



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

**“Fabricación, estudio, modelado y análisis de
estabilidad-degradación en celdas solares de
materiales poliméricos y molécula pequeña”**

T E S I S

Que presenta

MAGALY RAMÍREZ COMO

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

**EN LA ESPECIALIDAD DE
INGENIERÍA ELÉCTRICA**

Directores de la Tesis:

**Magali Estrada del Cueto
Victor Samuel Balderrama Vázquez**

Ciudad de México

Noviembre, 2020

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de maestría y doctorado otorgada bajo el número de becario 587630 y adjudicada al número de CVU 704226. Agradezco a CINVESTAV por los apoyos para obtención de grado, para estancia de investigación y para asistencia a congreso.

Este trabajo ha sido financiado por el CONACYT bajo proyecto No. 237213 y la beca de postdoctorado de la convocatoria 2015-1 bajo el número de becario 290941 y adjudicada al número de CVU 227699. También ha sido financiado por el proyecto SEP-CINVESTAV No. 32, por Cátedra-CONACYT para Jóvenes Investigadores bajo la convocatoria 2017 desde el proyecto número 2 “Fortalecimiento de la Capacidad Científica y Capital Humano para el Desarrollo de MEMS para la Industria” y por el proyecto “Laboratorio Nacional SEDEAM-CONACYT” bajo la Convocatoria 2019 No. 299061.

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN/FEDER) RTI2018-094040-B-I00, por la Agencia de Gestión de Ayudas Universitarias y de Investigación (AGAUR) ref. 2017-SGR-1527 y por la Institución Catalana de Investigación y Estudios Avanzados (ICREA) en el marco del Premio Academia ICREA.

Agradezco a mis asesores la Dra. Magali Estrada y el Dr. Victor S. Balderrama por sus enseñanzas sobre los procesos y la tecnología necesaria para llevar a cabo este trabajo. Les agradezco por confiar en mí y compartir conmigo su invaluable experiencia y valiosos consejos a nivel profesional y personal. Así también infinitas gracias por su tiempo, conocimiento, dedicación, apoyo, orientación y aliento a lo largo de este trabajo de tesis doctoral.

Agradezco al Dr. Lluís F. Marsal por darme la oportunidad de trabajar y aprender en su grupo de investigación Nephos en la Universitat Roviera I Virgili, España. Agradezco toda su ayuda y conocimiento para colaborar de forma efectiva. También agradezco al Dr. Josep Pallarès por sus consejos y discusiones sobre el trabajo.

Agradezco al Dr. José G. Sánchez por compartir todo su conocimiento y experiencia conmigo, por sus comentarios y sugerencias en los artículos científicos y su

valiosa amistad. Así mismo, agradezco al M. C. Angel Sacramento por darme la oportunidad de retroalimentarme a través de nuestra formación mutua, te agradezco por tu compañerismo, amistad, apoyo e invaluable ayuda durante este trabajo. Y a ambos por hacer amenos los procesos experimentales.

Expreso mi agradecimiento a todos los miembros del equipo de trabajo, pasados y presentes, por su apoyo y compañerismo: Dr. Cerdeira, Dr. Iván, Isai, Jorge, Samuel, Josué, y a los ahora Dr. Fernando, Dr. César y Dr. Yoanlys. También agradezco a los ingenieros Luis Abad, Alberto Hernández, Cesar Villeda y Brayan Arredondo por su valiosa ayuda y asistencia técnica durante este trabajo. Asimismo, agradezco a los miembros del equipo Nephos: Karen, Pili, Laura, Aurelien, Pilar, Chris, Francesc y Alfonsina, por su a compañía y amistad a través de estos años.

Le agradezco infinita y sinceramente a mis amigos: Marco y Angel, por su valiosa y prácticamente diaria compañía durante estos cinco años. También agradezco a Erika, Luisa, Angelica, Damián, Erick, Álvaro, Isaac, Rodrigo, Ganesh, Ashok, Abraham, Chuy y Lupe. A todos ustedes por compartir momentos de alegrías y tristezas, por las pláticas con y sin sentido, las infinitas experiencias, por el conocimiento compartido en diversos ámbitos, por su cariño, apoyo y ayuda incondicional mil gracias. Y a todo el alumnado y personal de la SEES y del CINVESTAV por su apoyo les agradezco.

Tomo este espacio para expresar que estoy muy agradecida con el compañero de vida que elegí, Giovanni, porque desde el inicio me mostraste tu total apoyo para que terminara este proceso de formación, porque no me dejaste caer cuando quería soltar todo, por tu paciencia y comprensión ante mis momentos de completa dedicación a este trabajo. Gracias por todo el amor, por regalarme momentos de relajación y risas, sobre todo cuando veías que realmente me hacían falta y yo me negaba a tomarlos por iniciativa propia. Gracias por estar a mi lado y por ser el hombre admirable que amo.

A mis padres Flor y Jorge, le agradezco por siempre estar presentes aún a kilómetros de distancia, por su infinito e invaluable amor y apoyo, por ser el par de pilares necesarios para tomar fuerza y afrontar con valentía cada prueba que se ha presentado en este proceso. Agradezco a mis hermanos Ita, Flor, Jorge y mis sobrinos por su amor incondicional y dotarme de energía cada que los veo.

Contenido

Agradecimientos	2
Lista de tablas	7
Lista de figuras	8
Lista de abreviaciones	13
Resumen	14
Abstract	15
Introducción	16
Historia y desarrollo de las celdas solares	16
Estado actual de las celdas solares orgánicas poliméricas y de molécula pequeña	17
Objetivos	19
Estructura de la tesis	19
Capítulo 1 Aspectos básicos de celdas solares orgánicas	21
1.1 Panorama global de las fuentes de energía primaria	21
1.2 Semiconductores orgánicos	25
1.2.1 Hibridación sp^2	26
1.3 Principios de operación de la celda solar orgánica	28
1.3.1 Generación, difusión y disociación del excitón	29
1.3.2 Transporte y colección de carga	30
1.3.3 Mecanismos que limitan la extracción de carga	31
1.3.4 Expresiones básicas de transporte de carga en celdas solares orgánicas	33
1.4 Arquitectura de las celdas solares orgánicas	35
1.4.1 Materiales de pequeña molécula vs polímeros en CSO	36
1.4.2 Arquitectura de la CSO de heterounión de volumen (BHJ)	37
1.4.3 Capas interfaciales	38
1.5 Parámetros de desempeño de celdas solares orgánicas	43
1.5.1 Voltaje de circuito abierto (V_{OC})	43
1.5.2 Corriente de corto circuito (J_{SC})	44
1.5.3 Factor de llenado (FF)	45

1.5.4	Eficiencia de conversión de potencia (PCE)	45
1.6	Circuito equivalente de una CSO	45
1.6.1	Resistencia en serie (R_S) y en paralelo (R_{SH})	47
1.7	Resumen	49
Capítulo 2	Fabricación y caracterización de una celda solar orgánica	50
2.1	Materiales	50
2.1.1	Capa activa	50
2.1.1.1	Donador de molécula pequeña p-DTS(FBTTh ₂) ₂	50
2.1.1.2	Polímero donador PTB7	51
2.1.1.3	Aceptor PC ₇₀ BM	51
2.1.2	Capas interfaciales	52
2.1.2.1	Capa transportadora de electrones (ETL)	52
2.1.2.2	Capa transportadora de huecos (HTL)	53
2.2	Preparación del dispositivo	53
2.2.1	Arquitectura de las CSOi	53
2.2.2	Método de depósito	54
2.2.2.1	Recubrimiento por rotación	55
2.2.2.2	Evaporación térmica	56
2.2.3	Proceso de fabricación de las CSOi	57
2.2.3.1	Limpieza de sustrato	57
2.2.3.2	Depósito de la capa transportadora de electrones (ETL)	58
2.2.3.3	Depósito de la capa activa	59
2.2.3.4	Depósito de la capa transportadora de huecos (HTL) y el contacto superior	60
2.3	Caracterización	62
2.3.1	Caracterización eléctrica	62
2.3.2	Eficiencia cuántica externa (EQE)	63
2.3.3	Espectroscopía de impedancia (IS)	64

2.3.4	Perfilometría	65
2.3.5	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	66
2.3.6	Espectroscopía UV-Vis	67
2.3.7	Protocolo de degradación	67
2.4	Resumen	70
Capítulo 3 Análisis del desempeño de las CSOi-SM-BHJ y CSOi-P-BHJ con PFN y ZnO como ETL		71
3.1	Caracterización eléctrica	72
3.2	Caracterización óptica	76
3.3	Caracterización morfológica	81
3.4	Caracterización fotofísica	85
3.5	Espectroscopía de impedancia	88
3.6	Conclusiones	93
Capítulo 4 Análisis de degradación de dispositivos encapsulados		94
4.1	Análisis de degradación de las CSOi-SM y CSOi-P	94
4.1.1	Modelado de la curva característica J-V	106
4.2	Desempeño de las CSOi-SM bajo luz interior	112
4.2.1	Detalles de la medición	113
4.2.2	Resultados	114
4.3	Conclusiones	120
Capítulo 5 Conclusiones generales		122
5.1	Trabajo a futuro	124
Anexos lista de contribuciones		125
Bibliografía		127

Lista de tablas

Tabla 1.1 Tiempo de amortización energética (EPBT), potencial de calentamiento global (GWP) y Costo Nivelado de la Electricidad (LCOE) para varias tecnologías de generación de energía eléctrica.....	24
Tabla 2.1 Protocolo ISOS-D-1 aplicado para analizar la estabilidad de las CSOi[65]...	68
Tabla 3.1 Parámetros de desempeño de las CSOi-SM tipos A y B para diferentes espesores de la mezcla p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM bajo el espectro AM 1.5G y para las CSOi-P de referencia C y D.	73
Tabla 3.2 Valores de los niveles de energía de los materiales utilizados para la fabricación de los dispositivos (a) tipo A y (b) tipo B tomados de la literatura [103–105].....	76
Tabla 3.3 Permitividad dieléctrica, espesor y capacitancia para cada capa.	90
Tabla 4.1 Tiempos de vida de los dispositivos encapsulados en condiciones ambientales.	97
Tabla 4.2 Parámetros obtenidos del circuito equivalente.....	109
Tabla 4.3 Parámetros de desempeño de las CSOi-SM con diferentes ETL bajo luz interior.	115

Lista de figuras

Figura 0.1 Eficiencias récord actuales de celdas solares[11].	17
Figura 1.1 Generación de electricidad durante el 2018[16].	22
Figura 1.2 Producción anual global de la industria fotovoltaica por región[27].	25
Figura 1.3 (a) Representación esquemática de la hibridación sp^2 del carbono. (b) ejemplo simple de un semiconductor orgánico conjugado con enlaces σ y π .	27
Figura 1.4 Niveles de energía de los orbitales en una molécula conjugada.	28
Figura 1.5 a) Diagrama de banda y mecanismo de generación de la fotocorriente en las CSO: (i) Fotón incidente; y generación del excitón (ii) difusión de excitón a la interfaz donador -aceptor; (iii) La separación del excitón; (iv) Transporte de carga a los electrodos respectivos; (v) colección de carga; b) Estructura interna de la mezcla de la capa activa: excitón (bicolor azul-rojo); su disociación en la heterounión en electrón/hueco (azul/rojo) y desplazamiento hasta el cátodo/ánodo.	28
Figura 1.6 Mecanismos de recombinación geminada (i) y no geminada (ii), representados en (a) el diagrama de banda y (b) en la estructura interna de la mezcla de la capa activa.	32
Figura 1.7 Estructura de una CSO de heterounión, a) convencional; b) invertida.	35
Figura 1.8 Esquema de la alineación de los niveles de energía cuando una molécula orgánica se fisisorbe en la superficie de un sustrato propuesto por el modelo ICT. (a) $\Phi_{SUB} > E_{ICT+}$; (b) $\Phi_{SUB} < E_{ICT-}$; (c) $E_{ICT-} < \Phi_{SUB} < E_{ICT+}$. El cambio inducido en el nivel de vacío es representado por Δ . Figura adaptada de [68], Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	40
Figura 1.9 Predicción según el modelo de ICT del comportamiento de estructuras Metal/orgánico, considerando: (línea negra) PFN como ETL sobre metales cuyo trabajo de extracción se encuentra entre 3.4 y 5.8 eV; (línea roja) PC ₇₁ BM sobre materiales con trabajo de extracción entre 3.4 y 5.8 eV. pe es la pendiente. Figura tomada de [69].	41
Figura 1.10 Diagrama de bandas de diferentes combinaciones de metales y materiales orgánicos, usados como ETL: a) ITO/PFN/PC ₇₁ BM [69] y b) ITO/ZnO/PC ₆₀ BM [74].	43
Figura 1.11 Ilustración de una curva característica J-V típica en oscuridad y bajo luz a 1 Sol (100 mW/cm ²) y los parámetros de desempeño de una CSO.	44
Figura 1.12 (a) Circuito equivalente utilizado en celdas solares típicas. (b) Circuito equivalente propuesto por García-Sánchez <i>et al.</i> [79].	47

Figura 2.1 Estructura química de los materiales donadores y aceptor utilizados en este trabajo de tesis.....	51
Figura 2.2 Estructura química del PFN.....	52
Figura 2.3 Estructuras invertidas utilizadas en el trabajo de tesis basadas en la heterounión de p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM y PTB7:PC ₇₀ BM.....	54
Figura 2.4 (a) Equipo de recubrimiento por centrifugado modelo WS-400B-6NPP/LITE marca Laurell Technologies Corporation. (b) Principio de trabajo del recubrimiento por rotación.....	55
Figura 2.5 Esquema básico del equipo para el depósito por evaporación térmica.	56
Figura 2.6 Esquema del proceso de limpieza de los sustratos.	57
Figura 2.7 Representación del proceso de depósito de la capa activa.	59
Figura 2.8 Diseño de los dispositivos. El área punteada en amarillo es el área de iluminación del dispositivo.	61
Figura 2.9 Representación del proceso de depósito de la HTL y el contacto superior de las CSOi.	61
Figura 2.10 Contenedor de muestras utilizado para las mediciones de caracterización.	62
Figura 2.11 (a) Unidad de fuente-medida Keithley 2400. (b) Simulador solar de Abet Technologies modelo 11000 clase tipo A.	63
Figura 2.12 Sistema IPCE-DC de la marca Laseng utilizado para las mediciones de EQE.	64
Figura 2.13 (a) Analizador de impedancia HP-4192A y (b) modelo eléctrico de tres RC en serie utilizado para IS.	65
Figura 2.14 Equipo AFM de Molecular Imaging modelo Pico SPM II (Pico +).....	66
Figura 2.15 (a) Lambda 950 UV-Visible-NIR Perkin Elmer y (b) configuración experimental para análisis de espectroscopía UV-Vis usando la esfera integradora.	67
Figura 2.16 (a) Encapsulante, (b) sistema de curado puntual LED-200 UV y (c) celdas encapsuladas.....	68
Figura 2.17 Lámpara halógena de cuarzo utilizada para el estudio de estabilidad de las CSOi.....	69
Figura 3.1 Muestra las características J-V de los dispositivos en oscuridad y bajo iluminación para diferentes espesores de la capa activa p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM. (a) tipo A y tipo C; (b) tipo B y tipo D.	72
Figura 3.2 Superposición de los valores promedios y sus desviaciones de los parámetros de desempeño en las celdas tipos A y B: a) PCE; b) J _{sc} ; c) V _{oc} ; d) FF.....	74

