto	
Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
125	51	163	71	1,25	0,23

3.2 Modelamento para NPs de ZnO

Os valores das seções transversais ópticas de nanoesferas de ZnO foram avaliados por simulações computacionais. A Figura 5 mostra os espectros teóricos obtidos de seção transversal de absorção, espalhamento e extinção das NPs de ZnO, com o ar como meio circundante. Os valores elevados para a seção de espalhamento (σ_{sca}) obtidos indicam que a interação luz-NP é dominada pelo espalhamento para comprimentos de onda maiores que 400 nm. Na faixa do visível, o processo de absorção não é considerado relevante para a interação ZnO NP-luz. Na região espectral do ultravioleta

(energia do fóton maior que o bandgap do ZnO), σ_{sca} e σ_{abs} apresentam valores de magnitude semelhante. Além disso, um pico em 370 nm é observado no espectro de extinção, uma característica típica das nanoesferas de ZnO (Lamastra, 2018). Para NPs maiores, a contribuição do processo de espalhamento torna-se ainda mais pronunciada. O inset da Figura 5 mostra o Albedo de NPs de ZnO com diâmetros de 160 nm e 240 nm. Na faixa espectral do visível (de 400nm a 800 nm), os valores médios de Albedo são 0,88 e 0,92 para as NPs de ZnO de 160 nm e 240 nm de diâmetro, respectivamente, denotando que as partículas são espalhadoras de alta eficiência. Na faixa espectral do UV, o valor médio do Albedo é menor para as partículas menores, o que indica que a NP de 160 nm é mais eficiente na absorção de fótons de alta energia do que as nanoestruturas de ZnO de 240 nm. Portanto, nanopartículas de ZnO com absorção de UV eficiente podem ser exploradas protegendo a camada ativa da célula fotovoltaica, melhorando o tempo de vida e a eficiência do dispositivo através de downconversion (Znajdek, 2017).

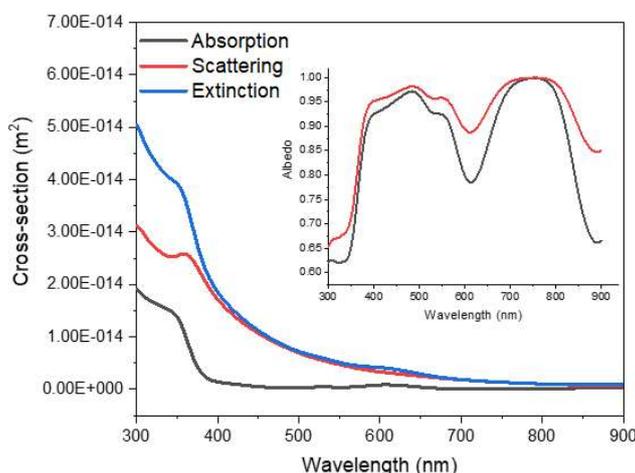


Figura 5 - Seções de absorção, espalhamento e extinção para NP de ZnO de 160 nm. Inset: Albedo para NP de ZnO de 160 nm (preto) e 240 nm (vermelho).

A direcionalidade da luz espalhada por nanopartículas de ZnO de 160 nm também foi avaliada. A Figura 6(a) mostra a distribuição de campo distante 3D (V/m) para luz de 500 nm espalhada por partículas de ZnO de 160 nm, indicando que o espalhamento ocorre predominantemente na direção direta (forward). Além disso, a Figura 6(b) representa os padrões de espalhamento de campo distante polar de uma partícula de ZnO de 160 nm para diferentes comprimentos de onda (400 nm, 500 nm e 600 nm). Como esperado, para comprimentos de onda mais curtos (400 nm - curva azul) o espalhamento direto é mais pronunciado. A predominância observada de espalhamento na direção direta é responsável pelo acoplamento da luz ao dispositivo, tendo como consequência uma diminuição na refletância da célula.

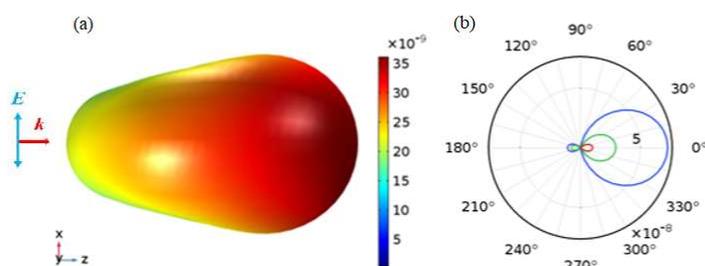


Figura 6 - (a) Diagrama de campo distante de espalhamento 3D para $\lambda = 500$ nm, e (b) diagrama de campo distante polar para $\lambda = 400$ nm (azul), 500 nm (verde), 600 nm (vermelho), considerando nanopartículas de ZnO com diâmetro de 160 nm.

