



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO- MATEMÁTICAS
"Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez"

"DISEÑO, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES INORGÁNICO- ORGÁNICAS Y ORGÁNICAS"

MARÍA DE LOURDES MIRANDA MEDINA

TESIS

Sometida como requisito parcial para obtener el Título de Licenciado en Físico Matemáticas en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas "Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez" de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

DIRIGIDA POR:

DR. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA
Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO)

DR. MAURICIO ORTIZ GUTIÉRREZ
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
"Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez"
U.M.S.N.H.

Morelia.Michoacán. Octubre del 2007.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por la oportunidad de vivir la experiencia de cursar esta licenciatura, por la motivación, serenidad y paciencia en este lapso de tiempo, además por enseñarme a estar en constante búsqueda.

Agradezco a mis padres Sergio y Lourdes, y a mis hermanos Karla, Priscila y Sergio por cada uno de los esfuerzos que hicieron para que yo tuviera esto, así como por el gran apoyo emocional que siempre me brindaron. En general gracias a toda mi familia.

Agradezco a la Universidad Michoacana y en particular a la Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas por todo el apoyo que recibí durante mi estancia.

De manera especial quiero agradecer al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por darme la oportunidad de poder desarrollar parte del trabajo de tesis en sus instalaciones, así como por todo el apoyo recibido.

A mis asesores: Dr. José Luís Maldonado Rivera y Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez, gracias por su paciencia, motivación y apoyo que me brindaron para poder desarrollar esta tesis.

A mis sinodales: Dr. Mario Cesar Suárez Arriaga, Dra. Mary Carmen y M. Peña Gomar, Dr. Joaquin Estevez Delgado, Dr. Luis Mariano Hernández R., gracias por darme la oportunidad de compartir con ustedes este trabajo.

Agradezco profundamente a todos los profesores que me impartieron clase durante la licenciatura, por todo el esfuerzo que hicieron por transmitirme sus conocimientos.

Agradezco también a los seres en tono azul que han tocado esta etapa de mi vida de manera especial: Margarita, Joaquin, Manuela, Erika y Rosa.

A mis grandes amigos: Consuelo, Gabí, Itzia, Esperanza, Yeni, Jorge y Guillermo, por motivarme a seguir y por demostrarme su apoyo y confianza en todo momento, además por enseñarme a ver la vida desde otro sistema de referencia. Gracias Pedro por tu comprensión, paciencia y entrega.

A mis compañeros y amigos de licenciatura: Nancy, Edwin, Angélica, Luis, Roberto, Alfredo, Nestor, Miguel, Fernando, Teo y Chucho, gracias por permitirme compartir con ustedes buenos y malos momentos. A mis compañeritas del Laboratorio de Óptica: Claudia, Laura y Diezcenia gracias por la disposición de ayudarme en todo lo que podían.

DEDICADA A:

YESHUA

*” Una vez soñé que era una mariposa, y ahora ya no se si soy zhuangzi que
soñó que era una mariposa o si una mariposa que sueña que soy zhuangzi”*
N.R.

*DISEÑO, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS
SOLARES INORGANICO-ORGÁNICAS Y ORGÁNICAS*

Por

María de Lourdes Miranda Medina

RESUMEN

En esta tesis se inicia la investigación en celdas solares alternativas a las disponibles comercialmente. En México son pocos grupos de investigación que abordan estos temas. Uno de estos grupos es el de fotónica del Centro de Investigaciones en Óptica, con el que en colaboración con la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la UMSNH se desarrolla este trabajo en el que se presenta el diseño, la elaboración y la caracterización de celdas solares inorganico-orgánicas y de celdas solares orgánicas. Las celdas inorganico-orgánicas están basadas en una solución nanocrystalina de dióxido de titanio TiO_2 , y emplean como sensibilizadores diferentes tintas orgánicas extraídas de frutos como zarzamora, frambuesa y col morada; el ánodo y cátodo de la celda son elaborados sobre vidrios que contienen una capa de Óxido de Indio Estaño (ITO). Para fabricar celdas orgánicas se emplea una solución a base del fulereno C_{60} , y de un polímero fotoconductor y fluorescente denominado $MEH - PPV$, que se deposita nuevamente sobre un sustrato (ánodo) con ITO. El cátodo de la celda orgánica se elabora de una aleación de metales (Plomo, Bismuto, Cadmio, Estaño) que se funde a $75^\circ C$.

Para caracterizar las celdas solares que se fabrican se emplea un circuito eléctrico en el que al incidir luz se obtiene para las celdas inorganico-orgánicas un registro de voltaje a circuito abierto (V_{oc}) de aproximadamente 502 mV y una corriente en corto circuito (I_{sc}) entre 1 y 2 mA. Las celdas solares orgánicas registran un voltaje $V_{oc} \sim 512$ mV y una corriente $I_{sc} \sim 0,035$ mA.

Las ventajas que presentan estas celdas solares son diversas, entre las que destacan su bajo costo, facilidad de elaboración e integración a circuitos eléctricos. El tiempo de vida para las celdas a base de dióxido de titanio (TiO_2) es de aproximadamente 2 días, mientras que el tiempo de vida de las celdas orgánicas llega a varias semanas.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Historia de las celdas solares	6
1.2. Objetivo General	9
1.3. Objetivos Específicos	9
1.4. Descripción de Capítulos	9
2. ENERGÍA Y CELDAS SOLARES	11
2.1. Energía Solar	11
2.2. Funcionamiento de celdas solares	13
2.2.1. Celdas comerciales	13
2.2.2. Celdas inorganico-orgánicas	18
2.2.3. Celdas orgánicas	21
2.3. Eficiencia y costos	29
3. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES	34
3.1. Materiales para celdas inorganico-orgánicas	34
3.2. Materiales para celdas orgánicas	40
4. RESULTADOS	43

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
4.1. Celdas inorganico-orgánicas	43
4.1.1. Preparación de la celda inorganico-orgánica	44
4.1.2. Espectros de absorción de jugos sensibilizadores y es- pectro de emisión solar	47
4.1.3. Caracterización y resultados de las celdas inorganico- orgánicas	49
4.2. Celdas orgánicas	60
4.2.1. Preparación de celdas orgánicas	60
4.2.2. Espectros de absorción de <i>MEH – PPV</i> y <i>MEH –</i> <i>PPV : C₆₀</i>	65
4.2.3. Caracterización y resultados de las celdas orgánicas . .	67
4.3. Dispositivo Electroluminiscente Orgánico (OLED)	71
5. CONCLUSIONES	75
REFERENCIAS	77

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el interés en el uso de los recursos renovables ha sido de enorme importancia pues en poco tiempo, los recursos no renovables como el petróleo dejarán de existir. La demanda global de energía constantemente, y de acuerdo a estudios realizados por el U.S. Department of Energy's International Energy Outlook 2005, los requerimientos energéticos se duplicarán hacia el año 2025 [1]. Es por esto que es indispensable el uso de recursos renovables que provienen de fuentes inagotables que son de origen natural (por ejemplo viento, agua y sol), que como materia prima no generan ningún costo, y cuya energía es viable para remplazar algunos de los combustibles que se emplean, sin tener efectos negativos sobre el medio ambiente. Además, las grandes ventajas que proporcionan estos recursos, han motivado al desarrollo de tecnología que permite reducir costos y solventar algunas de las necesidades comerciales. Uno de los ejemplos más relevantes que pertenece a un campo multidisciplinario donde interviene la física, la química y la ciencia de materiales son las celdas solares, que son dispositivos elaborados de semiconductores que funcionan mediante un efecto denominado fotovoltaico, el cual básicamente consiste en convertir energía solar en electricidad cuando se incide luz sobre éste.

Las celdas solares han contribuido al desarrollo tecnológico de diversos aparatos que han marcado cambios en nuestra vida, por lo que su uso se ha convertido en una fuente de energía indispensable y su aplicación se ve reflejada principalmente en:

- Productos de consumo tales como relojes, juguetes y calculadoras.
- Sistemas de energía de emergencia.
- Refrigeradores para almacenaje de vacunas y sangre en áreas remotas.
- Sistemas de la aireación para estanques.
- Fuentes de alimentación para satélites y vehículos espaciales.
- Fuentes de alimentación portátiles para campamento y pesca.
- Estaciones repetidoras de microondas y de radio.
- Electrificación de pueblos en áreas remotas.
- Bombeo para sistemas de riego, agua potable en áreas rurales y abrevaderos para el ganado.
- Postes SOS (Teléfonos de emergencia de carretera).
- Parquímetros.
- Ornamentación: Guías de caminos e iluminación tenue en jardines.

Algunas de las aplicaciones mencionadas anteriormente, se deben a la creación de paneles solares, que están conformados por un conjunto de celdas solares y que carecen de partes móviles, por lo que resultan inalterables al paso del tiempo, no contaminan, no producen ningún ruido, no consumen combustible y no necesitan mantenimiento. En la figura 1.1 se muestra una

fotografía de un panel solar empleado como fuente de alimentación para una lámpara. Además funcionan también, con menor rendimiento, en días nublados, puesto que captan la luz que se filtra a través de las nubes. El precio de paneles solares en 2005 fue de 1 a 2 \$/watt (USD) en cantidades de 400 kW. Como la cantidad de producción de celdas solares aumenta, los precios probablemente continúen bajando. Instalados, el costo está entre 1 y 7 dólares por watt [2].

En la actualidad Japón, Alemania, España y Estados Unidos son potencia, en cuanto a paneles y producción de energía solar se refiere.



Figura 1.1: Panel solar que sirve como sistema de iluminación.

Por otro lado, este desarrollo tecnológico recientemente ha tenido la tendencia de indagar en la transformación de los dispositivos que se han fabricado, siendo la Optoelectrónica Orgánica una de las alternativas de moda que permite innovar y sustituir materiales costosos, cuya productividad se ha visto reflejada en trabajos como el de Nasser Peyghambarian y Robert A. Norwood en donde se plantean la incorporación de compuestos orgánicos en celdas solares, diodos orgánicos emisores de luz (OLED), dispositivos ópticos para almacenamiento de datos, holografía dinámica: polímeros fotorrefractivos y dispositivos ópticos no lineales de tercer orden [3]. Así mismo hay varias aplicaciones prácticas y tecnológicas de dispositivos opto-electrónicos en donde

se emplean varios de los nuevos y mejores materiales orgánicos (plásticos). Por ejemplo: en dispositivos xerográficos (fotocopiadoras, escaner, etc.) en dispositivos electroluminiscentes (uso en pantallas de dispositivos ópticos: tecnología opcional a las actuales pantallas de cristal líquido), generación de segundo y tercer armónicos (al interaccionar luz de un color en estos materiales se obtiene luz de otros colores).

1.1. Historia de las celdas solares

Los dispositivos fotovoltaicos remontan su origen al siglo XIX cuando el científico francés, Henri Becquerel descubrió que se produce una corriente eléctrica haciendo incidir luz sobre ciertas soluciones químicas. El primer material sólido donde se observó este efecto fue en el metal selenio, el cual sirvió durante muchos años para los fotómetros que requerían poca cantidad de energía. Una comprensión más profunda de los principios científicos de estos dispositivos, fue provista por Albert Einstein en 1905 y por Schottky en 1930, la cual fue necesaria antes de que pudieran ser confeccionadas celdas solares eficientes [4]. Posteriormente a mediados del siglo XX Calvin Fuller y Gerald Person, científicos de los laboratorios Bell en New Jersey, descubren que al dopar silicio y darle un tratamiento especial, incluida la exposición al sol, éste aumenta sus capacidades como conductor eléctrico, originando así una corriente mayor que la que se había registrado con anterioridad en las celdas de selenio. Estos descubrimientos fueron analizados por Daryl Chapin, otro integrante del grupo de científicos de los laboratorios Bell, cuya labor había estado enfocada a la manipulación del selenio y quien en 1954 contribuye a la presentación ante el mundo de la primera celda solar basada en silicio.

Estas celdas solares de silicio han tenido una gran evolución y son las

que han dado la pauta en la investigación de nuevos materiales que permitan incrementar la eficiencia y disminuir los costos de fabricación. En 1955 un grupo fundado por la U.S. Army Signal Corps en colaboración con la Fuerza Aérea de E.U. trabajaron en el desarrollo de celdas solares basadas en Arsenuro de Galio (GaAs), estas celdas manifestaron un avance tecnológico que tuvo auge en la década de los 80^s [5].

Actualmente, investigadores de Berkeley Lab y Lawrence Berkeley National Laboratory han conseguido fabricar una celda solar que está hecha únicamente con nanocristales inorgánicos. Estas celdas tienen mejor rendimiento frente a la luz (responden a un ancho de banda mayor y tienen mejor capacidad de transporte de carga eléctrica), pero un precio muy alto; en el año de 1956 se manejaba un costo de \$300 (USD) por watt de electricidad producida y aunque actualmente este costo ha disminuido a \$3,5 (USD) por watt sigue siendo un precio elevado al compararlo con los \$0,85 (USD) que se pagan en USA por watt de electricidad producida [6]. También se están elaborando celdas solares inorgánico-orgánicas que usan una matriz orgánica en la que se van depositando nanocristales.

Por otra parte se están desarrollando celdas solares cuyo medio activo es orgánico en su totalidad, motivo por el cual son llamadas celdas solares orgánicas y pueden ser construidas por deposición al vacío. Estas celdas tienen grandes ventajas como son bajo costo, facilidad de fabricación, flexibilidad, entre otras; sin embargo algunas de las desventajas que tienen son: rendimiento bajo, sensibilidad por humedad y degradación con el paso del tiempo. En la figura 1.2 se muestra un ejemplo de celdas solares.

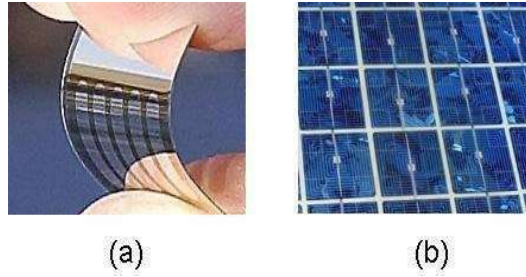


Figura 1.2: Fotografía de una celda solar (a) orgánica y (b) inorgánica.

A principios del año 2000 se amplió la investigación en el uso de los materiales orgánicos, dando cabida a una serie de experimentos en todo el mundo. En trabajos recientes, aparece con mayor frecuencia el uso de extractos de frutas combinadas con tintas de polímeros para sensibilizar materiales como el TiO_2 , y convertir luz en electricidad, un ejemplo de ello es el trabajo que actualmente se realiza en el Instituto de Química de la Universidad de São Paulo en Brasil, donde investigadores como Christian Graziani y Neyde Yukie Murakami Iha han reportado voltajes a circuito abierto (V_{oc}) que van de los 377 – 454 (mV), dependiendo de las frutas empleadas, siendo estas col de palma y mora [7]. En esta tesis se propone el uso de tintas extraídas únicamente de frutas, que permitan sensibilizar en gran medida al TiO_2 para fabricar celdas solares inorgánico-orgánicas, y así evitar el uso de tintas poliméricas, lo cual se satisface si se eligen frutas con alta cantidad de antocianina, como en este trabajo, lo son la zarzamora, la frambuesa y la col morada. Por otra parte, se ha implementado el uso de materiales como el C_{60} para activar las celdas solares orgánicas y ayudar a incrementar la corriente eléctrica en la celda [8], por lo que en este trabajo, siguiendo esta misma idea se elaboran celdas solares orgánicas cuya capa activa está constituida por C_{60} , y de un polímero fotoconductor y fluorescente denominado $MEH - PPV$, la cual se deposita sobre sustratos con ITO (ánodo), mediante la técnica de centrifugado y utilizan como cátodo una aleación de metal compuesta por Pb/Bi/Cd/Sn que se funde a 75°C.

Por lo anterior, el objetivo general de esta tesis es el siguiente.

1.2. Objetivo General

1. Diseñar, fabricar y caracterizar celdas solares inorganico-orgánicas y orgánicas.

1.3. Objetivos Específicos

1. Revisión en la literatura sobre los temas de energía solar, celdas solares, moléculas y polímeros orgánicos con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.
2. Integrar las celdas elaboradas a un circuito eléctrico, de tal manera que se pueda maximizar la corriente o el voltaje.
3. Determinar la eficiencia de las celdas inorganico-orgánicas y orgánicas.
4. Cuantificar costos de producción de las celdas y realizar una análisis comparativo.

1.4. Descripción de Capítulos

Para comprender los conceptos y la elaboración de las celdas solares inorganico-orgánicas y orgánicas se divide esta tesis en los siguientes capítulos.

En el capítulo dos se dará una descripción de la energía solar, así mismo se hará mención de las celdas solares que se han comercializado para diversas aplicaciones, así como se hará una descripción del funcionamiento de las celdas solares inorganico-orgánicas y orgánicas.

En el capítulo tres se abordarán las características físicas de los diversos materiales empleados tanto para las celdas solares inorganico-orgánicas como para las orgánicas, además se hará mención de algunas propiedades químicas de éstos.

En el capítulo cuatro se detallará el proceso de elaboración de las celdas solares inorganico-orgánicas y orgánicas; el circuito eléctrico utilizado para verificar el funcionamiento de las mismas; la caracterización mediante el uso de diferentes aparatos de laboratorio y los resultados obtenidos. También se hablará de la construcción y aplicaciones de un OLED (Diodo Orgánico Emisor de Luz) que es un dispositivo Orgánico Electroluminiscente para monitores de TV o PC cuyo funcionamiento a grades rasgos, es inverso al de una celda solar.

En el capítulo cinco se enunciarán las conclusiones.

Capítulo 2

ENERGÍA Y CELDAS SOLARES

Existen diversas fuentes de energía en nuestro hábitat, las cuales se clasifican en no renovables y renovables; dentro del primer caso se encuentran los combustibles fósiles, que se pueden emplear en forma gaseosa (gas natural), sólida (carbón) y líquida (petróleo), y la energía nuclear que se origina al desintegrar el núcleo atómico de elementos pesados. Las fuentes de energía renovables están compuestas por la energía eólica, hidráulica, mareomotriz, geotérmica y solar. Desde los inicios de los años 70^s la energía renovable se considera una alternativa a las energías tradicionales, tanto por su disponibilidad presente y futura garantizada como por su menor impacto ambiental.

2.1. Energía Solar

El sol es la mejor fuente de energía que la humanidad tiene a su disposición. A la distancia que orbita la tierra alrededor del sol (150 millones de kilómetros) genera sin cesar cantidades enormes de energía en forma de radiación: se estima en 15,000 veces más de energía que el consumo primario de energía diario de toda la población del planeta.

La energía solar se puede convertir directa o indirectamente en otras formas de energía tales como electricidad y calor, cuyo beneficio se ve reflejado en el ámbito agrícola, industrial, económico y doméstico. No obstante, emplear energía solar tiene dos desventajas: a) La variabilidad con la que llega a la superficie de la tierra, y b) se requiere de un colector de gran área para recoger una cantidad útil de energía.