Figura 3.3 Variación de la resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_{SH}) con respecto al espesor de la capa activa de las celdas tipos A y B.	75
Figura 3.4 Espectros de EQE de los dispositivos (a) tipo A y (c) tipo B con diferentes espesores. Los espectros de EQE de los dispositivos tipo C y tipo D son mostrados en (a) y (c), respectivamente. (b) y (d) muestran la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) integrada para los dispositivos tipo A y tipo C, y tipo B y tipo D, respectivamente.	77
Figura 3.5 Espectros de absorción óptica UV-vis de las películas (a) PFN (azul), PFN/p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM (a diferentes espesores) y PFN/PTB7:PC ₇₀ BM (tipo C, verde); y (b) ZnO (azul), ZnO/p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM (a diferentes espesores) y ZnO/PTB7:PC ₇₀ BM (tipo D, verde). Todas depositadas sobre vidrio/ITO en las condiciones de fabricación similares a las utilizadas para fabricar los dispositivos. Se utilizó el aire como referencia.	78
Figura 3.6 Imágenes topográficas AFM (5x5 μ m) utilizando el modo de contacto intermitente (tapping mode) de la película de capa activa p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM con espesores de (a) 90 nm, (b) 130 nm, (c) 150 nm, (d) 180 nm y (e) 210 nm; (f) capa activa PTB7:PC ₇₀ BM.	82
Figura 3.7 Variación de la rugosidad de las películas delgadas de p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM como función del espesor.	83
Figura 3.8 Características de densidad de corriente versus voltaje de las CSOi (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D bajo el espectro de iluminación AM 1.5G medida a varias intensidades de luz. (e) Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) en función de la intensidad de la luz para las 4 estructuras. Las curvas se ajustaron (líneas) usando la ecuación (3.2). (f) Densidad de corriente (J_{SC}) en función de la intensidad de la luz para las 4 estructuras. Las curvas se ajustaron (líneas) usando la ecuación (3.3).	86
Figura 3.9 (símbolos abiertos) Respuesta de espectroscopía de impedancia para estructura (a) tipo A y (b) tipo B, medida en condiciones de 1 sol a varios voltajes aplicados: 0, 0.25, 0.5, 0.79 y 1 V. Las líneas continuas en (a) y (b) muestran la impedancia modelada, utilizando el modelo de tres circuitos RC que se muestra en Figura 3.10.	88
Figura 3.10 Modelo eléctrico de tres RC en serie utilizado para IS. R_1C_1 está asociado a la ETL (PFN o ZnO), R_2C_2 a la capa activa y R_3C_3 al V_2O_5	89
Figura 3.11 Valores de resistencia y capacitancia en función del voltaje, extraídos del ajuste por optimización, de los espectros de impedancia para las estructuras tipo A (a y c) y tipo B (b y d), usando el circuito equivalente de la Figura 3.10.	90

Figura 3.12 Gráfica $1/C^2$ vs V que se asemeja al comportamiento típico de Mott-Schottky.	92
Figura 3.13 Constantes de tiempo obtenidas de los parámetros de ajuste para la estructura (a) tipo A y (b) tipo B.....	92
Figura 4.1 Variación en el tiempo del PCE en las celdas tipo A, B, C y D, encapsuladas y dejadas al aire.	94
Figura 4.2 Comportamiento de la PCE normalizada a lo largo del tiempo de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D degradados bajo condiciones ambientales (aire), en escala logarítmica por el eje x.	96
Figura 4.3 Evolución de los parámetros de desempeño normalizados (a) V_{OC} , (b) J_{SC} y (c) FF a lo largo del tiempo de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).	99
Figura 4.4 Variación en el tiempo de la resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_{SH}) de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).	102
Figura 4.5 Variación de los parámetros de desempeño con respecto a la resistencia en serie (R_S) de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).	103
Figura 4.6 Variación de los parámetros de desempeño con respecto a la resistencia en paralelo (R_{SH}) de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).	104
Figura 4.7 Características de densidad de corriente versus voltaje medidas a diferentes tiempos de degradación de las CSO _i encapsuladas (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D expuestas a condiciones ambientales. Todos los dispositivos se midieron bajo un 1 sol de intensidad (100 mW/cm^2). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas sólidas son las curvas de ajuste.	107
Figura 4.8 Instrumentos utilizados para medir la iluminancia e irradiancia de la lámpara LED (a) fotómetro Spectra Cine Candela II y (b) piranómetro Apogee Instruments SP- 110.....	113
Figura 4.9 Esquema de medición para la caracterización J-V bajo luz interior.....	114
Figura 4.10 Características J-V de las CSO _i -SM bajo iluminación de LED con diversas iluminancias, dispositivos (a) tipo A y (b) tipo B.	115
Figura 4.11 Espectros de emisión de la fuente de luz artificial (lámpara LED) y espectros de absorción de ETL con la capa activa (p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM).	117

Figura 4.12 La PCE normalizada a lo largo del tiempo de las CSOi-SM encapsuladas (a) tipo A y (b) tipo B en condiciones ambientales expuestas bajo iluminación constante usando una lámpara LED a 1000 lx. Las gráficas insertadas son los parámetros de desempeño normalizados J_{SC} , V_{OC} y FF en función del tiempo de almacenamiento. ... 118

Figura 4.13 Variación en el tiempo de la resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_{SH}) de los CSOi-SM encapsulados tipo A y tipo B en condiciones ambientales expuestas bajo iluminación constante usando una lámpara LED a 1000 lx. 118

Lista de abreviaciones

Ag	Plata
BHJ	Heterounión de volumen
CSO	Celdas solares orgánicas
CSOi	Celdas solares orgánicas invertidas
CSOi-SM	Celdas solares orgánicas invertidas de molécula pequeña
CSOi-P	Celdas solares orgánicas invertidas poliméricas
<i>E_g</i>	Energía del ancho de banda
EQE	Eficiencia cuántica externa
ETL	Capa transportadora de electrones
FF	Factor de llenado
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
HTL	Capa transportadora de huecos
I	Corriente
I _L	Fotocorriente
ITO	Óxido de indio estaño
IS	Espectroscopía de impedancia
ISOS	Cumbre Internacional de la Estabilidad Fotovoltaica Orgánica
LI	Intensidad de iluminación
LCA	Análisis del ciclo de vida
J	Densidad de corriente
J _{SC}	Densidad de corriente de corto circuito
J-V	Densidad de corriente vs. Voltaje
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
<i>n_{id}</i>	Factor de idealidad
p-DTS(FBTTh ₂) ₂	7,7'- [4,4-Bis (2-etilhexil) -4H-silolo [3,2-b: 4,5-b '] ditiofeno-2,6-diil bis [6-fluoro-4-(5'-hexil-[2,2'-bitiofen]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol]
PC ₇₀ BM	[6,6] éster metílico del ácido fenil-C71-butírico
PCE	Eficiencia de conversión energía
PDI	Índice de polidispersidad
PFN	[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]
PM	Peso molecular
PTB7	Poli({4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil} {3-fluoro-2- [(2-etilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tiofenodiilo})
RMS	Media cuadrática
R _S	Resistencia en serie
R _{SH}	Resistencia en paralelo
T	Temperatura
V	Voltaje
V _{OC}	Voltaje de circuito abierto
V ₂ O ₅	Óxido de vanadio
ZnO	Óxido de zinc

Resumen

Este trabajo de tesis se centra en la fabricación y análisis de celdas solares orgánicas invertidas (CSOi) de heterounión de volumen fabricadas usando dos diferentes materiales donadores, una molécula pequeña y un polímero, y dos distintas capas transportadoras de electrones procesadas en solución. Los materiales utilizados para la fabricación de la capa activa de la celda son los donadores p-DTS(FBTTh₂)₂ (molécula pequeña) y PTB7 (polímero) y el aceptor PC₇₀BM (fullereno). Las capas transportadoras de electrones usadas son el PFN y el ZnO. Se desarrolla primero un estudio enfocado en la optimización del espesor de la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM con la finalidad de obtener la mayor eficiencia y se demuestra, a través de análisis de características ópticas y morfológicas de la capa activa, que el transporte de carga es el factor limitante del desempeño de las celdas, afectando directamente la corriente de corto circuito (J_{SC}). Además, se investiga bajo condiciones ambientales, la estabilidad de las CSoi encapsuladas de acuerdo con los protocolos establecidos ISOS-D-1. Se demuestra que las celdas con la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM son más estables que aquellas fabricadas con PTB7:PC₇₀BM. Estudiando el proceso de degradación a través de la modelación de la curva característica corriente-voltaje (J-V) y el comportamiento de la eficiencia en el tiempo, se identifican los mecanismos de degradación que influyen mayormente en los dispositivos y se evalúa qué partes del dispositivo fueron mayormente afectadas a través del tiempo.

Abstract

This thesis focuses on the fabrication and analysis of bulk heterojunction inverted organic solar cells (iOSC), fabricated using two different donor materials, a small molecule and a polymer, and two distinct electron transport layers processed in solution. The materials used for the fabrication of the active layer of the cell are the donors p-DTS(FBTTh₂)₂ (small molecule) and PTB7 (polymer) and the acceptor is PC₇₀BM (fullerene). The electron transport layers used were PFN and ZnO. First, a study focused on optimizing the thickness of the active layer p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM is developed in order to obtain the highest efficiency. It is demonstrated, through analysis of the optical and morphological characteristics of the active layer, that charge transport is the limiting factor in the performance of the cells, directly affecting the short circuit current (J_{SC}). Furthermore, the stability of the encapsulated iOSC under environmental conditions is investigated according to the established ISOS-D-1 protocols, proving that, the cells with the active layer p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM are more stable than those made with PTB7:PC₇₀BM. Studying the degradation process through the modeling of the current-voltage (J-V) characteristic curve and the efficiency behavior over time, the degradation mechanisms that mainly influence the devices are identified, and it is evaluated which parts of the device are more affected over time.

Introducción

Historia y desarrollo de las celdas solares

El descubrimiento del efecto fotovoltaico se atribuye a Henry Becquerel en 1839 [1], quien generó una fotocorriente al iluminar dos electrodos de platino, recubiertos con bromuro o cloruro de plata sumergidos en una solución acuosa. Sin embargo, solo hasta el principio de la década de 1950 científicos de los laboratorios Bell comenzaron a aplicar este efecto a través de celdas solares inorgánicas basadas en Silicio para producir energía eléctrica con una eficiencia del 6% [2]. A partir de este momento, las celdas inorgánicas fueron evolucionando rápidamente. Por otro lado, en los años 1970, los científicos Hegger, McMardid y Shirakawa, demostraron que al oxidar una película de poliacetileno con vapor de yodo su conductividad eléctrica aumentaba. Además, observaron que las propiedades ópticas de los materiales también eran modificadas, ya que emitían luz. Este hallazgo les valió el premio nobel en química del año 2000 por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. Fue en 1986 que se observó el comportamiento semiconductor de algunos materiales orgánicos, lo cual permitió desarrollar celdas orgánicas con una capa donadora y otra aceptora de electrones. Las eficiencias de estas celdas fueron de alrededor del 1% [3].

La tecnología fotovoltaica generalmente se puede clasificar en tres generaciones. En la industria fotovoltaica, las celdas solares actualmente en el mercado se fabrican a partir de celdas de primera generación y de segunda generación. La primera generación se basa en obleas de silicio (Si-c). Son las celdas comercialmente más disponibles, que actualmente representan aproximadamente el 90% del mercado fotovoltaico. Tienen un rendimiento récord del 26.7% [4]. Esta tecnología de celdas solares presenta grandes ventajas, como una alta estabilidad y un buen rendimiento. Sin embargo, fabricar silicio de alta calidad implica el uso de una tecnología que consume mucho tiempo y costo. Además, la generación de electricidad a través de esta tecnología es bastante contaminante en cuanto la producción de gases de efecto invernadero, con valores entre 29-45 g CO_{2-eq}/kW-h [5]. Los cuales, aunque son menores que los producidos por la tecnología basada en fósiles, se puede reducir usando otro tipo de tecnología. Por los motivos anteriores, se desarrollaron las celdas solares de segunda generación. Las celdas

de segunda generación consisten en tecnología de película delgada basadas en silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe) y en cobre-indio-galio-selenio (CIGS). Las ventajas de las celdas solares de segunda generación se encuentran en los menores costos de producción, comparando con las de Si-c, y su alto rendimiento con una eficiencia de conversión de energía (PCE) récord del 23.3%[6]. Sin embargo, su costo de fabricación aún es alto y es limitado por los procesos bajo vacío y tratamientos posteriores a alta temperatura. Por lo anterior, surgieron las celdas solares de tercera generación que se centran en dispositivos de alta eficiencia reduciendo los costos de producción y la contaminación durante su fabricación. Algunas de estas tecnologías de celdas solares son celdas solares orgánicas (17.3%)[7], celdas solares de perovskita (23.3%)[8], las celdas sensibilizadas por colorante (11.7%)[9], y celdas de puntos cuánticos (11.3%) [10] La Figura 0.1 muestra la evolución de las eficiencias a través del tiempo de los principales tipos de celdas solares emergentes.

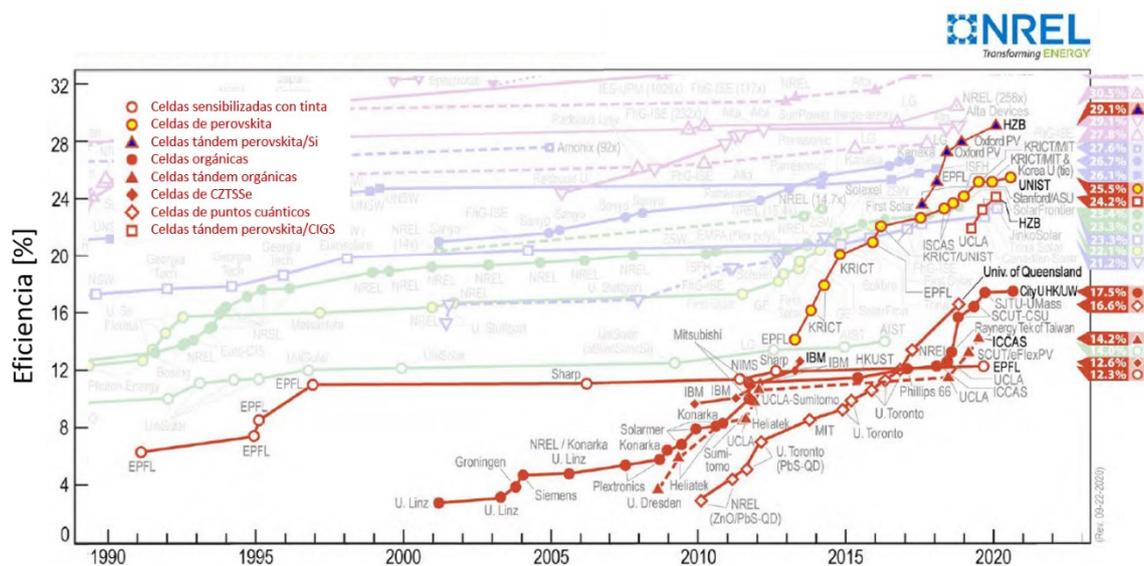


Figura 0.1 Eficiencias récord actuales de celdas solares[11].

Estado actual de las celdas solares orgánicas poliméricas y de molécula pequeña

La primera celda solar orgánica fabricada tuvo una eficiencia muy baja, alrededor de 0.001% (1975). Sin embargo, estudios posteriores permitieron desarrollar celdas orgánicas con una capa donadora y otra aceptora de electrones. Las eficiencias de estas celdas aumentaron considerablemente, alrededor del 1% (1986) respecto a las primeras

celdas orgánicas desarrolladas. A partir del 2001 fue cuando su investigación tomó más auge y desde ahí se ha venido mejorando la eficiencia. En 2006, ésta fue del 5.5 %, en 2009 del 6.1% y la primera celda solar polimérica con un PCE superior al 7% se reportó en 2010. Este último dispositivo se fabricó en base al polímero poli [[4,8-bis [(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-tilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tíofendiilo]] y el fullereno PC₇₀BM (PTB7:PC₇₀BM)[12]. Actualmente, la mayor eficiencia reportada para las celdas solares orgánicas poliméricas (CSO-P) basados en el PTB7-Th:PC₇₀BM es de 11.0%, usando la siguiente arquitectura de dispositivo invertido: ITO/PFN/LiF/PTB7-Th:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag [13]. La mezcla PTB7-Th:PC₇₀BM se disolvió en un solvente mixto de clorobenceno y 1,8-diodoctano a una razón de 97:3% en volumen. Con respecto al desarrollo de las celdas solares orgánicas de molécula pequeña (CSO-SM) basadas en p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM la máxima eficiencia obtenida hasta ahora es de 8.94% reportada en 2013[14]. La arquitectura utilizada fue una estructura convencional ITO/PEDOT:PSS/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/ZnO/Al. Se obtuvo un V_{OC} de 0.799 V y una J_{SC} de 15.5 mA/cm² con un espesor optimizado de 100 nm de la capa activa. La mezcla p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM, con una razón de peso 60:40, se disolvió en clorobenceno con 0.4 v/v% de 1,8-diodoctano. Posteriormente las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 70°C durante 10 min para obtener el resultado óptimo de morfología. Por otro lado, usando una estructura invertida, la máxima PCE obtenida es 7.88%[15]. En este caso la estructura utilizada es ITO/ZnO/PEIE/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/MoO_x/Ag, obteniendo un V_{OC} de 0.773 V y una J_{SC} de 15.1 mA/cm² con un espesor de la capa activa de 120 nm. Las condiciones de preparación de la mezcla p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM fueron idénticas a las mencionadas anteriormente. Cabe mencionar que, en este reporte, los autores hacen un corto estudio de degradación comparando su estructura con una estructura convencional ITO/PEDOT:PSS/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/Al, dando como resultado que la celda invertida permanece por encima del 70% del valor original después estar expuesta al aire durante 15 días, mientras que en la estructura convencional la PCE cae al 0.37% después de 4 h. Estos desarrollos significativos recientes indican que las CSO-SM podrían desempeñar un papel mucho más importante para los dispositivos orgánicos en general y es probable que logren el mismo rendimiento o incluso mejores que las CSO-P.

