



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
“Mat. Luis M. Rivera Gutiérrez”**

**“ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTRO ÓPTICA
DE CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS BASADAS EN
MATERIALES π CONJUGADOS”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

**PRESENTA
MA. CRISTINA SALTO ALEGRE**

**ASESOR
DR. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A. C.**

**CO-ASESOR
DR. MAURICIO ORTIZ GUTIÉRREZ
FACULTAD DE CS. FÍSICO MATEMÁTICAS
“MAT. LUIS M. RIVERA GUTIÉRREZ”**

MORELIA, MICHOACÁN, ABRIL 2011



ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTRO ÓPTICA DE CELDAS
FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS BASADAS EN MATERIALES π CONJUGADOS

MA. CRISTINA SALTO ALEGRE

MORELIA, MICHOACÁN, ABRIL 2011

Agradecimientos

Le agradezco a Dios por darme esta maravillosa vida que he tratado de disfrutar a lo máximo.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por ser más que una carrera un hogar para mí.

A mis asesores, el Dr. José Luís Maldonado Rivera y el Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez por su motivación y apoyo que me brindaron para la realización de mi tesis. Le agradezco en especial al Dr. Mauricio por guiarme en el ámbito experimental y ser como un amigo.

A Francisco Salinas porque sin su ayuda no hubiera logrado hacer esta tesis.

A todas las personas que me han ayudado a forjar el camino que me ha traído hasta aquí, pero principalmente a mis padres, hermanos y hermana por siempre apoyarme en mis decisiones y estar allí cuando los necesite.

Quiero agradecer también a mi abuelito Santiago por ser grandioso conmigo.

A todos mis Maestros por enseñarme a pensar y darme sed de conocimiento, en especial a mis queridos Maestros Irma y Chava por ayudarme cuando llegue a Morelia y tratarme como a una hija. Le agradezco también al Dr. Armando Sánchez por soportarme y resolver todas mis dudas tontas al inicio de mi carrera y mostrarme lo bellas que son las matemáticas.

A todos mis compañeros del laboratorio de óptica, gracias por todo el apoyo que me brindaron.

A mis amigos: la Güera, Rosa, Omar, Lua, Pinolillo (Pablo Venegas), Edgardo, Fabián, Belém, Didier, la Mundana (Angélica) y Gabriel por compartir sus vidas conmigo. Le doy las gracias a Alan por ayudarme al inicio de la carrera, apoyándome y dándome su confianza. A Leoncio González Gómez por ser mi amigo y mentor, por ayudarme a sentirme segura y decidir vivir bajo mis propias reglas.

A un gran hombre: Manuel Sedano por ser mi mejor amigo, por apoyarme, escucharme y hacerme comprender que la ciencia es un delicioso manjar y que yo nací para ser científica.

A mis padres:

¡Yo creo que el trabajo de los padres radica en crear un ser independiente!

¡Ustedes han hecho un buen trabajo conmigo!

Índice general

Índice general	III
Índice de figuras	IV
Resumen	VII
1. Introducción	1
1.1. Energía Solar	2
2. Celdas Solares Orgánicas	6
2.1. Principio de funcionamiento	6
2.2. Arquitecturas de capa orgánica fotoactiva	13
2.3. Sistemas de materiales para celdas orgánicas	17
2.4. Caracterización de una celda solar	18
3. Diseño y Fabricación de Celdas	21
3.1. Materiales de celdas OPVs	21
3.2. Soluciones	25
3.3. Limpieza de sustratos	26

3.4. Deposición de películas	27
3.5. Deposición del Wood's metal	28
4. Análisis y Discusión de Resultados	30
4.1. Morfología de películas	30
4.2. Caracterización electro óptica y eficiencias	36
5. Conclusiones	43
Referencias	46

Índice de figuras

1.1. Inversión mundial en energías renovables	2
1.2. Irradiancia Solar - AM 1.5.	3
2.1. Sistemas π -conjugados	7
2.2. Esquema más simple de una celda solar	7
2.3. Funcionamiento de una celda	8
2.4. Generación de excitones	9
2.5. Disociación de excitones en cargas libres	10
2.6. Moléculas y polímeros donadores y aceptores de electrones	11
2.7. Arquitecturas de capa activa	13
2.8. Celda de capa simple	14
2.9. Celda bicapa	15
2.10. Celda diseñada con la arquitectura de heterounión de bulto	16
2.11. Representación de una celda con sistema polímero-fullereno	17
2.12. Esquema que representa una curva J-V.	19
2.13. Comparación del espectro de una lámpara de Xe con el solar	20
3.1. Materiales usados en la fabricación de celdas	22

3.2. Espectros de absorción del <i>MEH-PPV</i> y <i>P3HT</i>	23
3.3. Espectros de absorción del <i>policarmen</i> y las mezclas hechas con dicho polímero .	23
3.4. Espectros de absorción del <i>poliíngrid</i> y las mezclas hechas con dicho polímero .	24
3.5. Tina de baño ultrasónico	26
3.6. Dispositivo y técnica de spin-coating	27
3.7. Configuración experimental de las celdas fabricadas	28
3.8. Deposición del Wood's metal	29
3.9. Fotografía de una de las celdas fabricadas	29
4.1. Diagrama de operación de un AFM	30
4.2. Morfología de películas <i>MEH-PPV</i>	31
4.3. Morfología de películas <i>P3HT</i>	32
4.4. Morfología de películas <i>C : PC₆₁BM</i> en cloroformo y tolueno	33
4.5. Morfología de películas <i>policarmen</i>	34
4.6. Morfología de películas <i>poliíngrid</i>	35
4.7. Comparación de los espectros de absorción e IPCEs para las celdas <i>MEH-PPV</i> .	37
4.8. Comparación de los espectros de absorción e IPCEs para las celdas <i>P3HT</i>	37
4.9. Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas <i>C : PC₆₁BM</i> . .	38
4.10. Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas <i>policarmen</i> . .	38
4.11. Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas <i>poliíngrid</i> . . .	39
4.12. Arreglo experimental utilizado para la medición de las curvas J-V	40
4.13. Curvas J-V características	41

Resumen

En este trabajo se diseñaron, fabricaron y caracterizaron celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs) en estado sólido (películas delgadas nanométricas) empleando la arquitectura de heterounión de bulto basadas en los polímeros semiconductores: *MEH-PPV* (poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]), *P3HT* (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diyl)), *poliíngrid I* (acetato de 2(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)aminoetilo) poli-2-(3'-hexil-2,2'-bitiofen-4-il)) y *policarmen C* (acetato de 2(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)aminoetilo) poli-2-(3'-octil-2,2'-bitiofen-4-il)); una molécula de bajo peso molecular llamada *MI* (6-Nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenilo) alilideno)-2,3 dihidrobenzo[d][1,3,2]-oxazaborol) y el fullereno *PC₆₁BM* ([6,6]-Fenilo C61 ácido butírico de ester metilo) como aceptor de electrones. Para los dispositivos diseñados, se usó como ánodo al óxido de indio estaño (ITO), como cátodo al Wood's Metal, que es una aleación eutéctica de bismuto, cadmio, estaño y plomo de fácil deposición y una película de *PEDOT:PSS* (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)) en el lado transparente de la celda (entre el ITO y la película orgánica) para mejorar la calidad de la superficie del electrodo de ITO (hacerla más lisa) y facilitar la extracción de huecos en la celda.

Se realizaron diversas caracterizaciones electro ópticas así como morfológicas y estructurales. Finalmente se realizó la caracterización de las celdas fabricadas haciendo la comparación de los espectros de absorción de las mezclas usadas y los IPCEs (eficiencias de conversión del fotón incidente) de las celdas correspondientes; además se midieron las curvas corriente-voltaje como función de la irradiación solar empleando una fuente de luz que simula la radiación e intensidad solar en la condición AM 1.5 (estándar de la iluminación solar que se encuentra entre 800 a 1000 W/m^2). De estas mediciones se estimó la eficiencia de conversión eléctrica η de los dispositivos diseñados. La mejor eficiencia de conversión se registró en las celdas fabricadas con la mezcla de *P3HT* y *PC₆₁BM* en proporción de peso 1:2 obteniéndose voltajes de circuito abierto (V_{oc}) de ~ 528 mV, densidades de corriente de corto circuito (J_{sc}) de $\sim 7,35$ mA/cm², un Factor de llenado (FF) de 0,45 y una eficiencia de conversión eléctrica η de $\sim 1,75$ %.

Capítulo 1

Introducción

La búsqueda de fuentes de energía limpia, de bajo costo y renovable es uno de los retos más importantes en la actualidad debido a la reducción (y por tanto el aumento en el costo) de las reservas de combustibles fósiles y los problemas medioambientales derivados de su explotación.

Las energías renovables son inagotables, limpias y se pueden utilizar de forma autogestionada, es decir, se pueden aprovechar en el mismo lugar en que se producen. Además tienen la ventaja adicional de complementarse entre sí, favoreciendo la integración entre ellas, por lo que incrementar la energía proveniente de fuentes renovables reduce los riesgos del incremento y volatilidad en el precio de los combustibles fósiles, además de tener beneficios de mitigación¹.

Del 2002 a mediados de 2009, las inversiones en energías renovables tuvieron una tasa de crecimiento anual compuesta del 33%. A pesar de la recesión mundial, el sector está en auge. En 2010, se esperaba que las nuevas inversiones en energías renovables alcanzasen la cifra récord de 180 a 200 mil millones de dólares, superando los 162 mil millones de 2009 y los 173 mil millones de 2008 (véase la figura 1.1). Este crecimiento está siendo impulsado cada vez más por los países no miembros de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico OCDE, cuya participación en la inversión mundial en energías renovables pasó del 29% en 2007 al 40% en 2008 [1]. Brasil, China y la India son responsables de la mayor parte.

Las tecnologías renovables son todavía más competitivas cuando se consideran los costos sociales de las tecnologías para la obtención de combustibles fósiles, que se están aplazando parcialmente hacia el futuro. En ese sentido, la aprobación exitosa de un acuerdo mundial sobre

¹Esfuerzo por reducir la pérdida de vida y propiedad reduciendo el impacto de los desastres.

las emisiones de carbono que garantice la creación de un futuro mercado del carbono y fije los precios del mismo, genera un incentivo importante para seguir invirtiendo en energías renovables.

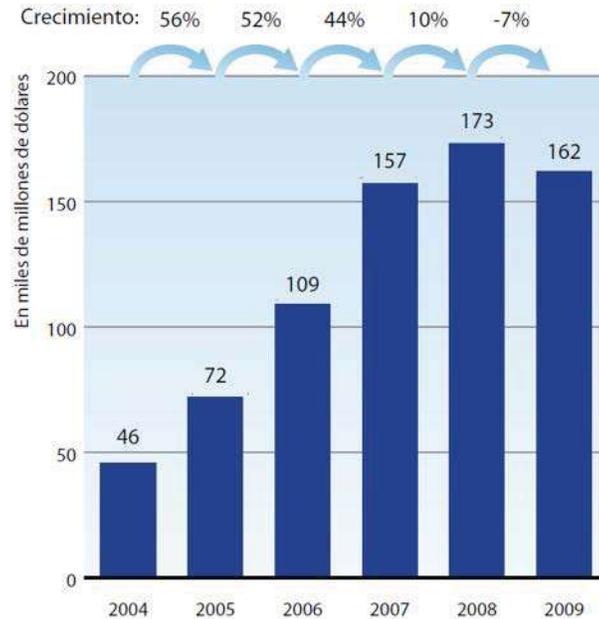


Figura 1.1: Inversión mundial en energías renovables. Fuente: Programa de las Naciones Unidas por el Medio Ambiente (PNUMA) y Bloomberg New Energy Finance, 2010.

1.1. Energía Solar

Con excepción de la energía nuclear, de la energía geotérmica y de la energía mareomotriz (proveniente del movimiento del agua creado por las mareas), la energía solar es la fuente de todas las energías sobre la Tierra, por tanto es una de las más investigadas en la actualidad.

Una gran parte de esta energía llega a la Tierra en forma de radiación electromagnética. Los rayos solares están compuestos por fotones de diferentes cantidades de energía, que corresponden a las diversas longitudes de onda que conforman el espectro solar, en el cual se incluye la luz ultravioleta (UV), el espectro visible (de colores: violeta, índigo, azul, verde, amarillo, naranja y rojo) y el espectro infrarrojo (IR) que forman la Irradiancia Solar - AM 1.5 (región del espectro solar aprovechable en las celdas solares). La distribución de fotones en las regiones UV, visible e IR es 3%, 45% y 52%, respectivamente [2], como se muestra en la figura 1.2.

A medida que la radiación atraviesa la atmósfera terrestre sufre atenuación por los procesos de absorción, reflexión y esparcimiento. Tales procesos ocurren cuando los rayos de luz chocan con las nubes o con el vapor de agua existente en la atmósfera.

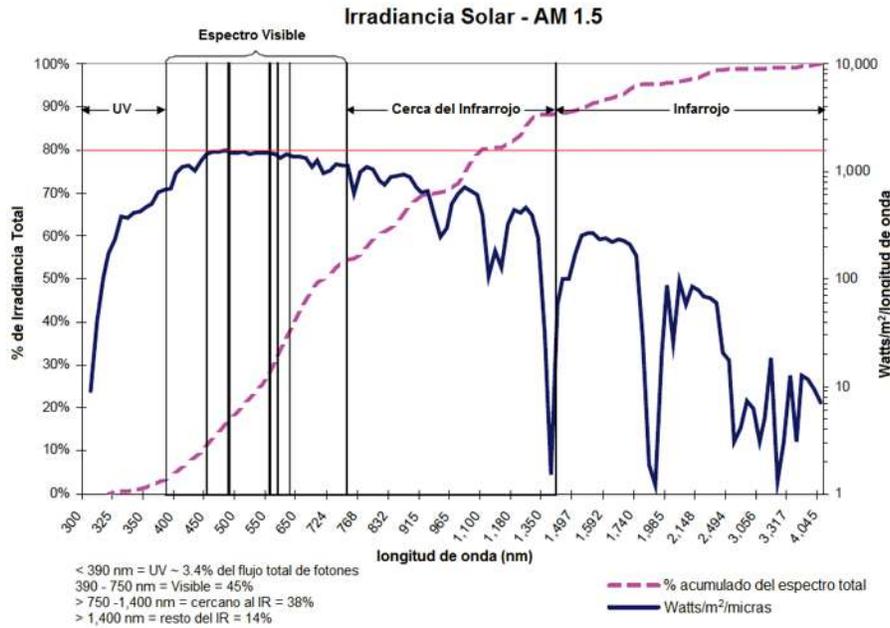


Figura 1.2: Irradiancia Solar - AM 1.5.

La energía de la radiación solar que se recibe en una superficie determinada en un instante dado se le conoce como Irradiancia y se mide en unidades de watts por metro cuadrado (W/m^2). La irradiancia es un valor distinto para cada instante, es decir, se espera que en un día despejado la irradiancia a las 10:00 a.m. sea diferente y menor a la que se obtiene a las 1:00 p. m., esto se debe al movimiento de rotación de la tierra (movimiento sobre su propio eje). Cuando es de noche, se tiene una irradiancia de $0 W/m^2$, porque simplemente a esa parte de la Tierra el sol no la puede "ver"[3].

Un término de gran importancia es la condición de iluminación Air Mass 1.5 (AM 1.5) que es el estándar de la iluminación solar ($800-1000 W/m^2$). Propiamente la condición AM 1.5 se define como la razón del camino óptico recorrido a través de la atmósfera de un haz de luz solar entre el camino óptico recorrido cuando el sol se encuentra en el cenit ($\sim 48^\circ$), todo a nivel del mar.

Básicamente, la radiación solar se puede aprovechar mediante dos tipos de energía:

- **Energía solar térmica.** Consiste en utilizar el calor de la radiación solar. Se presenta en diferentes formas: centrales solares termodinámicas, agua caliente y calefacción, refrigeración solar, cocinas y secadores solares. La energía solar termodinámica es una técnica que utiliza energía solar térmica para generar electricidad.
- **Energía solar fotovoltaica.** Se refiere a la electricidad producida por la transformación de una parte de la radiación solar con una celda fotovoltaica (dispositivo electrónico que convierte parte de los fotones incidentes en electricidad).