Los rayos solares están compuestos por fotones de diferente cantidad de energía, que corresponden a las diversas longitudes de onda que conforman el espectro solar, en el cual se incluye luz ultravioleta (UV), espectro visible de colores (violeta, índigo, azul, verde, amarillo, naranja, rojo) y el espectro infrarrojo (IR). La distribución de los fotones a través del espectro UV, visible e IR es de 3 %, 45 % y 52 % respectivamente. Cuando los fotones inciden sobre una celda solar parte de ellos son reflejados y parte son absorbidos por el semiconductor del que está fabricada la celda; estos últimos son los que proporcionan la energía necesaria para producir electricidad. Se define la energía fotovoltaica como la conversión de la luz del sol en electricidad a través de una celda solar.

De manera general, las celdas solares (inorgánicas, orgánicas, inorgánico-orgánicas) tienen un funcionamiento similar, sin embargo, de acuerdo al tipo de celdas cambian algunos aspectos esenciales que se ven reflejados en su rendimiento, por lo que en las siguientes secciones se describirá el funcionamiento de las celdas que se han comercializado, así como de las que se elaboraron en esta tesis.

2.2. Funcionamiento de celdas solares

2.2.1. Celdas comerciales

Las celdas solares surgen a raíz de las necesidades en la industria aeroespacial y se han convertido en la fuente más viable para suministrar energía a un satélite o a una sonda que se encuentre dentro de nuestro sistema solar. El silicio cristalino y el Arsenuro de Galio son elegidos especialmente para fabricar celdas solares, debido a que el silicio es el semiconductor electro-positivo más abundante en la corteza terrestre y no tiene efectos negativos sobre el medio ambiente, además está disponible en lingotes baratos, producidos para el consumo de la industria microelectrónica. Sin embargo, la efectividad de este tipo de celdas depende del número de cristales que posea, así como de su peso, grosor y costo, por lo que se ha generado la siguiente clasificación de celdas [2]:

- a) Monocristalinas: Son de forma hexagonal o circular y se componen de secciones de un solo cristal de silicio.
- b) Policristalinas: Están formadas por pequeñas partículas cristalizadas.
- c) Amorfos: El silicio que contienen no está cristalizado.

La eficiencia estimada en porcentaje, de las celdas monocristalina, pueden alcanzar el 20 % mientras que las policristalinas tienen una eficiencia cercana al 10 % y las amorfas pueden no llegar al 1 %,sin embargo estas últimas al ser celdas de lámina delgada, tienen como ventaja un costo y un peso inferior [9]. Por otra parte los cristales de Arsenuro de Galio son creados principalmente para uso fotovoltaico. Otros tipos de materiales fotovoltaicos que tienen potencial comercial incluyen el diselenuro de cobre e indio (CuInSe_2) y telurio de cadmio (CdTe) como materia prima [4].

El mecanismo que rige el funcionamiento de una celda solar, no depende del material utilizado siempre y cuando éste sea capaz de transformar la luz solar en energía eléctrica. Para ejemplificar el funcionamiento se empleará una celda solar basada en silicio.

El átomo de Silicio posee 14 electrones, de los cuales cuatro son de valencia, es decir, son electrones que pueden entrar en contacto con átomos de la misma o diferente especie, así pues, si tenemos dos átomos adyacentes de un cristal de silicio, éstos tendrán en común un par de electrones que producen un fuerte enlace electrostático. Este enlace puede ser separado si se proporciona energía suficiente para llevar al electrón a un nivel energético superior (banda de conducción) donde pueda moverse libremente, generándose así una corriente. Haciendo referencia a la figura 2.1 cuando este electrón se desplaza a la banda de conducción deja un "hueco"; un electrón localizado en el punto A puede llenarlo, el nuevo hueco en el punto A puede atraer y capturar otro electrón de valencia, por ejemplo el del punto B. De esta forma los electrones de valencia pueden desplazarse a lo largo de la trayectoria indicada por las flechas y los huecos se puede mover en el sentido opuesto a lo largo de la trayectoria A-B-C-D-E-F. Por tal motivo se crea un movimiento coherente de electrones y huecos, es decir, una corriente [10]. Para el caso de las celdas solares de silicio el intercambio de electrones y huecos se puede llevar a cabo mediante la formación de un campo eléctrico en el interior de la celda el cual se realiza con tratamientos físicos y químicos que consisten en crear un exceso de átomos cargados positivamente en una parte del semiconductor y un exceso de átomos cargados negativamente en otra región [11].

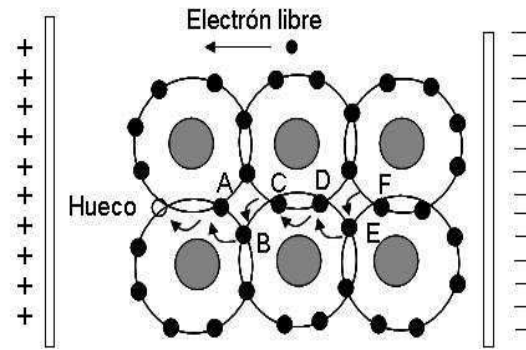


Figura 2.1: Muestra el flujo de electrones y huecos en parte del cristal de silicio que se encuentra entre dos placas cargadas.

Esta condición se obtiene introduciendo impurezas (dopaje) en la estructura cristalina del silicio para crear una región de tipo p y una región de tipo n, a modo de producir una unión p-n. En el dopaje tipo p, la creación de huecos es alcanzada mediante la incorporación en el silicio de átomos con 3 electrones de valencia y generalmente se utiliza boro. En el dopaje de tipo n, la creación de electrones adicionales es alcanzada incorporando un átomo con 5 electrones de valencia y se utiliza fósforo.

Una manera para dopar el silicio se puede hacer por difusión a alta temperatura, donde el dopante es introducido en forma de vapor. La estructura del silicio dopado se puede apreciar en la figura 2.2.

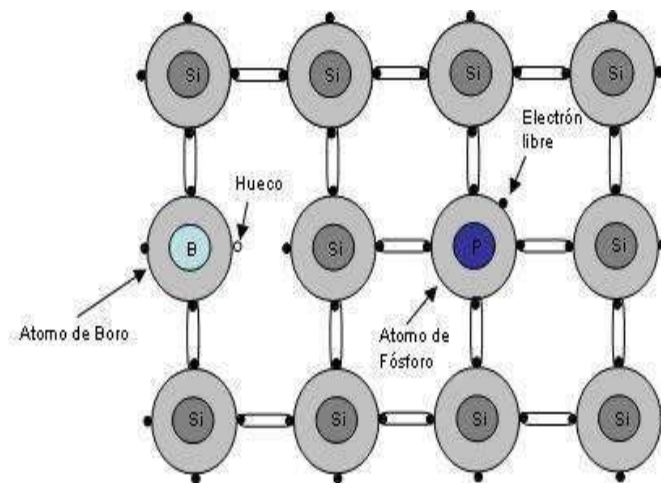


Figura 2.2: Esquema que muestra la incorporación al silicio de un átomo de Boro que tiene tres electrones de valencia y un átomo de Fósforo que contiene 5 electrones de valencia, lo cual produce la movilidad hueco-electrón .

Una vez que se crea una unión p-n, se activa una corriente desde la zona n hasta la zona p. Si se consigue el punto de equilibrio electrostático, se determina un exceso de carga positiva en la zona n (debido a que los átomos de fósforo pierden un electrón), y un exceso de carga negativa en la zona p debido a los electrones provenientes de la zona n. El resultado es un campo eléctrico interno en el dispositivo que separa los electrones en exceso generados por la absorción de la luz que ioniza los átomos de silicio. El campo eléctrico incorporado empuja los huecos y los electrones hacia direcciones opuestas (los electrones hacia la zona n y los huecos hacia la zona p), y aunque estas cargas se atraen mutuamente, la mayoría de ellas únicamente se pueden recombinar pasando por un circuito externo al material (ver figura 2.3), que recoge la corriente así generada, la cual está obstaculizada en una dirección y facilitada en la contraria por tener la celda solar una estructura de diodo.

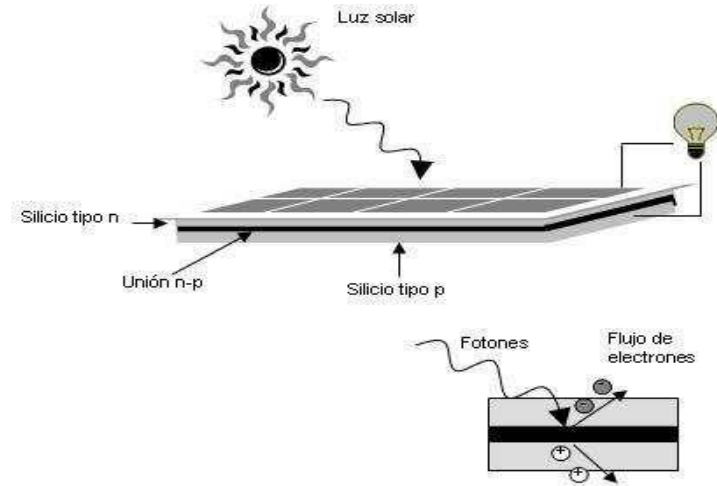


Figura 2.3: Esquema que describe el funcionamiento y utilidad de una celda solar.

En la figura 2.4 se muestra el circuito equivalente a una celda solar donde I_g es la corriente generada por la radiación solar, R_L es la resistencia para caracterizar el circuito y V_i es la diferencia de potencial interno.

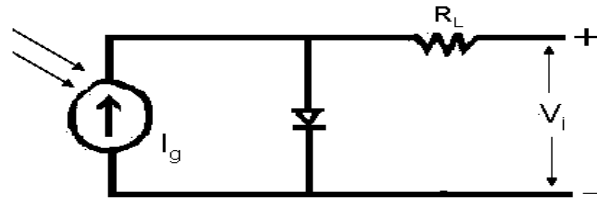


Figura 2.4: Circuito equivalente a una celda solar.

Las celdas solares al ser integradas a un circuito eléctrico poseen la siguientes características de voltaje y corriente (V-I):

1.

$$I = CR - I_s(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (2.1)$$

C = Constante

R = Radiación Solar (W/m^2)

I_s = Corriente de saturación del diodo.

q = Carga del electrón ($1,6 \times 10^{-19} C$)

k = Constante de Boltzman

T = Temperatura absoluta ($^{\circ}K$)

2. Corriente de cortocircuito ($V=0$)

$$I_{cc} = CR \quad (2.2)$$

3. Voltaje a circuito abierto ($I=0$)

$$V_{ca} = \frac{kT}{q} \left(\ln \left(\frac{CR}{I_s} - 1 \right) \right) \quad (2.3)$$

2.2.2. Celdas inorganico-orgánicas

Las celdas inorganico-orgánicas que se han elaborado en esta tesis corresponden al tipo de celdas solares inorgánicas sensibilizadas con tintas orgánicas. Existen diferentes formas para elaborar este tipo de celdas, pero su funcionamiento es similar. Para ejemplificar su funcionamiento a continuación se describe una de ellas.

El cátodo de la celda está compuesto por un sustrato de ITO sobre el que se depositan nanocristales de TiO_2 que son sensibilizados con tintas orgánicas. El ánodo consiste en una película de grafito (catalizador) depositada sobre el mismo tipo de sustrato empleado para el cátodo. Al unir estos electrodos se les agrega una solución electrolítica de yodo yoduro. De tal forma que cuando un fotón incide sobre la celda (ver figura 2.5) es absorbido por las moléculas de las tintas sensibilizadoras y conducido hasta la película de TiO_2 donde desprende un electrón, que es llevado hasta el cátodo de la

celda dejando así un hueco, sin embargo el TiO_2 es un donador de huecos altamente eficiente por lo que es necesario agregar la solución de yodo yoduro para que se tenga un incremento de electrones libres que contribuyan a la formación de pares electrón-hueco que propicien un flujo de corriente al conectar la celda a una carga, como se muestra en la figura 2.6.

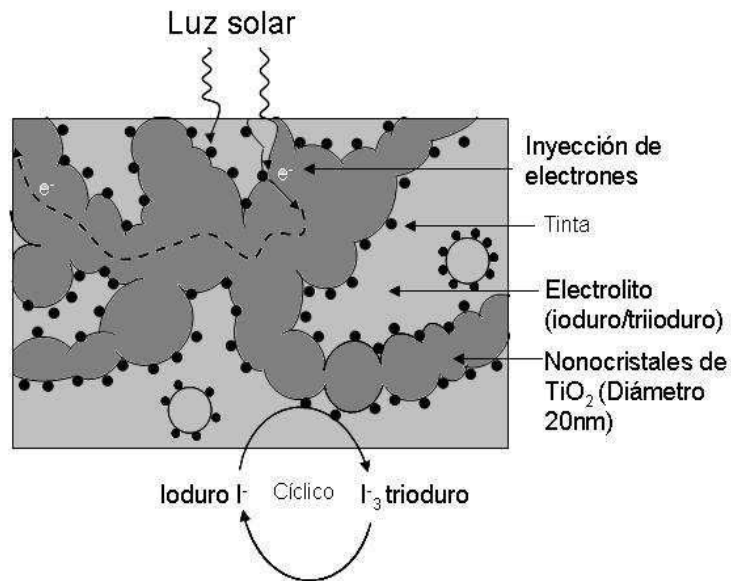


Figura 2.5: Película de TiO_2 de una celda solar inorgánico-orgánicas

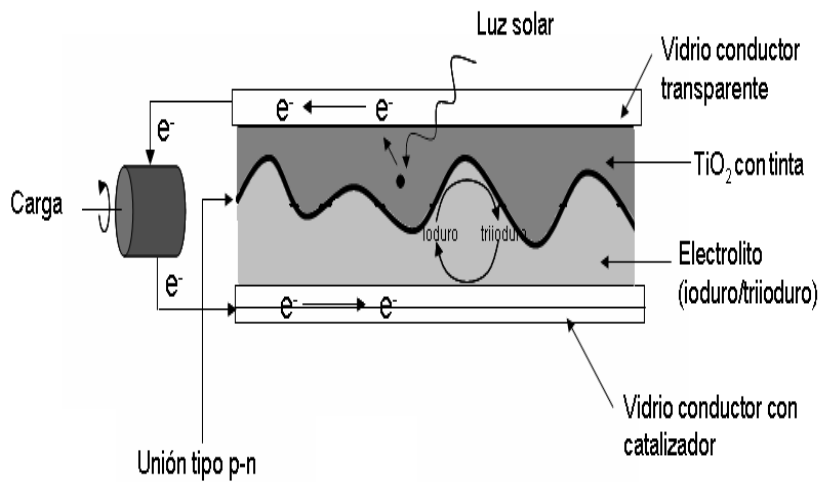


Figura 2.6: Sección transversal de una celda solar inorgánico-orgánicas

Cuando estas celdas se conectan a un circuito es posible medir su voltaje y su corriente. En la figura 2.7 se presenta la curva característica de estas celdas, la cual es similar a la de una celda de silicio o de cualquier material inorgánico.

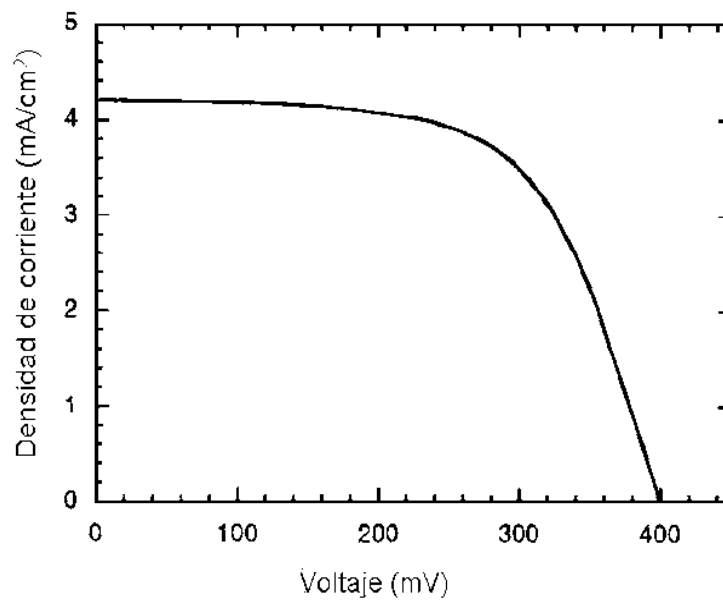


Figura 2.7: Comportamiento típico de una celda solar inorgánica e inorgánico-orgánico.

2.2.3. Celdas orgánicas

Las celdas orgánicas son similares a las celdas de silicio, ya que se conforman de un donador y un aceptor que equivalen al silicio dopado tipo n y tipo p, respectivamente. Típicamente estas celdas están compuestas por una película fotoactiva entre dos electrodos, uno de los cuales debe ser transparente para que así el fotón inducido alcance la película fotoactiva tal como se muestra en la figura 2.8.

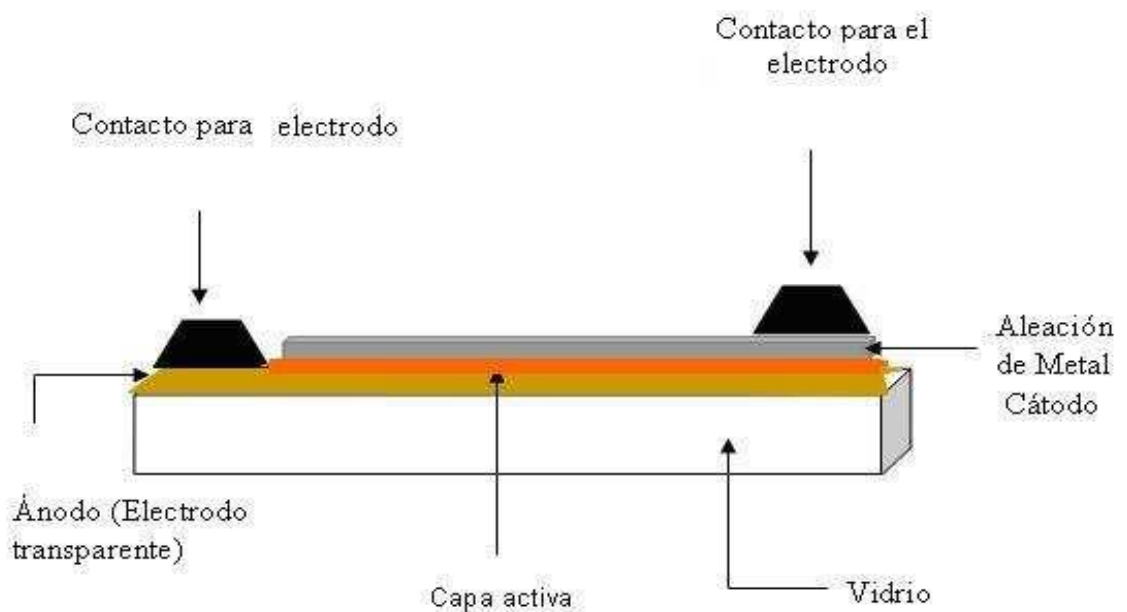


Figura 2.8: Celda solar orgánica.