Por lo tanto, en esta tesis, nos enfocamos en mejorar la eficiencia y la estabilidad fotovoltaica de los dispositivos de molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂ usando como

material aceptor PC₇₀BM. Realizamos con éxito dos arquitecturas invertidas de dispositivos estables, una usando PFN como capa de transporte de electrones (ETL) y la otra usando ZnO como ETL y son comparadas con estructuras poliméricas usando PTB7. También caracterizamos el dispositivo bajo luz interior con la finalidad de dirigirnos a una posible aplicación.

Objetivos

- Diseñar y fabricar celdas solares orgánicas invertidas (CSOi) de heterounión de volumen usando como materiales donadores los materiales orgánicos poliméricos y de molécula pequeña, que son PTB7 y p-DTS(FBTTh₂)₂, respectivamente. Como material aceptor se utilizará el fullereno PC₇₀BM.
- Analizar el efecto del PFN y ZnO como capas transportadoras de electrones en las CSoi-SM y CSoi-P, mediante caracterización eléctrica, óptica y morfológica de los dispositivos fabricados.
- Analizar la estabilidad-degradación y el tiempo de vida de las celdas fabricadas, encapsuladas.
- Modelar la curva característica corriente-voltaje (J-V) a través del tiempo de las celdas fabricadas.
- Estudiar posibles aplicaciones.

Estructura de la tesis

En el Capítulo 1 se explica cómo se pueden comparar las fuentes de energía primaria utilizadas para generar energía eléctrica. Además, se presenta una introducción a los materiales semiconductores orgánicos y se describen los principios de funcionamiento de las CSO. Se describen las arquitecturas de las CSO y sus parámetros de desempeño.

En el Capítulo 2 se presentan los materiales donadores y el material aceptor fullerenos utilizados para la fabricación de las celdas. Además, se presentan los materiales utilizados como capas interfaciales y electrodos. Se describe el proceso de fabricación y caracterización de los dispositivos.

En el Capítulo 3 se discute la caracterización eléctrica, óptica y morfológica de las CSOi-SM basadas en p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM y CSOi-P basadas en PTB7:PC₇₀BM usando PFN y ZnO como ETL.

En el Capítulo 4 se presentan el estudio de estabilidad en aire de acuerdo con los protocolos ISOS-D-1 de estas CSOi-SM encapsuladas en comparación con las CSOi-P. Además, se presenta un estudio de desempeño de las CSOi-SM bajo iluminación interior.

En el Capítulo 5 se presenta las conclusiones generales extraídas de los resultados de la investigación realizada durante este trabajo de tesis.

Capítulo 1 Aspectos básicos de celdas solares orgánicas

En este capítulo se presenta un panorama global de las fuentes de energía primaria utilizadas para generar energía eléctrica y cómo estas pueden compararse entre sí. Posteriormente se da una introducción a los materiales semiconductores orgánicos. Se analiza brevemente el comportamiento semiconductor de los materiales orgánicos y se explican las ventajas de usar como material donador una molécula pequeña en comparación con un material donador polimérico. Se explican los principios de funcionamiento para generar el efecto fotovoltaico en celdas solares orgánicas (CSO). Se mencionan las diferentes arquitecturas de las CSO, puntualizando en la arquitectura de heterounión de volumen. Son presentados los parámetros de desempeño de las CSO y los modelos circuitales utilizados para representar las CSO ideal y no ideal.

1.1 Panorama global de las fuentes de energía primaria

La energía eléctrica no está presente en la naturaleza como fuente de energía primaria por lo que sólo podemos disponer de ella mediante la transformación de alguna otra forma de energía. La Figura 1.1 ilustra la generación de electricidad mundial por fuente de energía primaria durante el 2018 publicada por la Agencia Internacional de Energía (IEA). Como se puede observar en la imagen, la energía eléctrica obtenida a partir de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) es la forma predominante de obtención. Lo anterior conlleva una problemática derivada del dióxido de carbono (CO_2) liberado en la atmósfera por los combustibles fósiles, lo cual contribuye al cambio climático global por la emisión de gases de efecto invernadero. Este problema, aunado a la creciente demanda de energía que aumenta año con año debido principalmente al crecimiento de la población, son los problemas más urgentes que enfrenta la humanidad en la actualidad. Por lo tanto, es necesario limitar las emisiones de CO_2 y a la par aumentar la generación de energía eléctrica. La solución puede ser aprovechar las fuentes de energías renovables, tales como la hidroeléctrica, la energía eólica, la energía de biomasa, la geotermia y la energía solar.

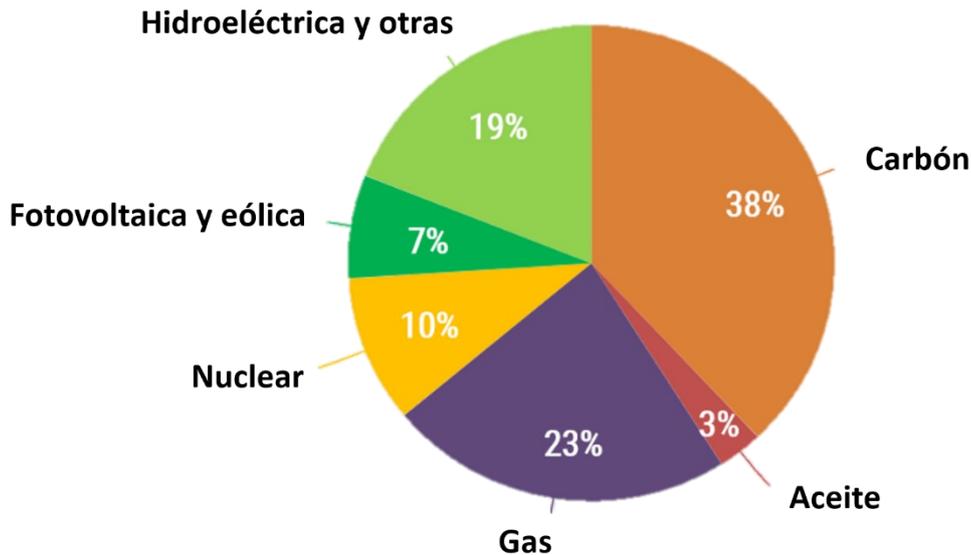


Figura 1.1 Generación de electricidad durante el 2018[16].

Con la finalidad de comparar las diferentes fuentes de energía y llegar a saber cuál o cuáles son las más adecuadas para enfrentar la problemática expuesta en el párrafo anterior se realiza un análisis llamado análisis del ciclo de vida (LCA, por sus siglas en inglés). Esta metodología evalúa y cuantifica: 1) los gastos efectuados; 2) la energía consumida y generada, y 3) los impactos ambientales generados durante cada etapa de la vida de un sistema, considerando desde su fabricación hasta donde termine su vida útil[17]. La metodología del LCA ha sido estandarizada por la Organización internacional de Estándares (ISO) en la serie ISO-14040[18]. Existen cuatro etapas para llevar a cabo esta metodología:

1. Definición de la meta y ámbito. En esta etapa se especifica el sistema a estudiar y se delimitan las fronteras, es decir, se establece qué etapas del proceso de producción del sistema se van a tomar en cuenta para el análisis. Los análisis más completos toman en consideración lo que se denomina el sistema de balance (BOS), el cual incluye los inversores, controladores, cableado, soporte del sistema, batería, etc.
2. Análisis del inventario. En esta fase, el ciclo de vida es dividido en pasos elementales y por cada paso se desarrolla un balance de energía, de material y de costos.

3. Evaluación de impactos. Todos los impactos ambientales son evaluados para cada paso analizado en la etapa dos.
4. Interpretación de resultados.

Del LCA se obtienen tres principales indicadores que nos ayudan a comparar las diferentes fuentes de energía renovables:

Tiempo de Amortización Energética (EPBT): es definido como los años que un sistema tiene que operar con el fin de recuperar la energía usada para su fabricación y funcionamiento. Relaciona la energía de entrada durante el ciclo de vida del sistema (energía consumida para la obtención de materia prima, fabricación, transporte, instalación), y la energía de salida (que es la energía eléctrica generada, menos la energía necesaria para la operación y el mantenimiento)[19], como se observa en la ecuación (1.1):

$$EPBT = \frac{E_{mat} + E_{manuf} + E_{trans} + E_{inst} + E_{EOL}}{E_{agen} - E_{O\&M}} \quad (1.1)$$

E_{mat} demanda de energía primaria para producir los diversos materiales del sistema.

E_{manuf} demanda de energía primaria para producir el sistema.

E_{trans} demanda de energía para transportar los materiales usados durante el ciclo de vida.

E_{inst} demanda de energía primaria para instalar el sistema.

E_{EOL} demanda de energía primaria para la gestión del fin de vida.

E_{agen} generación de energía eléctrica anual.

$E_{O\&M}$ demanda de energía primaria para la operación y el mantenimiento anual.

Potencial de Calentamiento Global (GWP): Este indicador es una medida de las emisiones de gases de efecto invernadero y se define como la razón de lo que se contamina durante la fabricación, instalación y funcionamiento del sistema, comparado con lo que contamina 1 kg de CO₂. Se expresa en kg de CO₂ por kW-h. Similar a como se calcula el EPBT, se puede definir el carbón incorporado de cualquier sistema en relación con las emisiones de carbono asociadas con el sistema a lo largo de su vida[20]. Las emisiones emitidas por el sistema se pueden clasificar en emisiones fijas o directas, las cuales están

asociadas con la fabricación y construcción del sistema; y las emisiones indirectas, las cuales ocurren durante la operación y la generación de energía.

Costo Nivelado de la Electricidad (LCOE): Es el costo estimado que cuesta producir un kW-h con la fuente de energía analizada[21].

La Tabla 1.1 muestra los indicadores antes mencionados para diferentes tecnologías de generación de energía eléctrica. Como se puede observar, para las celdas solares (CS), (las 4 primeras de la tabla), el GWP para las celdas solares se encuentra entre los menores de los correspondientes a diferentes tipos de fuentes de energías. Las celdas solares orgánicas, a su vez, se encuentran entre los más bajos de la clase de CS.

En cuanto al EPBT, la energía eólica presenta el mejor valor. Sin embargo, las celdas solares orgánicas (CSO) en algunos casos, pueden presentar valores incluso menores[22]. Por lo anterior, vemos que la tecnología fotovoltaica orgánica (OPV) tiene potencial de superar otras tecnologías de energía renovable existentes con respecto a estos dos índices.

Tabla 1.1 Tiempo de amortización energética (EPBT), potencial de calentamiento global (GWP) y Costo Nivelado de la Electricidad (LCOE) para varias tecnologías de generación de energía eléctrica.

Fuentes de Energía	EPBT[22] [años]	GWP[22] [kg CO ₂ /kW-h]	LCOE[23] [USD/kWh]
Si-c / Poli-Si CS	1.65-4.10	0.027 -0.25	0.04-0.10
a-Si:H CS	1.40-3.20	0.010-0.057	
CdTe CS	0.73-1.60	0.010-0.066	-
CSO	0.20-4	0.010-0.060	0.07-0.26 [24]
hidroelectricidad	0.50	0.013-0.230	0.02-0.25[25]
Geotérmica	0.54	0.041	0.03-0.15[25]
Biomasa	5-10	0.030-0.170	0.09-0.13
Eólica	0.26	0.010-0.027	0.03-0.07
Gas Natural	1.2-3.6	0.607[26]	0.10-0.20
Carbón	3.7	0.975[26]	0.04-0.09
Aceite	-	0.742[26]	0.13-0.17
Nuclear	-	0.024[26]	-

Con respecto al LCOE se puede observar que dentro de las tecnologías fotovoltaicas (PV), las celdas solares orgánicas (CSO) presentan el mayor índice, es decir el mayor costo, por lo cual, un desafío por lograr es que ésta tecnología tenga un costo competitivo con respecto a las otras[11]. Así como también, mejorar las eficiencias la conversión de energía solar en energía eléctrica.

En cuanto a energía alternativa se refiere, las celdas solares se han convertido en uno de los campos más investigados y de inversión en las últimas décadas, buscando la manera de aprovechar eficientemente la energía solar. Prueba de lo anterior es que la producción de energía fotovoltaica ha ido aumentando a través de los años como se muestra en la Figura 1.2. El principal productor de módulos fotovoltaicos ha sido China. Aunque ha habido un crecimiento exponencial en la producción de módulos fotovoltaicos, se requiere un aumento aún mayor para satisfacer la demanda de energía.

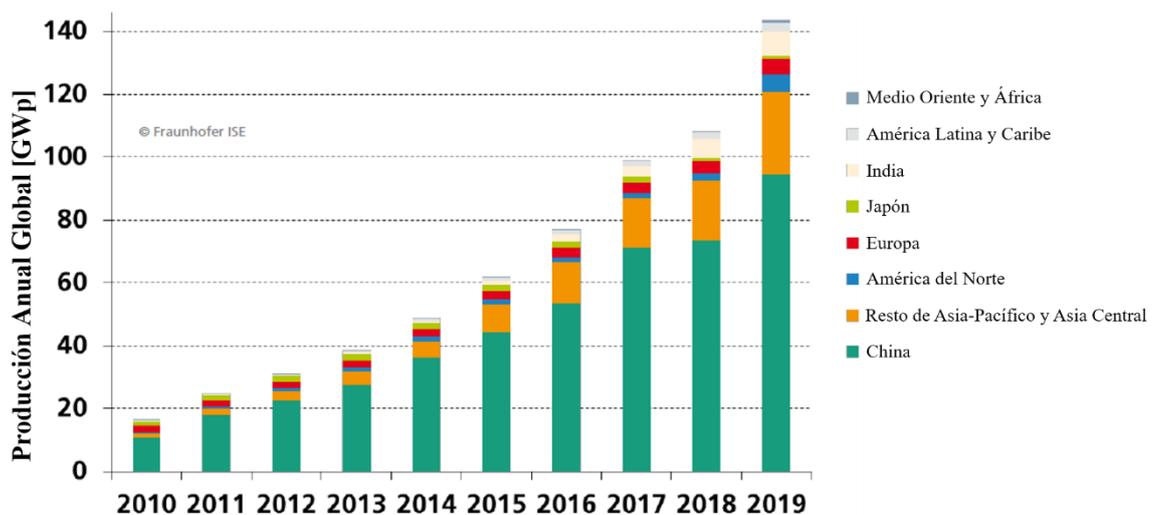


Figura 1.2 Producción anual global de la industria fotovoltaica por región[27].

1.2 Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos son compuestos basados en átomos de carbono e hidrógeno que también puede contener oxígeno, nitrógeno y azufre. Como es bien sabido, los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes, los cuales pueden ser de dos diferentes tipos: enlaces σ y enlaces π . Los primeros son enlaces sencillos entre orbitales s y están asociados con electrones localizados, donde solo intervienen un par de electrones. Por otro lado, en los enlaces π pueden existir un enlace doble o uno triple,

entre orbitales p . Las propiedades semiconductoras de los materiales orgánicos radican en la alternancia entre enlaces carbono simples y dobles. Es decir que se tiene un compuesto orgánico altamente conjugado, por lo cual, dentro de su estructura, existen electrones libres de orbitales p , lo que permite tener enlaces deslocalizados. Lo anterior es posible gracias a la hibridación sp^2 del carbono. A continuación, se explica cómo es posible la formación de estos compuestos conjugados partiendo de la configuración electrónica del carbono en el estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ [28].

A primera vista, podría decirse que los átomos de carbono deberían formar dos enlaces covalentes debido a sus dos electrones libres. Sin embargo, puede formar 4 enlaces covalentes, es decir, ser tetravalente. Lo anterior se debe a que un electrón puede ser promovido del orbital $2s$ al orbital $2p_z$ y como consecuencia pueden generarse hasta cuatro orbitales híbridos sp . Existen tres tipos de hibridación. A continuación, solo se describirá la hibridación más común que da como resultado el comportamiento del semiconductor en la mayoría de los compuestos orgánicos.

1.2.1 Hibridación sp^2

Como se muestra en la Figura 1.3a, el electrón $2s$ se combina con dos orbitales $2p$ para dar lugar a tres orbitales sp^2 , dejando el orbital $2p_z$ sin cambio. Los tres orbitales híbridos sp^2 quedan colocados sobre el plano xy separados por un ángulo de 120° entre ellos, mientras el orbital p_z sin hibridación se coloca en un plano perpendicular. Si, tomamos en cuenta una cadena simple de átomos de carbono (C) con hibridación sp^2 . Cada átomo de C tiene tres enlaces σ fuertes derivados de la superposición de los orbitales sp^2 , los cuales pueden ser los átomos de carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Además, cada C tiene un enlace π débil resultado de la superposición de los orbitales p_z entre dos átomos de C (ver Figura 1.3b). Esta cadena de átomos con enlaces π de los orbitales p_z es la que conduce a la formación de estados π deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica[29].