Para a avaliação das propriedades ópticas das NPs de ZnO, as nanoestruturas sintetizadas foram suspensas em água deionizada. O inset da Figura 7 mostra a amostra de ZnO coloidal preparada (0,1 mg / mL). O espectro de extinção medido do coloide é mostrado na Figura 7 (curva preta). Para comparação, os espectros de seção transversal de extinção normalizada simulada de NPs de ZnO com diâmetro de 160 e 640 nm, em água, também são apresentados na Figura 7. O espectro de extinção das NPs muda com o aumento do tamanho da partícula. Os resultados experimentais e teóricos mostram uma correlação muito boa considerando partículas de diâmetro 640 nm, sugerindo que as NPs de ZnO estavam aglomeradas na amostra coloidal.

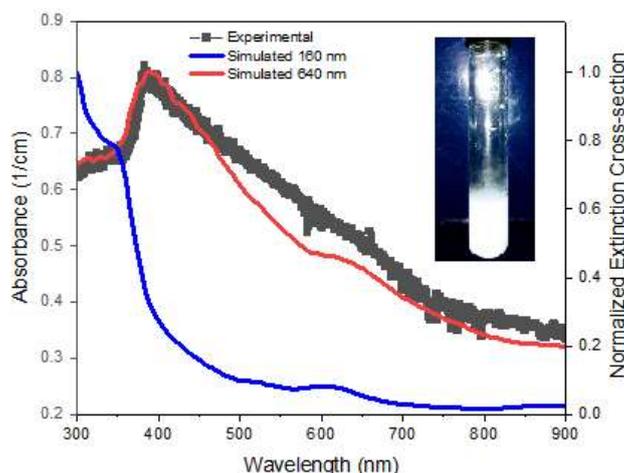


Figura 7 - Espectro de absorvância experimental de amostra coloidal de ZnO e seção transversal de extinção normalizada simulada para ZnO NP, com diâmetro de 160 nm e 640 nm, em água. Inset: Suspensão aquosa com NPs de ZnO.

3.3 Modelamento para substrato orgânico com NPs de ZnO no topo

Diversas técnicas, como Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD) e spin coating, podem ser exploradas para depositar nanopartículas na superfície de camadas ativas de uma célula fotovoltaica (Fuchs., 1993; Sharma., 2006). Assim, as nanopartículas podem ser dispersas de forma não uniforme em uma célula solar, cobrindo a superfície do dispositivo. Aqui considera-se que NPs de ZnO (160 nm) distribuídos na superfície de um filme orgânico de P3HT:PCBM, cobrindo a camada ativa.

Como em um processo de fabricação em larga escala não é possível estabelecer um controle da distância entre as partículas, nossa análise leva em consideração a área de superfície ocupada pelo ZnO NP no substrato orgânico. Aqui, a área de ocupação da NP (A_{oc}) é definida como a razão entre A_g e A_{surf} , onde A_g representa a seção transversal geométrica da NP e A_{surf} representa a área da camada ativa (substrato). Os espectros de absorvância do filme P3HT:PCBM, com e sem NPs de ZnO depositadas na superfície fotovoltaica ($A_{oc} = 12,5\%$ e $A_{oc} = 5,5\%$), são mostrados na Figura 8. A absorção óptica geral do sistema é fortemente aumentada pela presença da NP de ZnO na camada ativa. Na região entre 300 e 400 nm, NPs de ZnO são altamente absorventes. Na região visível, a NP espalha a luz de forma eficiente em direção à camada ativa e, portanto, aumenta a absorção do dispositivo. Em particular, quando se tem 5,5 % da superfície fotovoltaica coberta por NP, observa-se um aumento de 10 % da absorvância do dispositivo, em 530 nm. Além disso, para $A_{oc} = 12,5\%$ o aumento de absorção, em 530 nm, chega a 22,5 %. A absorção do dispositivo deve aumentar a conversão de luz em portadores de carga e, conseqüentemente, aumentar a densidade de corrente do dispositivo (J_{sc}). A Figura 8 também mostra comparação com uma camada de ZnO de 160 nm de espessura depositada no topo da camada de atividade orgânica, reduzindo significativamente o desempenho de absorção de luz do dispositivo, aumentando a reflexão de luz devido à interferência construtiva (Fowles, 1989).