Una celda fotovoltaica representa uno de los procedimientos de generación de energía simple y que además cumple con los requisitos de funcionamiento mínimos para ser considerado eficiente, sin embargo presenta una desventaja importante hoy en día, esto es que la fabricación de celdas fotovoltaicas comerciales (basadas en materiales semiconductores inorgánicos) no es un proceso sencillo ni mucho menos barato, lo que ha limitado enormemente su uso extensivo como fuente alternativa de energía. De esto se deriva que estos sistemas no se puedan usar como fuente primaria de energía de amplio uso a menos que se encuentren métodos de fabricación que sean mucho más económicos y fáciles de implementar.

Por otra parte, las celdas híbridas (inorgánico-orgánicas) y particularmente las puramente orgánicas (plásticas) prometen resolver las dificultades técnicas y económicas en un futuro relativamente cercano debido a su bajo costo y fácil fabricación, ya que hay una gran variedad de plásticos (moléculas y polímeros orgánicos) que pueden ser empleados con estos propósitos, son de bajo costo y con propiedades que se pueden optimizar mediante la ingeniería química molecular. Entre las ventajas de las celdas OPVs, se incluyen: menos condiciones especializadas de fabricación, comparadas con su contraparte inorgánica, y métodos bien conocidos de deposición para películas delgadas por la industria de plásticos que hacen más probable su uso a gran escala.

La eficiencia de conversión eléctrica de la tecnología orgánica fotovoltaica ($\eta \sim 5 - 7\%$ [4]), no se compara actualmente con la eficiencia de los dispositivos inorgánicos (igual o mayor al 24.7% [2]), por otra parte la mayoría de los materiales orgánicos absorben fuertemente la radiación UV, que degrada las celdas bajo la luz solar directa. Sin embargo, un rápido crecimiento en la eficiencia de conversión ha sido desarrollado en los últimos años logrando eficiencias de las celdas OPVs a partir del 0.001% en 1975, hasta un 1% en 1986, en el 2006 un 5.5% [5] y más recientemente (en el 2009) se han reportado celdas que alcanzan una eficiencia del 6.4% [6], sugiriendo que el trabajo en esta área aumenta el rendimiento total y el tiempo de vida de las celdas OPVs para competir con la tecnología inorgánica.

La inversión en la energía fotovoltaica a través de concentradores solares semiconductores está siendo de gran importancia hoy en día, prueba de esto es que en el 2010, grandes compañías como Amonix, SolFocus y Concentrix ya cuentan con instalaciones de prueba que generan 1 MW. Además, de acuerdo con el director ejecutivo Humayun Maghal, los concentradores de silicio esperan ofrecer un costo normalizado de electricidad (LCOE) de 0,15 dólares por kWh en lugares soleados como es Laayoune, Morocco (al oeste de Europa), para el año 2012, muy por debajo de cualquier otra tecnología PV importante. La compañía planea futuras reducciones en los costos que llevará a un LCOE de \$ 0,11 por kWh para lugares con irradiación horizontal global de 2,200 kWh/m² por año [7].

En cuanto a la inversión total mundial, la energía solar fotovoltaica alcanzó un récord de 40 mil millones de dólares y sus incrementos alcanzaron 7 GW en 2009. Según algunas estimaciones, el precio de la energía solar fotovoltaica producida se redujo entre un 50 y un 60% - a partir del máximo de 3.50 dólares por watt a mediados de 2008, aproximándose a 2 dólares por watt en el 2009 [8]. Aunque los precios de la tecnología fotovoltaica inorgánica a disminuido considerablemente en los últimos años, las celdas solares orgánicas siguen siendo investigadas como una alternativa más barata para la producción de energía eléctrica.

Capítulo 2

Celdas Solares Orgánicas

2.1. Principio de funcionamiento

Se le llama celda solar orgánica (OPV) o celda solar polimérica al dispositivo fabricado con semiconductores orgánicos (polímeros semiconductores) como componentes activos en el proceso de conversión de energía, es decir, la generación de fotocorriente dentro de la película orgánica fotoactiva de los dispositivos fotovoltaicos.

Los polímeros semiconductores presentan generalmente una estructura basada en sistemas π conjugados, donde π presenta un orbital enlazante (de menor energía que cualquiera de los orbitales a partir de los cuales se creó, por lo que se encuentra en un estado de atracción) formado por electrones fuertemente deslocalizados que interactúan fácilmente con su entorno y se distribuyen como nubes electrónicas por encima y debajo del plano de enlace generando una polarizabilidad electrónica grande. Un sistema conjugado está compuesto de la interacción de enlaces simples de carbono (σ -enlace) que se asocian 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, además ambos pueden saltar de un estado a otro al ser excitados convirtiéndose en π -electrones* y σ -electrones* antienlazantes¹ (figura 2.1).

Dicha estructura electrónica permite la absorción dentro de la región visible de la luz (aunque lo ideal es que también absorban en el IR) y el transporte de carga eléctrica, los cuales son dos requisitos necesarios para la producción de energía en celdas solares [9] [10].

¹Versión excitada de mayor energía que los enlazantes y en consecuencia, en estado de repulsión.

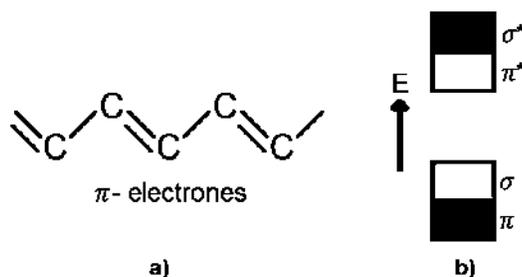


Figura 2.1: a) Estructura química de los π -electrones. b) Excitación de π -electrones y σ -electrones mediante saltos de energía.

De manera muy general, en una celda solar, la luz es absorbida por el material orgánico dentro de la capa fotoactiva. Mediante la absorción, los fotones contribuyen con la suficiente energía para que un electrón salte del estado base al excitado, dejando un hueco en su lugar (en el estado base), esto produce un par electrón-hueco fuertemente unido por atracción coulombiana, llamada excitón (figura 2.2). El excitón se desplaza entre las moléculas donde ocurre una disociación de éste (separación de los huecos y electrones); estos huecos y electrones libres migran a sus respectivos electrodos produciendo una corriente y un voltaje.

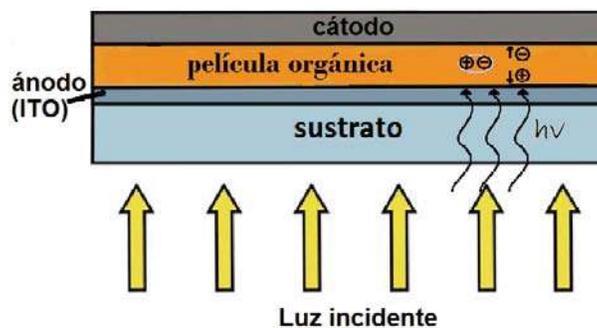


Figura 2.2: Esquema más simple de una celda OPV: el material orgánico se encuentra entre dos electrodos.

El excitón cuenta con un tiempo de vida pequeño que permite recorrer una distancia limitada conocida como « longitud de difusión del excitón » que se encuentra alrededor de 20 nm para materiales orgánicos (consideración importante para el diseño de arquitecturas de capa activa).

Si un excitón no se separa en sus componentes electrón y hueco, eventualmente se recombina emitiendo un fotón o decae produciendo calentamiento en la celda (recombinación no radiante). Si bien lo típico es que las cargas se recombinen, la naturaleza del medio en que los

excitones se forman puede conducir a una separación definitiva de las cargas en el excitón, por ejemplo, por medio de un campo eléctrico mayor a la energía de enlace del excitón, energía que para semiconductores orgánicos se encuentra entre 0.1 y 1 eV [9]. En este sentido la celda solar polimérica debe poseer un medio que absorba la mayor parte de la radiación incidente para formar excitones y, en donde las características estructurales de la celda promuevan que una buena parte de estos excitones se separen, permitiendo aprovechar las cargas para la alimentación de un circuito externo [11]. Sin embargo, la eficacia de tales dispositivos está limitada por el requisito de la difusión del excitón a una interfaz donde pueda ser separado por medio de un campo eléctrico ahí presente. Esto generalmente requiere espesores de película activa menores o iguales que su alcance de absorción óptica para garantizar una buena absorción de la luz y la producción de fotocorriente. El alcance de absorción óptica para materiales orgánicos es del orden 100 nm [4].

En la siguiente figura se representa el funcionamiento general de un sistema en donde uno de los medios activos (el donador) interactúa con la luz incidente formando excitones.

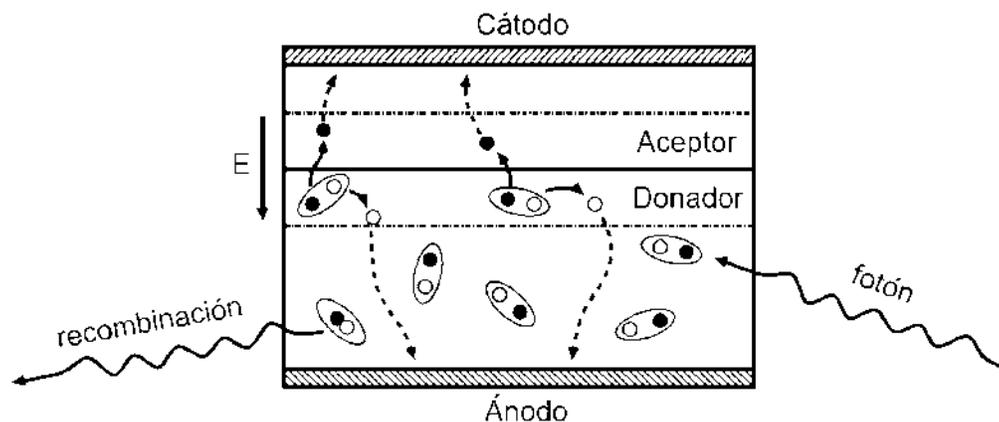


Figura 2.3: Funcionamiento de una celda. La luz estimula un medio activo generando excitones, aquellos que se encuentran próximos a una interfaz se separan en electrones (círculos negros) y huecos (círculos blancos). Las líneas punteadas indican la región en donde la intensidad del campo eléctrico interfacial puede separar los excitones en cargas libres. Las cargas separadas son conducidas a los electrodos correspondientes. Los excitones que no son separados se recombinan liberando energía.

Las celdas poliméricas operan gracias a los materiales orgánicos donador y aceptor de electrones. Cada uno de estos materiales tiene características HOMO (orbital ocupado de más alta energía) y LUMO (orbital desocupado de más baja energía); estos orbitales moleculares permiten describir la configuración electrónica de las moléculas a través de una combinación lineal de orbitales atómicos (por ejemplo, el orbital σ enlazante es la combinación de los orbitales

atómicos s con p: s-s p-p s-p p-s) y son los análogos a las bandas de valencia y conducción en un semiconductor inorgánico. A la banda entre el HOMO y el LUMO se le conoce con el nombre de band gap óptica (banda óptica prohibida). Esta banda prohibida determina la mínima longitud de onda de luz necesaria para la excitación en cada material.

Dentro del dispositivo OPV, los fotones pueden incidir en las moléculas donadoras o aceptoras excitando un electrón del HOMO al LUMO de cada material, lo cual lleva a la formación de un excitón, como se muestra en la figura 2.4

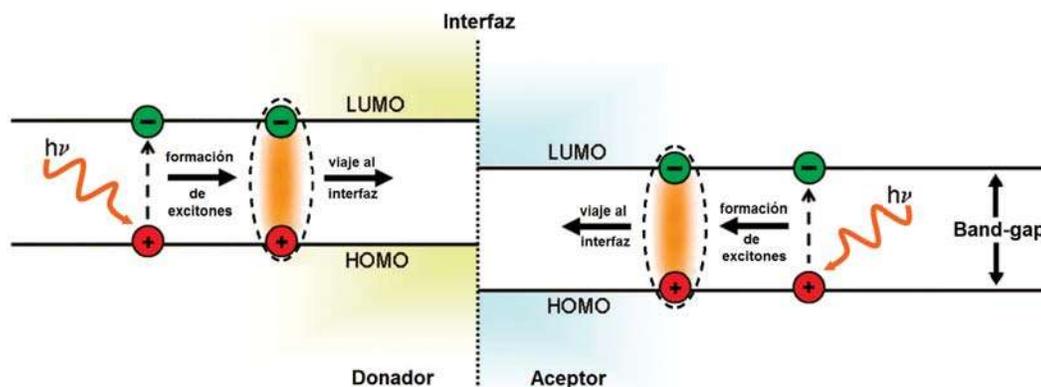


Figura 2.4: En el material donador y aceptor de la celda la luz es absorbida generando la formación de excitones, los cuales deben inmigrar a una interfaz para ser separados en electrones y huecos.

Para ambos casos (material donador y aceptor), en un principio no se tiene la energía necesaria para generar electrones y huecos libres, por lo que, los excitones deben viajar a la interfaz formada entre el material donador y aceptor o entre las moléculas orgánicas y el electrodo, con el fin de generar portadores de carga libres. En estas uniones, los electrones, que se han excitado al LUMO de la molécula donadora, pueden saltar al LUMO del aceptor y los huecos en el HOMO del aceptor pueden saltar al HOMO del donador (Figura 2.5). Esta disociación puede ocurrir sólo si la diferencia de energía entre los HOMOs o LUMOs es mayor que la energía de enlace del excitón. En esta separación de fase los electrones y huecos libres emigran a sus electrodos respectivos. La operación eficiente de una celda OPV requiere que el excitón pueda alcanzar una interfaz antes de que ocurra la recombinación.

La selección de materiales semiconductores como aceptor y donador es de gran importancia. Las moléculas candidatas deben tener band gaps que sean lo bastante pequeños para ser excitados eficientemente por la radiación solar. La mayoría de esta radiación es producida en la región visible y cercana al infrarrojo con longitudes de onda $\sim 450 \text{ nm}$, correspondiente a un band

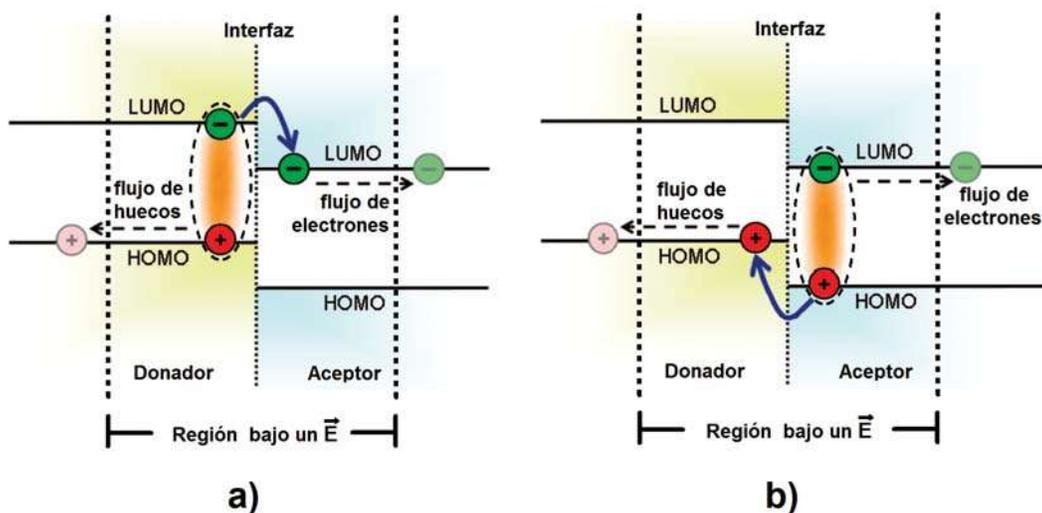


Figura 2.5: En una interfaz los excitones se separan en electrones y huecos debido a la presencia de un campo eléctrico, a) los electrones que se han excitado al LUMO del donador pueden saltar en el LUMO del aceptor y b) los huecos en el HOMO del aceptor pueden saltar en el HOMO del donador generando un flujo de electrones y huecos respectivamente que emigran a sus electrodos correspondientes.

gap menor a 2.75 eV (el band gap del silicio es aproximadamente de 1.1 eV lo que le posibilita absorber Vis y cercano IR hasta unos 1100 nm). El material donador debe ser capaz de estabilizar el transporte de huecos, y el aceptor debe permitir el transporte de electrones. La combinación del donador y aceptor debe ser elegida para permitir la adecuada compensación entre los HOMOs y LUMOs, es decir la diferencia de energía entre los HOMOs y LUMOs del donador y aceptor debe ser mínima, para permitir la disociación del excitón.