Debido a su construcción, las celdas orgánicas se pueden clasificar en 3 tipos dependiendo de la forma en la que se elabore la película fotoactiva [12].

1. Celda solar orgánica de una sola capa: La estructura de esta celda está formada por un conductor transparente (ánodo), la película fotoactiva de material orgánico, y un electrodo (cátodo). Por analogía con las celdas de silicio, la película fotoactiva puede ser de tipo p o n, es decir aceptor o donador.

2. Celda solar orgánica de doble capa: A diferencia de la anterior, la película fotoactiva está compuesta de dos capas de diferente material, una de las cuales es donador (tipo n) y la otra es aceptor (tipo p). Entonces su estructura se compone de un conductor transparente, una capa de donador, una capa de aceptor y un electrodo.
3. Celda solar orgánica de bulto: En este tipo de celdas las capas de los materiales donador y aceptor no están separadas sino mezcladas entre sí, es por esto que se les llama de bulto. Esta mezcla se coloca entre el ánodo y el cátodo.

La eficiencia de cada una de las celdas es diferente siendo las de doble capa y de bulto las más eficientes. En secciones próximas se definirá la eficiencia para las celdas inorgánico-orgánicas y orgánicas. A continuación se mencionan algunos funcionamientos básicos de las celdas orgánicas.

La estructura electrónica que caracteriza a cada una de estas celdas orgánicas está basada en los sistemas π -conjugados de las moléculas y polímeros usados, donde π representa un tipo de orbital enlazante¹. Un sistema conjugado está hecho de una alternación de enlaces simples de carbón, denominado σ -enlace², que se asocia con la localización del electrón y de enlaces dobles que contienen un π -enlace y un σ -enlace, donde los π -electrones tienen mayor movilidad que los σ -electrones, ya que estos pueden saltar de un sitio a otro, al ser excitados, y convertirse en π -electrones^{*3} y σ -electrones* antienlazantes(ver figura 2.9).

¹Formado por electrones fuertemente deslocalizados que interaccionan fácilmente con el entorno y se distribuyen como nubes electrónicas por encima y debajo del plano de enlace.

²Combinación de orbitales atómicos s con p (s-s p-p s-p p-s).

³Versión excitada (de mayor energía) de los enlazantes.

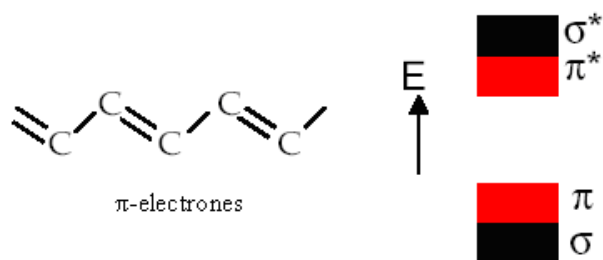


Figura 2.9: Enlaces químicos.

Los materiales que tienen la función de aceptor o donador poseen energías características denominadas HOMO (por sus siglas en inglés: highest occupied molecular orbital o su equivalente en español: orbital ocupado de más alta energía) donde se encuentra el par de electrones más fácilmente arrancable de la molécula y LUMO (por sus siglas en inglés: lowest unoccupied molecular orbital o en español: orbital desocupado de más baja energía), donde fácilmente la molécula podría aceptar un par de electrones [12]. Para el caso de celdas orgánicas de doble capa, el donador y aceptor deben permitir que la densidad electrónica fluya del HOMO del donador al LUMO del aceptor (ver figura 2.10) y además tiene que satisfacer las siguientes reglas [13]:

1. La unión del donador y aceptor debe ser tal que permita el máximo contacto entre ellos.
2. La diferencia de energía de HOMO del donador y LUMO del aceptor deben ser mínima
3. El efecto neto de la transferencia electrónica HOMO-LUMO debe corresponder con el número de pares electrón-hueco que se forman por la ruptura de enlaces que ocurre durante la reacción.

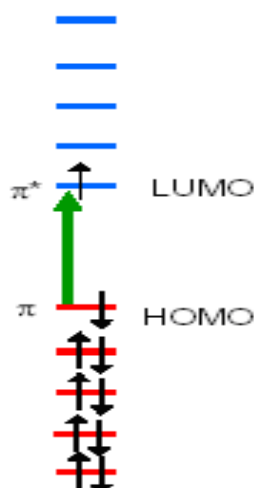


Figura 2.10: Representación gráfica de los niveles de energía de un material aceptor o donador.

Entre el HOMO y el LUMO se encuentra una banda de energía "prohibida" que determina la mínima longitud de onda del fotón para producir la excitación de cada material, es decir, los estados de menor energía están ocupados, los de mayor energía desocupados, y en un pequeño intervalo de energía alrededor de una energía de referencia, llamada energía de Fermi ⁴, la probabilidad de ocupación decrece rápidamente. Si la energía de Fermi queda en una banda prohibida, se pueden tener aislantes si es ancha o semiconductores si es estrecha. La estructura de bandas, combinada con el valor de la energía de Fermi, determinan la naturaleza eléctrica del sólido. En la figura 2.11 se muestra la banda de energía de Fermi para una celda solar orgánica.

⁴Energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero

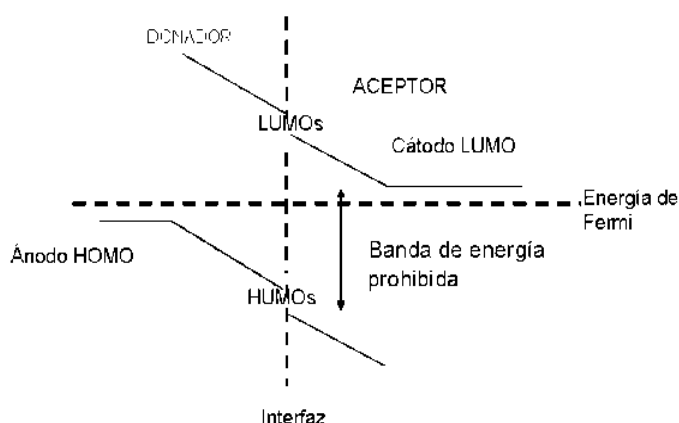


Figura 2.11: Energía de Fermi y banda prohibida.

Por otra parte, es importante describir el funcionamiento de la celda orgánica de dos capas, ya que presentan mejor eficiencia que las celdas orgánicas de una capa, y da origen a la creación de las celdas orgánicas de "mezcla en bulto", que son la parte central de este trabajo.

La idea de funcionamiento de las celdas de dos capas es emplear materiales con diferente afinidad electrónica⁵ y potenciales de ionización⁶. Comienza cuando los fotones golpean al donador (o aceptor), ocasionando la excitación de un electrón del HOMO al LUMO de éste, no obstante esto no genera un par electrón-hueco libre, sino un par electrón-hueco fuertemente acoplado conocido como excitón. En principio no se tiene la energía necesaria para dar libertad a este par, por lo que los excitones que se forman en una pequeña zona cercana a la interfaz ($20nm$) se disocian debido al campo eléctrico que se forma dentro del material y viajan hacia los electrodos cuya función trabajo (W)⁷ es diferente para cada uno de ellos pudiendo así los electrones que han sido excitados a el LUMO del donador saltar al LUMO del aceptor, o los

⁵Cantidad de energía absorbida por un átomo aislado en fase gaseosa para formar un ion con una carga eléctrica de -1.

⁶Es la mínima energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental, para arrancarle el electrón más débil retenido.

⁷Energía mínima necesaria para remover un electrón de la frontera de la superficie sólida y es aproximadamente la mitad de la energía de ionización.

huecos en el HOMO del aceptor pueden saltar dentro del HOMO del donador ver figura 2.12.

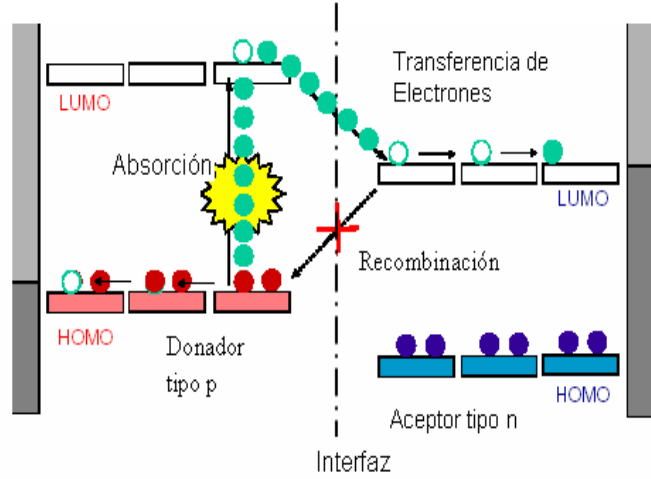


Figura 2.12: Principio de funcionamiento de una celda solar polimérica de doble capa.

De lo anterior se puede decir que las celdas orgánicas tienen mayor eficiencia de operación si el excitón es capaz de alcanzar la interfaz antes de que ocurra la recombinación. Además las moléculas orgánicas que se emplean deben tener una banda de energía "prohibida" pequeña para ser excitadas eficientemente por la radiación solar, la cual se produce en su mayoría en el visible y en el IR, es decir, aproximadamente en longitudes de onda entre los $450nm$ y $1200nm$ correspondientes a una banda de energía prohibida menor de 3 eV. Por ejemplo, para calcular la energía de estas longitudes de onda se considera la ecuación

$$E = h\nu \quad (2.4)$$

donde $\nu = c/\lambda$ es conocida como frecuencia y c la velocidad de la luz, entonces

$$E = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.5)$$

Para $\lambda = 450\text{nm}$ la energía tiene el valor de $E = 2.75\text{eV}$ y para $\lambda = 1,200\text{nm}$ $E = 0.645\text{eV}$

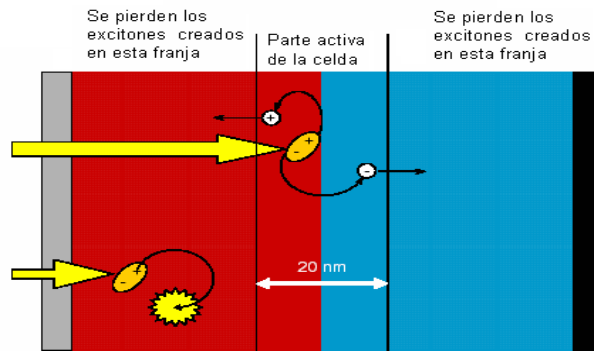


Figura 2.13: Disociación del excitón en la interfaz.

La difusión del excitón se da entre $1 - 20\text{nm}$ lo cual es mucho más pequeño que el grosor de las películas, por lo que la mayoría de ellos son perdidos en la recombinación, motivo por el cual se proponen las celdas "mezcla en bulto", en las cuales se elabora una película en la que el donador y el aceptor no están separados por capas como en el caso anterior, sino que se encuentran mezclados; obteniendo como beneficio una disociación del excitón más rápida, al tener la interfaz donador-aceptor en cualquier lugar de la celda, así como un incremento en la eficiencia de la celda (ver figura 2.14) [14].

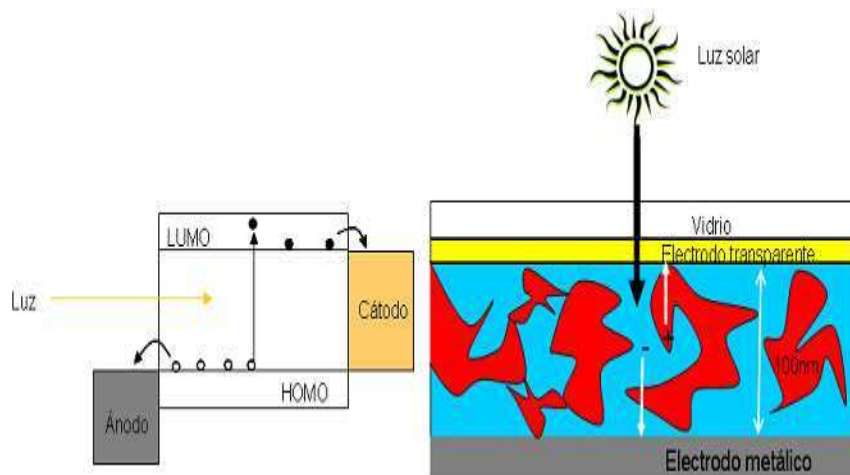


Figura 2.14: Celda orgánica "mezcla en bulto".

Las celdas solares orgánicas "mezcla en bulto" tienen una capa fotoactiva compuesta de un polímero conjugado y moléculas de fullereno y son fabricadas por una técnica de centrifugado (denominada spincoating), que consiste en depositar la solución que forma la película fotoactiva, sobre un electrodo transparente que constituye el ánodo de la celda.

Se presenta a continuación algunas de las condiciones que debe de satisfacer el donador y aceptor de las celdas orgánicas de dos capas y mezcla en bulto.

Donador:

- a) Absorber en el visible o IR para proporcionar la conversión de fotones en excitones.
- b) La molécula donadora debe permitir el movimiento de el exciton a la interfaz donador-aceptor.
- c) Los niveles de energía de la molécula deben poseer una diferencia suficiente de HOMO a HOMO y LUMO a LUMO para permitir la disociación del excitón.

Las celdas orgánicas fabricadas en este trabajo emplean como molécula donadora el polímero conjugado MEH-PPV, cuyas características fisicoquímicas se darán a conocer en el siguiente capítulo.

Aceptor: Las moléculas aceptoras, por su parte, deben tener al igual que las moléculas donadoras un perfil de absorción, una adecuada interacción entre HOMO y LUMO, y solubilidad, aunque el requerimiento más importante es que debe estabilizar a los electrones libres. Para nuestro caso se empleo como aceptor el C_{60} , el cual tiene gran afinidad con los electrones.

Al colocar las celdas solares orgánicas en un circuito eléctrico es posible medir su densidad de corriente y voltaje. En la figura 2.15 se muestra una curva típica J-V de una celda solar orgánica [15], donde al compararla con la curva típica de las celdas inorganico-orgánica (ver figura 2.7), se observa que hay un cambio en el sentido de la corriente dentro del circuito de caracterización empleado, ya que las posiciones del ánodo y del cátodo de una celda orgánica son opuestas a la del ánodo y cátodo de una celda inorganico-orgánica.

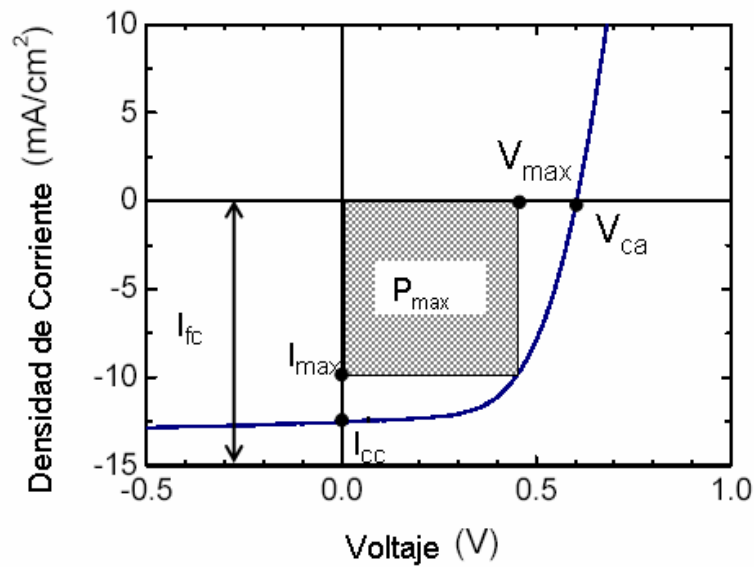


Figura 2.15: Características típicas de una celda solar orgánica bajo condiciones de iluminación. Se muestra la corriente en corto circuito (I_{cc}) y el voltaje a circuito abierto (V_{ca}), así como la corriente generada (I_{fc}). La máxima potencia de salida P_{max} está dada por el rectángulo $(IV)_{max}$ que es representado por la intersección de los puntos I_{max} y V_{max} .

2.3. Eficiencia y costos

Uno de los aspectos principales que caracteriza a una celda solar es la eficiencia que posee para convertir energía solar en energía eléctrica, la

cual para cualquier tipo de celdas se define como [16]:

$$\eta \equiv \frac{P_{max}}{P_{luz}} \quad (2.6)$$

donde P_{luz} es la potencia por unidad de área de la fuente de luz (considerada como 1000 W/m^2) y P_{max} es la máxima potencia por unidad de área generada por la celda, la cual se puede escribir en los siguientes términos:

$$P_{max} = I_{cc} V_{ca} FF \quad (2.7)$$

recordando que I_{cc} es la corriente en corto circuito, V_{ca} es el voltaje a circuito abierto y FF (Fill Factor) se define como

$$FF = \frac{(IV)_{max}}{I_{cc} V_{ca}} \quad (2.8)$$

donde el producto $(IV)_{max}$ es la máxima área de la curva típica de las celdas solares. En la figura 2.15 se ejemplifica el caso para celdas solares orgánicas.

Sustituyendo la ecuación 2.8 en la ecuación 2.7 se obtiene:

$$\eta = \frac{I_{cc} V_{ca} FF}{P_{luz}} \quad (2.9)$$

Al medir la eficiencia de las celdas solares se deben satisfacer tres condiciones estándar:

1. La intensidad de radiación solar debe ser considerada de 1000 watts por metro cuadrado.
2. Se toma la referencia espectral AM1,5, que es un parámetro que cuantifica la cantidad atmosférica atravesada por la radiación solar, donde el número $n=1,5$ determina la posición del sol en base al esquema 2.16.

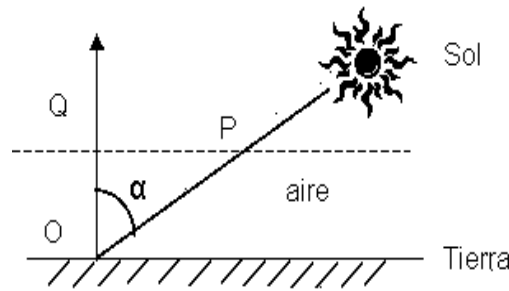


Figura 2.16: Representa la geometría que determina el factor AMn .

De la figura 2.16 tenemos que OQ es el espesor de la atmósfera a nivel del mar cuando el sol se encuentra en el cenit, es decir $\alpha = 0$ lo cual implica que $AMn = AM1$ de acuerdo a la relación:

$$AMn = AMSec(\alpha) \quad (2.10)$$

donde α es el ángulo cenital. Por lo anterior, la condición $AM1,5$ nos indicaría que el sol se encuentra a $48,18^\circ$ respecto al cenit.