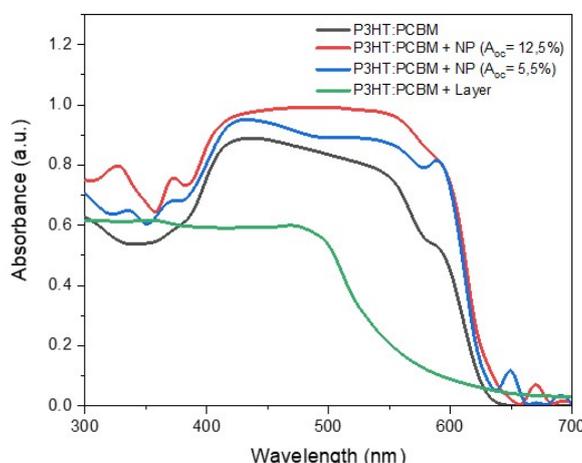


Figura 8 - Espectro de absorvância para célula orgânica, com (vermelho e azul) e sem (preto) NPs de ZnO de 160nm na superfície da camada ativa. Para comparação, o espectro de absorvância com uma camada de ZnO de 160 nm de espessura (verde).

O espectro de refletância do dispositivo com e sem nanoestrutura de ZnO (nanopartículas ou nanofilme) é mostrado na Figura 9. O uso de nanoesferas de ZnO na superfície da camada ativa reduz significativamente a refletância do dispositivo. Em particular, para $\lambda = 530$ nm, a deposição de nanopartículas de ZnO com $A_{oc} = 12,5$ % pode reduzir a refletância do dispositivo em aproximadamente 95 %. Além disso, a Figura 9 também mostra que o uso de uma camada de ZnO de 160 nm de espessura leva a um aumento da refletância do dispositivo. O efeito anti-reflexo observado com o uso de nanopartículas origina-se da interferência destrutiva entre a onda refletida do substrato e a radiação espalhada pelas NPs de ZnO (Baryshnikova, 2016; Shanmugam, 2020).

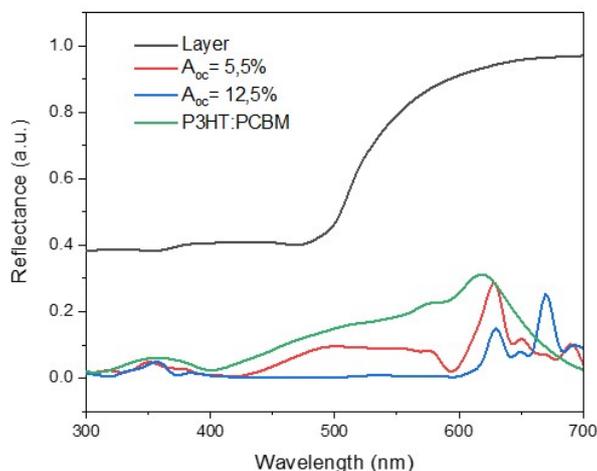


Figura 9 - Espectros de refletância para CSO, com e sem nanoestruturas de ZnO (nanoesferas e nanofilme) na superfície da camada ativa do dispositivo.

Para a avaliação da interação luz-CSO nano estruturada, um fator de transmitância (T_f) é definido para quantificar quanto da radiação incidente, que não foi refletida, foi transmitida através do dispositivo. O fator de transmitância é dado por $T_f = T / (1 - R)$, onde T representa a transmitância e R refletância. Desta forma, a transmitância do dispositivo é normalizada, enquanto a contribuição da reflexão é excluída. Ao adicionar NPs de ZnO na superfície da camada ativa do dispositivo, foi observada uma diminuição no fator de transmitância. Considerando $A_{oc} = 12,5$ % e $\lambda = 530$ nm, o fator de transmitância diminuiu de 3,5 % para 1 %. Para $\lambda = 570$ nm, T_f foi reduzido de 21 % para 8,8 % e para $\lambda = 600$ nm, diminuiu de 40 % para 25 %. A diminuição nos valores do fator de transmitância indica um aumento na absorbância, resultante do aumento do *light-trapping* (aumento no caminho óptico).