Al superponerse tanto los orbitales sp^2 como los p_z de dos átomos de C, se forma un enlace y un estado anti-enlace. Estos estados forman las bandas electrónicas fronterizas, con un ancho de banda, $E_g(\pi) < E_g(\sigma)$, lo cual proporciona al material la

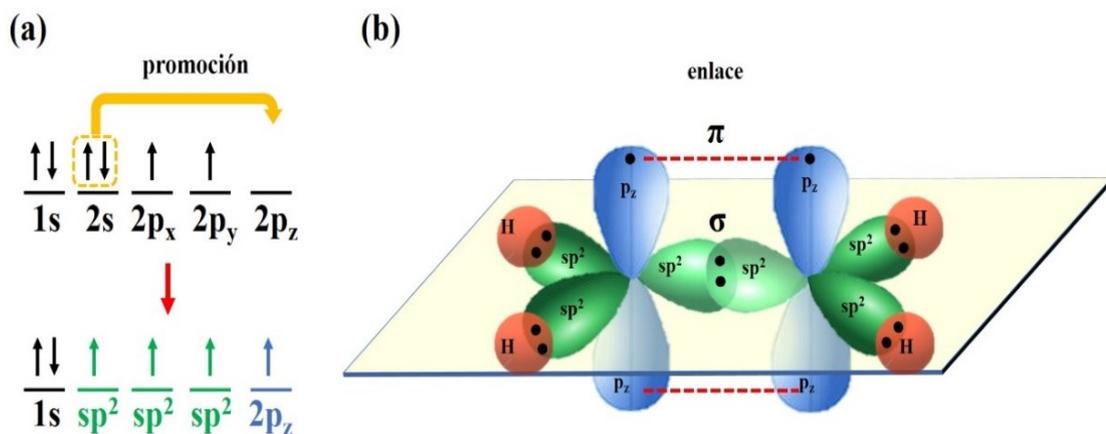


Figura 1.3 (a) Representación esquemática de la hibridación sp^2 del carbono. (b) ejemplo simple de un semiconductor orgánico conjugado con enlaces σ y π .

capacidad de absorber fotones. El estado π lleno, forma la banda de valencia, conocido como orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el estado π^* vacío, forma la banda de conducción, llamada orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). La diferencia de energía entre el nivel HOMO y LUMO se considera como el ancho de banda de energía prohibida (E_g) del material[29,30]. La Figura 1.4 muestra los niveles de energía que resultan de los orbitales en una molécula conjugada. El HOMO y el LUMO de los semiconductores orgánicos determinan sus propiedades eléctricas y ópticas.

Normalmente, los semiconductores orgánicos muestran su banda prohibida E_g en el rango de 1-4 eV[29], que puede ser relativamente grande en comparación con los semiconductores inorgánicos (1.1 eV para silicio y 1.4 eV para arseniuro de galio)[31]. La banda de absorción de los semiconductores orgánicos está determinada por el E_g entre HOMO-LUMO. Además, el LUMO determina el potencial de ionización y el HOMO, la afinidad electrónica de los materiales. Estas dos propiedades definen la capacidad de donar o aceptar electrones. Los semiconductores orgánicos con niveles más altos de HOMO generalmente funcionan como un material donador de electrones, es decir con capacidad de transporte de huecos, por lo que son semiconductores de tipo p. Por otro lado, aquellos con niveles más bajos de LUMO pueden actuar como aceptores de electrones, es decir materiales que pueden transportar electrones, semiconductores de tipo n.

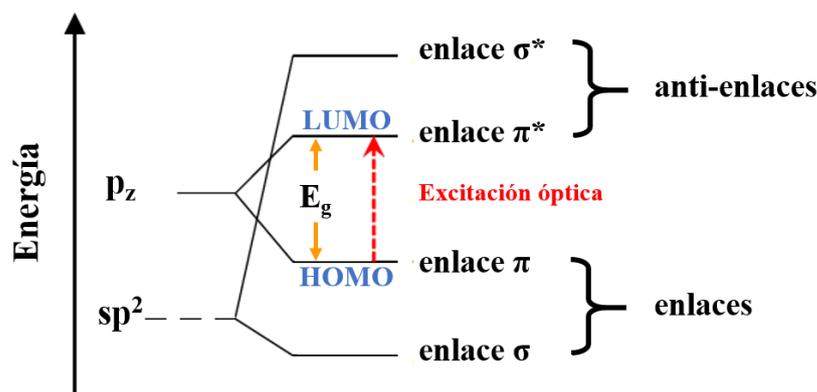


Figura 1.4 Niveles de energía de los orbitales en una molécula conjugada.

1.3 Principios de operación de la celda solar orgánica

La Figura 1.5 ilustra el diagrama de bandas y el funcionamiento de una celda solar orgánica básica. La capa activa, formada por un material donador y otro aceptor, se encuentra entre dos electrodos. Uno de los electrodos debe ser un óxido conductor transparente (TCO) y el otro un metal cuya función de trabajo debe permitir formar un contacto óhmico con el material aceptor.

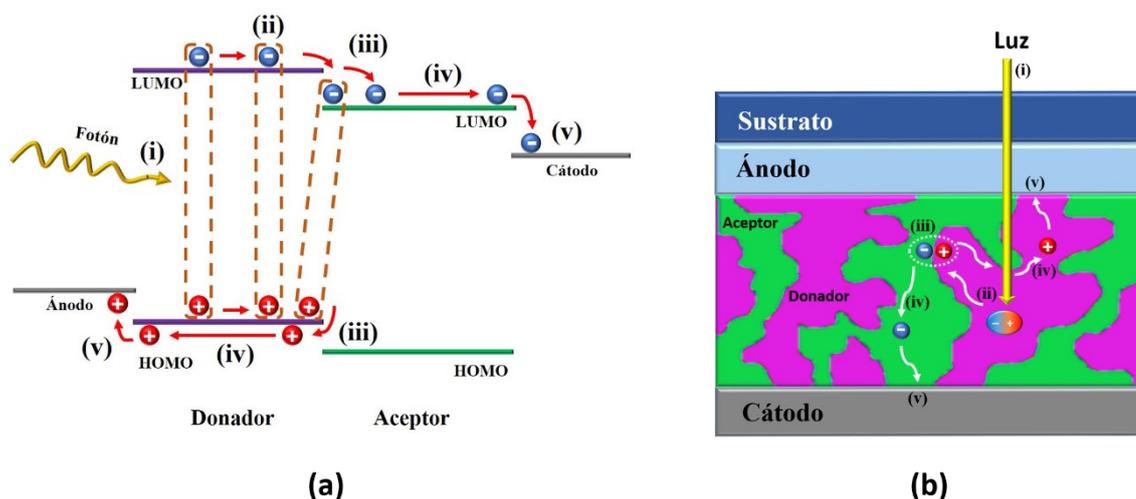


Figura 1.5 a) Diagrama de banda y mecanismo de generación de la fotocorriente en las CSO: (i) Fotón incidente; y generación del excitón (ii) difusión de excitón a la interfaz donador -aceptor; (iii) La separación del excitón; (iv) Transporte de carga a los electrodos respectivos; (v) colección de carga; b) Estructura interna de la mezcla de la capa activa: excitón (bicolor azul-rojo); su disociación en la heterounión en electrón/hueco (azul/rojo) y desplazamiento hasta el cátodo/ánodo.

Sin embargo, debido a que la longitud de difusión del excitón es del orden de los 20 nm, para lograr que éste llegue a la heterounión donde pueda recibir la energía complementaria para disociarse, obligó a una solución típica de las CSO, que es la heterounión de volumen. Esta consiste en una mezcla del material aceptor con el donador, formando una estructura interpenetrada de uno en otro, como se muestra en la Figura 1.5b y se describirá a detalle más adelante.

Entre la capa activa y el electrodo, pueden colocarse capas transportadoras de huecos/electrones (HTL/ETL), cuya función se analizará más adelante. El proceso de generación de carga en las CSO puede describirse dentro de los siguientes cuatro pasos: generación de excitones, disociación de excitones, transporte de cargas y colección de cargas.

1.3.1 Generación, difusión y disociación del excitón

Al incidir la luz solar en el material donador (fotoabsorción), se genera una fotoexcitación que puede generar un excitón si se cumple que:

$$E_{\text{fotón}} > E_g \quad (1.2)$$

Esto implica una transición electrónica entre los estados HOMO y LUMO del material donador, creando un estado excitado (ver Figura 1.5i).

La absorción de la luz en el material está limitada por factores como el coeficiente de absorción óptica, el ancho de banda, las pérdidas ópticas (por ejemplo, reflexión, refracción y dispersión) y la superposición del espectro de absorción del material con el espectro de radiación solar.

El estado excitado, resultado de la fotoabsorción, conlleva la formación de un excitón[32]. El excitón representa un estado ligado del electrón y el hueco unidos por atracción coulombina. De acuerdo con el radio de separación que presentan, se dividen en excitones de Frenkel con separación menor de 0.5 nm y de Wannier-Mott con separación entre 4-10 nm. En las celdas solares orgánicas se observa los excitones de Frenkel. Los excitones únicamente existen por pequeños periodos de tiempo, una escala

de nanosegundos, antes de decaer (recombinarse) y liberar la energía absorbida en forma de otro fotón[33]. Para los excitones de Frenkel, la longitud de difusión es de tan solo unas pocas decenas de nanómetros[34]. El par electrón-hueco es bastante fuerte, del orden del 0.5 eV o superior, por lo que a temperatura ambiente ($kT = 25$ meV) es raro que la separación del par ocurra. Por lo tanto, el excitón debe difundirse hasta alcanzar la heterounión donde puede recibir la energía complementaria que requiere para disociarse, como se muestra en la Figura 1.5(a)-ii.

Para lograr la disociación del excitón en portadores de carga libre, la diferencia de energía entre el potencial de ionización del material donador y la afinidad electrónica del aceptor debe ser mayor que la energía de unión al excitón.

$$HOMO_{Donador} - LUMO_{Aceptor} > 0.5 V \quad (1.3)$$

La diferencia de energía entre el LUMO del donador y el aceptor debe proporcionar la energía complementaria necesaria para disociar el excitón en portadores de carga libre (véase Figura 1.5(a)-iii).

Para prevenir que pasen huecos del HOMO del donador al del aceptor, debe cumplirse además que:

$$HOMO_{Donador} < HOMO_{Aceptor} \quad (1.4)$$

1.3.2 Transporte y colección de carga

Una vez separados los portadores de carga libre, éstos se desplazan a través del material donador y aceptor hacia el electrodo correspondiente, por lo que es importante que la movilidad de los electrones/huecos en el material aceptor/donador sea lo mayor posible para que estos logren llegar a los electrodos correspondientes antes de recombinarse. Como se muestra en la Figura 1.5(a)-iv, los huecos se mueven a través del donador para alcanzar el ánodo, mientras que los electrones se transportan al cátodo a través del aceptor. Finalmente se produce una fotocorriente, cuando los portadores de carga son colectados por los electrodos (véase Figura 1.5(a)-v).

En semiconductores orgánicos amorfos, el mecanismo de transporte de carga se produce principalmente por saltos intermoleculares[35]. El portador de carga se localiza en un sitio molecular, el cuál es un segmento de la molécula en donde se da la superposición de orbitales vecinos híbridos sp^2 , es decir donde se forma el enlace π deslocalizado. La razón de salto en semiconductores orgánicos generalmente se describe mediante dos modelos teóricos: la teoría de Marcus[36,37] y la teoría de Miller-Abrahams[37,38]. La razón de salto obtenida de la teoría de Marcus describe la transferencia de electrones de una molécula a otra como un proceso de reducción seguido la oxidación de las moléculas participantes en la transferencia de carga. Además, se considera la relajación energética de la molécula después de la transferencia de carga. Por otro lado, la teoría de Miller-Abrahams, usada comúnmente para describir las razón de salto en semiconductores inorgánicos, también se usan a menudo para describir el mecanismo por saltos en semiconductores orgánicos debido a su simplicidad. Dado que un transporte de carga eficiente reside en la capacidad de las cargas para moverse de una molécula a otra, la movilidad del portador de carga juega un papel importante en el transporte por salto. En los semiconductores orgánicos, la movilidad del portador de carga está influenciada por varios factores, como el acoplamiento de vibración electrónica alta, el acoplamiento electrónico débil, el empaquetamiento molecular, el desorden, las impurezas y el peso molecular[39].

Como ya se indicó, para facilitar el transporte de carga, se añaden capas transportadoras de huecos y electrones HTL/ETL entre el ánodo y cátodo respectivamente, que se verán en detalle más adelante.

1.3.3 Mecanismos que limitan la extracción de carga

Cabe mencionar que, durante todo el proceso descrito anteriormente sobre el funcionamiento de una celda solar orgánica, es decir desde la absorción de luz hasta la recolección de portadores de carga, pueden llevarse a cabo mecanismos de pérdida de carga, como la recombinación geminada y no geminada. A continuación, se da una breve descripción de estos mecanismos.

La recombinación geminada, también llamada monomolecular, se refiere a la recombinación antes de la disociación del excitón (ver Figura 1.6(a)-i). Si el excitón

generado no se disocia, se recombina geminadamente, este proceso en parte es radiativo por lo que se emite luminiscencia. En este proceso, el par electrón-hueco (excitón) vuelve al estado base antes de disociarse en portadores de carga libre. El modelo de Braun-Onsager describe matemáticamente la probabilidad de disociación dependiente del campo eléctrico tomando en cuenta la razón de disociación del excitón y la razón de recombinación al estado fundamental, es decir la recombinación geminada[40,41]. Por lo tanto, la recombinación geminada es el principal proceso que compite con la generación de portadores de carga libres.

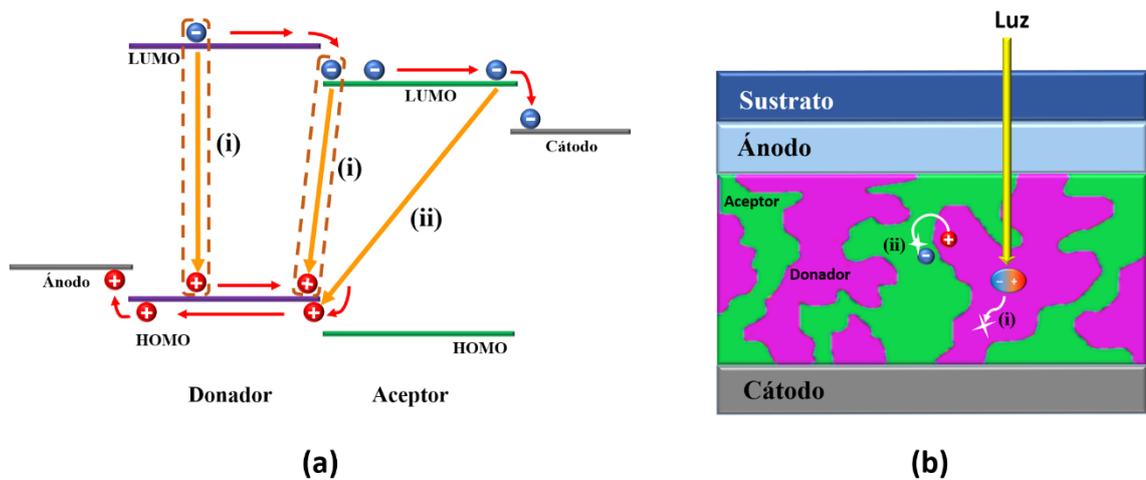


Figura 1.6 Mecanismos de recombinación geminada (i) y no geminada (ii), representados en (a) el diagrama de banda y (b) en la estructura interna de la mezcla de la capa activa.