3. La temperatura a la que se realizan las mediciones, debe de ser de $25^\circ C$.

Es importante hacer notar que ninguna celda solar alcanzada una buena eficiencia. La máxima eficiencia registrada es de las celdas de silicio y es menor al 40 %

Los motivos de esta baja eficiencia se pueden agrupar en cuatro categorías:

- Reflexión: no todos los fotones que inciden en la celda penetran en su interior, puesto que algunos de ellos son reflejados por la superficie y o inciden en la rejilla metálica de los contactos.
- Nivel de energía de los fotones: para romper el enlace entre electrón y núcleo es necesaria una determinada energía, y no todos los fotones

incidentes poseen energía suficiente. Por otra parte algunos fotones demasiado energéticos forman pares electrón-hueco, disipando en calor la energía excedente, necesaria para separar el electrón del núcleo.

- **Recombinación:** no todos los pares electrón-hueco generados son recogidos por el campo eléctrico de unión y enviados a la carga externa, puesto que en el trayecto desde el punto de formación hacia la unión pueden encontrar cargas de signo opuesto y así volver a combinarse.
- **Resistencias parásitas:** las cargas generadas y recogidas en la zona de vaciado tienen que ser enviadas al exterior. La operación de acopio es efectuada por los contactos metálicos colocados en la parte anterior y en la posterior de la celda. Aunque durante la fabricación se efectúa un proceso de aleación entre silicio y aluminio de los contactos, permanece cierta resistencia a la interfaz, que provoca una disipación que reduce la potencia transferida a la carga [9].

Por otra parte, la comercialización de estas celdas ha tenido sus dificultades, ya que en promedio, el gasto monetario que se requiere para tener funcionando una celda solar se encuentra entre 35 – 50c (USD) por kilowatt-hora, mientras que lo que se paga por el consumo de electricidad, es alrededor de 8,5c (USD) por kilowatt-hora [1], todo ello a causa de que el silicio, así como la maquinaria que se requiere para llevar a cabo el proceso de fabricación de la celda solar, son elementos que pocos países poseen, por lo que aunado al alto costo que estos puedan tener, importarlos incrementa considerablemente el valor de adquisición.

Por lo anterior, realizando una estimación del costo de las celdas elaboradas en este trabajo, tenemos que es de:

1. Celdas inorganico-orgánicas: \$ 0.7 (USD).

2. Celdas orgánicas: pendiente. \$ 0.5 (USD).

Estos números son en base a la proporción de material empleado para la fabricación de las celdas, lo cual es el precio neto de producción y no hace referencia a la cantidad de potencia por hora que se produce, pues los registros de éstas celdas aún son bajos y estan en vias de desarrollo, sin embargo es un precio más económico que las celdas que se han comercializado, y debido a que las celdas inorganico-orgánicas y orgánicas van evolucionando se espera que lleguen a sustituirlas.

Capítulo 3

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

Los materiales empleados han sido elegidos debido a sus propiedades físicas y químicas, que son propicias para nuestros objetivos, por tal motivo en las siguientes secciones se hará una descripción detallada de éstos materiales que constituyen las celdas solares inorgánico-orgánicas y orgánicas.

3.1. Materiales para celdas inorganico-orgánicas

El componente principal de estas celdas es una película que se forma sobre un sustrato de vidrio al que previamente se le depositó una capa de ITO. Esta película está elaborada de una mezcla de TiO_2 , Ácido Nítrico, Acetil Acetona, sensibilizadores (jugos de frutas) y yodo yoduro. Enseguida se describe cada una de ellas

- a) Dioxido de Titanio (TiO_2): El Titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico de 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es $[Ar]3d^24s^2$. La capa d incompleta hace del titanio un

⁸Configuración electrónica del Arsenio: $1S^22S^22p^63S^23p^6$

elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4 y forma soluciones con muchos elementos. Debido a las dificultades de extracción y transformación, el titanio metálico resulta caro comparado con otros metales de uso extendido. Sin embargo sus excelentes propiedades lo convierten en uno de los metales más atractivos en aplicaciones industriales [17].

El titanio en estado metálico puede existir en más de una forma cristalográfica, tiene excelentes propiedades mecánicas, baja densidad y un elevado punto de fusión, además es biocompatible y presenta una elevada resistencia a la corrosión ante ambientes químicos muy reactivos.

El Dióxido de titanio (TiO_2) es un material cerámico de alto índice de refracción que presenta polimorfismo reflejado en tres estructuras cristalinas diferentes: anatasa, rutilo y brooquita. Las cuales, aunque tienen la misma composición química, poseen diferentes propiedades físicas (ver tabla 3.1). Estas diferencias juegan un papel importante en la aplicaciones de estos materiales. La fase rutilo es la única fase estable, mientras que las fases anatasa y brooquita son metaestables y transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento. En un análisis de las propiedades termoluminiscentes inducidas por la radiación gamma en muestras de TiO_2 en sus fases cristalinas anatasa y rutilo se observó que ambas presentan una respuesta que aumenta con la cantidad de radiación recibida; sin embargo, la fase rutilo es doblemente sensible, lo cual la vuelve interesante en Física de Radiaciones para aplicaciones dosimétricas.

Tabla 3.1: Muestra algunas de las propiedades del TiO_2 , donde a,b,c y $\frac{c}{a}$ son constantes de red medidas en nm .

Estructura	Sistema	a	b	c	$\frac{c}{a}$	E gap (eV)
Rutilo	Tetragonal	0.4584	0.4584	0.2953	0.644	3.0
Anatasa	Tetragonal	0.3782	0.3872	0.937	2.51	3.2

El dióxido de titanio tiene una moderada banda de energía prohibida (band-gap) entre la banda de conducción y la de valencia. Bajo la iluminación con fotones de mayor energía que la banda de energía prohibida, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. La fotoactivación se lleva a cabo con fotones del ultravioleta (UV) cercano (300-370 nm). De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones catalíticamente fotoasistidas. Sin embargo, como muchas aplicaciones requieren preferentemente una fase, la transformación anatasa-rutilo es de gran interés para diversas industrias (pinturas, cerámicos, electrónica) [18].

- b) Ácido Nítrico: El ácido nítrico o ácido trioxonítrico (V) (HNO_3) es un líquido corrosivo, tóxico, que puede ocasionar severas quemaduras. Es utilizado comúnmente como un reactivo de laboratorio, se utiliza para fabricar explosivos como la nitroglicerina y trinitrotolueno (TNT), así como fertilizantes como el nitrato de amonio. Tiene usos adicionales en metalurgia y en refinado, ya que reacciona con la mayoría de los metales y en la síntesis química. Cuando se mezcla con el ácido clorhídrico forma el agua regia, un raro reactivo capaz de disolver el oro y el platino. El ácido nítrico también es un componente de la lluvia ácida y tiene las siguientes propiedades [19].

b.1) Propiedades físicas. El ácido nítrico puro es un líquido viscoso,

incoloro e inodoro. A menudo, distintas impurezas lo colorean de amarillo-marrón. A temperatura ambiente libera humos rojos o amarillos. El ácido nítrico concentrado tiñe la piel humana de amarillo al contacto, debido a una reacción con la Cisteína presente en la queratina de la piel.

- b.2) Propiedades químicas. El ácido nítrico es un agente oxidante potente; sus reacciones con compuestos como los cianuros, carburos, y polvos metálicos pueden ser explosivas. Las reacciones del ácido nítrico con muchos compuestos orgánicos.
- c) Acetil Acetona: Es un líquido incoloro, de olor característico. Se emplea en numerosas síntesis orgánicas, en la fabricación de plásticos, como disolvente del acetileno, de la acetilcelulosa o de las resinas. La química del Acetil Acetona es Acetil-2-propanona $C_5H_8O_2$ Masa molecular: 100.13, físicamente el vapor de acetil-acetona es más denso que el aire [20].
- d) Sensibilizadores: Son obtenidos de frutas (zarzamora, frambuesa, ciruela, etc.) que contienen la sustancia denominada antocianina, ya que ésta pertenece al grupo de los bioflavonoides y es un pigmento rojo-azul que protege a las plantas, flores y frutas contra luz ultravioleta (UV) y evita la producción de radicales libres, por su propiedad antioxidante. La antocianina se encuentra en muchas frutas oscuras tales como frambuesa azul y negra, zarzamoras, cerezas, moras azules, uvas azules y negras. La coloración de estas frutas se debe a su pH. Generalmente el pH toma valores de entre 3-5 y 5-7 si el pH es menor que 5 toma coloraciones rojizas, si el pH está entre 5 y 7 adquiere una coloración púrpura. Según estudios de la Universidad del Estado de Ohio (Estados Unidos), la antocianina juega un rol importante en la prevención de degeneración de células de órganos en mamíferos y humanos. En combinación con

ácido elágico desarrolla una potencia preventiva contra ciertos tipos de cánceres. Su estabilidad está determinada por el grado de oxidación, la temperatura, fuerza iónica, pH de la fruta, interacción con radicales y moléculas complejas [21].

- e) Yodo y Yodo yoduro: Es un elemento no metálico, símbolo I, número atómico 53 y masa atómica relativa 126.904, el más pesado de los halógenos (halogenuros) que se encuentran en la naturaleza. En condiciones normales, el yodo es un sólido negro, lustroso, y volátil; recibe su nombre por su vapor de color violeta.

La química del yodo, como la de los otros halógenos, se ve dominada por la facilidad con la que el átomo adquiere un electrón para formar el ion yoduro, I^- , un enlace covalente -I, o porque se puede unir con elementos más electronegativos, de compuestos en el que el estado de oxidación formal del yodo es +1, +3, +5 o +7. El yodo es más electropositivo que los otros halógenos y sus propiedades se modulan por: la debilidad relativa de los enlaces covalentes entre el yodo y elementos más electropositivos; los tamaños grandes del átomo de yodo y del ion yoduro, reducen las entalpías de la red cristalina y de disolución de los yoduros, en tanto que incrementa la importancia de las fuerzas de van der Waals en los compuestos del yodo, y la relativa facilidad con que se oxida éste. Por lo común, es menos reactivo que los otros halógenos (halogenuros); el yodo se combina directamente con la mayor parte de los elementos; excepto con los gases nobles el carbono, el nitrógeno y algunos metales nobles. Una de las características más importantes del yodo para este trabajo es que los derivados inorgánicos del yodo pueden agruparse en tres clases de compuestos: los formados con otros halógenos, los formados con el oxígeno y aquéllos con más elementos electropositivos, es decir, los yoduros. Esta es una de las propiedades

que permiten el buen funcionamiento de las celdas inorganico-orgánicas. Los compuestos organoyódicos caen en dos categorías: los yoduros y los derivados en que el yodo se encuentra en un estado de oxidación formal positiva, en virtud del enlace con otro elemento más electronegativo.

El yodo parece ser un elemento que, en cantidades muy pequeñas, es esencial para la vida animal y vegetal. El yoduro y el yodato que se encuentran en las aguas marinas entran en el ciclo metabólico de la mayor parte de la flora y la fauna marinas, mientras que en los mamíferos superiores el yodo se concentra en la glándula tiroides, allí se convierte en aminoácidos yodados (principalmente tiroxina y yodotirosinas). Éstos se encuentran almacenados en la tiroides como tiroglobulina y, aparentemente, la tiroxina es secretada por la glándula tiroides. La deficiencia de yodo en los mamíferos lleva al bocio, una condición en que la glándula tiroides crece más de lo normal [22].

Como se mencionó anteriormente, la película fotoactiva se forma en sustratos de vidrio sobre los cuales se depositó Óxido de Indio Estaño ITO. Se utiliza este material debido a que es un conductor transparente de baja resistencia (30Ω) y han sido ampliamente descrito en la literatura [23]. Estos sustratos son empleados como electrodos en las celdas solares tanto inorganico-orgánicas como para las orgánicas. En el caso de las celdas inorganico-orgánicas uno de los electrodos es el sustrato con ITO y la película fotosensible y el otro electrodo es el sustrato con ITO sobre el que se coloca una capa de grafito el cual sirve como catalizador, es decir, ayuda a que se acelere la reacción química dentro de la celda, además el grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante y los fulerenos. A presión atmosférica y temperatura ambiente es más estable el grafito que el diamante. El grafito se encuentra en yacimientos naturales y se puede extraer o producirse artificialmente, entre sus propiedades

principales tenemos que el grafito es de color negro con brillo metálico, refractario y se exfolia con facilidad. En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad baja de la electricidad y que aumenta con la temperatura, comportándose pues como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y disminuye al aumentar la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico.

3.2. Materiales para celdas orgánicas

El funcionamiento de estas celdas se basa en una película orgánica compuesta por *MEH-PPV* y C_{60} los cuales son descritos a continuación:

- a) *MEH-PPV* ((Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene])):

Es un polímero conjugado que emite y absorbe luz, su estructura química es $((C_{18}H_{28}O_2)_n)$ como se muestra en la figura 3.1, y sus principales aplicaciones se dan como polímero conductor o nanotubo de carbón en OLEDs [24].

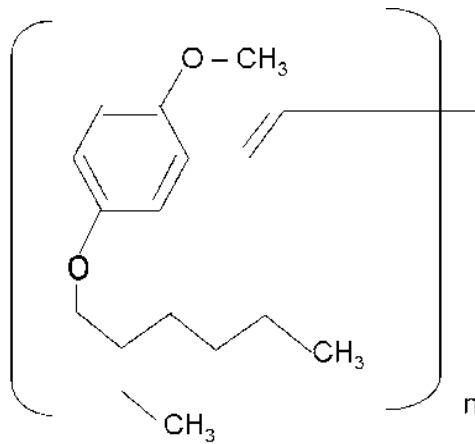


Figura 3.1: Estructura química del MEH-PPV.

- b) C_{60} : Es un fullereno que pertenece la tercera forma más estable del carbono, después del diamante y el grafito; fue descubierto recientemente,

es llamado Buckminsterfullereno y es el más pequeño de los fulerenos, en el que ninguno de los pentágonos que lo componen comparten un borde ; si los pentágonos tienen una arista en común, la estructura estará desestabilizada. La estructura del C_{60} es la de una figura geométrica troncada y se asemeja a un balón de fútbol (domo geodésico), constituido por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbón en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista (ver figura 3.2). Los fulerenos no son muy reactivos debido a la estabilidad de los enlaces tipo grafito, y es también muy poco soluble en la mayoría de disolventes. Entre los disolventes comunes para los fulerenos se incluyen el tolueno y de disulfuro de carbono.

Las disoluciones de buckminsterfullereno puro tienen un color púrpura intenso. Se a podido aumentar su reactividad uniendo grupos activos a las superficies de los fulerenos. El buckminsterfullereno no presenta "superaromaticidad", es decir, los electrones de los anillos hexagonales no se pueden deslocalizar en la molécula entera. Se pueden atrapar otros átomos dentro de los fulerenos y además tienen resistencia térmica y superconductividad [25].

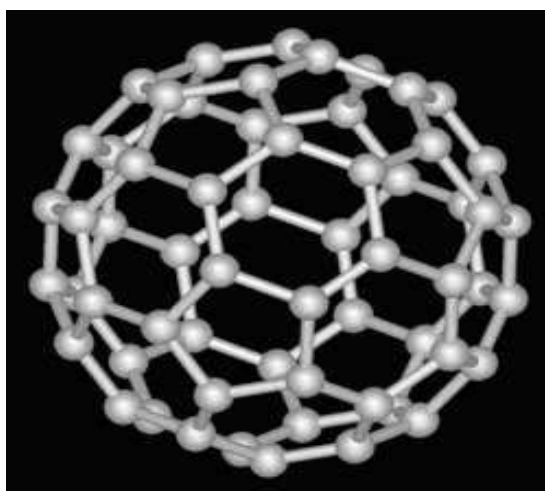


Figura 3.2: Estructura del fullereno C_{60} .

A diferencia de las celdas inorgánico-orgánicas, éstas celdas usan como uno de los electrodos(cátodo) una aleación de metales conocida como Woods metal y está formada por Cadmio (Cd) 12.5 %, Bismuto (Bi) 50 %, Estaño (Sn) 12.5 %, Plomo (Pb) 25 %, se funde a $75^{\circ}C$ y su densidad en conjunto es de $9,67gcm^{-3}$. El otro electrodo se constituye por un vidrio que contiene una capa de óxido de Indio Estaño (ITO).

Capítulo 4

RESULTADOS

El trabajo de esta tesis se divide en dos etapas. En la primera se describe la elaboración y caracterización de celdas solares inorganico-orgánico y en la segunda etapa la elaboración y caracterización de celdas orgánicas, además se incluye como anexo la creación y el funcionamiento de un OLED.

4.1. Celdas inorganico-orgánicas

Para la elaboración de las celdas inorganico-orgánicas descritas en el capítulo 2 se emplea el material de la tabla 4.1 :

Tabla 4.1: Materiales empleados en la fabricación de celdas inorganico-orgánicas.

Materiales	Cantidad	Justificación de uso
Dióxido de Titanio	3g	Membrana aceptora de electrones
Ácido Nítrico	4ml	Forman una película reactiva
Acetil Acetona	1 ml	Forman una película reactiva
Jugos sensibilizadores	4ml	Absorción de rayos solares
Yodo Yoduro	3 gotas	Donador de electrones
Sustratos con ITO	2 piezas	Electrodos conductores
Grafito	una capa	Catalizador

En la siguiente sección se detalla el procedimiento para elaborar la película fotoactiva.

4.1.1. Preparación de la celda inorganico-orgánica

Para fabricar las celdas inorganico-orgánicas, primero se prepara la película fotoactiva de acuerdo a los siguientes pasos.

Paso 1: Se mezcla en un mortero dióxido de titanio (TiO_2), ácido nítrico y acetyl acetona de acuerdo a las cantidades mencionadas en la tabla 4.1 hasta obtener una mezcla espesa (Fig. 4.1).



Figura 4.1: Mezcla del material.

Paso 2: Se toma uno de los sustratos que contiene ITO de aproximadamente 2cm x 2cm (sometido previamente a un proceso de limpieza) y se coloca sobre el lado conductor de éste, un marco de cinta transparente, que ayudará a delimitar el espesor de la película fotoactiva (ver figura 4.2).



Figura 4.2: Delimitación del espesor de la película

Paso 3: Se deposita sobre el sustrato la mezcla preparada (en el paso 1) y se distribuye, de manera uniforme, con un rodillo de vidrio. Se debe tener cuidado que la cantidad de mezcla empleada cubra en su totalidad el espacio libre del sustrato (ver figura 4.3).



Figura 4.3: Deposición de la mezcla.