A Figura 10 mostra a irradiância espectral do sol e a irradiância espectral absorvida (ASI) (Eq. 1) do dispositivo com e sem nanoestruturas em sua superfície. Depositando-se NPs de 160 nm na camada ativa da CSO ($A_{oc} = 12,5$ %), um notável aumento da ASI é observado para quase toda a região do espectro visível, sem absorção de luz significativa nas NPs de ZnO (ver Figura 5). Além disso, a eficiência de absorção do dispositivo (Eq. 2) é melhorada em 26 %, para 12,5 % de cobertura da área de superfície ativa com NPs de ZnO (realizando a integração para AE de 400 nm a 700 nm). Alternativamente, um aumento no AE do dispositivo também pode ser obtido aumentando a espessura do filme P3HT:PCBM. No entanto, isso pode levar a um aumento indesejado na recombinação de portadores (Shah., 2017). A Figura 10 também mostra a Irradiância Espectral Absorvida para a CSO com uma camada de revestimento de ZnO de 160 nm de espessura, indicando uma diminuição do desempenho do dispositivo.

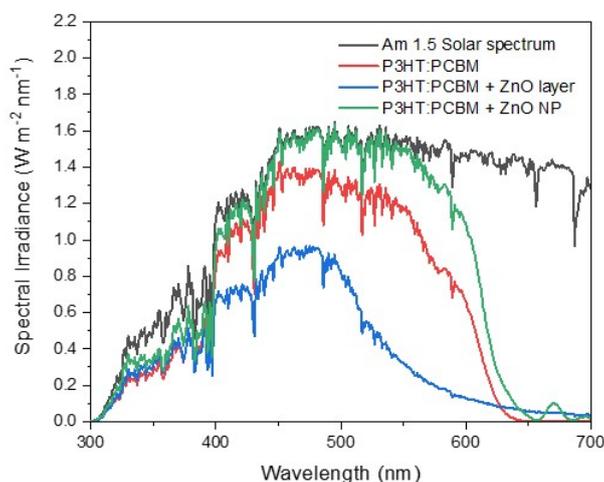


Figura 10 - Absorção espectral para dispositivo com NPs de ZnO no topo (verde), com uma camada de ZnO (azul) e dispositivo padrão (vermelho).

Sabendo-se que a curva J-V pode ser considerada a curva no escuro, extraída da curva experimental do módulo padrão (obtida para um nível de radiação de 1145 W / m^2 e temperatura do módulo de 36° C sem NPs anexadas), mais uma fonte de corrente, é possível obter a curva do módulo com o NPs de ZnO de 160 nm anexadas modificando a intensidade da fonte de corrente (com um aumento de 26% na absorbância para $A_{oc} = 12,5\%$) (Figura 11). Essa hipótese é válida quando o caminho livre médio dos portadores, na região ativa, é maior que as dimensões da região (Tress, 2014).

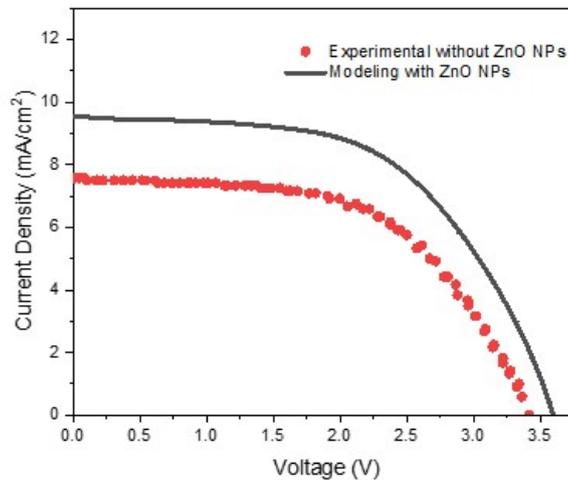


Figura 11 - Absorção espectral para dispositivo com NPs de ZnO no topo (verde), com uma camada de ZnO (azul) e dispositivo padrão (vermelho).

Os parâmetros obtidos a partir da curva experimental são: $J_{sc} = 7,58 \text{ mA / cm}^2$; $V_{oc} = 3,418 \text{ V}$; $FF = 0,565$ e $\eta = 2,13 \%$. Para o modelo com os NPs de ZnO foram obtidos: $J_{sc} = 9,55 \text{ mA / cm}^2$; $V_{oc} = 3,6 \text{ V}$; $FF = 0,562$ e $\eta = 2,8\%$.