Además, el donador debe cumplir varios requisitos para poder funcionar de manera eficiente. La absorción de luz visible o IR es de vital importancia para la conversión de fotones en excitones. Después de la formación del excitón, el material donador debe permitir su movimiento hacia una interfaz.

El material aceptor, deben tener al igual que el donador un perfil de absorción, una adecuada interacción entre HOMO y LUMO, y ser poseer una alta solubilidad. Aunque su característica más importante es la estabilización de electrones libres [12]. Para nuestro caso se empleó como aceptor el $PC_{61}BM$ (un derivado del C_{60}), el cual tiene una gran afinidad electrónica. En la figura 2.6 se muestran algunas moléculas y polímeros donadores y aceptores de electrones.

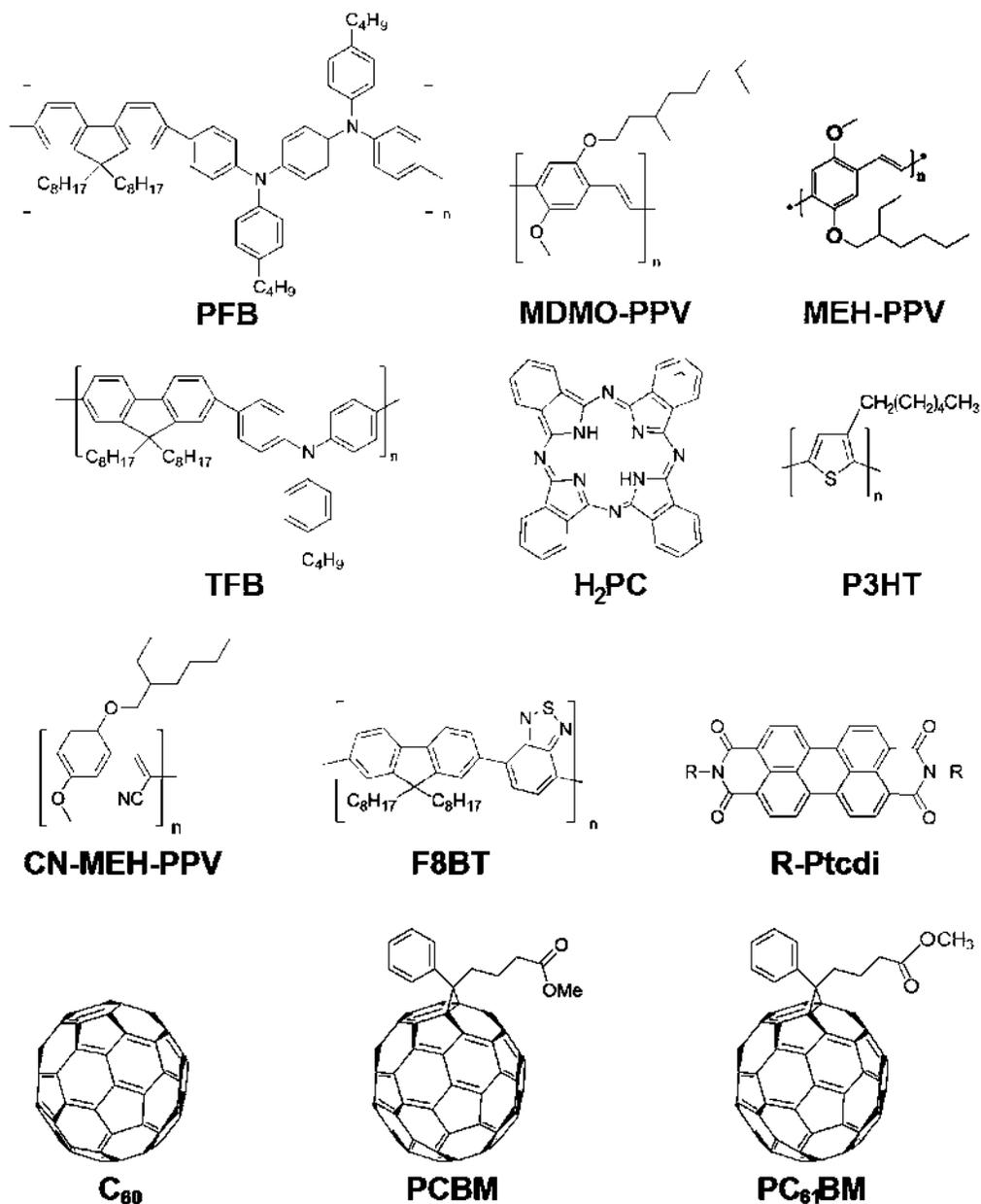


Figura 2.6: Ejemplos de polímeros (con excepción de la molécula H_2PC) comúnmente usados como material donador de electrones en celdas OPVs: *PFB* (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N,N'-(4-butilfenilo)-bis-N,N'-fenilo-1,4-fenilenediamina)), *TFB* (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-N-(4-butilfenilo)difenilamina)), *MDMO-PPV* (poli((2-metoxi-5-(2,7-dimetiloxiloxi))-1,4-fenilenevinileno)), H_2PC (ftalocianina), *MEH-PPV* (poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenevinileno]) y *P3HT* (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl)).

Ejemplos de moléculas y polímeros aceptores de electrones usados en celdas OPVs: *CN-MEH-PPV* (poli-(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-(1-cianovinileno)-fenileno)), *F8BT* (poli(9,9'-dioctilfluorene-co-benzotiadiazol)), *R-Ptcdi* (N,N'-dialkil-perileno-3,4,9,10-dicarboximida), C_{60} (buckminsterfullereno), *PCBM* (1-(3-metoxicarbonilo)propilo-1-fenilo[6,6]C₆₁), y *PC₆₁BM* ([6,6]-Fenilo C₆₁ ácido butírico de ester metilo).

Fotogeneración de carga

El transporte de carga se define como la movilidad de electrones y huecos, es decir, la velocidad de las cargas por unidad de campo eléctrico. En general, los materiales orgánicos transportan preferencialmente uno u otro tipo de carga, es decir, huecos o electrones con movilidades típicas entre 10^{-3} y $10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ respectivamente [13].

Cuando un voltaje es aplicado a una muestra de material orgánico entre dos electrodos, los portadores de carga (huecos y electrones) son transportados bajo la influencia del campo eléctrico generado. La velocidad de los portadores de carga es proporcional a la intensidad del campo eléctrico aplicado y se expresa como:

$$v = \mu E \quad (2.1)$$

donde v es la velocidad de los portadores de carga, E es la intensidad del campo eléctrico, y la constante proporcional μ es la movilidad de arrastre de la carga transportada (distancia a la que los portadores de carga son transportados por segundo por unidad del campo eléctrico). Cabe señalar que μ depende del campo eléctrico de los sistemas orgánicos desordenados. Las movilidades de carga de los materiales orgánicos varían mucho dependiendo del tipo de portadores de carga, es decir, si son huecos o electrones, estructuras moleculares y a la morfología de los materiales [14]. El transporte eficiente de la carga requiere que las cargas puedan moverse de molécula a molécula y no sean atrapadas o dispersadas, lo cual depende de varios factores como lo son: la arquitectura, el espesor y la morfología de la película activa, el sistema de materiales utilizado para la fabricación de las celdas, el proceso de deposición, la purificación química de los materiales, etc.

La movilidad de carga en los materiales orgánicos puede ser obtenida a través de varios métodos entre los cuales se encuentra «el tiempo de vuelo» (TOF). En este método, una película orgánica de unas cuantas micras es colocada entre dos electrodos. El material primero es irradiado por un laser pulsado en las cercanías de uno de los electrodos para generar cargas. Los huecos o electrones fotogenerados migran a través del material hacia el segundo electrodo. La corriente en ese electrodo se registra como una función del tiempo [15].

Es importante mencionar que la movilidad de portadores de carga en los semiconductores orgánicos es generalmente mucho más baja que en sus contrapartes inorgánicos. Esta desventaja es en parte compensada por los altos coeficientes de absorción y la larga vida de los portadores

de carga, por ejemplo, en mezclas polímero-fullereno. Además, las recientes movilidades de portadores de carga obtenida en películas de polímeros y fullereno, están cerca o incluso son más grandes que las obtenidas en películas de silicio amorfo, dando así una interesante alternativa para, por ejemplo, un arreglo de transistores de películas delgadas (TFT) como se utiliza en cristal líquido (LCD) o las pantallas OLED.

Los polímeros semiconductores orgánicos más usados hoy en día en la tecnología fotovoltaica utilizan solamente la porción del espectro solar debajo de 650 nm (\sim mayores a 2 eV). Sus coeficientes de absorción son comparativamente altos ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) y permiten la absorción eficiente en capas activas muy delgadas [9].

2.2. Arquitecturas de capa orgánica fotoactiva

La arquitectura de la capa activa tiene un gran impacto en la separación y transporte de los portadores de carga. Para las celdas poliméricas existen cuatro tipos de arquitecturas que son: la capa simple, la heterounión de bicapa, las celdas multijuntura y la arquitectura de heterounión de bulto.

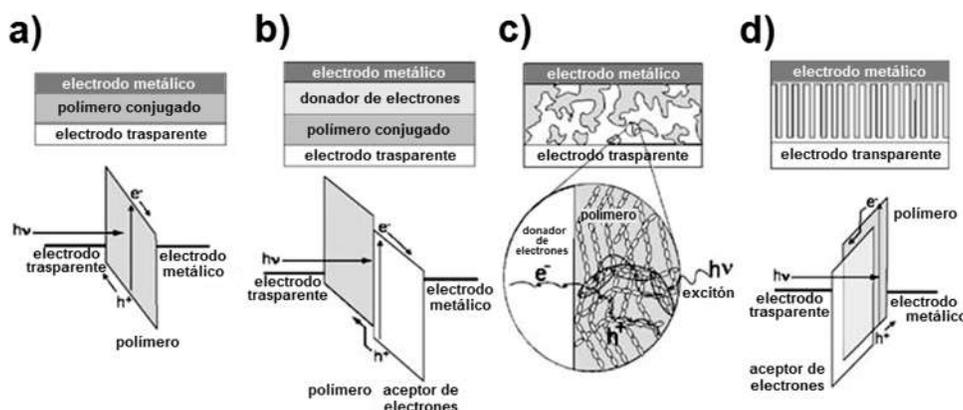


Figura 2.7: Arquitecturas de la capa activa y diagramas de energía correspondientes, usadas en el diseño de celdas solares orgánicas: a) dispositivo de capa simple, b) heterounión de bicapa, c) heterounión de bulto y d) heterounión de bulto ordenada representa la configuración ideal, donde las trayectorias a seguir por las cargas son rectas y bien definidas para optimizar el transporte y minimizar la recombinación.

Arquitectura de capa simple

La capa simple fue la primera arquitectura desarrollada para el diseño de celdas orgánicas. Estos dispositivos constan de una capa de material orgánico entre un electrodo transparente generalmente ITO (Oxido de Indio Estaño) y un electrodo metálico como se muestra en la figura 2.8. Este tipo de celda funciona mediante la formación de una barrera de Schottky (barrera producida por la unión de un metal y un semiconductor) entre el electrodo y un material orgánico donador de electrones, que produce un campo eléctrico en la región cercana al electrodo donde ocurre la disociación de excitones. Esta arquitectura tiene la desventaja de que solo una pequeña zona contribuye a la generación de fotocorriente.

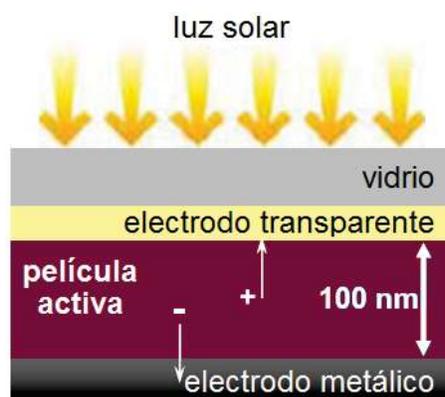


Figura 2.8: Celda de capa simple. Se forma un campo eléctrico debido a una barrera de Schottky en la interfaz electrodo metálico y material orgánico que permite la separación de excitones en electrones y huecos libres.

Arquitectura de heterounión de bicapa

La heterounión de bicapa consiste en la unión de dos películas semiconductoras orgánicas, una de las cuales tiene la propiedad de donar electrones, mientras que la otra, tiene la tendencia a aceptarlos (ver figura 2.9). En este tipo de dispositivos ocurre la separación de los excitones en portadores de carga libres a través del campo eléctrico formado en la interfaz donador-aceptor. Las cargas separadas son conducidas al electrodo correspondiente generándose así una corriente eléctrica.

Debido a que la separación de electrones y huecos sólo ocurre en una interfaz, se minimiza la posibilidad de recombinación de las cargas durante el traslado a los electrodos, pero al

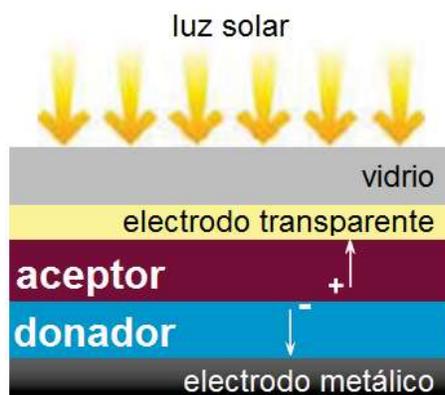


Figura 2.9: Celda bicapa. Se forma un campo eléctrico en la interfaz de las capas donador y aceptor que permite la separación de excitones en electrones y huecos libres.

igual que la arquitectura de capa simple, tiene la desventaja de que los excitones que son separados exitosamente deben haberse originado necesariamente en una región cercana a una interfaz, puesto que el tiempo de vida del excitón solo permite recorrer una distancia limitada ($\sim 20 \text{ nm}$) antes de recombinarse. Así, la mayor parte de la película orgánica activa no contribuye en forma real a la generación de corriente puesto que los excitones originados más allá de la longitud de difusión se recombinan antes de alcanzar los electrodos. Las eficiencias de conversión eléctrica de los dispositivos bicapa son mayores que los dispositivos de una sola capa, pero no superan a las celdas diseñadas con la arquitectura de heterounión de bulto. De hecho el desarrollo de esta técnica permitió continuar incrementando la eficiencia de fotoconversión, actualmente para estas celdas se observan eficiencias de conversión eléctrica entre 5-7% [4].

Las celdas multijuntura o celdas tandem son diseñadas con más de dos capas y consisten en una serie de celdas de una sola juntura apiladas de forma tal que cada capa absorbe en una región distinta del espectro, proporcionando una mejor cobertura de la radiación solar. Estas celdas tienen la desventaja de que la absorción de fotones es muy pobre, ya que la luz solar no alcanza a penetrar en todas las capas, generando con esto una baja densidad de corriente; además de las complicaciones en su fabricación.

Arquitectura de heterounión de bulto

El concepto de heterounión de bulto nació de buscar la manera de tener una mayor zona activa para las celdas. Bajo esta modalidad, el material donador y acepto están íntimamente

mezclados formando una sola capa (figura 2.10). Idealmente este tipo de arquitectura debería estar ordenada de manera que las trayectorias a seguir por las cargas conecten los electrodos y sean rectas para optimizar el transporte y minimizar la recombinación, como se muestra en la figura 2.7 d).