Paso 4: Se deja reposar la mezcla durante 10 min y posteriormente se retira la cinta adhesiva del sustrato. La película resultante es sometida durante 30 min a un tratamiento térmico en un horno o en una parrilla a 450°C con la finalidad de adherir el material al sustrato. Posteriormente la película es sumergida en jugos sensibilizadores de frutas tales como zarzamora, frambuesa o col morada, adquiriendo la tonalidad de éstas, como se muestra en la figura 4.4.



Figura 4.4: Incorporación del sensibilizador.

Para complementar la elaboración de la celda, se colocó sobre otro sustrato con ITO una capa de grafito, el cual formará el ánodo y ayudará acelerar las reacciones al momento de entrar en contacto con el sustrato sobre el cual se encuentra la película fotoactiva. En la figura 4.5 se muestra el procedimiento para depositar grafito en el sustrato.

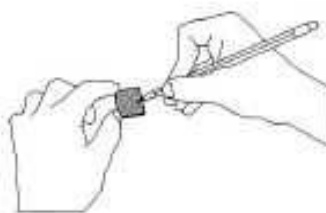


Figura 4.5: Formación del ánodo de la celda.

Posteriormente se ensamblan los dos sustratos, dejando un espacio para los contactos eléctricos que se requieren al integrar la celda a un circuito, y finalmente se agregan 3 gotas de yodo yoduro. En la figura 4.6 se muestra el diseño de la celda solar inorganico-orgánica y en la figura 4.7 una fotografía de la celda solar ya terminada.

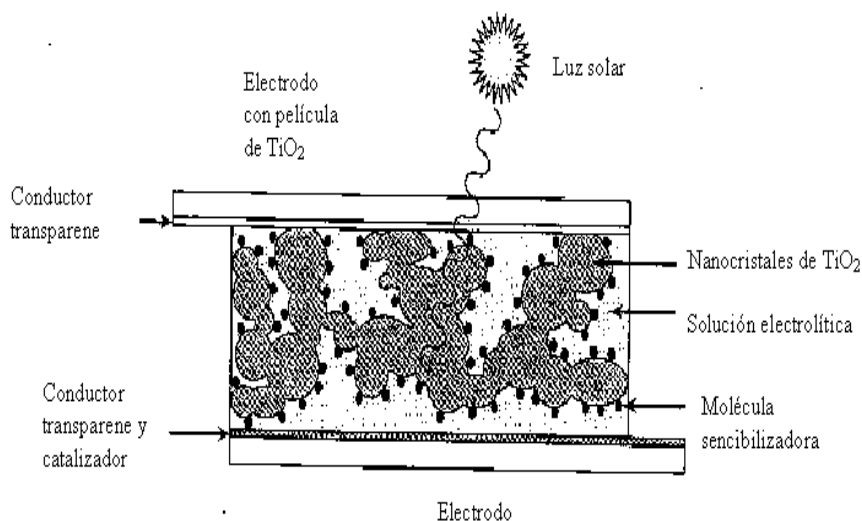


Figura 4.6: Diseño de una celda solar inorgánica-orgánica.

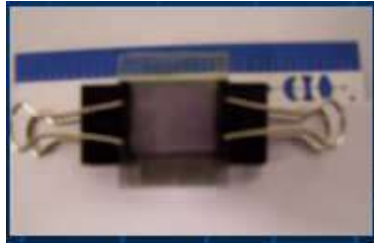


Figura 4.7: Celda solar inorganica-orgánica terminada.

Para evitar posibles evaporaciones la celda fue sujeta con dos pinzas y sellada con pegamento epóxico.

4.1.2. Espectros de absorción de jugos sensibilizadores y espectro de emisión solar

La elección de las frutas para sensibilizar las celdas inorganico-orgánicas se realizó en base al comportamiento del espectro de emisión solar que fue obtenido con un equipo Ocean optics, en el Centro de Investigaciones en Óptica A.C; el cual muestra que se tiene un máximo de emisión entre $500nm$ y $600nm$ (ver figura 4.8), lo cual implica que se deben elegir frutas que absorban alrededor de ésta longitud de onda. Por lo que de acuerdo al espectro de absorción, obtenido con un espectrofotómetro Perkin Elmer $\lambda 35$ que se encuentra en el laboratorio de Óptica de la facultad, se muestra que el jugo de zarzamora, frambuesa y col morada, al poseer antocianina absorben entre éstas longitudes de onda. Además se obtuvo el espectro de absorción del Yodo y de una combinación de zarzamora y frambuesa mostradas en la figura 4.9.

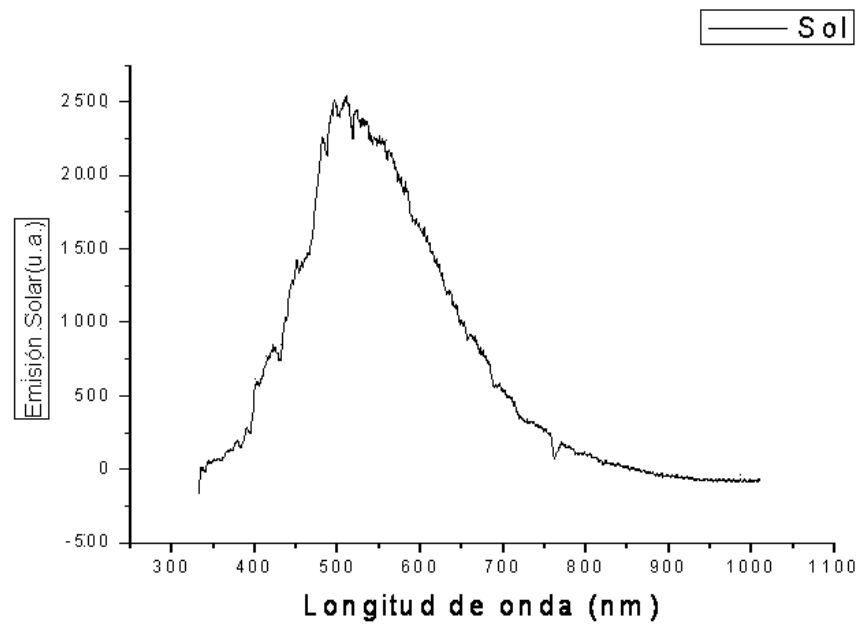


Figura 4.8: Espectro de emisión solar.

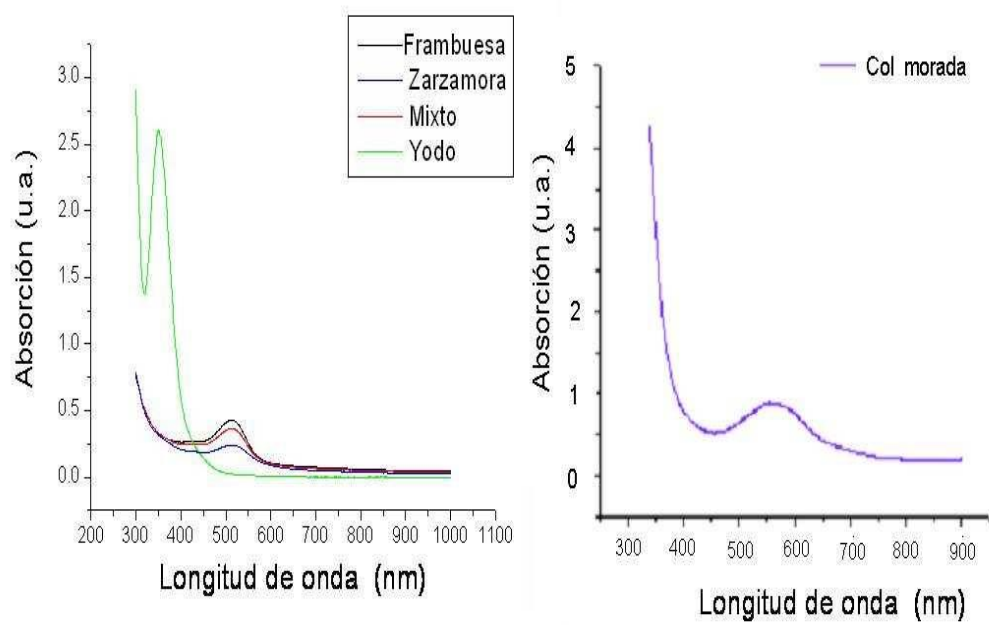


Figura 4.9: Espectro de absorción.

4.1.3. Caracterización y resultados de las celdas inorganico-orgánicas

Para caracterizar el funcionamiento de las celdas solares, se incorporaron a un circuito (mostrado en la figura 4.11) y se expusieron al sol. Con un multímetro se determinó el voltaje a circuito abierto V_{ca} y la corriente en corto circuito I_{cc} (ver figura 4.10).

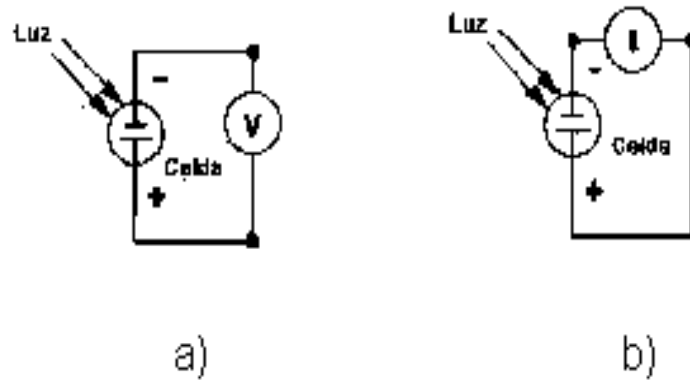


Figura 4.10: (a) Circuito abierto y (b) Cortocircuito.

En el circuito también se incluyó una resistencia variable (potenciómetro) de $500\ \Omega$ y $10k\Omega$ para cuantificar la variación de los parámetros V e I (ver figura 4.11). El registro de datos se realizó bajo condiciones solares AM1.5.

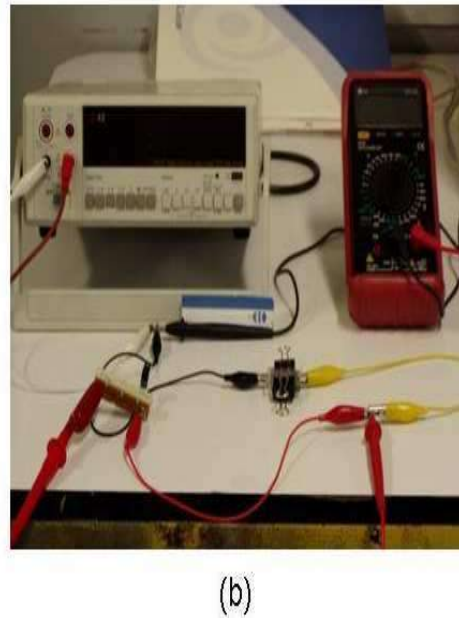
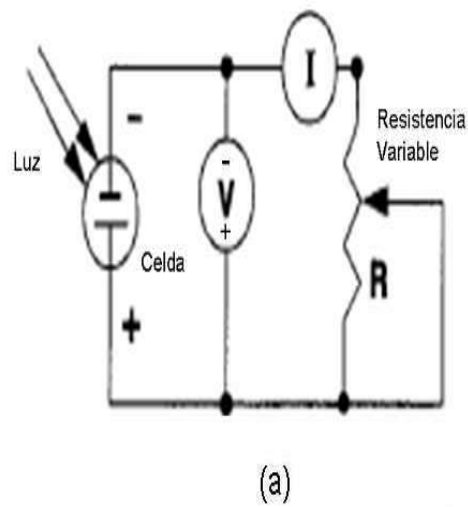


Figura 4.11: (a) Circuito eléctrico en el que se incluye la celda inorgánica-orgánica y (b) fotografía del arreglo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las celdas sensibilizadas con jugos y sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

1. Tratamiento térmico con horno. Las celdas inorgánico-orgánicas se sensibilizaron con jugo de frambuesa y zarzamora y se introdujeron en un horno a 450°C ; el área de ambas celdas fue de $A = 3,06\text{cm}^2$. Además en el circuito se empleó (figura 4.11) el potenciómetro de 500Ω . En las figuras 4.12 y 4.13 se muestra el comportamiento de voltaje (V) contra densidad de corriente (J) para estas celdas.

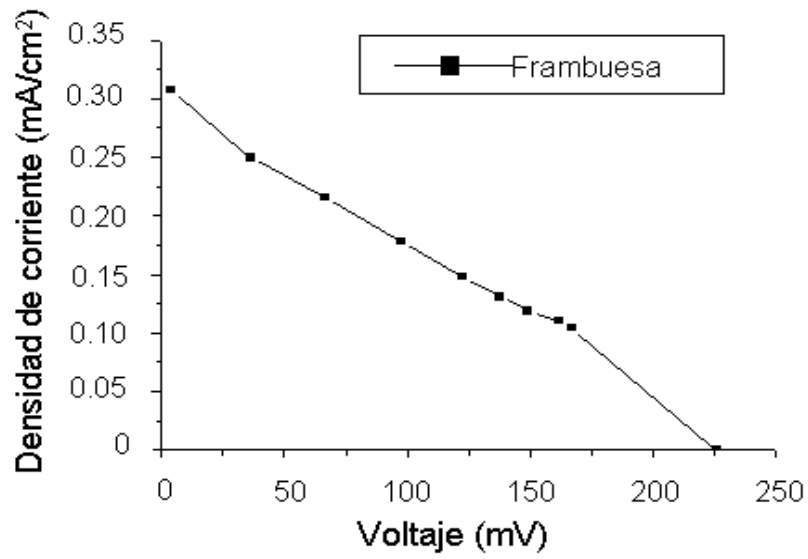


Figura 4.12: Comportamiento de una celda sensibilizada con frambuesa.

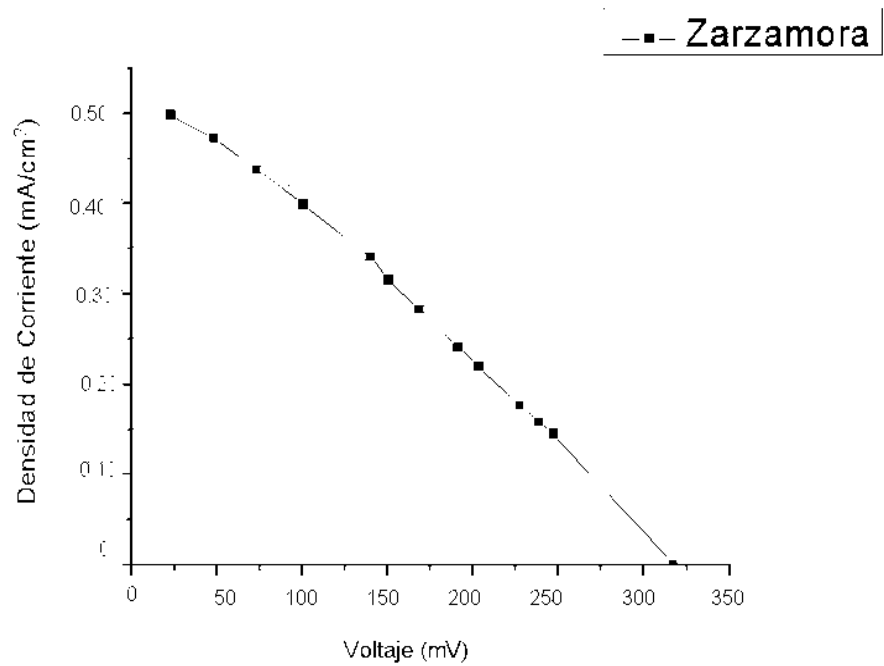


Figura 4.13: Comportamiento de una celda sensibilizada con zarzamora.

La eficiencia de estas celdas de acuerdo a la ecuación 2.9 es $\eta_{Framb} = 0,025\%$ y $\eta_{Zarza} = 0,061\%$. De las gráficas se puede observar que la

celda sensibilizada con zarzamora registra mayor densidad de corriente y voltaje que la celda sensibilizada con frambuesa.

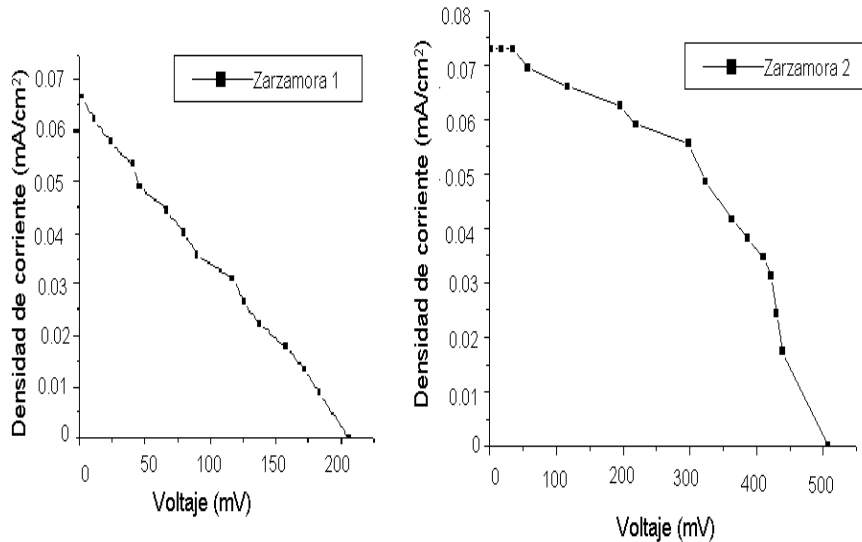
2. Tratamiento térmico con parrilla. En este caso, las celdas se colocaron sobre una parrilla eléctrica para darles el tratamiento térmico. Estas celdas fueron integradas en el circuito mostrado en la figura 4.11 con un potenciómetro de $10k\Omega$ y se dividen en dos clases debido al jugo con el que fueron sensibilizadas:

- a) Celdas inorganico-orgánicas sensibilizadas con zarzamora: En las siguientes gráficas son presentados los resultados para 3 de ellas recién elaboradas.

Area z1= $2,55cm^2$

Area z2= $2,88cm^2$

Area z3= $1,95cm^2$



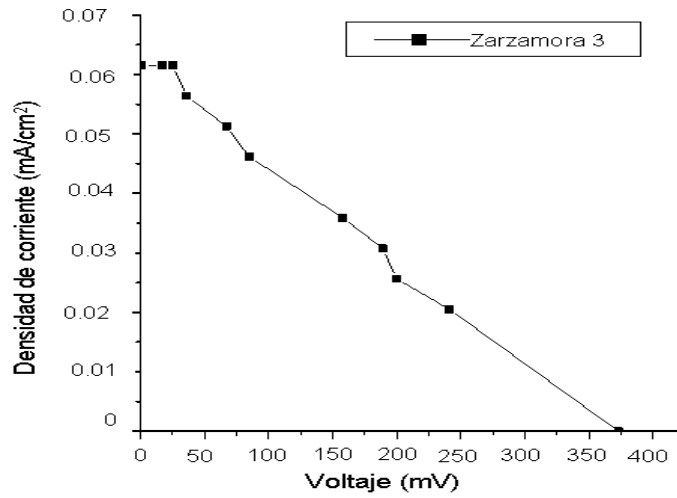


Figura 4.14: Celdas solares inorgánico-orgánicas sensibilizadas con jugo de zarzamora.