Por otro lado, la recombinación no geminada, también llamada bimolecular, describe la recombinación de portadores de carga libre, es decir, la que sucede después de la disociación del excitón (Figura 1.6(a)-ii). La recombinación no geminada es principalmente de tipo Langevin[37,42], la cual se utiliza a menudo en la literatura para describir la recombinación bimolecular en materiales con baja movilidad de portadores de carga ($\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). En este modelo, se propuso que los dos portadores con carga opuesta (electrón y hueco) se recombinarían, si la distancia entre ellos es menor que el radio de Coulomb. También se tiene la recombinación asistida por trampas de tipo Shockley-Read-Hall (SRH), que implica estados de energía o estados de cola dentro de la banda prohibida[43,44]. Las técnicas experimentales comúnmente utilizadas para determinar la razón de recombinación de los portadores de carga en CSO de heterounión de volumen son la técnica de absorción transitoria (TA), fotovoltaje y fotocorriente

transitorios (TPV/TPC), y extracción del portador de carga mediante un aumento lineal de la tensión (foto-CELIV), entre otras[37]. Se cree ampliamente que la recombinación no geminada es el principal mecanismo de recombinación en las CSO, debido a que limita la generación de fotocorriente de las CSO, ya que reduce el tiempo de vida y la densidad de los portadores de carga[45]. Los procesos de recombinación geminada y no geminada se muestran en la Figura 1.6

1.3.4 Expresiones básicas de transporte de carga en celdas solares orgánicas

A diferencia de las celdas solares inorgánicas, en las que la absorción de luz produce portadores de carga libres directamente, en la operación de las CSO, la absorción de un fotón no conduce directamente a un electrón y un hueco libres (sección 1.3.1). Por esta razón, el modelo debe tener en cuenta la dinámica de disociación y recombinación del excitón. Un modelo simple es considerar que la razón de generación de excitones es un parámetro constante que se elige para adaptarse a las características eléctricas del dispositivo[46]. El proceso básico de absorción de luz en las CSO se puede resumir simplemente como los excitones generados en todo el dispositivo con una razón de generación proporcional al perfil de absorción óptica $Q(x)$, calculado como:

$$Q(x) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha n |E(x)|^2 \quad (1.5)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, ϵ_0 es la permitividad del vacío, n es el índice de refracción, α es el coeficiente de absorción y $E(x)$ es el campo eléctrico. En cualquier posición dada x en la capa activa de la CSO, la razón de generación de excitones se puede representar como:

$$G(x) = \frac{Q(x)}{E_{ex}} \quad (1.6)$$

donde $E_{ex} = \frac{hc}{\lambda}$ es la energía del excitón.

Una vez generados los excitones se da el transporte de estos, luego su disociación y posteriormente el transporte de los portadores libres. Durante este proceso los excitones y portadores pueden recombinarse, como se vio en la sección 1.3.3. Entonces las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos pueden expresarse como:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_e(x)}{dx} + G(x) - R(x) = 0 \quad (1.7)$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_h(x)}{dx} + G(x) - R(x) = 0 \quad (1.8)$$

donde q es la carga del electrón, J_e y J_h son la densidad de corriente de electrones y huecos. Por simplicidad, en la recombinación $R(x)$ se desprecia la dependencia de campo eléctrico del proceso de recombinación geminada descrito por el modelo de Onsager-Braun [40,41] y se emplea una tasa recombinación constante[47]. Comúnmente solo se considera la recombinación no geminada (bimolecular), utilizando el modelo de Langevin dado por[48,49]:

$$R = k_L(np - n_i^2) \quad (1.9)$$

$$k_L = \frac{q(\mu_e + \mu_h)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1.10)$$

donde, k_L es la razón de recombinación de Langevin, ε_r es la permitividad relativa del material orgánico, μ_e es la movilidad de los electrones a través del LUMO del aceptor, μ_h la movilidad de los huecos a través del HOMO del donador, n y p representan la densidad de electrones y de huecos fotogenerados respectivamente y n_i es la densidad de portadores intrínseca, la cual suele ser mucho menor que el producto np [37]. Por otra parte, también se han realizado modelos más desarrollados contemplando la recombinación asistida por trampas[50].

Como es bien sabido el transporte de electrones y huecos en semiconductores inorgánicos se puede describir utilizando la corriente de arrastre dependiente del campo eléctrico y la corriente de difusión. En principio, en las CSO, el transporte de portadores de carga libres a los electrodos se considera que es tanto por difusión como por arrastre[51,52], y se puede modelar a través de las siguientes ecuaciones:

$$J_e(x) = q\mu_e nE(x) + qD_e \frac{dn(x)}{dx} \quad (1.11)$$

$$J_h(x) = q\mu_h pE(x) - qD_h \frac{dp(x)}{dx} \quad (1.12)$$

donde μ_e y μ_h son las movilidades de los electrones y huecos; D_e y D_h son los coeficientes de difusión de electrones y de huecos. En general, los semiconductores orgánicos son materiales anisotrópicos por lo que las movilidades y coeficientes de difusión son tensores, pero en la mayoría de los modelos teóricos se asume que son escalares[46]. Así

como también se supone, normalmente, que las movilidades y los coeficientes de difusión obedecen a la relación de Einstein $D = \frac{\mu k_B T}{q}$.

Finalmente, de manera similar a las celdas solares inorgánicas, este modelo de arrastre-difusión se complementa con la ecuación de Poisson que relaciona el campo eléctrico con las densidades de portadores de carga:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} [p(x) - n(x)] \quad (1.13)$$

1.4 Arquitectura de las celdas solares orgánicas

La arquitectura de las CSO tiene un papel trascendental en la disociación de excitones y el transporte de portadores de carga, puesto que la eficiente disociación del excitón depende del campo eléctrico formado por la diferencia de función de trabajo de los electrodos y por el campo eléctrico formado debido a la diferencia de potencial en las interfaces: donador/aceptor y semiconductor/electrodos. Como ya se indicó, la heterounión de volumen es la utilizada en las CSO, pudiendo además, usar estructuras apiladas de varias CSO superpuestas, (CSO Tandem).

De acuerdo con la disposición de los electrodos y su relación con el ánodo y cátodo hay dos estructuras básicas, las CSO convencional y la invertida, Figura 1.7a y b respectivamente. En esta tesis se estudiarán las CSO con heterounión de volumen e invertidas.

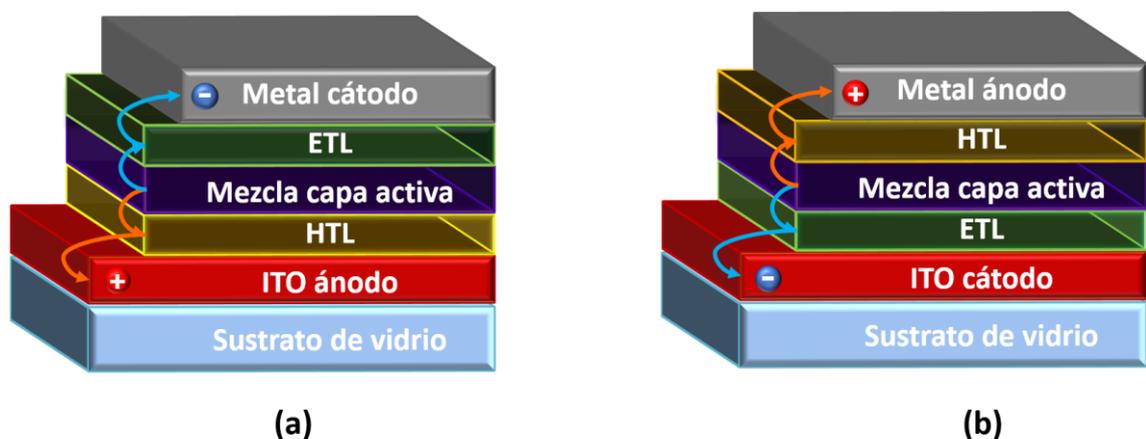


Figura 1.7 Estructura de una CSO de heterounión, a) convencional; b) invertida.

En la celda invertida, el ánodo y cátodo se intercambian con respecto a la celda convencional, siendo el ITO el cátodo. Esta estructura surgió con la finalidad de resolver el problema que se tenía al usar la estructura convencional donde el calcio/aluminio y PEDOT:PSS/ITO se usaban comúnmente como cátodos y ánodos, respectivamente. Como es sabido, los cátodos metálicos con baja función de trabajo pueden oxidarse fácilmente en presencia de oxígeno. Lo anterior, sumado a naturaleza higroscópica y ácida de PEDOT:PSS puede degradar el electrodo ITO y la capa activa, lo que resulta en una reducción de la estabilidad de las celdas solares[53]. En la estructura invertida, la recolección de carga en los electrodos se invierte de tal manera que los electrones se extraen en el electrodo inferior transparente (ITO) y los huecos se extraen en el electrodo superior. Lo anterior permite sustituir el Ca/Al por metales que tienen una alta función de trabajo menos sensible al aire, tales como Au o Ag.

1.4.1 Materiales de pequeña molécula vs polímeros en CSO

Los materiales orgánicos pueden clasificarse como monómeros, oligómeros o de molécula pequeña y polímeros. Los monómeros son moléculas pequeñas (simples) compuestas principalmente por átomos de carbono (C) y otros átomos de bajo número atómico, como el hidrógeno (H), oxígeno (O), el nitrógeno (N) y el azufre (S), etc. Los oligómeros o de molécula pequeña están constituidos por un número finito de monómeros (oscila generalmente entre 2 y 100 monómeros) y los polímeros consisten en un número ilimitado de monómeros (cientos o miles de monómeros).

Las CSO, según el material orgánico utilizado como capa donadora de electrones, (material tipo p), se pueden dividir en dos clases: las celdas solares poliméricas (CSO-P) y las celdas solares orgánicas de molécula pequeña (CSO-SM), por sus siglas en inglés “small molecule”.

En los últimos 20 años, las celdas solares de heterounión de volumen (BHJ) procesadas en solución a base de polímeros han sido dominantes por su eficiencia y estabilidad y han hecho un gran progreso. Se han alcanzado eficiencias (PCE) superiores al 10% para las celdas solares de una heterounión[13,54,55], la mayor eficiencia de las CSO-P ha alcanzado el 17.35%[7]. A pesar del alto rendimiento de las CSO-P, estudios recientes indican que el problema de la variación intrínseca de lote a lote de los polímeros,

debido a los diferentes grados de polimerización y al alto índice de polidispersidad, podría dificultar la reproducibilidad del rendimiento del dispositivo para una posible comercialización de las CSO.

En contraste, los materiales orgánicos de moléculas pequeñas no tienen los inconvenientes mencionados anteriormente. Tienen muchos méritos, incluyendo alta pureza, estructuras moleculares bien definidas, pesos moleculares definidos y alta movilidad de portadores de carga[56,57]. Como resultado, los dispositivos de molécula pequeña tienen más ventajas que los dispositivos basados en polímeros, respecto a la reproducibilidad del desempeño. Además, los dispositivos de molécula pequeña generalmente presentan mayores valores de voltaje de circuito abierto (V_{OC}) en comparación con los de polímeros[58,59]. Como resultado, las moléculas pequeñas han atraído más y más atención para las aplicaciones fotovoltaicas en los últimos años.

Las moléculas pequeñas (oligómeros) se depositaban comúnmente mediante técnicas de evaporación a baja temperatura en condiciones de alto vacío debido a la baja solubilidad de estos materiales en solventes comunes. Recientemente, después de un gran esfuerzo en el desarrollo de moléculas pequeñas de alta solubilidad, las PCE más altas de las celdas BHJ de molécula pequeña procesadas en solución han alcanzado el 10%[60]. Sin embargo, es justo decir que los estudios de CSO-SM han sido mucho menos explorados en comparación con los de las CSO-P en los últimos 10 años, aunque el rendimiento general se está poniendo al día y se acerca al mejor obtenido para las CSO-P.

1.4.2 Arquitectura de la CSO de heterounión de volumen (BHJ)

Como se indicó en la Figura 1.7 en este tipo de arquitectura, la capa activa de material orgánico está compuesta por una mezcla de un material donador (polímero u oligómero semiconductor altamente conjugado) y un material aceptor (generalmente un derivado de fullerenos)[53]. Los materiales orgánicos deben diluirse en un disolvente común y la mezcla resultante se deposita mediante recubrimiento por rotación (spin coating) para obtener una película delgada con fases de ambos materiales en escala nanométrica. El principio de funcionamiento de las CSO de heterounión de volumen es similar al descrito en la sección 1.3. Sin embargo, en la capa activa se logra incrementar

la superficie de la heterounión donador/aceptor, mediante la formación de una red interpenetrada debido a la segregación de fases[61]. Es decir, la película activa se encuentra formada por fases donadoras mezcladas con fasesceptoras de electrones, creando una mayor superficie de la heterounión para la producir la disociación de excitones, comparada con la que se obtiene usando capas separadas de donador y aceptor (heterounión bicapa). De esta manera, se busca que la disociación de excitones se distribuya lo más uniformemente posible en toda la capa activa. Adicionalmente, dado que la heterounión se encuentra a todo lo largo y ancho de la película orgánica, la distancia que tienen que viajar los excitones para alcanzar una interfaz es del orden de lo que su longitud de difusión les permite, y la separación de cargas se incrementa considerablemente. De esta manera se favorece el proceso de disociación del excitón y se disminuyen los procesos de recombinación, lo que incrementa la eficiencia de las celdas solares orgánicas[62]. Cabe mencionar que, la conducción de electrones y huecos a través de las fases donadora y aceptor hasta los electrodos está limitada por la no continuidad en la red interpenetrada. Por lo tanto, el desempeño de las CSO de heterounión de volumen depende de manera muy importante de la morfología de la mezcla, la cual a su vez depende de las condiciones del proceso de fabricación, como la humedad, la temperatura, la relación donador:aceptor, solvente, aditivos y tratamiento térmico, entre otros[63].

1.4.3 Capas interfaciales

Una recolección eficiente de los portadores fotogenerados en los electrodos es otro factor muy importante para incrementar la eficiencia de la CSO. La inserción de una capa delgada entre los electrodos y la capa activa puede mejorar la recolección y extracción de carga. Estas capas son llamadas capas interfaciales o capas intermedias o capas buffer. Al incluir estas capas en la arquitectura de la celda se mejora la alineación de los niveles de energía entre los niveles de los semiconductores orgánicos HOMO y LUMO con la función de trabajo de los electrodos[64]. Hay dos tipos de capas interfaciales. La capa entre el ánodo y el donador se conoce comúnmente como la capa transportadora de huecos (HTL) o capa bloqueadora de electrones (EBL), la cual debe permitir el paso de los huecos y detener a los electrones que llegan a ella. De manera análoga, la capa entre el cátodo y el aceptor se conoce comúnmente como capa transportadora de electrones (ETL) o capa bloqueadora de huecos (HBL) y su objetivo es mejorar el transporte y la

recolección de electrones, deteniendo el paso de los huecos. La HTL, que facilita la extracción de huecos por el ánodo, debe tener un valor de LUMO lo suficientemente alto en comparación con el LUMO del donador, y un valor similar de HOMO como el del donador y la función de trabajo del ánodo. En cuanto a la capa ETL debe tener un HOMO suficientemente bajo en comparación con el HOMO del aceptor, y un LUMO coincidente con el del aceptor y la función de trabajo del cátodo.

Con la finalidad de comprender el comportamiento de la alineación de los niveles de energía en los dispositivos orgánicos para el caso particular de interfaces metal/orgánico y orgánico/orgánico se desarrolló el modelo de transferencia de carga entera (ICT, Integer Charge Transfer)[65–67]. El cuál puede ayudar a estimar si un material con un cierto nivel de Fermi (E_F) podría servir como capa interfacial. Cuando los materiales orgánicos se ponen en contacto con la superficie de otro material (sustrato), ya sea otro material orgánico, un metal u óxidos, resulta un proceso de adsorción que conlleva una amplia variedad de efectos[68]. Para el caso del modelo ICT, se considera que estas interfaces interactúan débilmente y que existe un proceso de fisorción que conlleva una posible transferencia de una cantidad entera de carga a través de la interfaz desde el material orgánico hasta el sustrato o viceversa. Esta reducción o adición de carga en el material orgánico tiene como efecto una relajación geométrica y electrónica significativa, lo que resulta en la creación de estados energéticos bien definidos en la molécula orgánica, llamados polarones. Estos nuevos estados están separados de los niveles de LUMO y HOMO del material orgánico neutro y aparecen dentro de la banda prohibida. Los nuevos estados que están llenos de huecos y están cerca del HOMO se denominan estados de transferencia de carga enteros positivos (ICT^+). La energía de estos estados, E_{ICT^+} , se define como la energía requerida para extraer un electrón de la molécula orgánica produciendo un estado polarónico completamente relajado, es decir, dará como resultado una relajación tanto electrónica como geométrica. De manera similar, los nuevos estados que están cerca de LUMO y ocupados con electrones se denominan estados de transferencia de carga enteros negativos (ICT^-). Éstos tienen la energía E_{ICT^-} que se define como la energía que se gana al agregar un electrón a la molécula orgánica produciendo un estado polarónico completamente relajado. Por lo tanto, se espera que ocurran tres diferentes regímenes de alineación de los niveles de energía en el modelo de ICT, tomando en cuenta la función trabajo del sustrato (Φ_{SUB}) y

las energías de los estados de ICT. Estos regímenes se muestran en la Figura 1.8 y se describen a continuación teniendo en cuenta valores absolutos de los niveles de energía.