4. CONCLUSÃO

Apesar da baixa eficiência das CSOs, as células solares poliméricas são reconhecidas como uma possibilidade custo-efetiva para aplicações fotovoltaicas. Conforme observado experimentalmente, a eficiência da CSO de P3HT:PCBM aumenta em condições de radiação difusa (Cardozo, 2019). É possível mimetizar uma iluminação difusa com CSOs nano texturizadas de modo a espalhar a luz do sol na camada ativa de maneira mais eficiente, aumentando o caminho óptico no dispositivo. CSOs nano texturizadas podem ser obtidas por dispersão de nanopartículas no topo da camada ativa do dispositivo. Em particular, o ZnO é uma das nanoestruturas mais produzidas no mundo (Piccinno, 2012). Explorar métodos de síntese com menor impacto ambiental possibilita o uso sustentável de nanoestruturas e nanotecnologia. Neste trabalho, NPs de ZnO (160 nm de diâmetro), produzidas por uma rota verde, foram escolhidas como um equivalente biomimético para transformar a radiação direta em difusa. Os resultados obtidos na simulação computacional demonstram um ganho de eficiência na CSO com o uso de nanoestruturas de ZnO na superfície da camada ativa do dispositivo. Nanopartículas de ZnO dispersas na superfície da CSO podem reduzir a reflexão e aumentar a absorção solar no dispositivo.

4.3 Autorizações e reconhecimentos

Os autores autorizam a publicação do trabalho em favor da ABENS, assumindo toda a responsabilidade sobre o conteúdo do mesmo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- Baryshnikova, K., Petrov, M., Babicheva, V., Belov P., 2016. Plasmonic and silicon spherical nanoparticle antireflective coatings. *Sci Rep* 6, 22136.
- Cao, L. Q., He Z., Sha, W. E. I., Chen, R. S. 2020. Influence of Geometry of Metallic Nanoparticles on Absorption of Thin-Film Organic Solar Cells: A Critical Examination. *IEEE Access*, 8, 145950-145959.