En este caso, la máxima densidad de corriente que se obtuvo es aproximadamente de 0.07 mA/cm^2 . A diferencia de las celdas sometidas a tratamiento térmico con horno, éstas tienen una menor eficiencia, por lo que se puede afirmar que el tratamiento térmico con horno es el adecuado.

Por otra parte la teoría de circuitos afirma que el voltaje aumenta si un conjunto de celdas, cuya resistencia es conocida, es conectado en serie y se puede hallar usando la ley de Ohm expresada en la ecuación 4.1 [26].

$$V = R_{eq}I \quad (4.1)$$

donde la resistencia R_{eq} se conoce como resistencia equivalente y tiene el valor $R_{eq} = R_1 + R_2 + R_3$ si se consideran 3 resistencias en serie. También se sabe que la corriente aumenta si este circuito es conectado en paralelo ya que la R_{eq} está dada por la ecuación $R_{eq} = \frac{R_1 R_2 R_3}{R_2 R_3 + R_1 R_3 + R_1 R_2}$

Por lo anterior, empleando las tres celdas sensibilizadas con jugo de zarzamora, que fueron previamente expuestas al sol y cuyo comportamiento se muestra en las gráficas 4.14, se realiza una conexión en

serie (ver fig 4.15(a)) y en paralelo (ver fig 4.15(b)) dentro del circuito eléctrico que se representa en la figura 4.11.

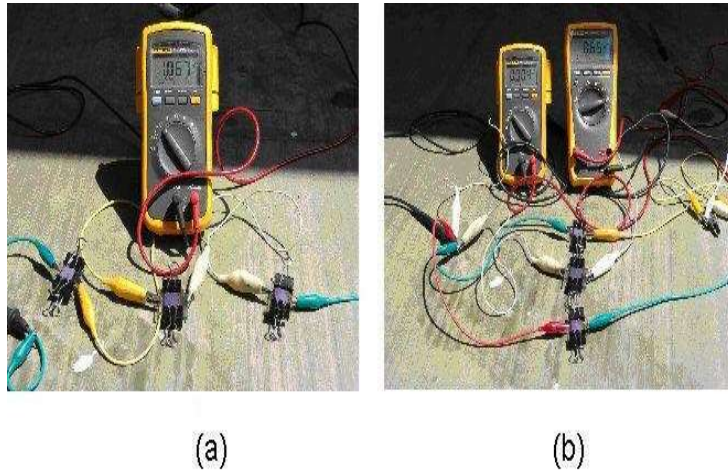


Figura 4.15: (a) Conexión en serie. (b) Conexión en paralelo de celdas solares sensibilizadas con jugo de zarzamora.

Las gráficas correspondientes a estos arreglos son:

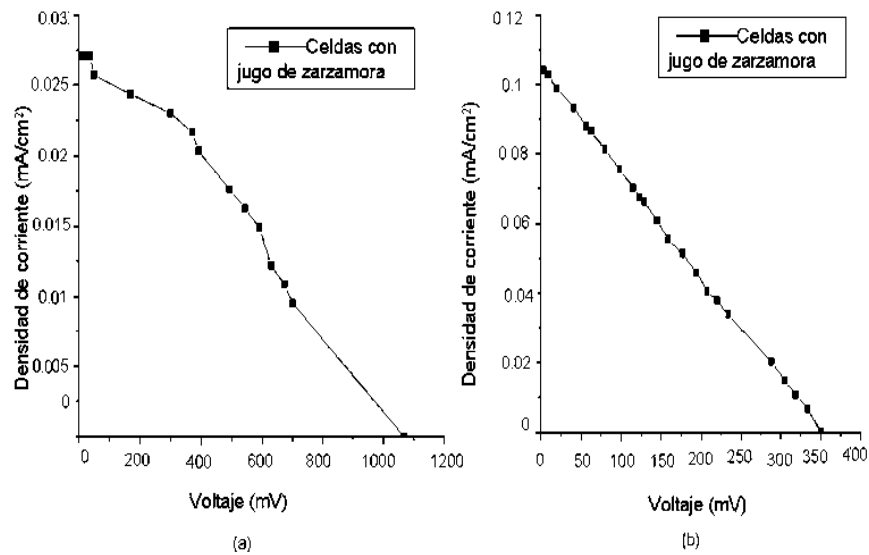


Figura 4.16: Gráfica obtenida al conectar 3 celdas sensibilizadas con jugo de zarzamora. (a) en serie y (b) en paralelo.

Puede observarse que, de acuerdo a la teoría de circuitos, cuando las celdas se conectan en serie el voltaje a circuito abierto (V_{ca}) que se obtiene del arreglo de celdas llega hasta un valor mayor a 1 volt. Mientras que para el arreglo de celdas conectadas en paralelo, se obtiene una densidad de corriente en cortocircuito (J_{cc}) mayor a $1\text{mA}/\text{cm}^2$. Estos registros son mayores a los que presenta cada una de las celdas por separado.

La eficiencia obtenida es presentada en la tabla 4.2 para cada una de las celdas y para los conjuntos de celdas en serie y en paralelo.

Tabla 4.2: La eficiencia de las celdas inorganico-orgánicas sensibilizadas con jugo de zarzamora

Celda	Eficiencia η (%)
Zarzamora1	0.004
Zarzamora2	0.020
Zarzamora3	0.007
Conjunto zarzamora en serie	0.010
Conjunto zarzamora en paralelo	0.011

En el cuadro 4.2 se observa que la celda nombrada zarzamora 2 tiene mayor eficiencia que el resto de las que ahí se encuentran, incluso mayor que el conjunto conectado en serie y en paralelo, lo cual se puede atribuir a que las celdas conectadas en serie y en paralelo, ya habían sido expuestas previamente al sol, por lo que la evaporación de la solución electrolítica afectó en el registro del producto $(IV)_{max}$ y por lo tanto en el cálculo de la eficiencia.

- b) Celdas inorganico-orgánicas sensibilizadas con col morada: Para este caso se prepararon 4 celdas que poseen áreas relativamente distintas

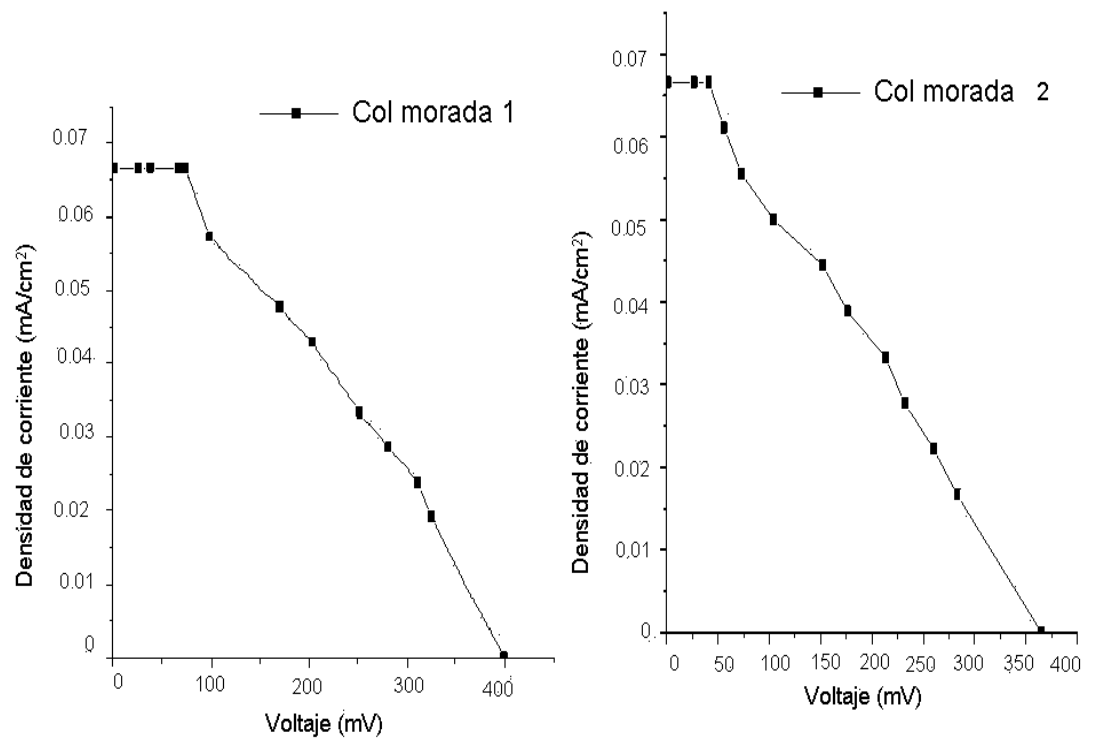
y que aportan los siguientes resultados:

$$\text{Área col1} = 2.1 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área col2} = 1.8 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área col3} = 1.92 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área col4} = 1.76 \text{ cm}^2$$



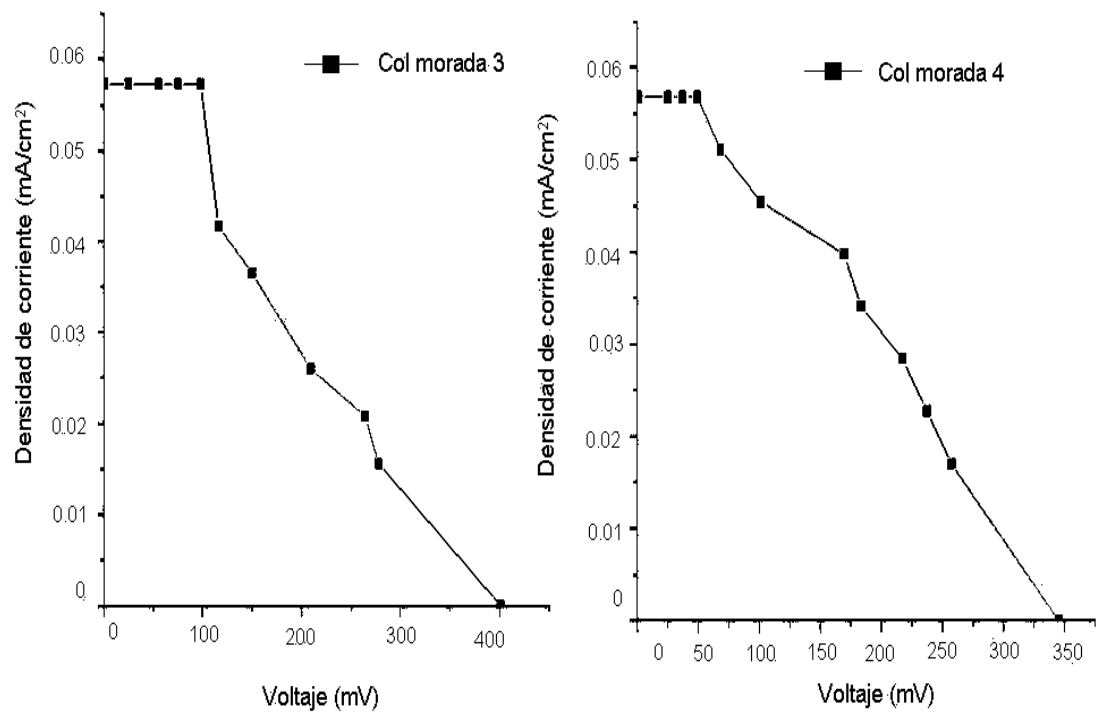


Figura 4.17: Gráficas del comportamiento de las celdas solares sensibilizadas con jugo de col morada

Nuevamente se procede a medir la corriente y el voltaje conectando en serie y en paralelo las cuatro celdas que contienen jugo de col morada, tal y como se muestra en la figura 4.18.

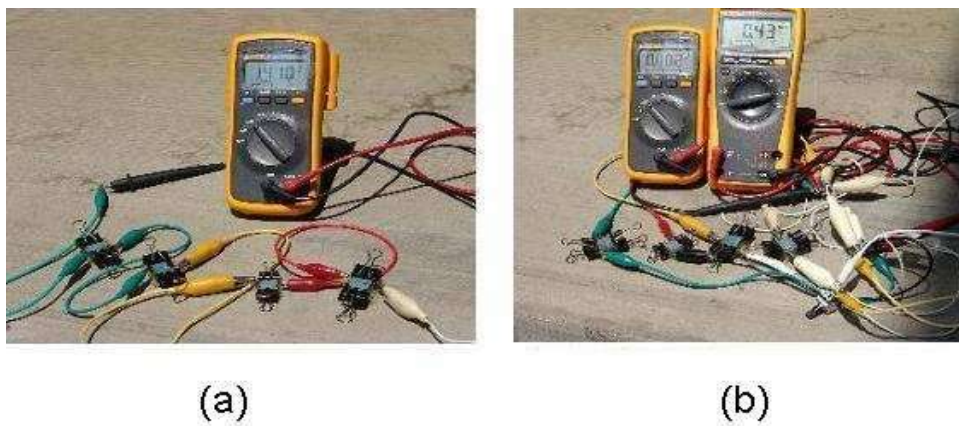


Figura 4.18: Fotografía de un conjunto de celdas solares elaboradas con jugo de col morada, conectadas en (a) serie y en (b) paralelo.

Los resultados correspondientes a estas mediciones se muestran en la figura 4.19

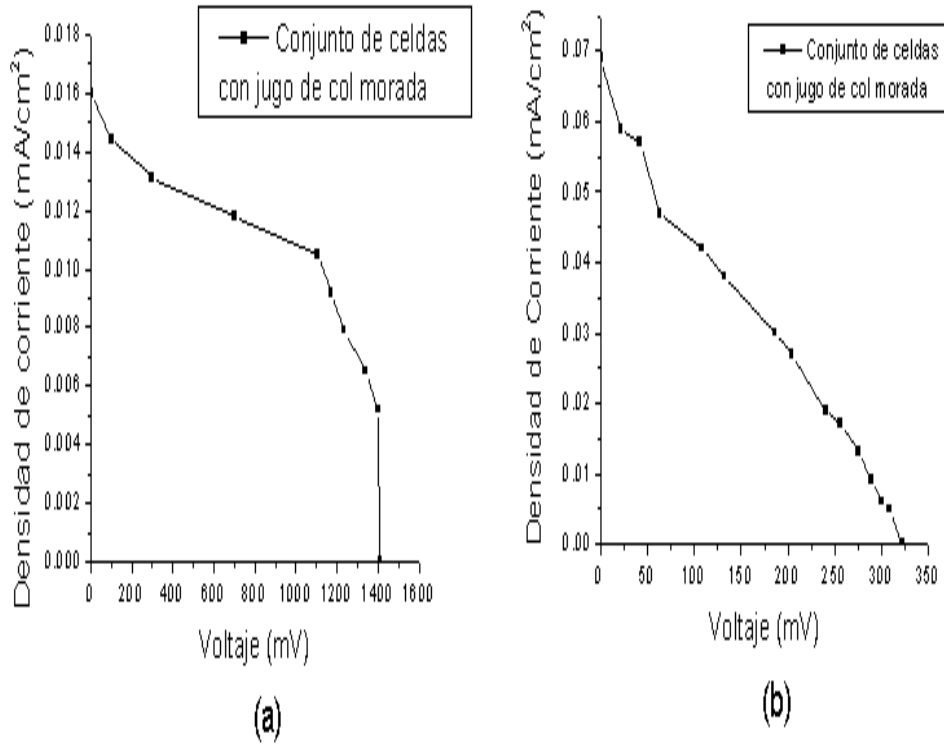


Figura 4.19: Gráficas correspondientes a celdas elaboradas con jugo de col conectadas en (a) serie y (b) paralelo.

La eficiencia obtenida con estas celdas se presenta en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Eficiencia de las celdas inorganico-orgánicas sensibilizadas con jugo de col morada

Celda	Eficiencia η (%)
Col1	0.01
Col2	0.008
Col3	0.006
Col4	0.008
Conjunto col morada en serie	0.007
Conjunto col morada en paralelo	0.006

Al igual que en el caso de las celdas sensibilizadas con jugo de zarzamora, en el cuadro 4.3 se observa que la mayor eficiencia se registra para la celda etiquetada como Col 1, donde el valor obtenido es tomado de una medición inmediata al proceso de elaboración, lo cual no ocurre para el caso de las celdas que son conectadas en serie y en paralelo, sin embargo el aumento de la densidad de corriente en cortocircuito (J_{cc}) y el registro de voltaje a circuito abierto (V_{ca}) para este conjunto de celdas es considerable. Comparando los resultados obtenidos con las celdas sensibilizadas con jugo de zarzarmora y col morada, se nota que las de zarzamora tienen una mayor eficiencia.

Finalmente se determinó el tiempo de vida de las celdas solares inorgánico-orgánicas que se elaboraron, lo cual se hizo monitoreado una celda sensibilizada con jugo de zarzamora. La elección del jugo fue de manera arbitraria ya que para esta medición no importa cuál de ellos se use, debido a que lo que se desea es conocer la rapidez con la que se evapora la solución electrolítica. En la figura 4.20 se presenta el comportamiento de la celda en el primer y segundo día de la medición; en el tercer día ya no se obtuvo registro de datos por lo que fue necesario agregar 2 gotas de solución electrolítica para aumentar nuevamente el voltaje y densidad de corriente, lo que contribuye elevar nuevamente la eficiencia.

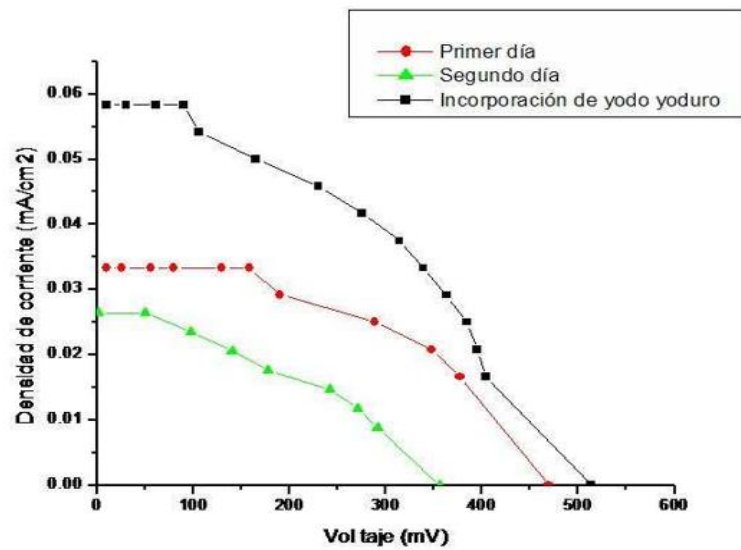


Figura 4.20: Tiempo de vida de una celda solar sensibilizada con jugo de zarzamora.