- (i) $\Phi_{SUB} > E_{ICT+}$: Fijación del nivel de Fermi al estado $ICT+$ del material orgánico (Figura 1.8a).
- (ii) $\Phi_{SUB} < E_{ICT-}$: Fijación del nivel de Fermi al estado $ICT-$ del material orgánico (Figura 1.8b).
- (iii) $E_{ICT-} < \Phi_{SUB} < E_{ICT+}$: Se observa la alineación de los niveles de vacío y el nivel de Fermi del sustrato permanece inalterado (Figura 1.8c).

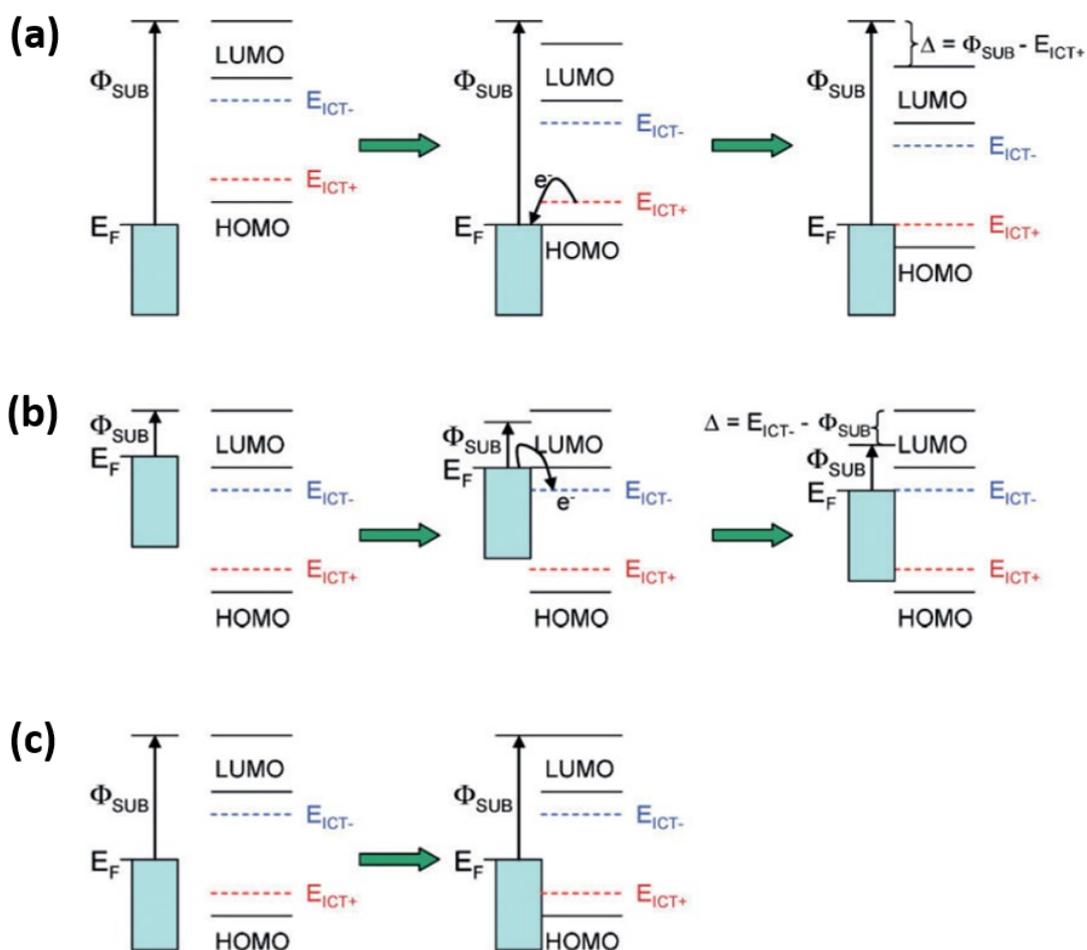


Figura 1.8 Esquema de la alineación de los niveles de energía cuando una molécula orgánica se fisorbe en la superficie de un sustrato propuesto por el modelo ICT. (a) $\Phi_{SUB} > E_{ICT+}$; (b) $\Phi_{SUB} < E_{ICT-}$; (c) $E_{ICT-} < \Phi_{SUB} < E_{ICT+}$. El cambio inducido en el nivel de vacío es representado por Δ . Figura adaptada de [68], Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

En los primeros dos casos al poner el material orgánico en contacto con el sustrato, los electrones comenzarán a fluir espontáneamente desde el material orgánico en la interfaz hacia el sustrato o viceversa (según sea el caso). A medida que este flujo continúa, las moléculas orgánicas en la interfaz se cargan cada vez más positivamente (negativamente) y el sustrato se carga cada vez más negativamente (positivamente) creando un dipolo en la interfaz que desplaza el nivel de vacío hasta que el equilibrio es alcanzado. Éste se alcanza cuando el nivel de Fermi del sustrato se alinea con el estado ICT del material orgánico, dando como resultado que la función trabajo resultante $\Phi_{SUB/ORG}$ sea igual a la E_{ICT} correspondiente y sea independiente de la Φ_{SUB} . En el tercer caso no hay transferencia de carga espontánea a través de la interfaz. Por lo tanto, la alineación del nivel de vacío se mantiene invariante. Aquí la $\Phi_{SUB/ORG}$ es dependiente de la Φ_{SUB} .

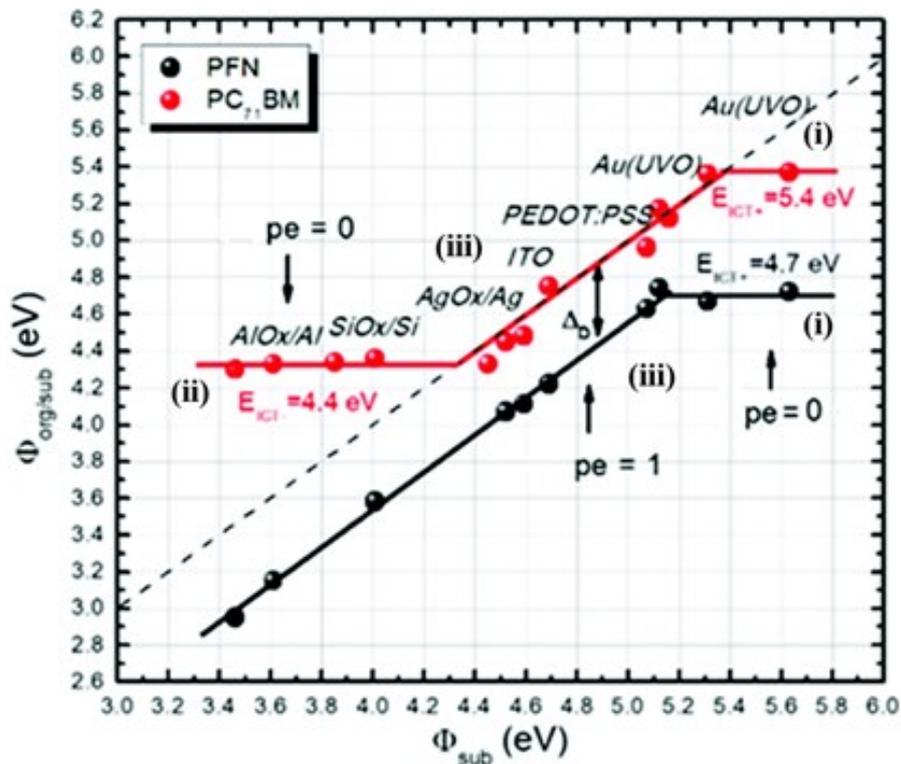


Figura 1.9 Predicción según el modelo de ICT del comportamiento de estructuras Metal/orgánico, considerando: (línea negra) PFN como ETL sobre metales cuyo trabajo de extracción se encuentra entre 3.4 y 5.8 eV; (línea roja) PC₇₁BM sobre materiales con trabajo de extracción entre 3.4 y 5.8 eV. pe es la pendiente. Figura tomada de [69].

Por tanto, el modelo ICT predice que un contacto óhmico en el ánodo se da cuando la función de trabajo de éste es mayor que la E_{ICT+} del semiconductor orgánico. De manera similar, el contacto óhmico del cátodo se forma cuando la función de trabajo del cátodo es menor que la E_{ICT-} del semiconductor orgánico. Cabe mencionar que el modelo ICT establece que la secuencia de depósito de las capas en la celda solar orgánica puede afectar la alineación de los niveles de energía. Lo anterior debido a que la fijación del nivel de Fermi de la primera capa orgánica sobre el sustrato modifica el valor de la nueva función de trabajo que ve la segunda capa orgánica y por lo tanto modifica la alineación de los niveles de energía de la segunda capa[66,68].

Zhang *et al.* confirmo experimentalmente el modelo ICT para el caso del PFN[69]. La Figura 1.9 muestra las dependencias de $\Phi_{SUB/ORG}$ en función de Φ_{SUB} para películas PFN y PC₇₁BM depositadas sobre diferentes sustratos cuyo trabajo de extracción se encuentra entre 3.4 y 5.8 eV. Para el PC₇₁BM, se observan claramente las tres regiones distintas, siguiendo el modelo de ICT. Dos regiones donde la función de trabajo resultante $\Phi_{SUB/ORG}$ es independiente del sustrato (i, ii) y la tercera donde se observa una dependencia lineal con una pendiente igual a 1 (iii). Para el PFN únicamente se observan dos regiones distintas: región (i) donde la función de trabajo resultante $\Phi_{SUB/ORG}$ es independiente del sustrato; y región (iii) donde existe una dependencia lineal con una pendiente igual a 1. El desplazamiento de 0.5 eV de la curva de ICT ideal se atribuye a un doble dipolo[69,70]. Teniendo en cuenta este tipo de análisis, es posible realizar una preselección prometedora de materiales interfaciales.

Los materiales más comunes utilizados como HTL son el óxido de molibdeno (MoO₃), el óxido de níquel (NiO) y el óxido de vanadio (V₂O₅) y el poli [(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estirenosulfonato)] (PEDOT:PSS). Por otro lado, comúnmente se usan como ETL el fluoruro de litio (LiF), óxido de zinc (ZnO) y óxido de titanio (TiOx), y el poli [(9,9-bis (3 '- (N, N -dimetilamino) propil) -2,7-fluoreno) -alt-2,7-(9,9diocetilfluoreno)] (PFN) [67]. En la Figura 1.10 se muestra la alineación de bandas que se ha observado experimentalmente entre algunas de estas capas. La función de trabajo del ITO se baja mediante la inserción de capa interfacial, ETL[71], la cual puede ser ZnO, PFN o TiOx. Como HTL, suele usarse MoO₃, V₂O₅ y NiO porque sus altas funciones de trabajo (> 5 eV) proporcionan contactos óhmicos de baja resistencia[72].

Adicionalmente, las capas interfaciales permiten lograr una protección de la capa activa, aislándola del exterior del dispositivo[73].

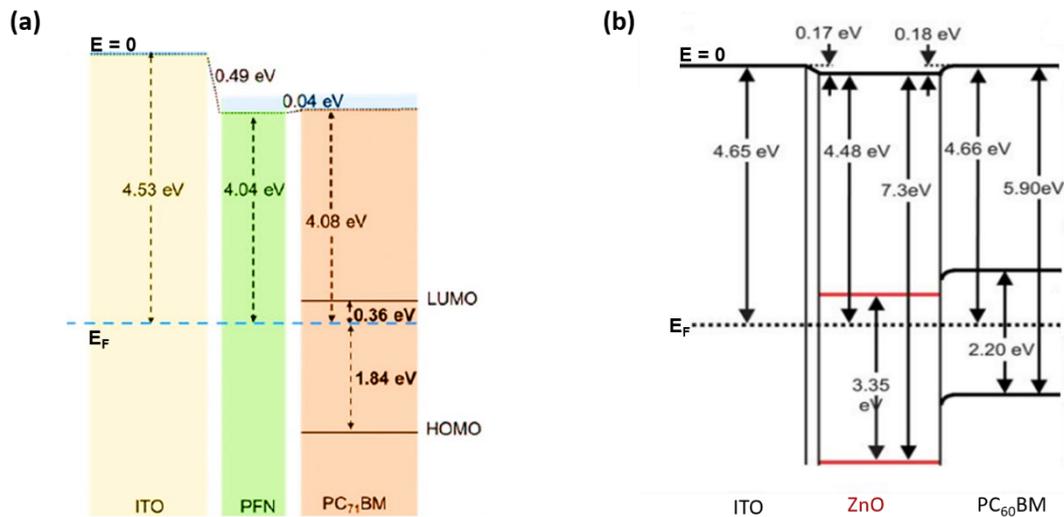


Figura 1.10 Diagrama de bandas de diferentes combinaciones de metales y materiales orgánicos, usados como ETL: a) ITO/PFN/PC₇₁BM [69] y b) ITO/ZnO/PC₆₀BM [74].

1.5 Parámetros de desempeño de celdas solares orgánicas

El rendimiento de la celda solar se obtiene a través de la medición de la curva característica de densidad de corriente contra voltaje (curva $J-V$) bajo luz y en oscuridad. Las condiciones de medición estándar bajo iluminación deben de realizarse a un Sol (100 mW/cm^2) usando el espectro AM 1.5G, regularmente a una temperatura de 25°C . La Figura 1.11 muestra las curvas $J-V$ y los parámetros básicos de las CSO, los cuales se describen a continuación.

1.5.1 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

El V_{oc} se obtiene bajo condiciones de iluminación y se define como el voltaje al cual la salida de la corriente neta de CSO es cero, es decir $J(V_{oc}) = 0 \text{ A}$ (ver Figura 1.11). En CSO de BHJ, el V_{oc} es principalmente proporcional a la diferencia de nivel de energía entre el nivel HOMO del donador y el nivel LUMO del aceptor. Además, el V_{oc} también puede depender de las funciones de trabajo de los electrodos[75] y de la razón de peso molecular donador/aceptor de la capa activa[76].

La condición ideal de V_{OC} viene dada por:

$$V_{OC,max} = \left[\frac{LUMO_{acceptor} - HOMO_{donador}}{q} \right] \quad (1.14)$$

En la práctica este valor resulta menor de 0.4 V del ideal.

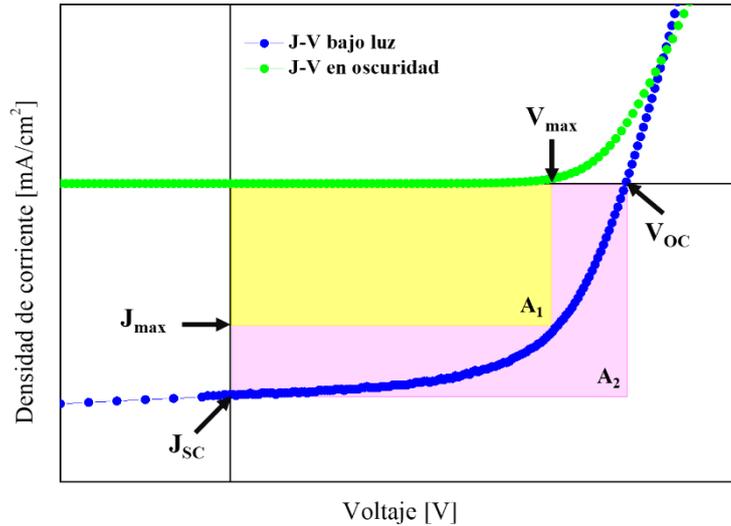


Figura 1.11 Ilustración de una curva característica J-V típica en oscuridad y bajo luz a 1 Sol (100 mW/cm^2) y los parámetros de desempeño de una CSO.

1.5.2 Corriente de corto circuito (J_{SC})

La J_{SC} representa el número de portadores de carga fotogenerados que llegan a ser recolectados en los electrodos en condiciones de cortocircuito. Se define como la corriente máxima que se puede extraer de la CSO cuando el voltaje aplicado externamente es cero, es decir $J_{SC} = J(V=0)$ (ver Figura 1.11). La J_{SC} viene principalmente determinada por el número de fotones absorbidos, la eficiencia cuántica para la separación del par electrón-hueco y el transporte de los portadores de carga a través del material[77]. Además, está relacionada con la morfología de la capa activa, las capas interfaciales, la irradiación de luz, la disociación de excitones, la colección de carga, la tasa de recombinación y las movilidades de los portadores.

1.5.3 Factor de llenado (FF)

El factor de llenado (FF) es la relación entre la potencia máxima y los valores de voltaje de circuito abierto (V_{OC}) y corriente de cortocircuito (J_{SC}). La ecuación que define al FF es la siguiente:

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{A_1}{A_2} \quad (1.15)$$

donde V_{max} y J_{max} son el voltaje y la densidad de corriente en el punto de potencia máxima de salida (P_{max}) producida por el dispositivo, respectivamente. La representación gráfica del FF se puede observar en la Figura 1.11, donde se muestran el área A_1 (amarillo) producida por el producto de V_{max} y J_{max} ; y el área A_2 (rosa) originada del producto de V_{OC} y J_{SC} . Por lo que para el caso de una celda ideal la proporción de estas dos áreas debería ser igual a 1.