- Cardozo, O., Farooq, S., Stingl, A., Fraidenaich, N., 2019. Investigation of performance of P3HT:PCBM organic photovoltaic module under real operating conditions. *Solar Energy* 190, 543-548.
- Chang, T., Wu, P., Chen, S., Chan, C., Lee, C., Chen, C., Su, Y., 2009. Efficiency enhancement in GaAs solar cells using self-assembled microspheres. *Opt. Express* 17, 6519-6524.
- Córcoles, L., Abad, J., Padilla, J., Urbina, A., 2015. Wavelength influence on the photodegradation of P3HT:PCBM organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 141, 423-428.
- Ekwurzel, B., Boneham, J., Dalton, M.W. Heede R., Mera R. J., Allen M. R., Frumhoff P. C., 2017. The rise in global atmospheric CO₂, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers. *Climatic Change* 144, 579-590.
- Farooq, S., Vital, C.V.P. Gomez-Malagon, L.A., Araujo, R. E., Rativa, D., 2020. Thermo-optical performance of iron-doped gold nanoshells-based nanofluid on direct absorption solar collectors. *Solar Energy* 208, 1181-1188.
- Farooqi, M., Srivastava, R., 2017. Structural, optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 275-286.
- Feng, Z., Jia, R., Dou, B., Li, H., Jin, Z., Liu, X., Li, F., Zhang, W., Wu, C., 2015. Enhanced properties of silicon nano-textured solar cells enabled by controlled ZnO nanorods coating. *Solar Energy*, 115, 770-776.
- Fonteyn, P., Lizin, S., Maes, W., 2020. The evolution of the most important research topics in organic and perovskite solar cell research from 2008 to 2017: A bibliometric literature review using bibliographic coupling analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 207, 110325.
- Fowles, G., 1989. *Introduction to Modern Optics*. 2a edição, p. 99.
- Huang, H., Li, X., Sun, C., Angunawela, I., Qiu, B., Du, J., Qin, S., Meng, L., Zhang, Z., Ade, H., Li, Y., 2020. Green solvent-processed organic solar cells based on a low cost polymer donor and a small molecule acceptor. *J. Mater. Chem. C* 8, 7718-7724.
- Fuchs, G., M'elinson, P., Yan, Y., Cabaud, B., Hoareau, A., Treilleux M., Paillard. V., 1993. Films of controlled nano size grains deposited by lowenergy cluster beam. *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters* 26, 249-251.
- Guiot, C., Spalla, O., 2013. Stabilization of TiO₂ Nanoparticles in Complex Medium through a pH Adjustment Protocol. *Environmental Science and Technology*, 47, 1057-1064.
- Jung, S., Lee, Y., Youn, J., Moon, H., Jang, J., Kim, J., 2013. Effect of the active-layer thickness on the shortcircuit current analyzed using the generalized transfer matrix method. *Journal of Information Display* 14, 7-11.
- Kucherik, A., Kutrovskaya, S., Osipov, A., Gerke, M., Chestnov, I., Arakelian, S., Kavokin, A. V., 2019. Nano-antennas based on silicon-gold nanostructures. *Scientific reports*, 9(1), 1-6.
- Lamastra, F.R., Grilli, M.L., Leahu, G., Belardini, A., Li Voti, R., Sibilia, C., Salvatori, D., Cacciotti, I., Nanni, F., 2018. Photoacoustic Spectroscopy Investigation of Zinc Oxide/Diatom Frustules Hybrid Powders. *Int J Thermophys* 39, 110.
- Lee, M., Yen, H., Cheng, N., 2014. Efficiency Enhancement of DSSC With Aqueous Solution Deposited ZnO Nanotip Array. *IEEE Photonics Technology Letters*, 26, no. 5, 454-456.
- Li, K., Haque, S., Martins, A., Fortunato, E., Martins, R., Mendes, M., Schuster, C., 2020. Light trapping in solar cells: simple design rules to maximize absorption. *Optica* 7, 1377-1384.
- Li, C., Han, C., Zhangb, Y., Zang, Z., Wang, M., Tang, X., Du, J., 2017. Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 341-346.
- Midya, S., Layek, A., Dey, A., Ray, P. P., 2013. Morphological impact of ZnO nanoparticle on MEHPPV:ZnO based hybrid solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(11), 4621-4629.
- Notarianni, M., Vernona, K., Chou, A., Aljadab, M., Liu, J., Motta, N., 2013. Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. *Solar Energy* 106, 23-37.
- NREL, Best Research Cell Efficiencies <<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>> (Acesso em 09.12.21).
- Park, S., Tark, S. J., Lee, J. S., Lim, H., Kim, D., 2009. Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 6-7, 1020-1023.
- Phornano, Verdequant, Zinc Oxide. <<https://www.phornano.com/verdequant>> (Acesso em 15.05.21).
- Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S., Nowack, B., 2012. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J Nanopart Res* 14, 1109.
- Pillai, S., Catchpole, K. R., Trupke, T., Green, M. A., 2007. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of Applied Physics* 101, 093105.
- Ramya, M., Nideep, T.K., Nampoori, V.P.N., Kailasnath, M., 2021. The impact of ZnO nanoparticle size on the performance of photoanodes in DSSC and QDSSC: a comparative study. *J Mater Sci: Mater Electron* 32, 3167-3179.
- Reynaud, C., Clerc, R., Lechene, P., Hebert, M., Cazier, A., Arias, A., 2019. Evaluation of indoor photovoltaic power production under directional and diffuse lighting conditions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, 110010.
- Rodrigues, E.S., Silva, M.S., Azevedo, W.M. Feitosa, S., Stingl, A., Farias, P. M. A., 2019. ZnO nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified Pechini method. *Appl. Phys. A* 125, 504.
- Scharber, M., Sariciftci, N., 2013. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in polymer science* 38.12, 1929-1940.