Una de las alternativas que se propone para resolver los problemas que se tienen al emplear materiales líquidos, es elaborar una celda que dependa por completo de materiales sólidos; motivo por el cual a continuación se presenta la elaboración de celdas solares orgánicas.

4.2. Celdas orgánicas

4.2.1. Preparación de celdas orgánicas

Para elaborar una celda solar orgánica se sigue el diseño mostrado en la figura 2.8 y se emplea el material que se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Material para fabricar una celda orgánica

Material	Solvente
<i>MEH – PPV</i>	Cloroformo
C_{60}	Tolueno
Aleación de metal (Pb, Bi, Cd, Sn)	–
Sustratos con ITO	–

La cantidad de los materiales que se emplean para fabricar estas celdas se mencionan más adelante (esto es porque se fabrican celdas con 1, 2 ó 3 capas de película fotoactiva y también se varía la proporción entre *MEH – PPV* y C_{60}). Para iniciar el proceso de elaboración de las celdas solares orgánicas, en un vial de 7 ml se coloca C_{60} de acuerdo a la concentración deseada; posteriormente se adiciona 1ml de tolueno por cada mg de C_{60} y se lleva a cabo la disolución mediante el uso de una tina de lavado ultrasónico como se muestra en la figura 4.21. Así mismo en un vial de 25 ml se deposita *MEH – PPV*, se agregan 10 ml de cloroformo por cada 30 mg *MEH – PPV* y se disuelve mediante agitación magnética; posteriormente las soluciones se mezclaron por agitación magnética durante 2 horas y se evapora a 70°C para obtener una mezcla viscosa que ayuda a la formación de la película.

Figura 4.21: Tina de lavado ultrasónico empleada para disolver el C_{60} .

Una vez preparada la mezcla se toman 0.5 ml de ella y se depositan me-

diante centrifugado sobre un sustrato con ITO. Con la finalidad de delimitar el área de la película se le coloca un marco de cinta scotch sobre el sustrato (ver figura 4.22). Posteriormente la mezcla y el sustrato son llevados a un horno y calentados a 70°C durante 40 min para que se adhieran entre sí. Al finalizar este proceso se tiene una película de una sola capa. Para preparar películas de dos o tres capas, se repite el proceso.



Figura 4.22: Instrumento utilizado para formar películas delgadas mediante la técnica de centrifugado.

Las películas resultantes fueron analizadas mediante un microscopio óptico y un microscopio de fuerza atómica (AFM) con la finalidad de observar la uniformidad de la película antes de proceder a colocar el cátodo, ya que de no estar uniforme, entraría en corto circuito al depositar el material. En la figura 4.23 se muestra una fotografía de la superficie de una película de una capa obtenida con un microscopio óptico.

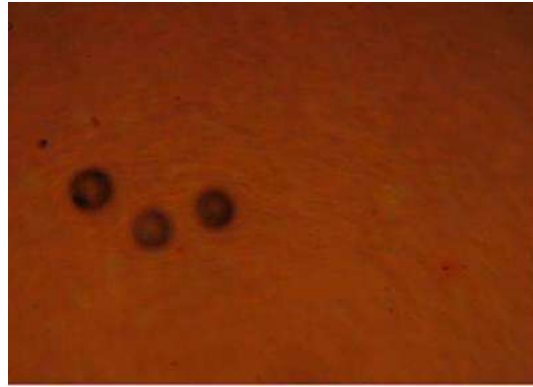


Figura 4.23: La fotografía fue tomada empleando un objetivo de 10X. Los círculos que aparecen son las imágenes de esferas de vidrio de 105μ que se emplearon como referencia.

En las figuras 4.24 y 4.25 se muestran las fotografías con un AFM de la película fotoactiva.

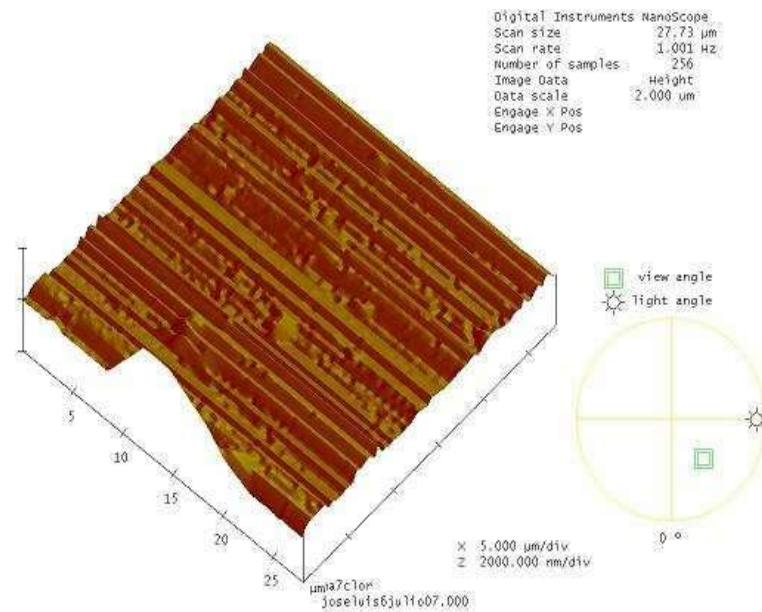


Figura 4.24: Fotografía de la superficie de la película en 3D de una capa obtenida con un AFM.

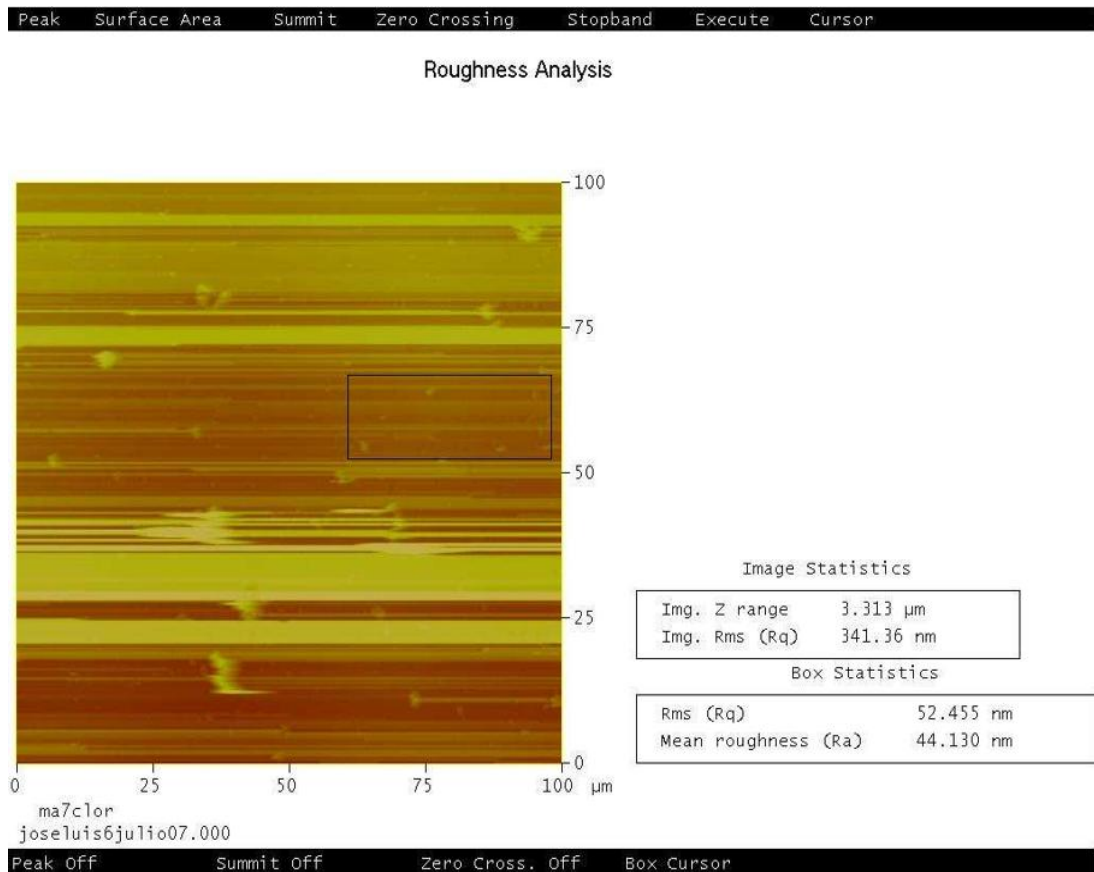


Figura 4.25: Análisis de la rugosidad de la película con un AFM, la cual es de $44,13nm$.

Por otra parte, el sustrato con ITO sobre el que se deposita la película forma el ánodo del dispositivo fotovoltaico que se está fabricando. Para elaborar el cátodo se empleó una aleación de metales (Plomo, Cadmio, Estaño, Bismuto) que se funde a $75^{\circ}C$ y se deposita sobre la película. El aspecto de las celdas solares orgánicas se muestra en la figura 4.26



Figura 4.26: Fotografía de una celda solar orgánica fabricada.

4.2.2. Espectros de absorción de $MEH-PPV$ y $MEH-PPV : C_{60}$

Haciendo uso nuevamente de un espectrofotómetro Perkin Elmer se obtiene el espectro de absorción del $MEH-PPV$ y de la combinación $MEH-PPV : C_{60}$ a diferentes concentraciones. En la tabla 4.5 se muestran las diferentes concentraciones utilizadas para la elaboración de las películas orgánicas y en la figura 4.27 se muestran los respectivos espectros.

Tabla 4.5: Muestra las cantidades empleadas para elaborar diferentes películas.

Película	$MEH-PPV$ (mg)	C_{60} (mg)
1	30	0
2	29.4	0.6
3	24	6
4	20	10

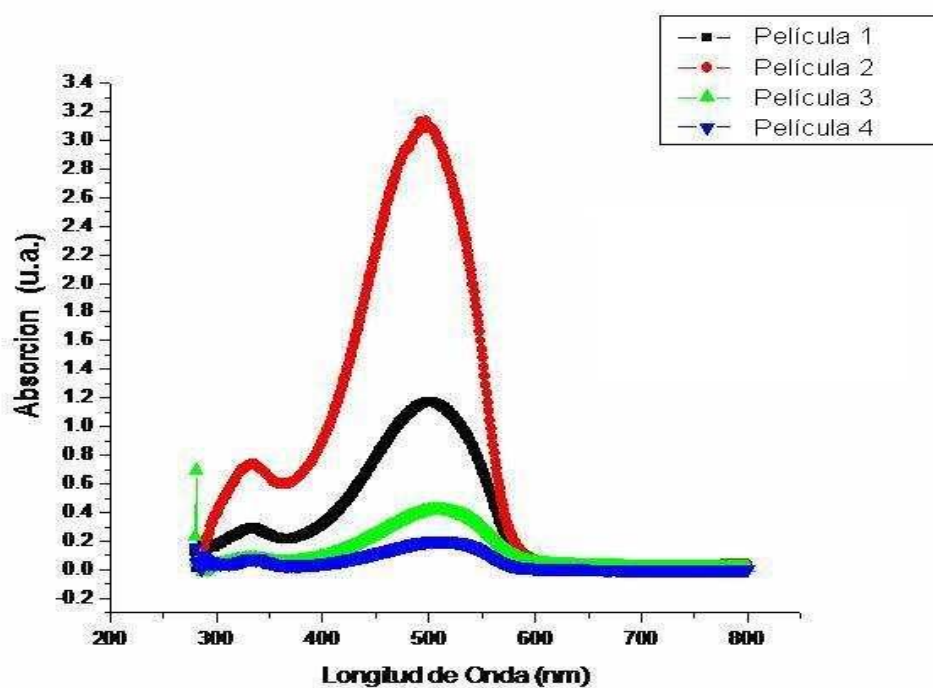


Figura 4.27: Espectros de absorción de películas orgánicas.

Para caracterizar las celdas solares orgánicas se utiliza una lámpara de Xenón cuyo espectro de emisión se muestra en la figura 4.28.

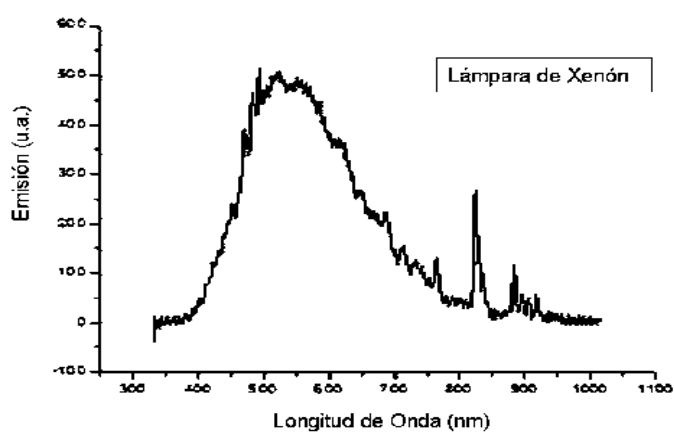


Figura 4.28: Espectro de emisión de una lámpara de Xenón. Emite con mayor intensidad alrededor de 550nm .

En las gráficas se observa una correlación entre la longitud de absorción del *MEH – PPV* y la longitud de emisión de la lámpara de xenón.

4.2.3. Caracterización y resultados de las celdas orgánicas

Para revisar el funcionamiento de las celdas se procedió a verificar que éstas no estuvieran en corto y a medir la resistencia con la ayuda de un multímetro. Las celdas realizadas fueron empleadas en el arreglo que se muestra en la figura 4.29 similar al de la figura 4.11, con la diferencia que se invierte la polaridad en las celdas solares. Sobre éstas se incidió luz blanca proveniente de la lámpara de Xenón (150W), que satisface condiciones solares AM1.5 con la finalidad de registrar voltaje a circuito abierto y corriente en corto circuito. Es importante mencionar que las celdas orgánicas funcionan a exposición solar directa, sin embargo para evitar variaciones respecto a la hora que es realizada la medición o posibles daños por efectos climáticos, se instala un arreglo en el laboratorio de espectroscopía del Centro de Investigaciones en Óptica que permitía realizar las mediciones como se muestra en la figura 4.30.

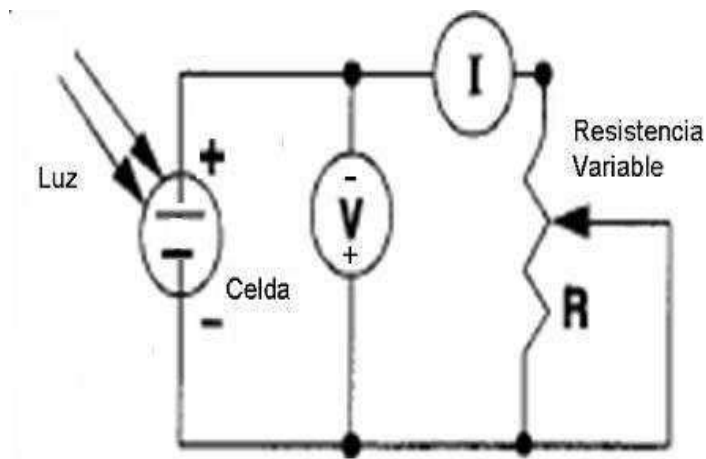


Figura 4.29: Circuito empleado para caracterizar las celdas solares orgánicas.



Figura 4.30: Arreglo para caracterizar las celdas solares orgánicas.

Se realizaron diversas celdas solares orgánicas de área $A = 0,56\text{cm}^2$, en las que se variaba la concentración tanto del *MEH – PPV* como del C_{60} para tratar de incrementar el registro de corriente y voltaje además se variaba también el número de capas. En la tabla 4.6 se muestran las cantidades de *MEH – PPV* y C_{60} , así como el número de capas utilizadas en las celdas solares orgánicas. Cabe mencionar que se realizaron todas las combinaciones entre concentraciones y número de capas siendo las más representativas las que se muestran en la tabla.

Tabla 4.6: Concentraciones y número de capas de las películas.

Celda	<i>MEH – PPV</i> (mg)	C_{60} (mg)	%(<i>MEH – PPV</i> : C_{60})	Capas
1	30	0	100 %	2
2	29.4	0.6	98 %: 2 %	2
3	24	6	80 %: 20 %	1
4	20	10	66.6 %:33.3 %	3

En la figura 4.31 se muestran los resultados de voltaje vs densidad de corriente obtenidos para las celdas 3 y 4 utilizando el circuito.

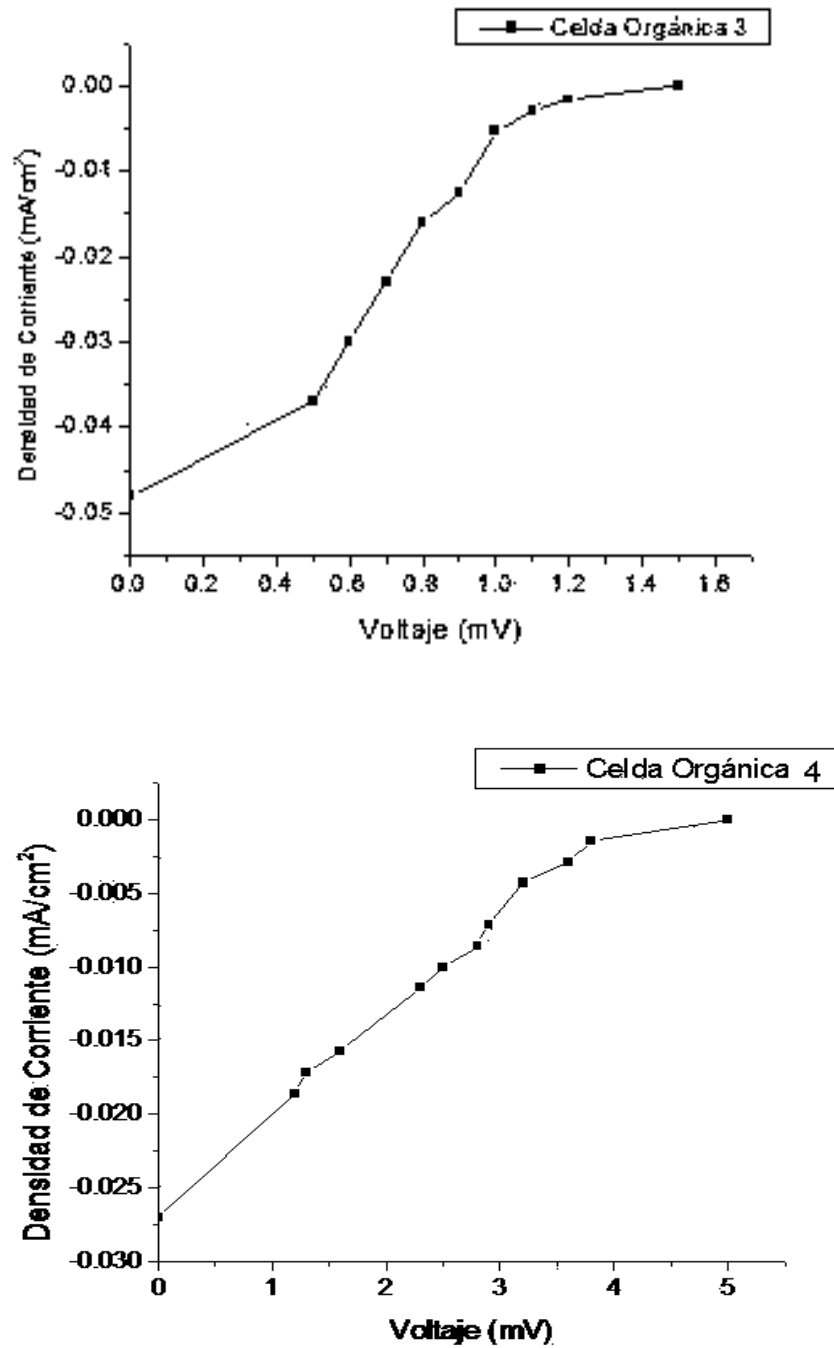


Figura 4.31: Curvas I-V de celdas solares orgánicas colocadas en el circuito 4.29.