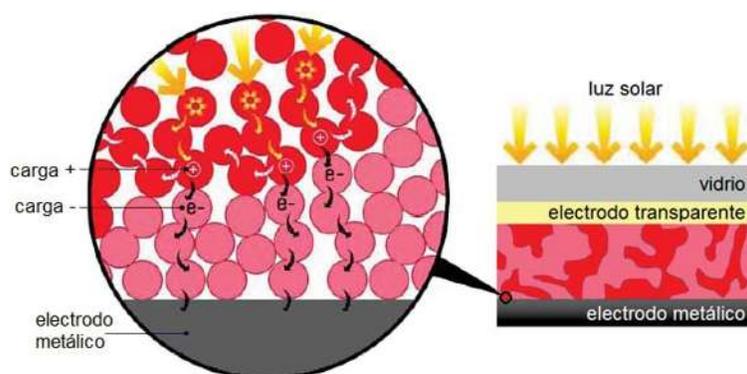


Figura 2.10: Celda diseñada con la arquitectura de heterounión de bulto. La interfaz donador-aceptor se encuentra en toda la película orgánica, lo cual permite una mayor área efectiva para la separación de excitones en electrones y huecos libres incrementando considerablemente la fotocorriente.

La capa activa se encuentra formada por la mezcla de fases donadoras y receptoras de electrones (concepto de bulto), lo cual da lugar a una superficie de interfaz mayor a la que se obtiene usando las técnicas anteriores. Adicionalmente, dado que la interfaz se encuentra a lo largo y ancho de toda la película orgánica, la distancia que tienen que viajar los excitones para alcanzar un electrodo, es del orden de lo que su longitud de difusión les permite, por lo que la separación de cargas se incrementa considerablemente [11].

Debido a que la mezcla donador-aceptor es amorfa, no hay una dirección preferente para los campos eléctricos internos generados de las separaciones de carga, es decir, los electrones y huecos creados en el interior de la capa activa no tienen una dirección resultante neta para donde deban moverse [16]. Así, para que se efectúe un buen transporte de cargas es necesario que las fases donadora y aceptora formen una red bien interpenetrada que permita que los electrones alcancen el cátodo y que los huecos alcancen el ánodo sin la necesidad de tener que cambiar de una fase a otra, ya que el salto de un electrón hacia una fase rica en huecos o de un hueco hacia una fase rica en electrones produce una recombinación y por tanto, la pérdida de las cargas libres. En este sentido, la heterounión de bulto es muy sensible a la morfología a escala nanoscópica de la mezcla donadora-aceptora [9]. Si bien aún es necesario trabajar bastante para lograr optimizar la interpenetración de las fases, las eficiencias logradas a la fecha con la tecnología de heterounión

de bulto son mayores a las logradas por medio de la heterounión de bicapa y hacen de ella la técnica mas prometedor a futuro en lo que a celdas solares orgánicas se refiere.

2.3. Sistemas de materiales para celdas orgánicas

Existen varios tipos de celdas solares dependiendo del sistema de materiales aplicados en su fabricación, entre los cuales se encuentran: el sistema polímero-fullereno, polímero-polímero y polímero-nanopartículas híbridas. A continuación se mencionan estos sistemas [9].

El sistema polímero-fullereno consiste en la combinación de polímeros y fullerenos como material activo en una celda, aquí el polímero sirve como material donador de electrones y el fullereno como aceptor. Este sistema ha sido implementado desde el descubrimiento de la trasferencia de carga fotoinducida que se presenta entre el polímero *MEH-PPV* y el buckminsterfullereno C_{60} en 1992 por Sariciftci y otros [17], proceso que ocurre cuando es energéticamente favorable la transferencia de un electrón en su estado excitado del polímero hacia el altamente electronegativo fullereno C_{60} . Las celdas que se desarrollaron en éste trabajo corresponden a éste sistema y están representadas en la figura 2.11.

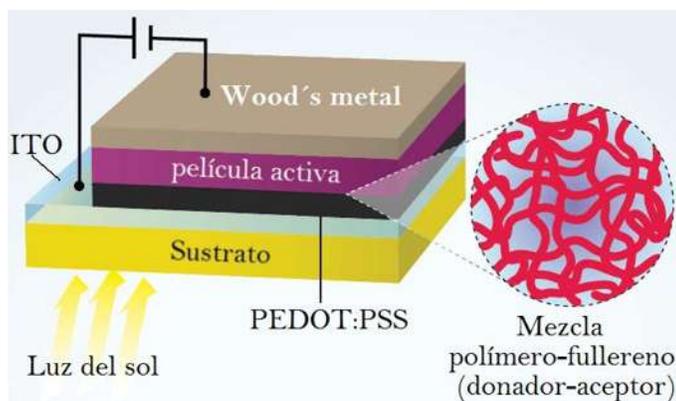


Figura 2.11: Representación de una celda con sistema polímero-fullereno.

Las celdas solares con sistema polímero-polímero, emplean dos tipos diferentes de polímeros como componentes donadores y aceptores en la película fotoactiva. Estos dos polímeros requieren una compensación del nivel de energía molecular entre sus niveles HOMO y LUMO para permitir la transferencia de carga fotoinducida. Debido a la cercanía de los niveles de energía moleculares respectivos, las celdas solares polímero-polímero permiten alcanzar altos voltajes de circuito abierto, aunque las eficiencias de conversión de energía que se registran para estas celdas

son menores que las obtenidas con el sistema polímero-fullereno.

Una celda solar polímero-nanopartículas híbridas consiste en la combinación de polímeros orgánicos y nanopartículas semiconductoras orgánicas o inorgánicas. Las nanopartículas tienen la ventaja de poseer altos coeficientes de conversión, además de que modificando su tamaño se modifica su band gap y por lo tanto su rango de absorción. Los primeros sistemas híbridos fueron estudiados por Greenham y otros [9], estos consistieron en nanopartículas de selenuro de cadmio $CdSe$ o sulfuro de cadmio CdS incrustadas en $MEH-PPV$ y óxido trioctilfosfina ($TOPO$). Sin embargo, el $TOPO$ obstaculiza el transporte de la carga entre las nanopartículas y la transferencia de carga entre éstas y el polímero conjugado. Además, una extensión de la banda de absorción del polímero puede ser alcanzada debido a la absorción adicional de nanocristales y para alcanzar funcionamiento fotovoltaicos relativamente altos, el sistema requiere una carga alta (>80%) de nanocristales para ser incorporados, similar al sistema $MEH-PPV:PCBM$, por lo que este sistema es uno de los más usados hoy en día.

2.4. Caracterización de una celda solar

La caracterización de una celda solar consiste en la determinación de la eficiencia de conversión eléctrica bajo la condición de iluminación AM 1.5.

El comportamiento eléctrico de una celda solar está dado por la curva densidad de corriente-voltaje (curva J-V), que es una gráfica de la corriente desarrollada por la celda solar para un cierto rango de voltajes mientras la celda se ilumina con una fuente de luz de espectro AM 1.5, como lo son una lámpara de Xenón y el sol. Esta curva es mostrada en la figura 2.12.

La curva J-V hace posible determinar la eficiencia de conversión eléctrica, a través de parámetros calculados a partir de ésta, los cuales son: el voltaje de circuito abierto V_{oc} , densidad de corriente de corto circuito J_{sc} , el voltaje en el punto de máxima potencia V_m , la densidad de corriente en el punto de máxima potencia J_m y el factor de llenado (Fill Factor) FF . Se entiende por punto de máxima potencia aquel en donde el producto $P = VJ$ obtenido por la celda alcanza su valor máximo. El FF y la eficiencia de una celda η se definen de acuerdo a las ecuaciones 2.2 y 2.3, en donde P_{in} es la potencia óptica luminosa que incide en el área activa de la celda, que comúnmente se fija a 100 mW/cm^2 (ya que es lo que el estándar de iluminación indica) [16] [18].

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2.2)$$

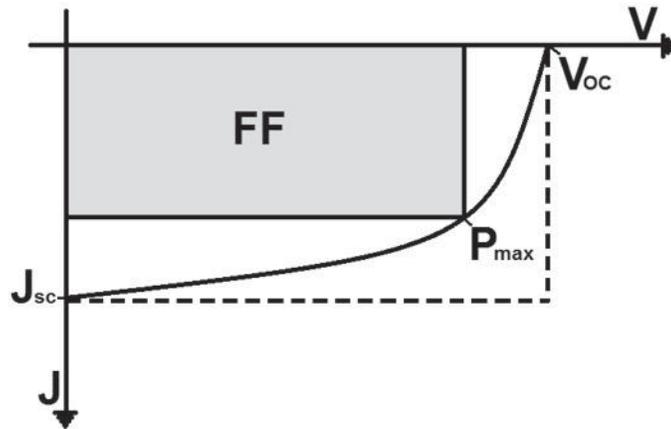


Figura 2.12: Esquema que representa una curva J-V.

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (2.3)$$

La respuesta espectral^{II} de OPVs también es importante para la caracterización de los dispositivos y la optimización de su funcionamiento. Los dispositivos son iluminados por una fuente de luz monocromática, que generalmente consiste en un iluminador de banda ancha dispersado a través de un monocromador. La fotocorriente es medida como función de la longitud de onda y comparada con la intensidad de luz o flujo de fotones.

La eficiencia cuántica interna o la eficiencia de conversión del fotón incidente (IPCE) es simplemente el número de electrones que se recogen en condiciones de corto circuito dividido por el número de fotones incidentes. El IPCE indica la relación entre el número de fotones incidentes en una celda solar y el número de portadores de carga generados y se calcula utilizando la siguiente fórmula [16]:

$$IPCE = \frac{1240 I_{sc}}{\lambda P_{in}} \quad (2.4)$$

donde λ [nm] es la longitud de onda del fotón incidente, I_{sc} [$\mu A/cm^2$] es la fotocorriente producida en la celda y P_{in} [W/cm^2] es la potencia incidente. Esto por lo general sigue el espectro de absorción de los materiales que constituyen la OPV. La eficiencia cuántica interna, es también conocida como el espectro de acción de fotocorriente, y viene dado por la relación entre la foto-

^{II}Para este caso es la medición de la potencia óptica en comparación con la potencia generada con la celda solar.

corriente con el flujo de fotones absorbidos [16][18], por lo cual de cierto modo, el IPCE mide una proporción de la fotocorriente producida en la celda solar en función de la longitud de onda.

Como fuente de iluminación de luz de espectro AM 1.5 (usada para la caracterización de las celdas) se empleó un lámpara de Xenón, la cual presenta un espectro similar al del sol (ver figura 2.13) contando a su vez con una potencia fija. Obsérvese la gran similitud entre ambos espectros a excepción de los picos en la región de 700 a 900 *nm*. Para determinar la intensidad luminosa de dicha fuente se utilizó una celda de silicio cuya respuesta al espectro solar ya se encuentra bien caracterizada en función de la potencia total incidente.

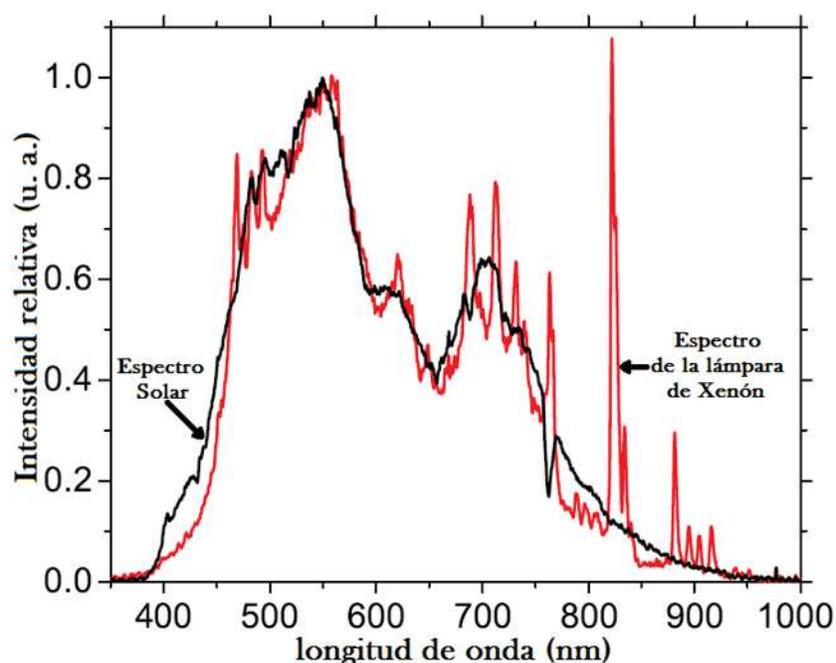


Figura 2.13: Comparación del espectro de emisión de una lámpara de Xenón con el espectro solar.

Capítulo 3

Diseño y Fabricación de Celdas

Las celdas OPVs se fabricaron usando la arquitectura de heterounión de bulto y un sistema polímero-fullereno.

3.1. Materiales de celdas OPVs

Para la realización de esta tesis se trabajó con dos polímeros fotoconductores comerciales *MEH-PPV* y *P3HT* (que se encuentran en venta por las principales marcas expendedoras de químicos a nivel mundial, por ejemplo sigma-aldrich) y dos politiofenos llamados *policarmen* y *poliíngrid*, como materiales fotoactivos de las celdas, la molécula *MI*, el *PEDOT:PSS* y el fullereno [6,6]-Fenilo C61 ácido butírico de ester metilo (*PC₆₁BM*) como sensibilizador (ver figura 3.1). Dichos materiales son descritos a continuación.

Entre las propiedades más importantes del *MEH-PPV* (poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]) se encuentra una banda de absorción en la región visible, de 400 a 550 *nm* similar a la del *P3HT* (ver figura 3.2) y una movilidad de electrones y huecos del orden de $10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ y $10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, respectivamente. Cabe mencionar que las movilidades de los electrones y huecos para *P3HT* (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diy)) son del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [19] (mayores que para el *MEH-PPV*), además su band gap óptico es de 2.2 *eV* lo que proporciona una fuerza de arrastre suficiente para la separación de cargas en la interfaz, generando un voltaje de circuito abierto mayor a 600 *mV* [18].

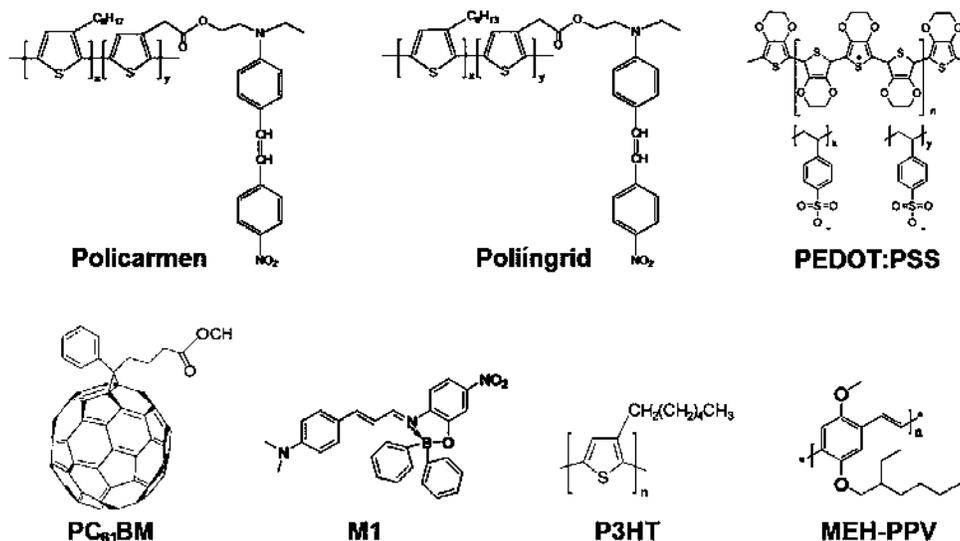


Figura 3.1: Estructura química de las moléculas y polímeros usados para la fabricación de celdas OPVs.

Además se usó la molécula *M1* (6-Nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenilo) alilideno)-2,3 dihidrobenzo[d][1,3,2]-oxazaborol) que es una molécula no lineal conjugada de bajo peso molecular sintetizada por el GPOM [5].