- Senthilkumar, N., Arulraj, A., Nandhakumar, E., Ganapathy, M., Vimalan, M., Vetha Potheher, I., 2018. Green mediated synthesis of plasmonic nanoparticle (Ag) for antireflection coating in bare mono silicon solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(15), 12744–12753.
- Shah, S.K., Khan, J., Ullah, I., Khan, Y., 2017. Optimization of activelayer thickness, top electrode and annealing temperature for polymeric solar cells. *AIMS Materials Science* 4(3), 789-799.
- Shanmugam, N., Pugazhendhi, R., Madurai Elavarasan, R., Kasiviswanathan, P., Das, N., 2020. Anti-Reflective Coating Materials: A Holistic Review from PV Perspective. *Energies* 13, 2631.
- Sharma, S., Tran, A., Nalamasu, O., Dutta, P. S., 2006. Spin-coated ZnO thin films using ZnO nano-colloid. *Journal of Elec Materi* 35, 1237–1240.
- Spyropoulos, G. D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., Kymakis, E., 2012. Organic bulk heterojunction photovoltaic devices with surfactant-free Au nanoparticles embedded in the active layer. *Applied Physics Letters* 100, 213904.
- Srivastava, A., Samajdar, D. P., Sharma, D., 2018. Plasmonic effect of diferente nanoarchitectures in the efficiency enhancement of polymer based solar cells: A review. *Solar Energy* 173, 905-919.
- Stelling, C., Singh, C. R., Karg, M., König, T. A. F., Thelakkat, M., Retsch, M., 2017. Plasmonic nanomeshes: their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells, *Sci. Rep.* 7, 42530.
- Stevens, L., Hohn, O., Hanser, M., Tucher, N., Muller, C., Glunz, S., Blasi, B., 2021. Impact of the refractive index on coupling structures for silicon solar cells. *J. Photon. Energy* 11(2) 027001.
- Stingl, A., Silva, M., Alves, V., Ayala, C., Rodrigues, E. Method of Producing a Metal Or Metal Oxide Nanoparticle (WO2021046586). 2021. <[https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/072355731/](https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/072355731/publication/WO2021046586A1?q=phornano)>
- Sun, C., Pan, F., Bin, H., Zhang, J., Xue, L., Qiu, B., Wei, Z., Zhang, Z., Li, Y., 2018. A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells. *Nat Commun* 9, 743.
- Tress W., 2014. Organic Solar Cells. In: *Organic Solar Cells*. Springer Series in Materials Science, vol 208. Springer, Cham. p. 139.
- Wu, N., Luo, Q., Bao, Z., Lin, J., Li, Y., Ma, C., 2015. Zinc oxide: Conjugated polymer nanocomposite as cathode buffer layer for solution processed inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 248-259.
- Yang, Z., Gao, P., Zhang, C., Li, X., Ye, J., 2016. Scattering effect of the highindex dielectric nanospheres for high performance hydrogenated amorphous silicon thin-film solar cells. *Sci. Rep.* 6, 30503.
- Yu, X., Yu, X., Zhang, J., Zhang, D., Chen, L., Long, Y., 2017. Lighttrapping Al-doped ZnO thin films for organic solar cells. *Solar Energy*, 153, 96-103.
- Zhang, T., Iqbal, S., Zhang, X., Wu, W., Su, D., Zhou, H., 2020. Recent advances in highly efficient organic-silicon hybrid solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 204, 110245.
- Znajdek, K., Sibinski, M., Lisik, Z., Apostoluk, A., Zhu, Y., Masenelli, B., Sedzicki, P., 2017. Zinc oxide nanoparticles for improvement of thin film photovoltaic structures' efficiency through down shifting conversion. *Opto-Electronics Review*, 25, 2, 99-102.

ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES TO INCREASE EFFICIENCY OF ORGANIC SOLAR CELLS

Abstract. *This work presents a new approach in exploring zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs), aiming to improve the performance of on organic solar cells (OSC). ZnO nanoparticles dispersed on the top surface of the cell active layer can reduce the device reflection and increase the absorption of solar radiation in the photovoltaic active layer, acting as nano-diffusers and introducing an increase of the light path inside the device. In this work, optical and electrical modeling of photovoltaic cells with the insertion of ZnO NPs on top of the active layer are presented. Computer simulations, based on the finite element method, will be used to analyze the contribution of ZnO nanodiffusers in improving cell performance. ZnO nanoparticles will be synthesized by a green synthesis route and experimentally characterized. Results show that the use of ZnO NPs (160 nm in diameter) on the top surface of an organic solar cell can reduce the device reflectance by up to 95 % for $\lambda = 530$ nm, promoting efficient light coupling in the active layer of the cell and simultaneously increasing the absorbance (26 %) of the device. It was also verified that the contributions of “light trapping” and anti-reflective effect improve photocurrent generation, showing an increase in short-circuit current density.*

Key words: *Nanoparticles, Zinc Oxide, Organic Solar Cell.*