Tabla 4.7: Registros de voltaje a circuito abierto y corriente en corto circuito.

Celda	Resistencia (Ω)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)
1	∞	334	0.001
2	∞	512	0.002
3	166	394	0.027
4	50.1	396	0.035

La eficiencia registrada para cada una de estas celdas es aproximadamente $\eta = 0.001\%$ y es calculada de acuerdo a la ecuación 2.9.

Todas las celdas de la tabla 4.6 fueron incorporadas en el circuito de la figura 4.29, sin embargo únicamente las celdas etiquetadas como 3 y 4 que son las contienen mas alto porcentaje de C_{60} , sirvieron para poder obtener las curvas J-V características de estas celdas orgánicas (ya mostradas en la figura 4.31). Sin embargo, con fines comparativos, en la tabla 4.7 se muestra un resumen del voltaje y corriente máximos obtenidos para todas las celdas.

De la tabla 4.7 se puede observar que el máximo registro de voltaje a circuito abierto que se obtuvo fue de 512 mV, lo cual se da en las películas que tienen la proporción 98% $MEH - PPV$ y 2% de C_{60} . El registro de mayor corriente en corto circuito es de 0.035mA, lo que ocurre cuando se incrementa la cantidad de C_{60} ya que éste contribuye a la movilidad de los electrones, sin embargo el tiempo de elaboración de la celda aumenta, ya que en cantidades altas es más difícil disolver el C_{60} .

El tiempo de vida de estas celdas es determinado en base a la evolución de los registros de corriente en corto circuito y de voltaje a circuito abierto que se obtienen al incidir luz de una lámpara de xenón sobre las celdas. De manera general para las 4 celdas orgánicas presentadas, este tiempo de vida se estima en varias semanas.

4.3. Dispositivo Electroluminiscente Orgánico (OLED)

Un dispositivo electroluminiscente orgánico (OLED) está compuesto por una capa de material orgánico fotoactivo el cual puede ser depositado sobre sustratos de vidrio o de plástico que tenga una capa conductora que puede ser de ITO. El OLED de manera general funciona bajo un proceso inverso al de una celda solar, ya que en esta se incide luz para generar una corriente y en el OLED se introduce una corriente para emitir luz. El OLED que en esta tesis se presenta, se elaboró bajo las mismas condiciones y técnica que las celdas solares; la cantidad y el material empleado es el correspondiente al número 1 de la tabla 4.6, en donde se puede apreciar que se evita el uso del C_{60} , ya que para este caso no se requiere de una disociación de cargas (electrón-hueco), sino de una recombinación de ellas. La película de $MEH - PPV$ fue llevada nuevamente a un microscopio de fuerza atómica para analizar su textura y rugosidad (ver figura 4.32.)

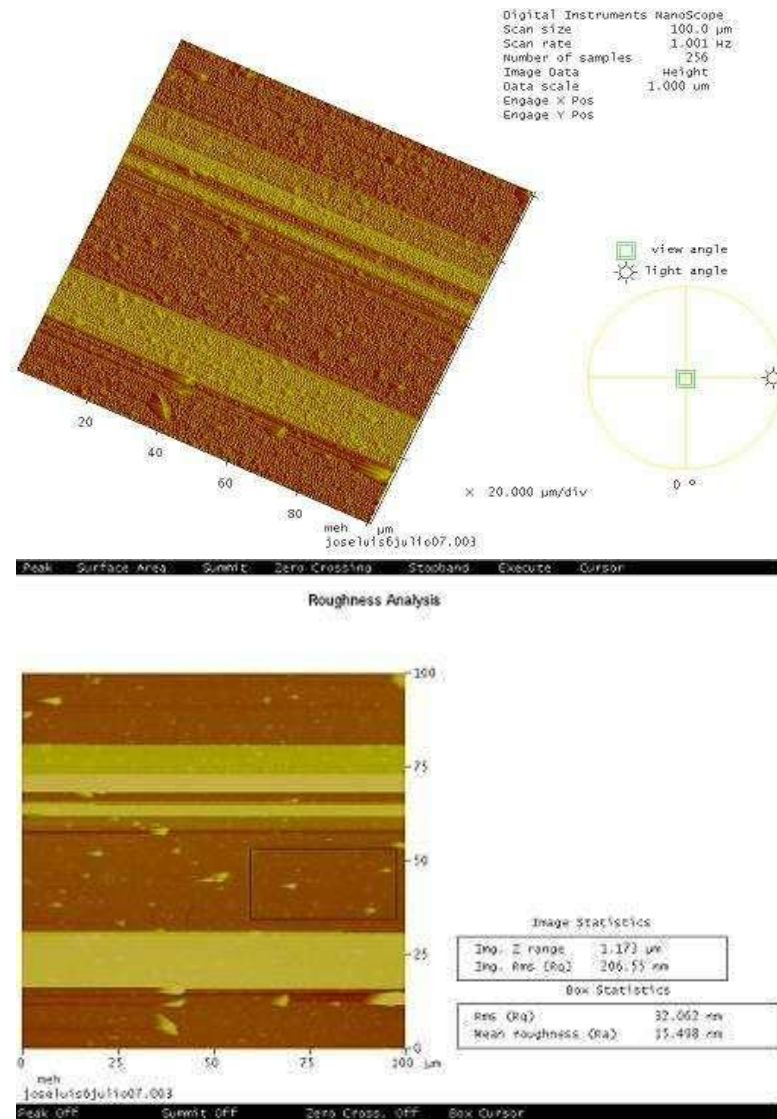


Figura 4.32: Fotografías de una película de *MEH – PPV* obtenidas con AFM.

Mediante la conexión del OLED a una fuente de poder variable (ver figura 4.33) se pudo determinar el voltaje y la corriente necesaria para que éste emita luz. En la figura 4.34 se puede observar la intensidad de luz obtenida a 16.9 V.

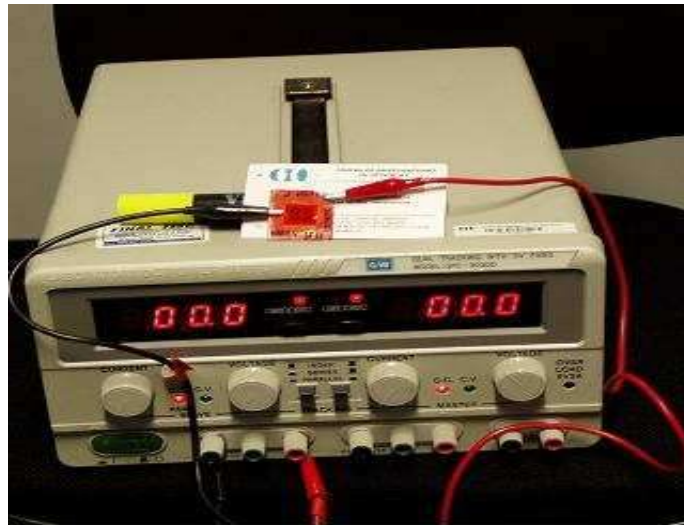


Figura 4.33: Circuito para el OLED.



Figura 4.34: En la fotografía se muestra la electro-emisión de luz de un OLED basado en *MEH – PPV*.

Debido a la intensidad de luz que se observó fue posible obtener el espectro de emisión de éste material, lo cual se hizo utilizando un equipo Ocean Optics, cuyo sensor es una fibra óptica. El resultado de este registro se muestra en la figura 4.35.

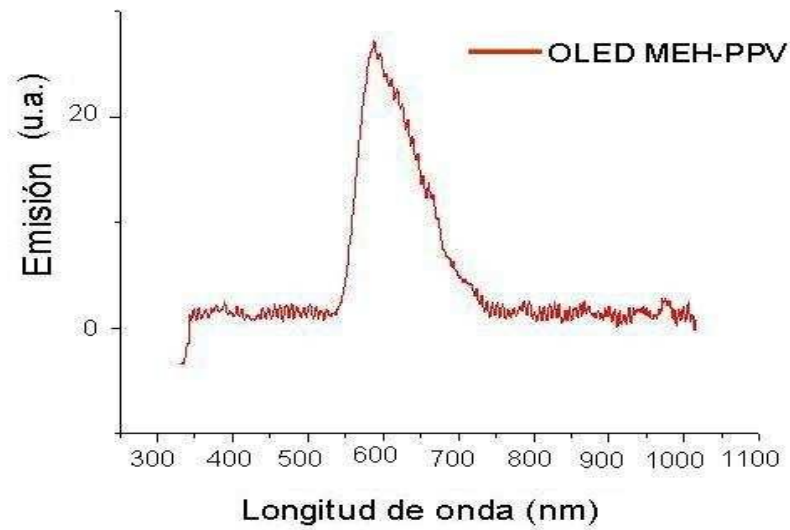


Figura 4.35: Gráfica del espectro de electro-emisión de un OLED basado en *MEH – PPV*.

Por otra parte, tanto como para los OLEDs como para la celda solares orgánicas es importante optimizar la movilidad de electrones, ya sea para recombinación o disociación; una manera de lograrlo es controlando el espesor de la películas. En este caso usando un perfilómetro se obtuvo que la película de una capa para un OLED tiene 330 *nm* de espesor y la película de una capa de *MEH – PPV* con C_{60} tiene 180 *nm*.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Recientemente el interés en el uso de los recursos renovables ha sido de enorme importancia pues en poco tiempo, los recursos no renovables como el petróleo dejarán de existir. Es por esto que es indispensable el uso de recursos renovables que provienen de fuentes inagotables de origen natural, como lo son el viento el agua y el sol, y cuya energía es viable para reemplazar algunos de los combustibles que se emplean, sin perjudicar al medio ambiente. En éste trabajo se crearon celdas solares que son dispositivos que funcionan mediante un efecto fotovoltaico que consiste en convertir la energía solar en electricidad. Las celdas solares tienen diversas aplicaciones en el desarrollo tecnológico de aparatos entre los cuales se encuentran: productos de consumo tales como relojes, juguetes, calculadoras; fuentes de alimentación para satélites y vehículos espaciales; electrificación de pueblos en áreas remotas y sistemas de riego; parquímetros, postes SOS, paneles solares, etc. La mayoría de estos aparatos funcionan con celdas solares de silicio y que a causa de su alto costo, originado por su proceso de elaboración, dan la pauta a la investigación de materiales alternativos, como en este caso lo fueron los jugos sensibilizadores, el $MEH - PPV$ y el C_{60} con los que se pretende disminuir el costo y aumentar la eficiencia de las celdas solares. Además el

concepto de celdas solares se ha modificado en base al tipo de material alternativo que se emplea, clasificándose en celdas solares inorganico-orgánicas basadas en nanocristales y celdas orgánicas cuyo medio activo es orgánico en su totalidad.

En esta tesis se fabricaron celdas solares inorganico-orgánicas que emplearon como cátodo un sustrato que contenía ITO sobre el que se depositó una película de nanocristales de dióxido de Titanio TiO_2 mezclada con acetil acetona y ácido nítrico, la cual fue sensibilizada con jugos de zarzamora, frambuesa o col morada; el ánodo de este tipo de celdas se elaboró con otro sustrato con ITO, sobre el que se depositó una película de grafito; al ensamblar estos sustratos se colocaron algunas gotas de yodo yoduro que fueron necesarias para permitir el flujo de electrones dentro de la celda. Todas las celdas elaboradas con distintos jugos fueron llevadas a un circuito eléctrico para ser caracterizadas y así determinar el voltaje generado a circuito abierto V_{ca} , la corriente en corto circuito I_{cc} y el comportamiento J-V al introducir una resistencia variable. Se obtuvieron como registros más altos para celdas elaboradas bajo tratamiento térmico de horno $V_{ca} = 505$ mV y $I_{cc} = 1.4$ mA, para celdas elaboradas bajo tratamiento térmico de una parrilla tenemos $V_{ca} = 340$ mV y $I_{cc} = 0.05$ mA, en ambos casos se sensibilizó con jugo de zarzamora, siendo la temperatura un factor determinante en los resultados. Además al conectar un conjunto de celdas en serie y en paralelo, se consiguió aumentar la corriente y el voltaje de estas celdas inorganico-orgánicas, siendo en general la mayor eficiencia obtenida de $\eta = 0.02\%$ para una celda sensibilizada con jugo de zarzamora. El tiempo de vida de estas celdas es en promedio de 2 días y se debe a la evaporación de la sustancia electrolítica, sin embargo la celda puede ser nuevamente funcional al agregar gotas de esta sustancia.

Por otra parte, en esta tesis también se incursionó en el área de las celdas orgánicas en las que se replantea el mecanismo de funcionamiento de

las celdas solares, y se clasifican en celdas solares orgánicas de una capa, celdas solares de dos capas y celdas solares de mezcla en bulto. La eficiencia de cada una de estas celdas es diferente, siendo las de doble capa y de bulto las más eficientes. Además estas celdas están compuestas por materiales que por analogía a las de silicio se denominan aceptor y donador; los materiales que tienen la función de donador o aceptor poseen energías características denominadas HOMO, donde se encuentran los electrones más fácilmente arrancables y LUMO donde fácilmente la molécula podría aceptar electrones.

Las celdas solares orgánicas desarrolladas en esta tesis son celdas del tipo mezcla en bulto, que dependen por completo de materiales en estado sólido, donde la película fotoactiva de las celdas estuvo compuesta por *MEH-PPV* y C_{60} la cual se depositó mediante una técnica de centrifugado, sobre sustratos que contenían ITO y que formaron el ánodo de la celda; para estas celdas se empleó como cátodo una aleación de metal integrada por Cadmio, Bismuto, Estaño Plomo. Estas celdas fueron caracterizadas con un circuito eléctrico y se empleó para tener mayor precisión en las mediciones una lámpara de Xenón con lo que se obtuvo un registro máximo de $V_{ca} = 512\text{mV}$ para la celda que contiene 29.4 mg de *MEH-PPV* y 0.6 mg de C_{60} ; la máxima corriente registrada fue de $I_{cc} = 0,035\text{ mA}$ para una celda que contenía 20mg de *MEH-PPV* y 10mg de C_{60} . Así mismo se varió el número de capas que conformaron la película fotoactiva, siendo la más eficiente la de 3 capas para la concentración 2:1 de *MEH-PPV* y C_{60} respectivamente donde se obtuvo $\eta = 0.001\%$. Esta baja eficiencia se asocia con la textura de la película la cual de manera general tiene una rugosidad de 44 nm lo cual afecta al funcionamiento de la película. Este tipo de celdas tienen varias semanas de vida y bajo costo.

REFERENCIAS

- [1] Aaron L. Wadell, Stephen R. Forrest, "*High power organic cells solar from Efficient Utilization of Near-Infrared Solar Energy*", Green Power Magazine
WWW.GREENPOWMAGAZINE.COM
- [2] [http://es.wikipedia.org/w/index.php?title = Panel solar](http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Panel_solar)
- [3] Nasser Peyghambarian y Robert A. Norwood *Organic Optoelectronics: Materials and Devices for Photonic Applications, Part II*, Optics and Photonics News, Abril 2005.
- [4] <http://www.textoscientificos.com/energia/solar>.
- [5] Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciffci, *Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials and Devices* CRC Press, Capítulo 1, 2005.
- [6] <http://www.neofronteras.com/p=247>
- [7] Christian Graziani Garcia, André Sarto Polo, Neyde Yukie Murakami Iha. *Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells* Journal of Photochemistry and Photobiology, 2003.

- [8] Soichi Uchida, Jiangeng Xue, Barry P. Rand, and Stephen R. Forrest *Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C₆₀ active layer* Applied Physics Letters, Volume 84 Number 21, 24 May 2004.
- [9] <http://www.enerpoint.net/es/photovoltaic-tecnology>
- [10] Albert Paul Malvino *Principios de electrónica* Quinta edición, Editorial cGraw-Hill Febrero 1998.
- [11] Greg P. Smestad *Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer* Institute of Physical Chemistry, ICP-2, Swiss Federal Institute of Technology, EPFL, CH-1015, Lausanne, Switzerland.
- [12] Davis Douglas *Organic Photovoltaics cells* ,October 20,2005.
- [13] <http://www.fq.uh.cu>
- [14] R.H. Friend et.al. *Nature* 1995, 376, 498.
- [15] C.W.Tang *Applied Physics Letter*.1985, 48, 183.
- [16] C. Brabec *Organic Photovoltaics Concepts and realization* Editorial Springer pag. 186, Alemania 2003
- [17] A. Perez del Pino (2003). Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser. Tesis de Doctorado disponible en <http://www.tdx.cesca.es/TDX-0203104-133744>

- [18] D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Ángeles-Chávez, R. Pérez-Hernández y V. M. Castaño *Caracterización microestructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes* Revista Mexicana de Física 50 Suplemento 1, 12-16 Junio 2004.
- [19] http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%81cido_n
- [20] <http://www.sigma-aldrich.com/acetil>
- [21] <http://es.wikipedia.org/wiki/antocianina>
- [22] [http:// www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)
- [23] <http://www.2spi.com.mx/catalogo/standards/ITO-coated-slides-resistivities>.
- [24] [http://www.sigma-aldrich.com/MEH – PPV](http://www.sigma-aldrich.com/MEH-PPV)
- [25] [http://www.gwocities.com/capecanaveral/hangar/9434/ \$C_{60}\$](http://www.gwocities.com/capecanaveral/hangar/9434/C60)
- [26] William H. Hayt, Jr. Jack E. Kemmerly Análisis de Circuitos en Ingeniería Editorial McGraw-Hill mayo de 1977.
- [27] Jenny Nelson, *The Physics of Solar Cells*, 2003.