1.5.4 Eficiencia de conversión de potencia (PCE)

La PCE es el parámetro más importante de las CSO que evalúa su rendimiento, es decir la capacidad que el dispositivo tiene de convertir los fotones incidentes en portadores de carga (electrones y huecos) y recolectarlos. En otras palabras, es la relación entre la potencia de salida y la potencia de entrada suministrada por la luz incidente en las CSO. Por tanto, la PCE depende de la intensidad de la fuente luz incidente (espectro de la luz incidente) y la temperatura (T) de la fuente de luz. La PCE se puede calcular de la siguiente manera:

$$PCE = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \quad (1.16)$$

donde P_{in} es la potencia de la fuente de luz incidente (W/cm^2).

1.6 Circuito equivalente de una CSO

La Figura 1.12a muestra el circuito equivalente de un solo diodo utilizado para describir el comportamiento eléctrico de una celda solar. Éste consiste en una fuente de corriente constante que modela la corriente fotogenerada (I_L) en paralelo con un diodo (D_1) que representa el comportamiento de la heterounión. Con la finalidad de tomar en cuenta el contacto entre capas y las corrientes de fuga, se contemplan dos resistencias

parásitas, una resistencia en serie (R_S) y una en paralelo (R_{SH}), respectivamente. El circuito conduce a la siguiente ecuación matemática:

$$I = I_{01} \left(e^{\frac{q(V-IR_S)}{n_1 k T}} - 1 \right) + \frac{V-IR_S}{R_{SH}} - I_L \quad (1.17)$$

donde n_1 es el factor de idealidad del diodo D_1 , I_{01} es la corriente de saturación, T representa la temperatura del diodo y k es la constante de Boltzmann. El factor de idealidad n_1 refleja el mecanismo de transporte dominante en la capa activa. Si $n = 1$, el mecanismo de transporte de la capa activa es por difusión. Si $n = 2$, el mecanismo de transporte es por recombinación. Si $n > 2$ puede asociarse con la presencia de trampas profundas y poco profundas en la mayor parte de la capa activa[78].

Para las celdas solares que no se comportan de manera ideal, este modelo ya no es válido y se han propuesto modificaciones al circuito equivalente explicado anteriormente. García-Sánchez *et al.*[79] propusieron una versión modificada de este circuito (Figura 1.12b), que incluye dos diodos para describir la curva experimental de corriente-voltaje con forma no ideal. Muchas CSO que aún se encuentran en desarrollo, a menudo exhiben bajo iluminación un aumento exponencial de la corriente en el primer cuadrante de sus características J-V, es decir para voltajes mayores a V_{OC} . La incorporación de los dos diodos permite que la corriente crezca exponencialmente en el primer cuadrante y se modele adecuadamente el cuarto cuadrante. Los diodos D_2 y D_3 representan las interfaces entre las capas de interfaciales (ETL y HTL) y los contactos metálicos. La corriente que fluye a través de los subcircuitos conectados en serie viene dada por cualquiera de las siguientes tres ecuaciones:

$$I = \frac{V_{RS}}{R_S} \quad (1.18)$$

$$I = I_{01} \left(e^{\frac{qV_1}{n_1 k T}} - 1 \right) + \frac{V_1}{R_{SH}} - I_L \quad (1.19)$$

$$I = -I_{02} \left(e^{\frac{-qV_2}{n_2 k T}} - 1 \right) + I_{03} \left(e^{\frac{qV_2}{n_3 k T}} - 1 \right) \quad (1.20)$$

donde I_{02} e I_{03} son la corriente de saturación inversa y n_2 y n_3 son el factor de idealidad de los diodos D_2 y D_3 , respectivamente.

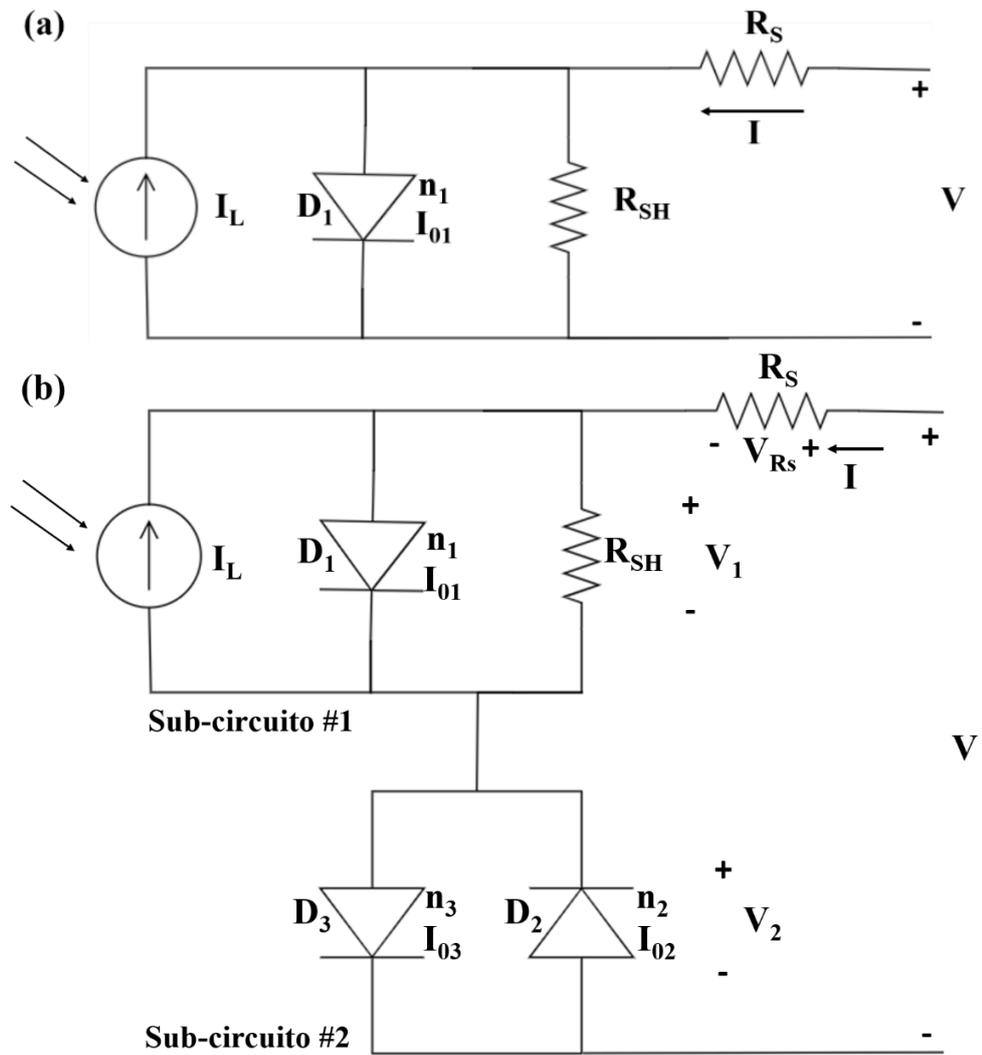


Figura 1.12 (a) Circuito equivalente utilizado en celdas solares típicas. (b) Circuito equivalente propuesto por García-Sánchez *et al.*[79].

1.6.1 Resistencia en serie (R_S) y en paralelo (R_{SH})

Las resistencias en serie (R_S) y en paralelo (R_{SH}) describen la pérdida de voltaje y corriente durante el proceso de colección de carga. R_S describe la resistencia debida a los contactos, capas interfaciales y capa activa. R_S depende, entre otros factores, de la resistividad y el espesor de la capa activa y de la movilidad del portador de carga a través de los semiconductores orgánicos. La condición ideal para obtener contactos óhmicos requiere:

$$\Phi_{\text{cátodo}} \leq LUMO_{\text{aceptor}} \quad \text{y} \quad \Phi_{\text{ánodo}} \geq HOMO_{\text{donador}} \quad (1.21)$$

Donde $\Phi_{\text{cátodo}}$ y $\Phi_{\text{ánodo}}$ son las funciones trabajo del cátodo y ánodo, respectivamente.

El efecto principal de una alta R_S en el desempeño de las CSO es la reducción de FF, lo que resulta a su vez, en la disminución de la eficiencia de celda. Por otro lado, la R_{SH} describe la carga pérdida debido a la recombinación de los portadores de carga. Es causada por corrientes de fuga en el dispositivo o por defectos localizados que pueden haberse creado durante en el proceso de fabricación. Una baja R_{SH} en las CSO implica que la corriente a través de la heterounión se reduce, y como resultado, el V_{OC} y FF decrecen, lo que conlleva a una disminución de la eficiencia[80]. Resolviendo la ecuación (1.17) para el caso en que la corriente es igual a cero ($I = 0$), es decir para cuando $V = V_{OC}$ se obtiene:

$$V_{OC} = \frac{n_1 k T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_{01}} + 1 - \frac{V_{OC}}{I_{01} R_{SH}} \right) \quad (1.22)$$

El valor de R_S y R_{SH} es extraído de la característica J-V, donde las pendientes en el voltaje de circuito abierto y en el punto de cortocircuito son los valores inversos de R_S y R_{SH} de los circuitos equivalente (Figura 1.12) de una celda solar, respectivamente.

1.7 Resumen

En este capítulo se explicó que a través de un análisis del ciclo de vida (LCA) se pueden comparar las diferentes fuentes de obtención de energía eléctrica, usando los indicadores de Tiempo de Amortización Energética (EPBT), Potencial de Calentamiento Global (GWP) y Costo Nivelado de la Electricidad (LCOE). Además, se definió en qué consiste un material semiconductor orgánico y sus principales características. Se mencionó que un material donador de pequeña molécula (oligómero), comparado con un donador polimérico, tiene alta movilidad de portadores de carga y generalmente presenta mayores valores de voltaje de circuito abierto. Se describió el funcionamiento de las celdas solares orgánicas (CSO). Finalmente, se especificaron las arquitecturas de las CSO, así como algunos circuitos equivalentes utilizados para describir su comportamiento. También se resumieron sus principales parámetros de desempeño como lo son el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de corto circuito (J_{SC}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de energía (PCE) y cómo dependen de las propiedades de los materiales orgánicos y metales de contacto utilizados.

Capítulo 2 Fabricación y caracterización de una celda solar orgánica

En este capítulo, se describen los materiales orgánicos donadores y aceptores para la fabricación de las celdas solares orgánicas invertidas de molécula pequeña (CSOi-SM) y celdas solares orgánicas invertidas poliméricas (CSOi-P), los utilizados como capa transportadora de electrones y como capa transportadora de huecos, así como las diferentes tecnologías de depósito de película delgada utilizadas para la fabricación de celdas solares orgánicas invertidas (CSOi). Los dispositivos fabricados están basados en la molécula pequeña (oligómero) p-DTS(FBTTh₂)₂ y en el polímero PTB7 mezclados con el fullereno PC₇₀BM.

En todos los dispositivos, el óxido de indio-estaño (ITO) y la plata (Ag) se usaron como contacto transparente y contacto posterior, respectivamente. Se describe el proceso de fabricación de las celdas solares paso a paso. Finalmente, se muestran los métodos de caracterización óptica, eléctrica y morfológica utilizados en los dispositivos fabricados.

2.1 Materiales

2.1.1 Capa activa

Las CSO fabricadas en esta tesis se basaron en dos materiales donadores diferentes, la molécula pequeña 7,7'-[4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiopheno-2,6-diil] bis[6-fluoro-4-(5'-hexil-[2,2'-bitiofen]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol] (p-DTS(FBTTh₂)₂) y el polímero Poli({4,8-bis[(2-ethylhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiopheno-2,6-diil}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tiefenodiilo}) (PTB7). Como material aceptor se usó [6,6] éster metílico del ácido fenil-C71-butírico (PC₇₀BM).

2.1.1.1 Donador de molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂

El p-DTS(FBTTh₂)₂ es un oligómero con un peso molecular (PM) de 1219.89 g/mol. Los niveles de energía HOMO y LUMO son -5.12 eV y -3.34 eV, respectivamente. Trabajos previos han demostrado que la adición de dioctano a la mezcla

donador/aceptor o un tratamiento de recocido térmico puede mejorar significativamente las propiedades de transporte de carga y aumentar la absorción de la capa activa del dispositivo, permitiendo así un mejor desempeño de éste[81]. El producto fue comprado de One-material Company. La estructura química de p-DTS(FBTTh₂)₂ se representa en la figura 2.1

2.1.1.2 Polímero donador PTB7

El PTB7 es un polímero con un PM de 128 kg/mol con un índice de polidispersidad (PDI) de 2.1. El PTB7 tiene niveles de energía HOMO y LUMO de -5.15 eV y -3.31 eV, respectivamente. Tiene una movilidad de huecos de aproximadamente $5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y una fuerte absorción en el rango visible de 550 a 750 nm[12]. Fue comprado de One-material Company. La estructura química de PTB7 se representa en la figura 2.1.

2.1.1.3 Aceptor PC₇₀BM

El PC₇₀BM es un derivado del fullereno, con un PM de 1031 g/mol y un nivel de energía HOMO y LUMO de -6.1 eV y -4.3 eV, respectivamente. Este material se usó debido a su fuerte absorción en el rango visible y buena movilidad de electrones, lo que

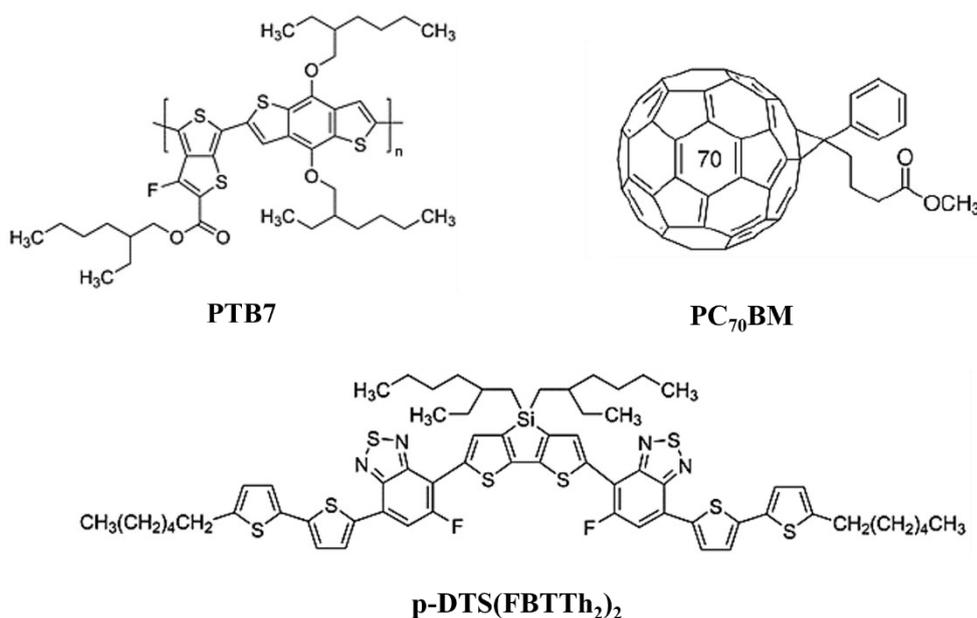


Figura 2.1 Estructura química de los materiales donadores y aceptor utilizados en este trabajo de tesis.

resulta en una mayor recolección de fotones y transporte de carga. Fue comprado de Solenne BV. La estructura química de PC₇₀BM se representa en la figura 2.1.

2.1.2 Capas interfaciales

Como ya se indicó en la sección 1.4.3 del Capítulo 1, las capas interfaciales o capas intermedias o capas buffer, funcionan como capas transportadoras selectivas para mejorar la recolección de carga y reducir la recombinación interfacial, además de proteger la capa activa. También pueden producir un ajuste en la alineación de bandas de la estructura [82–84]. Como capas ETL en este trabajo se utilizaron PFN y óxido de zinc (ZnO). Como HTL se utilizó óxido de vanadio (V₂O₅).

2.1.2.1 Capa transportadora de electrones (ETL)

A. PFN

El poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) es un polímero con PM ~ 44.5 kg/mol. Tiene niveles de energía HOMO y LUMO de -5.6 eV y -2.1 eV, respectivamente. Es soluble en agua/alcohol y puede usarse como ETL en CSO invertidas. Por efectos del ajuste de la alineación de bandas, la función del trabajo del ITO se reduce de -4.7 eV a -4.1 eV, al depositarle encima la capa activa con PC₇₀BM [71]. En este trabajo de tesis, se depositó el PFN por recubrimiento por rotación (spin coating) y fue comprado de One-material Company. La Figura 2.2 muestra la estructura química de PFN.