Se trabajó con dos polímeros nuevos llamados *polycarmen* y *poliíngrid* cuyos nombres químicos son: acetato de 2(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)aminoetilo) poli-2-(3'-hexil-2,2'-bitiofen-4-il) y acetato de 2(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)aminoetilo) poli-2-(3'-octil-2,2'-bitiofen-4-il), respectivamente. Estas moléculas fueron fabricadas en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y proporcionadas al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica A. C. (CIO) para ser implementadas en celdas solares orgánicas. A continuación se muestran los espectros de absorción de los polímeros *polycarmen* y *poliíngrid* y las mezclas donde éstos se usaron.

Como se observa en las figuras 3.3 y 3.4, los polímeros *polycarmen C* y *poliíngrid I* por sí mismos tienen amplios espectros de absorción en el visible, lo que ya los hacía buenos candidatos para usarlos en la fabricación de las celdas, además nótese que las mezclas donde se usó *PC₆₁BM* y *M1* el rango de absorción se amplió hacia el infrarrojo, lo cual es muy bueno ya que recordemos que la mayoría de la luz solar aprovechable se encuentra en esta región. Pero en las mezclas donde no se agregó la molécula *M1* el pico y la región de absorción presentan un

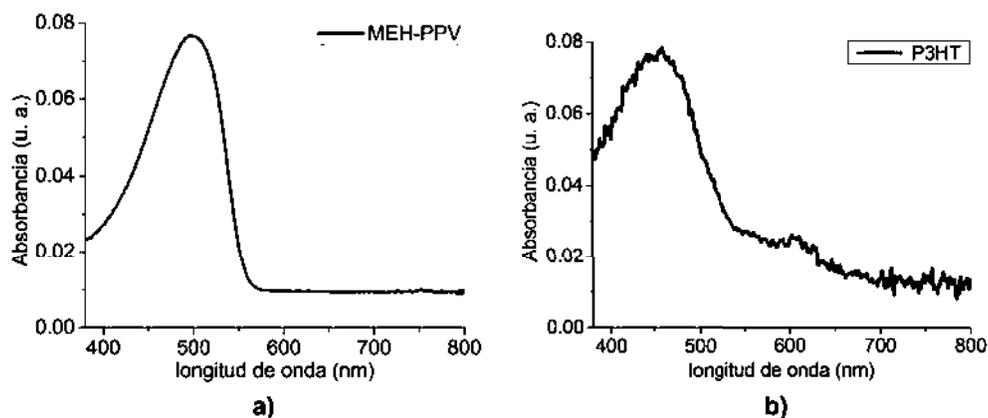


Figura 3.2: Espectros de absorción del a) *MEH-PPV* y el b) *P3HT*.

corrimiento al UV, aunque esto no es deseable (ya que en esta región se degradan fácilmente los materiales orgánicos), se hicieron celdas para ver su funcionamiento, pues no se tenía ninguna información acerca de estos polímeros.

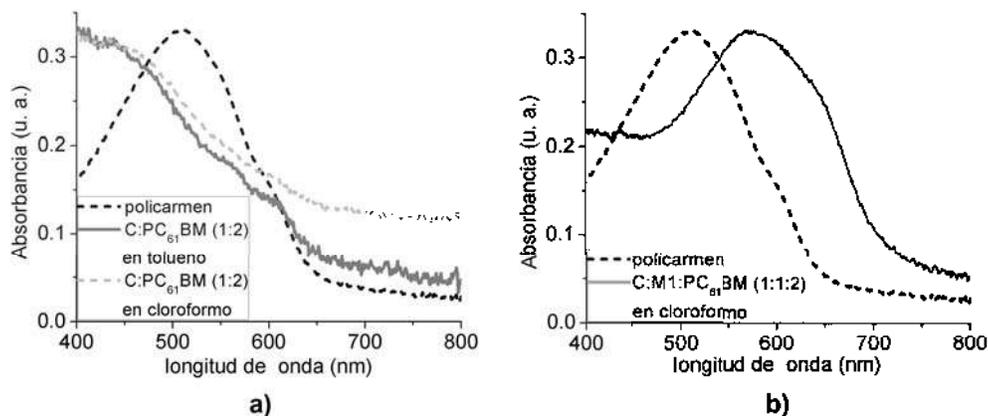


Figura 3.3: Espectros de absorción del *polycarmen* y las mezclas hechas con dicho polímero para la fabricación de celdas.

En los dispositivos fabricados se utilizó como ánodo al ITO y el Wood's metal como cátodo. El Wood's metal es una aleación que se encuentra compuesta por los metales bismuto/plomo/ estaño/ cadmio en las proporciones 50%, 26.2%, 13.3% y 10% respectivamente. Se trata de una aleación eutéctica, es decir, la aleación posee un punto de fusión más bajo que el que poseen los compuestos individualmente, por lo que las proporciones de los metales están optimizadas para minimizar el punto de fusión de la mezcla. Esta aleación eutéctica en particular se funde a

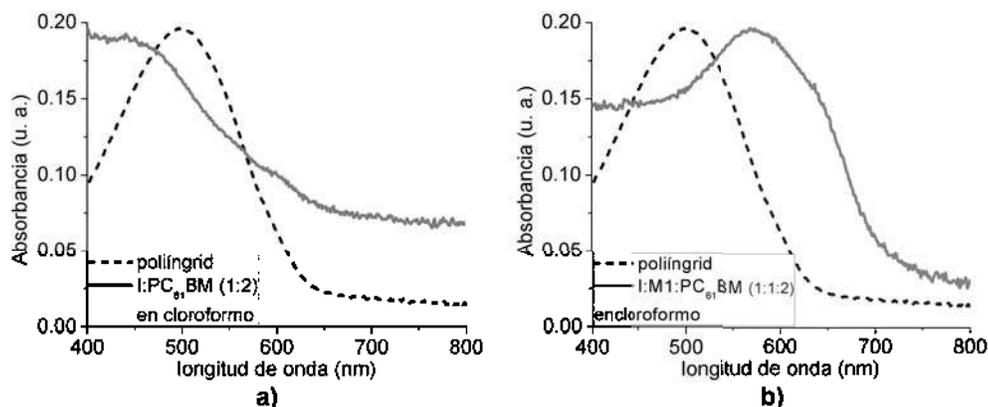


Figura 3.4: Espectros de absorción del *poliíngrid* y las mezclas hechas con dicho polímero para la fabricación de celdas.

una temperatura de 75°C.

El Wood's metal tiene la ventaja de poder ser depositado fácil y rápidamente, es decir, no necesita métodos ni materiales sofisticados (como campanas de vacío) para su deposición como lo requiere el aluminio, uno de los materiales usados como cátodo para celdas orgánicas, además del funcionamiento de las celdas fabricadas donde se ha implementado es muy aceptable, lo cual lo hace una alternativa mucho más rápida y barata para usar como cátodo en la producción de celdas [20].

El ITO (Óxido de Indio Estaño) es un compuesto de óxido de indio (In_2O_3) y óxido de estaño (SnO_2), típicamente 90% de In_2O_3 y 10% de SnO_2 .

Es un gran conductor eléctrico y es transparente en la región visible de la luz. El ITO tiene una gran cualidad de que puede aplicarse sobre sustratos de vidrio en forma de películas transparentes muy delgadas ($\sim 100\text{ nm}$), esto permite la cara correspondiente en la celda solar de un libre acceso de la luz hacia el interior de la celda, que es donde ocurre la absorción.

El *PEDOT:PSS* (poli(3,4-etilenodioxitiófono)-poli(estirenosulfonato)) es una solución acuosa con una conductividad $\sim 10^{-5}\text{ S/cm}$ que se usa en forma de película en el lado transparente de la celda (entre el ITO y la película orgánica) para mejorar la calidad de la superficie del electrodo de ITO (hacerla más lisa) y facilitar la extracción de huecos en la celda. Las películas de *PEDOT:PSS* son transparentes en el visible por lo que no afectan al desempeño de la celda [10] [21].

En cuanto al sistema polímero-fullereno se refiere, el uso del buckminsterfullereno C_{60} como aceptor de electrones permitió elevar las eficiencias en celdas orgánicas, pero debido a que el C_{60} cuenta con una baja solubilidad que permite incorporarse solo en cantidades pequeñas en las mezclas (2% del peso), se registran valores bajos en la corriente de celdas fabricadas usando este fullereno, por lo que se buscaron alternativas para mejorar su desempeño. En 1995, el fullereno $PC_{61}BM$ (junto con otros derivados solubles del C_{60}) fue sintetizado y caracterizado por J.C. Hummelen y otros, cuyas propiedades aceptoras de electrones son muy similares a las del C_{60} original pero con la ventaja de que puede incorporarse en cantidades mayores que las permitidas para el buckminsterfullereno [5] [10]. Estas ventajas hicieron al $PC_{61}BM$ un mejor candidato para la fabricación de las celdas expuestas en este trabajo.

3.2. Soluciones

A continuación se enlistan las soluciones preparadas para la fabricación de celdas solares. Los reactivos que se utilizaron son en su mayoría de la marca Aldrich y disueltos en cloroformo.

- $MEH - PPV : PC_{61}BM, MEH-PPV$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:2
- $MEH - PPV : M1 : PC_{61}BM, MEH-PPV, M1$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:1:2
- $P3HT : PC_{61}BM, P3HT$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:2
- $P3HT : M1 : PC_{61}BM, P3HT, M1$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:1:2
- $C : PC_{61}BM, Policarmen (C)$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:2
- $C : PC_{61}BM, Policarmen (C)$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:2
- $I : PC_{61}BM, Poliígrid (I)$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:2
- $I : PC_{61}BM, Poliígrid (I)$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:2
- $C : M1 : PC_{61}BM, Policarmen (C), M1$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:1:2
- $I : M1 : PC_{61}BM, Poliígrid (I), M1$ y $PC_{61}BM$ en proporción de peso 1:1:2

La elección de los disolventes se realizó en base a trabajos anteriores [10] [11] [12], tomando los disolventes más adecuados para los materiales utilizados en la fabricación de las celdas.

Cabe mencionar que todas las soluciones se dejaron reposar una noche para que los compuestos se disolvieran y mezclaran. Antes de la deposición de las películas se dejaban por 10 *min* en baño ultrasónico. , este dispositivo es mostrado en la figura 3.5.

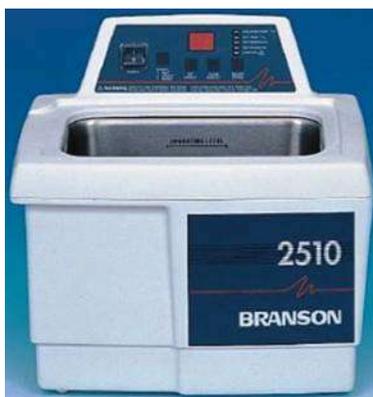


Figura 3.5: Tina de baño ultrasónico utilizada en la disolución de soluciones y el lavado de sustratos.

3.3. Limpieza de sustratos

Uno de los aspectos de gran importancia durante el proceso de fabricación de celdas es la limpieza de los sustratos a utilizar. El proceso para el lavado fue el siguiente:

- Se colocan los sustratos en un portavidrios y se ponen en una bandeja con agua destilada con un poco de jabón (hasta cubrir completamente el portavidrios), luego la bandeja se coloca en una tina de baño ultrasónico por 20 min.
- Pasado los 20 min, se saca la bandeja y se tira el agua destilada con jabón. Se vierte únicamente agua destilada en el recipiente con los portavidrios y se deja en baño ultrasónico por 15 min.
- Al finalizar los 15 min, se retira de la tina ultrasónica y se tira el agua destilada. Esta vez, se vierte etanol en el recipiente dejándose 15 min en baño ultrasónico.

- Finalmente, se sacan el recipiente y seca uno por uno los sustratos utilizando aire comprimido y nuevamente se colocan en el portavidrios, el cual se cubre con aluminio para evitar que les caiga polvo.

3.4. Deposición de películas

Sobre un portaobjetos de vidrio cubierto de fábrica con una película de ITO (de 3 cm de lado aproximadamente) se depositaron películas activas orgánicas usando la técnica de centrifugación llamada spin-coating (ver figura 3.6). La solución orgánica se colocaba directamente sobre este sustrato en reposo y posteriormente se comenzaba la rotación (se hace esta aclaración ya que es posible el depósito de la solución orgánica sobre el sustrato ya en rotación).

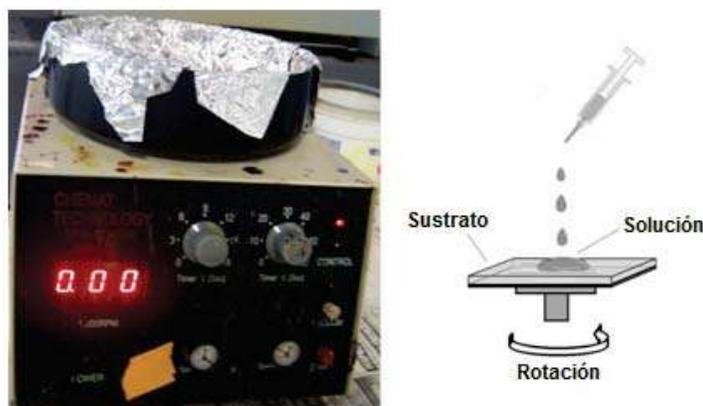


Figura 3.6: Dispositivo y técnica de spin-coating. Una porción de material orgánico en solución se coloca sobre el sustrato a recubrir (en este caso vidrio con ITO) y se rota para obtener una película delgada y uniforme.

Inicialmente se cubre con cinta mágica de la marca 3M una pequeña parte del sustrato con ITO que funcionará como ánodo. Se deposita por goteo la solución del *PEDOT:PSS* hasta que se cubra por completo el sustrato. Se inicia la centrifugación con un tiempo de subida de 4 s con una velocidad final (de rampa) de 2000 Revoluciones Por Minuto (*RPM*) durante 1 min. Posteriormente la película se coloca en una mufla a una temperatura entre 70-80 °C y se deja 12 h, para optimizar la adhesión de la película orgánica al ITO y evitar la humedad.

La película orgánica activa se deposita de forma similar que el *PEDOT:PSS*, pero a 1200 *RPM* durante 30 s. Es importante aclarar, que el tiempo en que se mantenía la velocidad de

rampa depende de la cantidad de solvente que contiene la solución usada para la elaboración de la película, es decir, el tiempo debe ser suficiente para que el disolvente se evapore por completo durante la centrifugación. Después de este proceso, la película se coloca en una mufla a una temperatura entre 70-80 °C durante 20 *min*. Una vez que la muestra se extrae de la mufla, se le retira la cinta mágica.

Usando cinta mágica se cubrió la película dejando al descubierto la zona más uniforme (generalmente el centro) para así poder usarla como área activa de la celda. El área activa para las celdas OPVs fue aproximadamente de 0.04 -0.09 cm^2 , tal como se muestra en la figura 3.7.

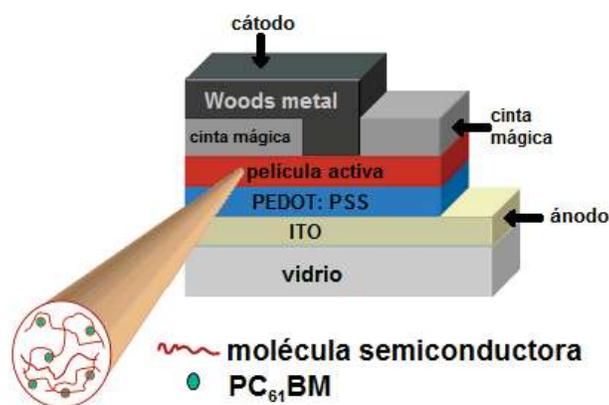


Figura 3.7: Configuración experimental de las celdas fabricadas.

3.5. Deposición del Wood's metal

Como cátodo de las celdas se usó la aleación Wood's metal, para su deposición, primero se calentó en una parrilla un poco de la aleación sobre un portaobjetos de vidrio a una temperatura de aproximadamente 110 °C, para evitar una solidificación demasiado rápida y tener tiempo de manipularla (el punto de fusión del Wood's metal es de 75°C).

Durante el proceso de fusión, el Wood's metal generalmente forma una película sólida en su superficie que debe ser removida para dejar al descubierto la superficie fundida del metal, optimizando así, el contacto entre la película orgánica y la aleación. Usando un alambre metálico se removió esta película y después de esto se depositó por goteo sobre el área activa de las celdas (ver figura 3.8).



Figura 3.8: Deposición del Wood's metal. a) Se deja calentar la aleación a una temperatura mayor a 75°C , al igual que la celda donde se hará el depósito, b) Se deposita el Wood's metal directamente en el área activa de la celda y posteriormente se retira de la parrilla para que la aleación se solidifique.

La celda sobre la que se deseaba aplicar la aleación también se calentó a la misma temperatura, para así lograr que el Wood's metal cubriera en su totalidad el área activa de la celda. Una vez depositado el Wood metal sobre el área activa, la celda era retirada de la parrilla y se colocaba a temperatura ambiente para que el cátodo se solidificara. En la figura 3.9 se muestra una celda solar en su estado final.

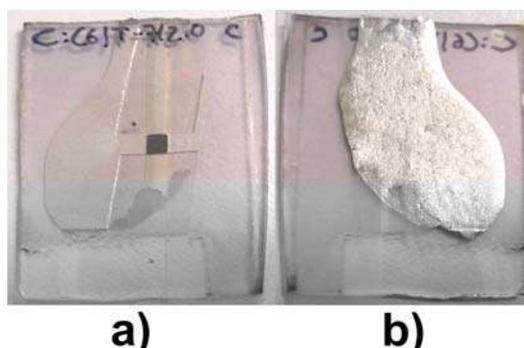


Figura 3.9: Fotografía de una de las celdas fabricadas. a) El área activa (zona oscura de la película) tiene una área aproximada de 0.04 cm^2 . b) Se muestra el reverso para dejar al descubierto el cátodo de Wood's metal.

Capítulo 4

Análisis y Discusión de Resultados

4.1. Morfología de películas

Aunque la estructura de las películas poliméricas empleadas para la fabricación de celdas solares es amorfa, su análisis morfológico es de gran importancia ya que se puede tener información de la uniformidad de la película, así como también de su estructura.

Se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para realizar las mediciones de morfología y espesor de las películas (ver figura 4.1).

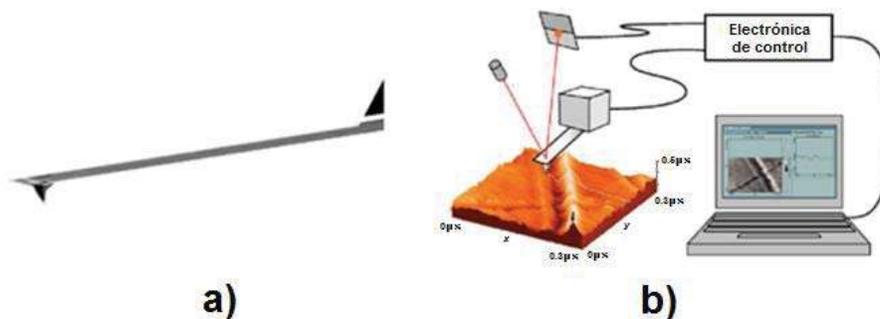


Figura 4.1: Diagrama de operación de un AFM. a) Cantiléver de $228 \mu\text{m}$ de longitud fabricado en silicio con punta integrada y b) sistema de detección de deformaciones y control de posición del cantiléver en operación.

Debido al diseño de las celdas la mayoría de las cargas libres se generan en la primera interfaz que se encuentra la luz incidente (en las cercanías del ITO), así que los electrones de-

ben viajar casi en su totalidad el ancho de la película orgánica, siendo de gran importancia los espesores de esta película para un transporte de cargas eficiente.

Si bien una película gruesa absorbe más luz (generando así más cargas), es posible que los electrones no encuentren fases donador-aceptor conexas que tracen una trayectoria en contacto con el cátodo, por lo que una buena parte de las cargas se pierden en recombinaciones relacionadas con saltos de electrones a fases ricas en huecos generando con esto corrientes bajas. Por esta razón se hicieron varias mediciones del espesor de las películas antes de fabricar celdas para así poder encontrar la forma más adecuada de deposición (recordemos que los espesores para este tipo de películas son del orden de 100 nm), ya que en las primeras mediciones de voltajes de circuito abierto (V_{oc}) y densidades de corriente de corto circuito (J_{cs}) para las celdas, se registraban muy bajas corrientes debido a que las películas tenían espesores de 300 nm aproximadamente.

En la siguiente figura se hace una comparación de la morfología de las películas fabricadas con las soluciones $MEH-PPV: PC_{61}BM$ y $MEH-PPV: M1: PC_{61}BM$.

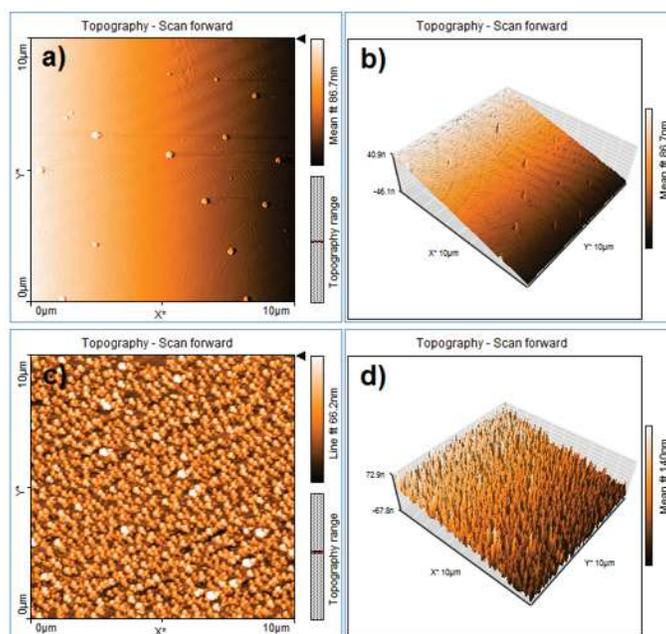


Figura 4.2: a) Morfología y b) imagen 3D de películas orgánicas $MEH-PPV: PC_{61}BM$ (en proporción 1:2). c) Morfología y d) imagen 3D de películas $MEH-PPV: M1: PC_{61}BM$ (con proporción 1:1:2).

Se puede observar que mientras la película $MEH-PPV: PC_{61}BM$ es muy homogénea, en la de $MEH-PPV: M1: PC_{61}BM$ se visualiza claramente la presencia de gránulos debido a

una separación de fases donadoras yceptoras de electrones grandes, propias de la arquitectura de heterounión de bulto. Se cree que estas fases grandes proporcionan las trayectorias cuasi-continuas que facilitan el transporte de carga eléctrica hacia los electrodos, reduciendo al mínimo los saltos en áreas ricas de cargas opuestas limitando la recombinación y aumentando la corriente [5], lo cual permite una mayor área de contacto mejorando la fotocorriente producida en las celdas fabricadas con esta mezcla, alcanzándose densidades de corriente de corto circuito $J_{cs} \sim 5 \text{ mA/cm}^2$. Para las celdas de la mezcla *MEH-PPV* y *PC₆₁BM* se registraron $J_{cs} \sim 2,46 \text{ mA/cm}^2$.

Se hicieron las mismas pruebas para el polímero *P3HT* para estudiar el comportamiento de las mezclas del *P3HT* y el fullereno *PC₆₁BM*, con y sin la molécula *M1*.

Recordemos que el transporte eficiente de carga depende de muchos factores, entre los cuales se encuentra el espesor y la morfología de la película activa, el proceso de deposición, etc., por lo que no se puede asegurar que para todas las mezclas de materiales el comportamiento sea el mismo, por ejemplo para las celdas fabricadas usando como matriz polimérica al *P3HT*, las mejores eficiencias de conversión eléctrica se encontraron en la mezcla *P3HT : PC₆₁BM* comparadas con las celdas de *P3HT : M1 : PC₆₁BM* en la figura 4.3 se observa la morfología para ambas celdas.

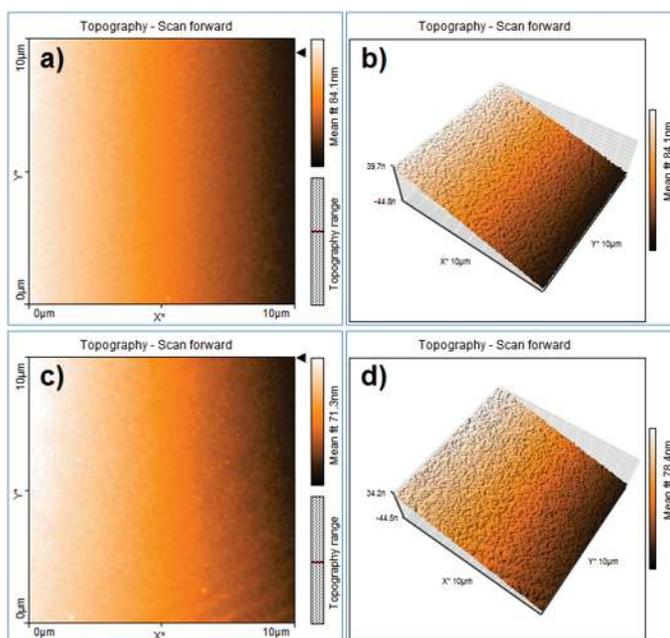


Figura 4.3: a) Morfología y b) imagen 3D de películas orgánicas *P3HT*: *PC₆₁BM* (en proporción 1:2). c) Morfología y d) imagen 3D de películas *P3HT* : *M1* : *PC₆₁BM* (1:1:2).

Es importante mencionar que con las celdas fabricadas con la mezcla de *P3HT* y *PC₆₁BM* se obtuvieron las mejores densidades de corriente de corto circuito J_{cs} ($\sim 7,35 \text{ mA/cm}^2$) y por lo tanto las mejores eficiencias de conversión eléctrica. Para las celdas de *P3HT* : *M1* : *PC₆₁BM* se obtuvieron $J_{cs} \sim 4,73 \text{ mA/cm}^2$.

Por otro lado, se hicieron pruebas con dos polímeros nuevos llamados *policarmen* (*C*) y *poliígrid* (*I*) utilizando estos compuestos como el material donador de electrones de las celdas. Como no se tenía mucha información sobre estos compuestos, se empezó por encontrar el mejor disolvente. Para esto se utilizó la mezcla *C* : *PC₆₁BM*, en proporción de peso 1:2, disuelta en tres disolventes: diclorometano, cloroformo y tolueno. Al querer disolver la mezcla en el diclorometano se encontró que esta no era soluble, por lo que se desechó la idea de seguir haciendo pruebas con este disolvente.

Al encontrar la morfología de películas hechas con la mezcla *C* : *PC₆₁BM* disuelta en cloroformo y el tolueno respectivamente, se puede observar que no se encuentran diferencias significativas (figura 4.4), lo que concuerda con el hecho de que las eficiencias de las celdas correspondientes fueron similares.

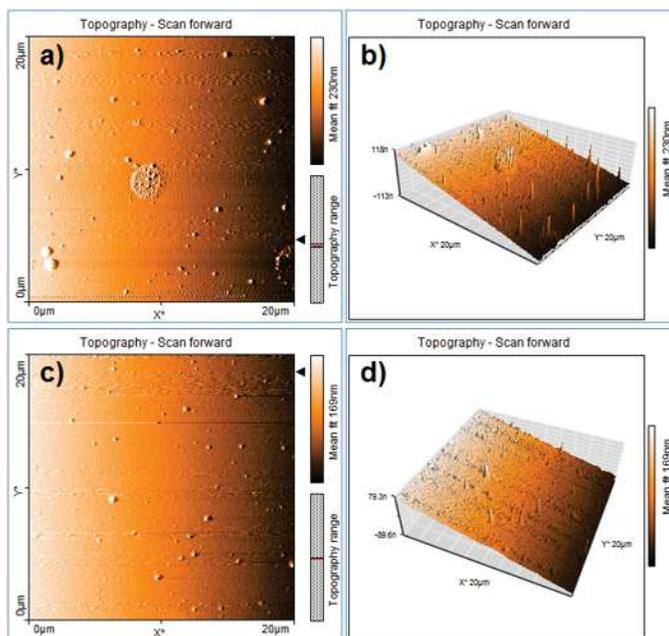


Figura 4.4: Morfología de películas de *C* : *PC₆₁BM* (en proporción 1:2) usando como disolvente al a) cloroformo y al c) tolueno. Imagen 3D de la película *C* : *PC₆₁BM* en b) cloroformo y d) tolueno.

También se hicieron celdas con la mezcla $C : M1 : PC_{61}BM$ (en proporción de peso 1:1:2) disuelta en cloroformo para observar su comportamiento respecto a las $C : PC_{61}BM$ usando el mismo disolvente. Como se puede observar en la figura 4.5, la morfología de la película $C : M1 : PC_{61}BM$ es más homogénea, debido a esto se cree que las celdas hechas con esta solución presenten una mejora en la producción de corriente, ya que las condiciones de deposición fueron las mismas para ambos casos.

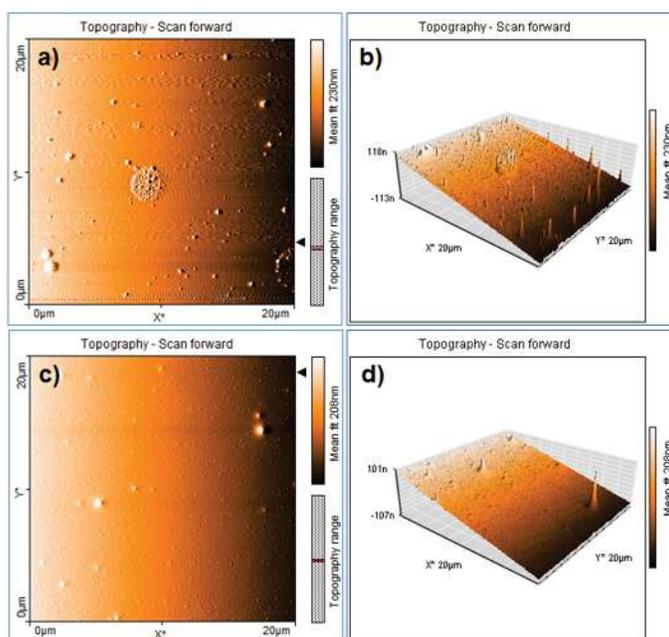


Figura 4.5: a) Morfología de películas a) $C : PC_{61}BM$ (en proporción 1:2) y su b) imagen en 3D. Morfología de películas c) $C : M1 : PC_{61}BM$ (1:1:2) y su d) imagen en 3D. Se usó al cloroformo como disolvente.

Cabe señalar que en las mezclas donde se utilizaron *policarmen* y *poliíngrid*, se requirió una cantidad mayor de disolvente, por lo que al depositar las películas se obtuvieron espesores menores (del orden de 40 a 70 nm) que en las películas hechas con los polímeros comerciales *MEH-PPV* y *P3HT* (80 a 110 nm). Las J_{CS} registradas para las mezclas $C : PC_{61}BM$ en cloroformo y tolueno fueron 0.98 y 1.03 mA/cm^2 respectivamente. Las celdas donde además se empleó *MI* alcanzaron $J_{CS} \sim 2,13 mA/cm^2$.

En cuanto a morfología se refiere, las películas de $I : PC_{61}BM$ no tuvieron diferencias apreciables respecto a las $I : M1 : PC_{61}BM$ (ver figura 4.6). Las J_{cs} fueron $\sim 0,8$ y 2.97 mA/cm^2 , respectivamente.

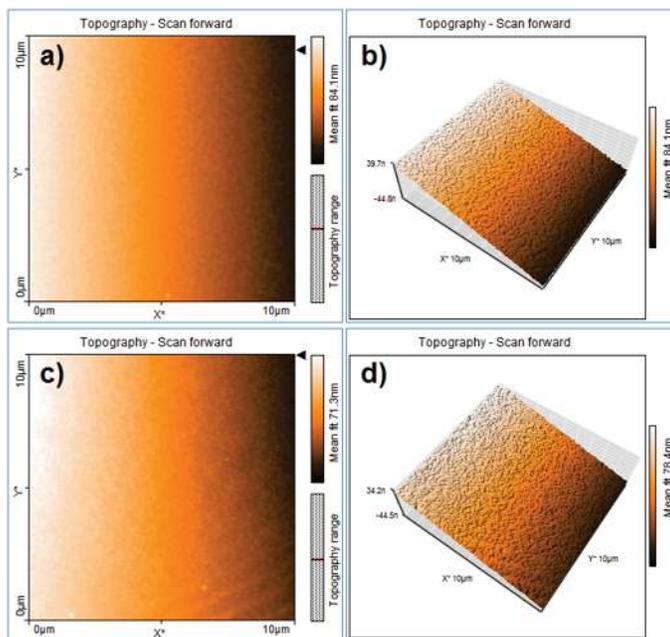


Figura 4.6: Morfología de películas a) $I : PC_{61}BM$ (en proporción 1:2) y su b) imagen en 3D. Morfología de películas c) $I : PC_{61}BM$ (en proporción 1:2 y su d) imagen en 3D. Se usó como disolvente al cloroformo.

Es importante hacer notar que tanto para las celdas de *policarmen* como para las de *poliíngrid*, las mejores corrientes se encuentran en las celdas fabricadas con las mezclas que presentan la molécula *M1* y usando como disolvente al cloroformo. Además las celdas fabricadas con estas moléculas registraron J_{cs} bajas comparadas con las de las celdas de *MEH-PPV* y *P3HT* (como se muestra en la 4.1), pero hay que recordar que las moléculas nuevas son de laboratorio, así que estos resultados, para ser la primera prueba, son más que aceptables. Esto da esperanza a que en México se fabriquen materiales para la fabricación de celdas poliméricas y con ello, la disminución en el costo de las mismas.

Los resultados anteriormente expuestos se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros eléctricos de celdas con mejores desempeños para cada tipo de diseño. Se usó cloroformo como disolvente en la mayoría de las mezclas.

MATERIALES (PROPORCIÓN EN PESO)	V_{oc} (mV)	J_{cs} (mA/cm ²)
<i>MEH-PPV : PC₆₁BM</i> (1:2)	532	2.46
<i>MEH-PPV : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	536	5
<i>P3HT : PC₆₁BM</i> (1:2)	528	7.35
<i>P3HT : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	575	4.73
<i>C : PC₆₁BM</i> (1:2)	630	0.98
<i>C : PC₆₁BM</i> (1:2) en tolueno	456	1.03
<i>C : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	669	2.13
<i>I : PC₆₁BM</i> (1:2)	622	0.88
<i>I : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	503	2.97

4.2. Caracterización electro óptica y eficiencias

Una parte importante de la caracterización es la comparación entre el espectro de absorción de la mezcla utilizada para la fabricación de las celdas solares y sus respectivos IPCES, que nos da una idea de la proporción de la luz absorbida en la celda que se está convirtiendo en energía eléctrica. Estos resultados se muestran a continuación.

Como se puede observar en la figura 4.7 y 4.8 los IPCES de las celdas donde se usó *MEH-PPV* y *P3HT* tienen una correspondencia con sus espectros de absorción, lo cual nos indica que las cargas se están fotoproduciendo en el rango de la longitud de onda en donde absorben los materiales, esto es señal de que las celdas funcionan adecuadamente en cuanto a la generación de los portadores de carga se refiere. Más aun, obsérvese en la figura 4.7 b) que el IPCE de la celda *MEH-PPV : M1 : PC₆₁BM* tiene una región con mayor rango de absorción por lo que la hay más cargas generándose de las esperadas.

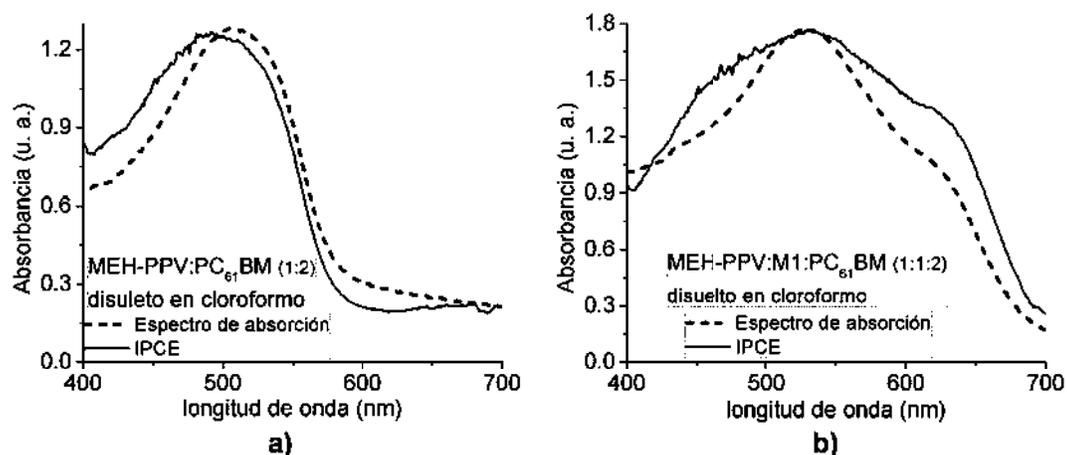


Figura 4.7: Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas con matriz polimérica *MEH-PPV*.

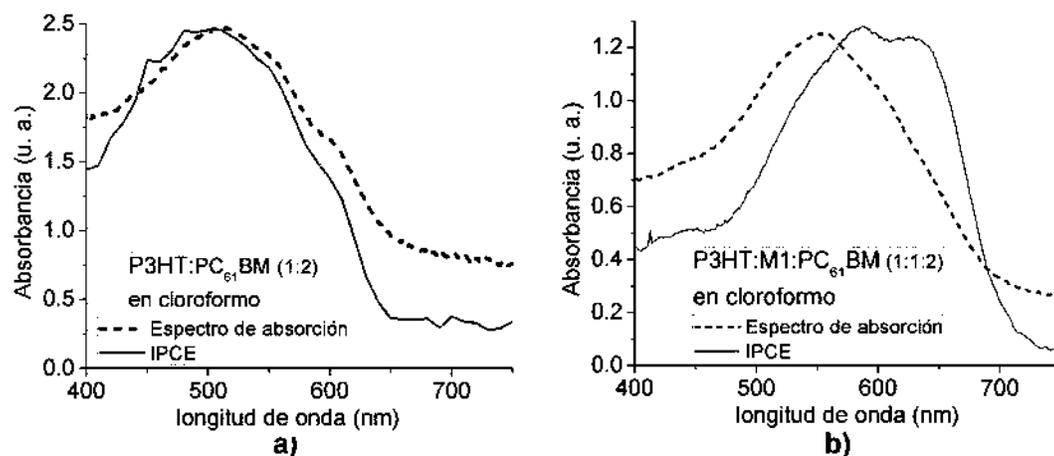


Figura 4.8: Comparación de los espectros de absorción de IPCEs de las celdas con matriz polimérica *P3HT*.

En el caso de las celdas fabricadas con *C*: PC₆₁BM usando tolueno y cloroformo como disolvente se puede observar que el rango de absorción del *polycarmen* es más amplio que el de los IPCEs de las celdas, teniendo un rango de absorción mayor donde se usó el cloroformo, esto puede ser por los distintos espesores de las películas y a la calidad óptica de las mismas, por ejemplo, en la figura 4.9 b) se observa más esparcimiento en la región de 700 nm comparada con la figura 4.9 a) (observar la línea punteada en ambas figuras).

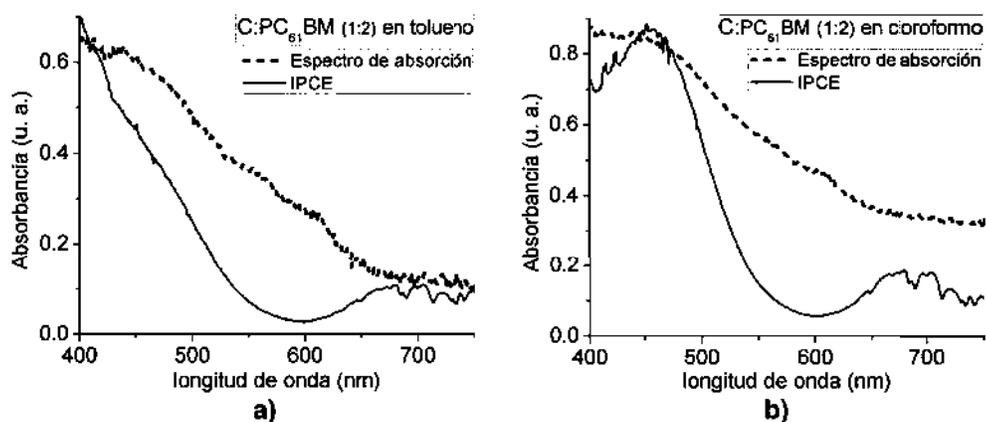


Figura 4.9: Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas C: $PC_{61}BM$. Se usó tolueno y cloroformo como disolvente.

Para las celdas C : M1 : $PC_{61}BM$ se obtuvieron mejores resultados, ya que al agregar la molécula M1 la región de absorción presenta un corrimiento hacia el IR, lo cual ayudó a tener mejores desempeños en las celdas (figura 4.10 inciso b).

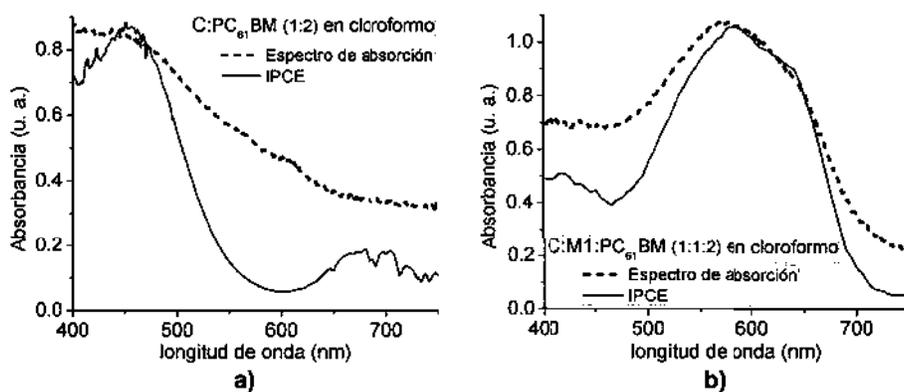


Figura 4.10: Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas C : $PC_{61}BM$ y C : M1 : $PC_{61}BM$. Se utilizó al cloroformo como disolvente.

En la figura 4.11 se puede observar que el comportamiento de los IPCEs y espectros de absorción de las mezclas donde se usó *poliíngrid* como material donador es similar a las celdas $C : PC_{61}BM$ y $C : M1 : PC_{61}BM$.

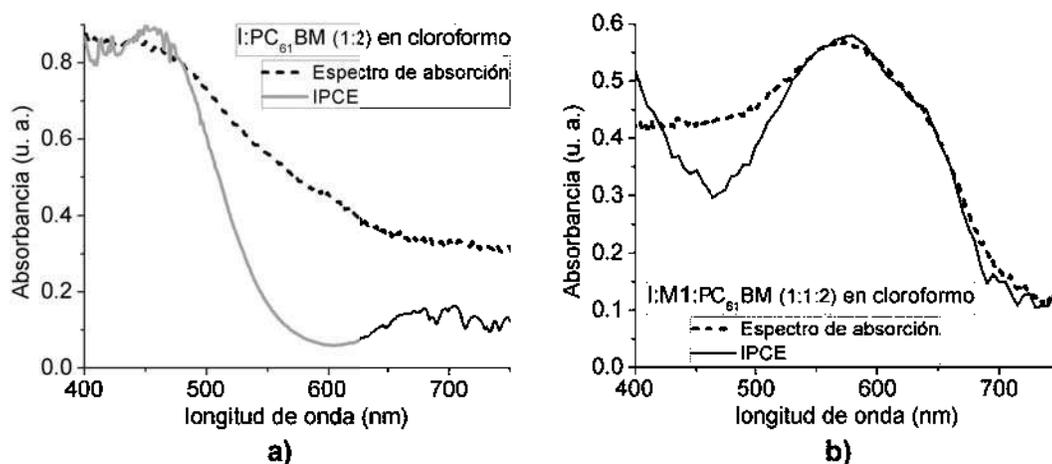


Figura 4.11: Comparación de los espectros de absorción e IPCEs de las celdas con matriz polimérica *poliíngrid*.

Después de ver que las cargas se están produciendo, lo que sigue es verificar que las cargas libres están llegando a los electrodos, esto se puede observar a través de las curvas J-V. Para la medición de estas curvas, cada celda se expuso a la radiación luminosa de una lámpara de Xenón a una potencia fija de 100 mW/cm^2 (de acuerdo con la condición AM 1.5) como se muestra en la figura 4.12.

Se aplicaron voltajes en un rango de -0.05 a 0.08 V para medir la corriente producida, esto se realizó con una fuente y medidor de corriente voltaje (Keithley SourceMeter 2000) conectado a la PC y mediante una interfaz en LabVIEWTM se adquirieron los datos.

Se seleccionaron las celdas con mejores desempeños para cada diseño de las celdas fabricadas y se encontraron sus curvas características (figura 4.13).

Si bien el comportamiento de la mezcla de *MEH-PPV* y $PC_{61}BM$ es bastante bueno ($\eta \sim 0.6\%$ con $FF = 0,3$), las celdas que además contienen la molécula *M1* mostraron un aumento considerable tanto en la densidad de corriente J_{cs} , como en el voltaje V_{oc} , incrementándose también la potencia máxima y por tanto la eficiencia de la celda ($\eta \sim 1,06\%$ con un $FF = 0,36$). Aunque en realidad esto ya se esperaba pues en trabajos anteriores ya se habían realizado estas pruebas [11].

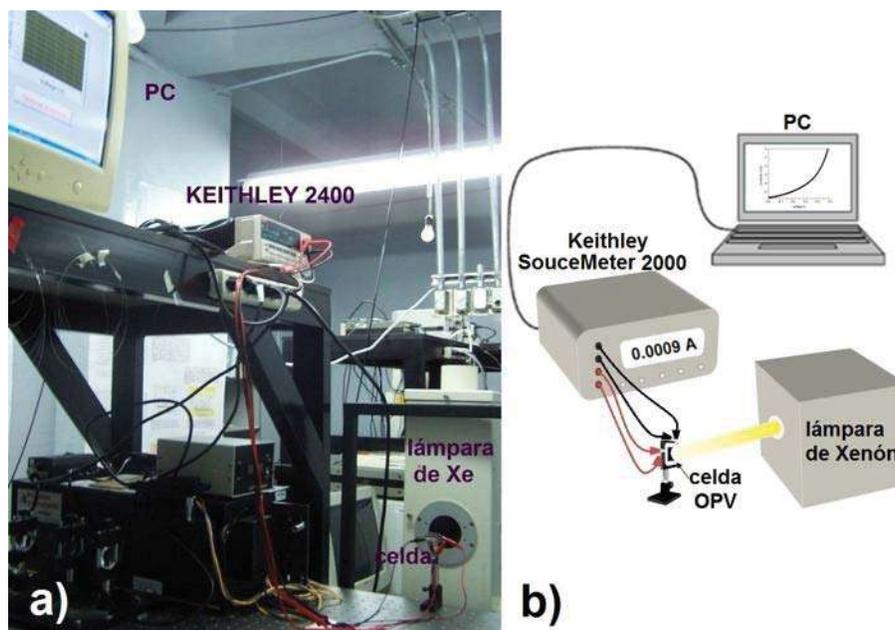


Figura 4.12: a) Arreglo experimental utilizado para la medición de las curvas J-V y b) esquema de dicho arreglo. La celda se irradia con la luz de la lámpara de Xenón. Utilizando una fuente y medidor de corriente voltaje (Keithley SourceMeter 2000) se aplican voltajes de -0.05 - 0.08 V para medir la corriente producida, con estos datos se construyen las curvas características.

Es importante señalar que este trabajo se obtuvieron mejores eficiencias que anteriormente, tal vez porque se tomaron áreas de 0.4 cm^2 (del orden de las áreas con las que se han reportado las mejores eficiencias en celdas), las cuales fueron menores que las tomadas antes (aproximadamente de 1 cm^2). La reducción del área activa ayuda a disminuir las anomalías en la morfología e incrementa la calidad del área activa.

Cabe mencionar que aunque las celdas con $P3HT : M1 : PC_{61}BM$ tuvieron eficiencias muy buenas ($\eta \sim 0,89\%$) como se muestran en la tabla 4.2, las celdas con mejor desempeño (o mayor eficiencia) se obtuvieron para la mezcla $P3HT : PC_{61}BM$, dicha eficiencia fue de $\eta \sim 1,75\%$ con un $FF = 0,45$, que compiten con las eficiencias de celdas reportadas usando grafeno (con una eficiencia de conversión eléctrica de 1.4%) [22].

En cuanto a las celdas fabricadas usando los polímeros *policarmen* y *poliíngrid* como ya se dijo anteriormente, se obtuvieron resultados muy buenos, correspondiendo las eficiencias más altas a las celdas con $C : M1 : PC_{61}BM$ (1:1:2), donde se obtuvieron eficiencias del orden de 0.46% con $FF = 0,32$.

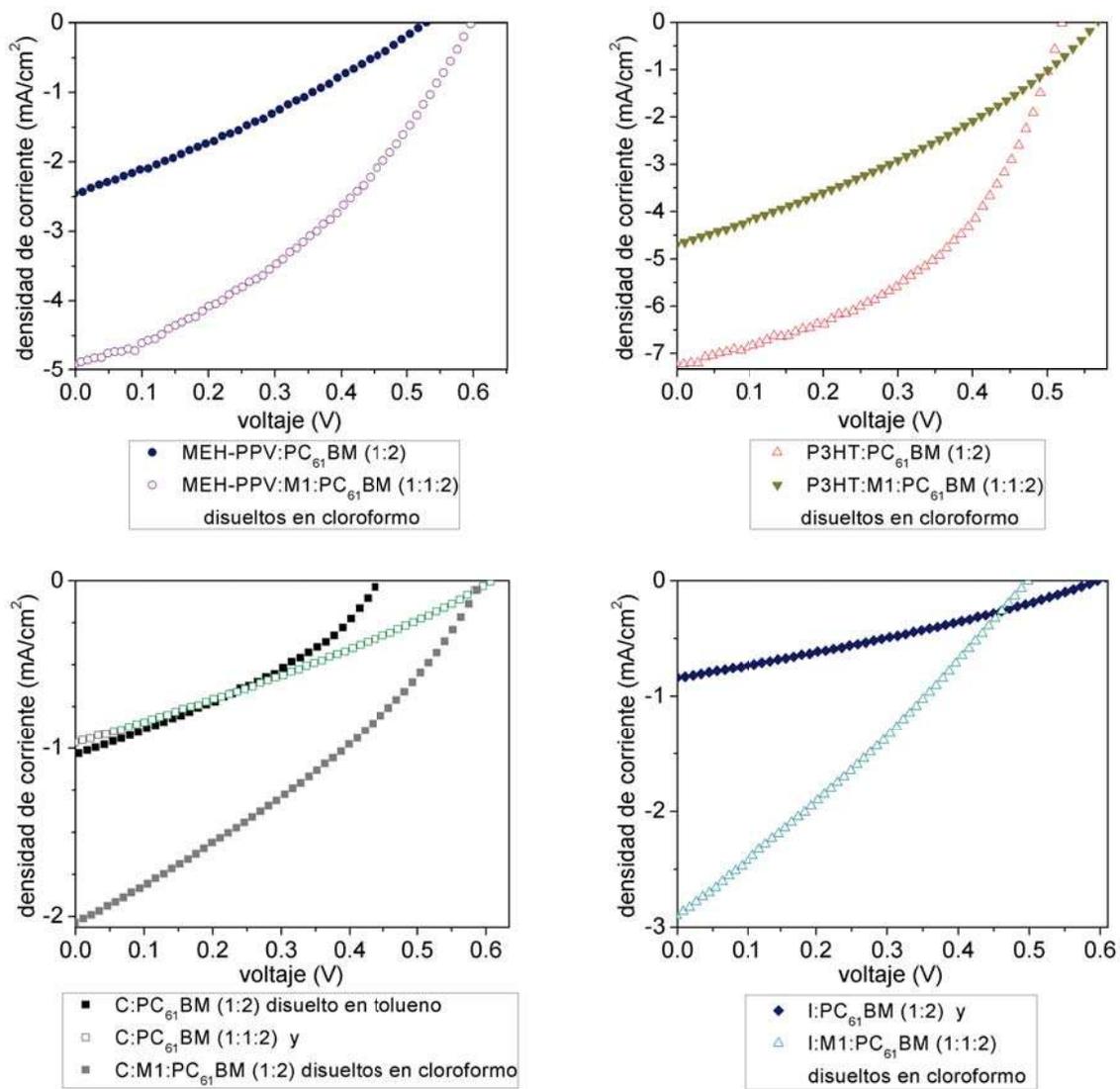


Figura 4.13: Curvas J-V para las mejores celdas de cada uno de los tipos fabricados.

En la tabla 4.2 se resumen todos los parámetros de conversión electro óptica obtenidos para las distintas celdas.

Tabla 4.2: Parámetros de conversión electro óptica y eficiencias de celdas con mejores desempeños para cada tipo de diseño. Se usó cloroformo como disolvente en la mayoría de las mezclas.

MATERIALES (PROPORCIÓN EN PESO)	V_{oc} (mV)	J_{cs} (mA/cm ²)	FF	η (%)
<i>MEH – PPV : PC₆₁BM</i> (1:2)	532	2.46	0.30	0.6
<i>MEH – PPV : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	536	5	0.36	1.06
<i>P3HT : PC₆₁BM</i> (1:2)	528	7.35	0.45	1.75
<i>P3HT : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	575	4.73	0.33	0.89
<i>C : PC₆₁BM</i> (1:2)	630	0.98	0.28	0.17
<i>C : PC₆₁BM</i> (1:2) en tolueno	456	1.03	0.34	0.16
<i>C : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	669	2.13	0.32	0.46
<i>I : PC₆₁BM</i> (1:2)	622	0.88	0.29	0.16
<i>I : M1 : PC₆₁BM</i> (1:1:2)	503	2.97	0.28	0.42

Capítulo 5

Conclusiones

Se diseñaron, fabricaron y caracterizaron celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs) en estado sólido empleando la arquitectura de heterounión de bulto y un sistema de materiales polímero-fullereno donde se utilizaron los polímeros semiconductores *MEH-PPV*, *P3HT*, *poliíngrid* y *policarmen* como materiales donadores de electrones y al fullereno *PC₆₁BM* como aceptor de electrones (sensibilizador). Además se usó la molécula de bajo peso molecular llamada *MI* diseñada por el GPOM del CIO. Buscando mejorar el transporte de huecos entre la película activa y el ITO se emplearon películas de *PEDOT:PSS* en todas las celdas fabricadas, mejorando con esto la eficiencia y estabilización del voltaje V_{oc} y la corriente J_{sc} . Para los dispositivos diseñados, se usó como ánodo al óxido de indio estaño (ITO) y como cátodo al Wood's Metal, que es una aleación de bismuto, cadmio, estaño y plomo de fácil deposición. El área activa de las celdas fue para todos los casos de aproximadamente 0.04 cm^2 .

Los espesores que se manejaron para las películas activas fueron del orden de $80 - 110 \text{ nm}$ para las celdas donde se utilizó *MEH-PPV* y *P3HT* y para las celdas donde se usó *policarmen* y *poliíngrid* fueron alrededor de $40 - 70 \text{ nm}$, ya que aquí se utilizó más disolvente en las mezclas.

Mediante varios arreglos experimentales se encontraron las curvas J-V empleando una fuente de Xenón que simula la radiación solar e intensidad en la condición AM 1.5. De estas mediciones se estimó la eficiencia de conversión eléctrica η de los dispositivos diseñados.

La molécula *MI* permitió elevar los voltajes V_{oc} y corrientes J_{sc} y por tanto se incrementaron las eficiencias de conversión registradas en los dispositivos de *MEH-PPV*, obteniendo 1.06% de eficiencia en conversión eléctrica con FF de 0.36 , $V_{oc} \sim 536 \text{ mV}$ y J_{sc} de 5 mA/cm^2 para las

celdas donde se empleo la molécula *MI*. Para los dispositivos fabricados con la mezcla de *MEH-PPV* y *PC₆₁BM* (con proporción 1:2) se obtuvo 0.6% de eficiencia con un $FF = 0,3$. La mejor eficiencia de conversión se registró en las celdas fabricadas con la mezcla de *P3HT* y *PC₆₁BM* en proporción de peso 1:2 obteniéndose voltajes de circuito abierto (V_{oc}) de ~ 528 mV, densidades de corriente de corto circuito (J_{sc}) de $\sim 7,35$ mA/cm² y un eficiencia de conversión eléctrica η de $\sim 1,75$ % con un $FF = 0,45$. Dicha eficiencia es mayor que la de los dispositivos reportados agregando grafeno a la mezcla *P3HT* y *PC₆₁BM* en proporción 1:1, la cual es del 1.4%. Para las celdas de *P3HT : M1 : PC₆₁BM* se obtuvieron porcentajes de eficiencias de conversión energética de 0.89% con FF de 0.33.

Es importante mencionar que la manufactura de las celdas fabricadas se realizó completamente en condiciones atmosféricas y prescindiendo de equipos de alto vacio, lo que lo hace más atractivo para la comercialización a gran escala de celdas OPVs. Cabe señalar que mientras se tenga un mayor control en las condiciones de fabricación usando el Wood's metal como cátodo, las eficiencias irán en aumento, esto al ir perfeccionando el método y diseñando técnicas que eviten los efectos nocivos de la humedad y el oxígeno sobre las celdas (degradación).

Se probaron dos compuestos nuevos (*policarmen* y *poliíngrid*) candidatas para la fabricación de celdas por su amplio espectro de absorción en el visible. Se encontró que los espectros de absorción de las mezclas donde se agregó la molécula *MI* se comportaron mejor, es decir, tuvieron una mayor absorción incrementándose con esto las corrientes. Por tanto, las mejores eficiencias de las celdas *policarmen* y *poliíngrid* se encontraron en las celdas fabricadas con las mezclas que presentan la molécula *MI* usando como disolvente al cloroformo, obteniendo $V_{oc} \sim 669$ mV, $J_{sc} \sim 2,13$ mA/cm², $FF = 0,32$ y una eficiencia del 0.46% para las celdas *C : M1 : PC₆₁BM*, y $V_{oc} \sim 503$ mV, $J_{sc} \sim 2,97$ mA/cm², $FF = 0,28$ y una eficiencia del 0.42% para las celdas *I : M1 : PC₆₁BM*.

Aunque las celdas fabricadas con las moléculas *C* e *I* registraron eficiencias de conversión bajas comparadas con las de las celdas de *MEH-PPV* y *P3HT*, hay que recordar que las moléculas nuevas son de laboratorio, así que estos resultados para ser la primera prueba, son más que aceptables. Esto da esperanza a que en México se fabriquen materiales para la fabricación de celdas poliméricas y con ello, la disminución en el costo de estas.

Referencias

- [1] “*Hacia una economía verde: guía para el desarrollo sostenible y la erradicación de la pobreza*”, PNUMA 2011, http://www.pnuma.org/eficiencia/recursos/documentos/GER_synthesis_sp.pdf
- [2] AARON L. WADELL y STEPHEN R. FORREST, “*High Power Organic Solar Cells from Efficient Utilization of Near-Infrared Solar Energy*”, Green Power Magazine
- [3] “*Energía fotovoltaica:*”http://solar.nmsu.edu/wp_guide/energia.html
- [4] TRACEY M. CLARKE y JAMES R. DURRANT, “*Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*”, Chem. Rev. 2010, vol. 110, p. 6736-6767.
- [5] J. FRANCISCO SALINAS ET AL., “*Solar cells based on organic molecules and polymers*”, Proc. of SPIE 2009, vol. 7499 74991G-1.
- [6] VISHAL SHROTRIYA, “*Organic Photovoltaics Polymer Power*”, Nature Photonics. The technology Focus: Organic Photovoltaics, August 2009, vol. 3, p. 447-449.
- [7] VALERIE C. COFFEY, “*Solar Concentrators: Using Optics to boost Photovoltaics*”, Optics & Photonics News, January 2011, Vol. 22 No. 1, p.23-27.
- [8] “*Tendencias globales en Energía Verde 2009*”, http://www.pnuma.org/informacion/comunicados/2010/15Julio2010/1cpb35n_i.htm
- [9] HARALD HOPPE y N. SERDAR SARICIFCI, “*Polymer Solar Cells*”, Adv Polym Sci, 2008, vol. 214, p. 1-86.
- [10] MARÍA LOURDES MIRANDA, “*Diseño, Fabricación y caracterización de celdas solares inorgánico-orgánicas y orgánicas*”, Tesis de Licenciatura, Fac. de Cs. Físico Matemáticas (UMSNH) - CIO, Morelia, Mich., Octubre 2007, Capítulo 1 y 2.

- [11] J. FRANCISCO SALINAS, “*Fabricación y estudio de celdas fotovoltaicas basadas en polímeros y moléculas orgánicas*”, Tesis de Maestría (Óptica), CIO, León, Gto., Septiembre 2009.
- [12] DAVID DOUGLAS, “*Report: Organic photovoltaic cells*”, The Department of Chemistry at University of Illinois at Urbana 2005, http://chemistry.illinois.edu/research/organic/seminar_extracts/2005_2006/Davis_douglas.pdf
- [13] J. LUIS MALDONADO y GABRIEL RAMOS, “*Opto-electrónica (plástica); nueva tecnología*”, Boletín de la Sociedad Mexicana de Física, vol. 22, n. 3, julio-septiembre del 2008, p. 131-136.
- [14] YASUHIKO SHIROTA y HIROSHI KAGEYAMA, “*Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices*”, Chem. Rev. 2007, vol. 107, p. 953-1010.
- [15] VEACESLAV COROPCEANU ET AL., “*Charge Transport in Organic Semiconductors*”, Chem. Rev. 2007, vol. 107, p. 926-952.
- [16] SERAP GÜNES, HELMUT NEUGEBAUER y N. SERDAR SARICIFTCI, “*Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*”, Chem. Rev. 2007, vol. 107, p. 1324-1338.
- [17] N. SERDAR SARICIFTCI ET AL., “*Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*”, Science 1992, vol. 258, n. 5087, p. 1474-1476.
- [18] EDITORES: SAM-SHAJING SUN y N. SERDAR SARICIFTCI, “*Organics Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*”, Taylor & Francis Group, 2005.
- [19] GRUPO DE FOTONICA DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, “*Células Fotovoltaicas Orgánicas Procesables Desde Solución.*” <http://es.scribd.com/doc/14715156/Celulas-fotovoltaicas-organicas-procesables-desde-solucion>
- [20] J. FRANCISCO SALINAS ET AL., “*On the use of Woods metal for fabricating and testing polymeric organic solar cells: An easy and fast method*”, Solar Energy Materials and Solar Cells 2011, vol. 95, p. 595-601.
- [21] “*Propiedades de varios materiales.*” <http://www.sigmaaldrich.com>
- [22] ZHIYONG LIU ET AL., “*Graphene doping of P3HT: PCBM photovoltaic devices*”, Solar Energy Materials and Synthetic Metals 2010, vol. 160, p. 1036-1039.