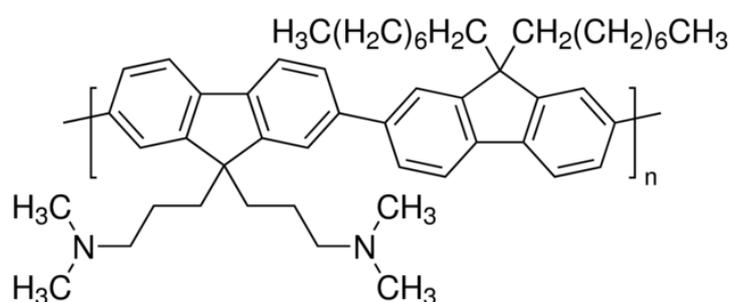


Figura 2.2 Estructura química del PFN.

B. Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es uno de los compuestos semiconductores de la familia II-VI. Este material posee un ancho de banda prohibida de transición directa de 3.37 eV a temperatura ambiente y una transmisión óptica alrededor del 80% en el intervalo del espectro visible[85]. Las películas de ZnO presentan una conductividad tipo n debido a los defectos intrínsecos de vacancias de oxígeno y átomos intersticiales de Zn [86]. Presenta valores de resistividad de $\sim 10^8 \Omega\text{cm}$. Por lo anterior, el ZnO es comúnmente utilizado como ETL en la fabricación de CSOi. En esta tesis, el ZnO se depositó por el método de recubrimiento por rotación, a partir de una solución de ZnO, que se preparó mediante un proceso sol-gel que se detallará más adelante. El precursor utilizado fue acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comprado de Sigma-Aldrich con una pureza de 99.999%.

2.1.2.2 Capa transportadora de huecos (HTL)

El óxido de vanadio (V_2O_5) fue usado como capa de transporte de huecos en los dispositivos fabricados, debido a que forma un buen contacto óhmico con los materiales donadores de la capa activa. Lo anterior se debe a que, el V_2O_5 tiene una alta función de trabajo ($> 5 \text{ eV}$), cercana al nivel de energía HOMO de los materiales donadores utilizados[87]. El V_2O_5 se evaporó térmicamente en condiciones de alto vacío y fue comprado de Sigma-Aldrich con una pureza de 99.9%.

2.2 Preparación del dispositivo

2.2.1 Arquitectura de las CSOi

Para las investigaciones realizadas se prepararon cuatro estructuras invertidas de celdas solares orgánicas como se muestran en la Figura 2.3. En el centro de la Figura 2.3 se hace una representación de la heterounión de la capa activa que consiste en la mezcla del material donador y el aceptor. En dos estructuras se utilizó el material donador de molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂ (ver Figura 2.3a y b) y en las dos restantes se utilizó el polímero PTB7 como material donador (ver Figura 2.3c y d). En las cuatro estructuras el material aceptor utilizado es PC₇₀BM. Como ETL se usó PFN en dos estructuras,

mostradas en la Figura 2.3a y c, y ZnO en las otras dos estructuras, ver Figura 2.3b y d. Para las cuatro estructuras se usó V_2O_5 como HTL, plata (Ag) como contacto superior e ITO como contacto posterior. Las cuatro estructuras serán nombradas de la siguiente manera:

Tipo A	ITO/PFN/p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM/ V_2O_5 /Ag
Tipo B	ITO/ZnO/p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM/ V_2O_5 /Ag
Tipo C	ITO/PFN/PTB7:PC ₇₀ BM/ V_2O_5 /Ag
Tipo D	ITO/ZnO/PTB7:PC ₇₀ BM/ V_2O_5 /Ag

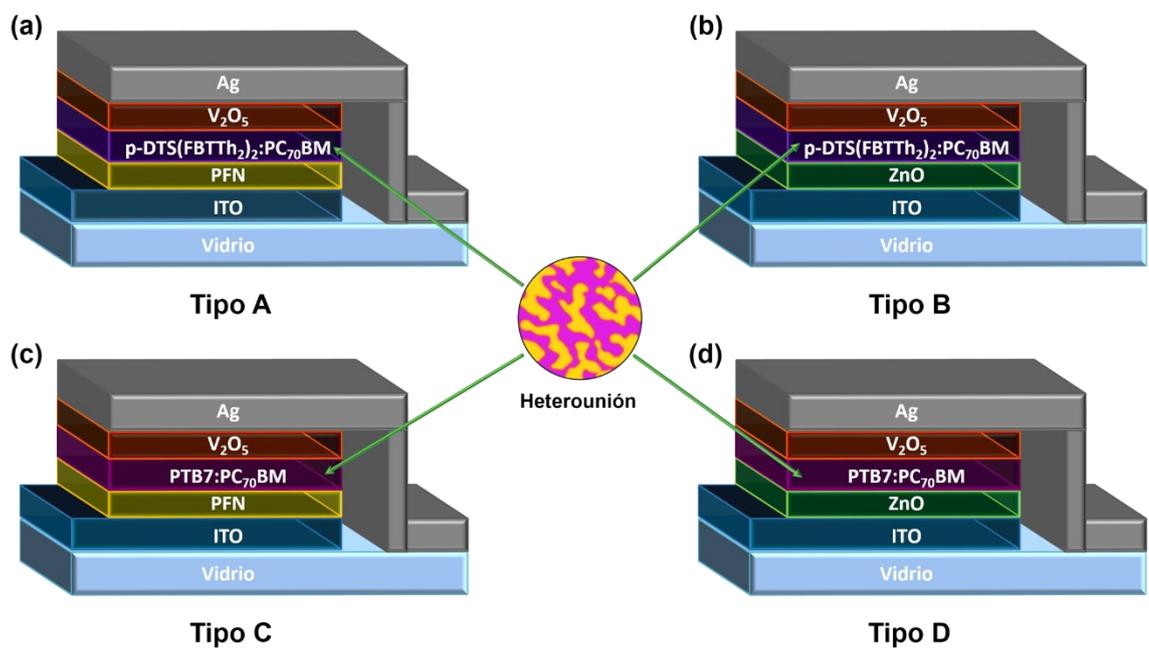


Figura 2.3 Estructuras invertidas utilizadas en el trabajo de tesis basadas en la heterounión de p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM y PTB7:PC₇₀BM.

2.2.2 Método de depósito

Las técnicas de recubrimiento por rotación (spin coating) y evaporación térmica se utilizaron para la fabricación de las CSO con estructura invertida. A continuación, se describen:

2.2.2.1 Recubrimiento por rotación

El recubrimiento por rotación consiste en depositar una película delgada a partir de una solución, utilizando un equipo de recubrimiento por rotación (también llamado spinner, por su traducción al inglés). En este caso, el equipo utilizado fue el modelo WS-400B-6NPP/LITE de la marca Laurell Technologies Corporation (ver Figura 2.4a). El proceso de depósito inicia fijando el sustrato a la base del equipo a través de vacío. A continuación, se deja caer sobre el sustrato, la solución del material a depositar. Después, el sustrato se acelera hasta la velocidad de rotación final, y se mantiene por un tiempo dado. Este movimiento rotacional extiende la solución sobre toda la superficie del sustrato (ver Figura 2.4b). El disolvente se evapora simultáneamente debido a la velocidad de rotación. Finalmente se obtiene una película con relativa alta uniformidad y un espesor controlado. El espesor de la película depende en gran medida de la velocidad angular de rotación, la concentración y la viscosidad de la solución [88]. Cuanto más concentrada es la solución, más gruesa es la película. A mayor velocidad de rotación, menor es el espesor de la película. En esta tesis, las ETL (PFN y ZnO) y las capas activas se depositaron mediante recubrimiento por rotación.

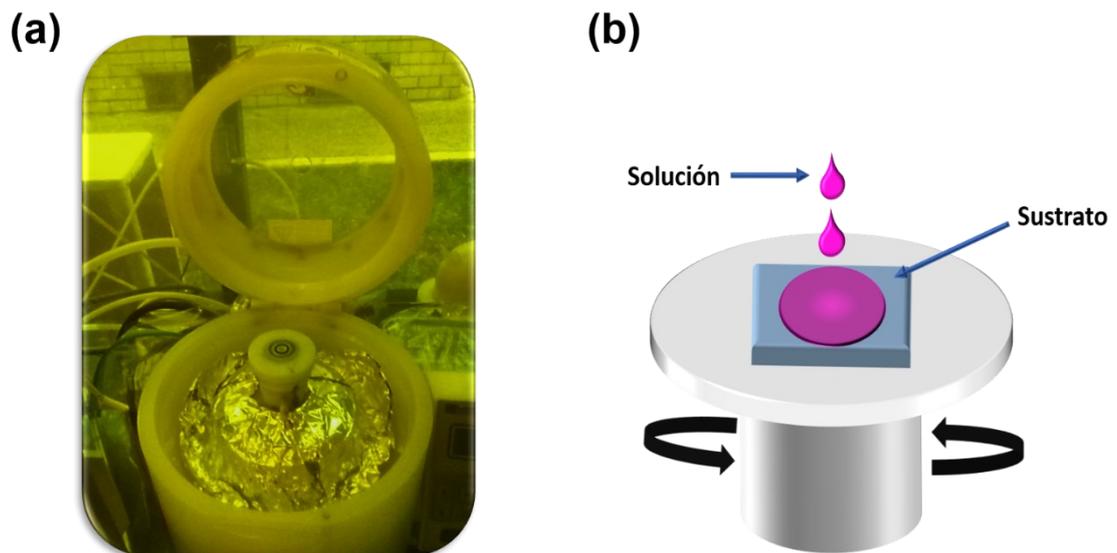


Figura 2.4 (a) Equipo de recubrimiento por centrifugado modelo WS-400B-6NPP/LITE marca Laurell Technologies Corporation. (b) Principio de trabajo del recubrimiento por rotación.

2.2.2.2 Evaporación térmica

La técnica de evaporación térmica es una técnica de alto vacío para el depósito de películas delgadas. Los equipos utilizados para esta técnica constan principalmente de bombas de alto vacío, y una cámara en cuyo interior se introduce un soporte para colocar el sustrato al cual se le depositará la capa. También consta de un sistema para calentar y evaporar el material que se depositará. En el equipo utilizado, el sustrato se coloca invertido en la parte superior de la cámara. Como contenedor del material a evaporar se utilizó un filamento o un bote, el cual se calienta haciéndole pasar corriente. El filamento y el bote comúnmente están hecho de tungsteno o molibdeno y en su interior se coloca el material a depositar. La finalidad de hacer pasar el flujo de corriente es calentar el material hasta que se supere su punto de fusión y así, el vapor del material se deposita en la superficie del sustrato (véase Figura 2.5). En esta tesis, las capas de V_2O_5 y Ag se evaporaron térmicamente en alto vacío.

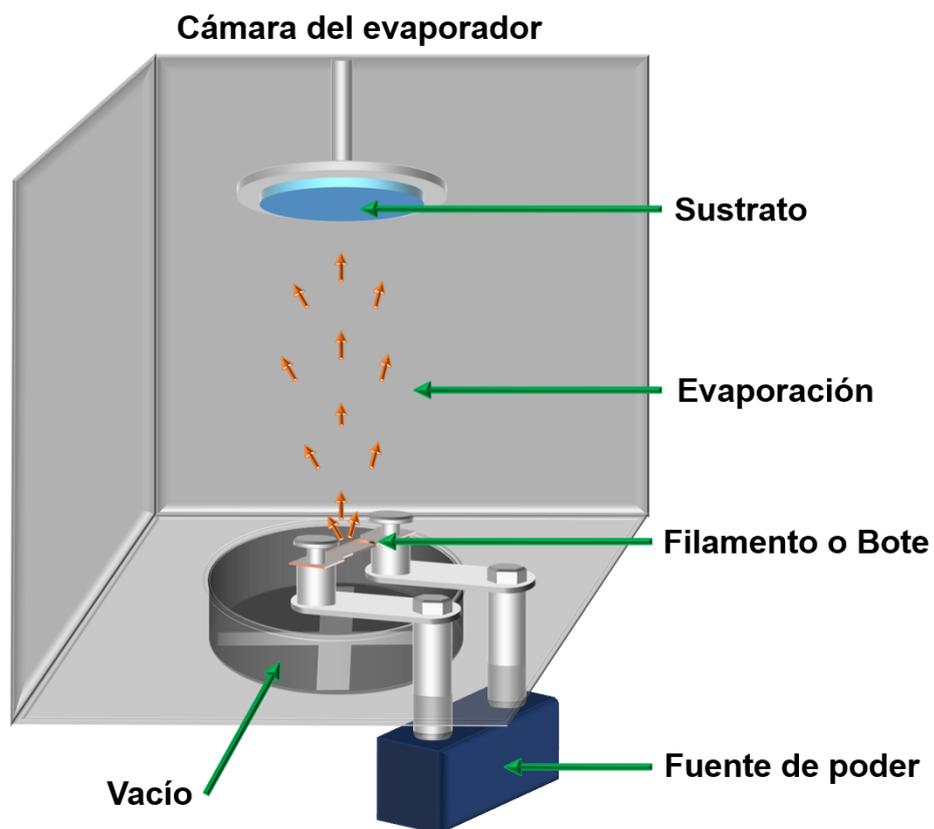


Figura 2.5 Esquema básico del equipo para el depósito por evaporación térmica.

2.2.3 Proceso de fabricación de las CSOi

2.2.3.1 Limpieza de sustrato

Las celdas solares fueron fabricadas sobre sustratos de vidrio de dimensiones 15 mm × 15 mm, recubiertos con una película de ITO con una resistencia nominal de hoja de 10 Ω /sq. Los sustratos fueron comprados a PsiOTec Ltd. Estos se sometieron a un proceso de limpieza que consistió en lo siguiente:

Primero, los sustratos se lavan con detergente (alconox) diluido en agua desionizada y se tallan con una esponja suave. Cada uno se enjuaga perfectamente primero con agua corriente y después con agua desionizada. Seguido se secan con gas nitrógeno de alta pureza para ser colocados en un soporte de teflón con espacios separados, de manera que los vidrios no se peguen.

Segundo, los sustratos se limpian consecutivamente en solventes de acetona, metanol y 2-propanol durante 10 minutos cada uno. Posteriormente, se secan con nitrógeno de alta pureza y en seguida se colocan a en un horno a 120 °C, durante 20 minutos, para terminar de evaporar los solventes. Finalmente se transfirieren a limpieza con UV/ozono durante 15 minutos para eliminar los materiales orgánicos de su superficie. En la Figura 2.6 se presenta el esquema del proceso de limpieza de los sustratos.



Figura 2.6 Esquema del proceso de limpieza de los sustratos.

2.2.3.2 Depósito de la capa transportadora de electrones (ETL)

Con base en la Figura 2.3, la primera capa a depositar sobre el ITO es la capa transportadora de electrones (ETL). Como se ha mencionado anteriormente, se utilizaron dos materiales como ETL, el PFN y el ZnO. El proceso de depósito de estos materiales se describe a continuación.

A. PFN

La solución de PFN se preparó bajo atmósfera de nitrógeno de grado semiconductor, pureza 99.999%, con una concentración de 1.84 mg/ml en metanol usando como aditivo ácido acético glacial (1.84 μ l/ml). Para ello, se disolvieron 5.52 mg de PFN (comprado de One-material Company) en 3 ml de metanol (99.8% anhidro) y 5.52 μ l de ácido acético glacial (\geq 99.7%), ambos adquiridos de Sigma-Aldrich. Seguidamente, la solución de PFN se agitó y calentó a 40 °C durante 18 h. Una vez terminado el agitado, la solución se filtró usando un filtro de PTFE de 0.2 μ m. Posteriormente, sobre el sustrato de ITO, ya limpio, se depositaron 70 μ l de la solución filtrada de PFN por la técnica de recubrimiento por rotación. El depósito se realizó bajo atmósfera de nitrógeno a 4000 rpm por 60 s, obteniéndose un espesor de 10 nm. Las películas resultantes se secaron en una cámara de vacío durante 2 h.

B. Óxido de zinc (ZnO)

La solución precursora de ZnO se preparó bajo atmósfera de nitrógeno de grado semiconductor, pureza 99.999%, disolviendo acetato de zinc dihidratado con una concentración de 0.68 M en 2-metoxietanol. Como aditivo se usó etanolamina (0.46 M), disolviendo 150 mg de acetato de zinc dihidratado (99.999%, de Sigma-Aldrich) en 1 ml de 2-metoxietanol (\geq 99.9%, de Sigma-Aldrich) y 27.7 μ l de etanolamina (\geq 99%, de Sigma-Aldrich). Seguidamente, se dejó la mezcla en agitación durante 1 hora a 70 °C para que toda la sal se disolviera, observándose una solución homogénea transparente. Posteriormente, esta solución se diluyó en metanol (99.8% anhidro, de Sigma-Aldrich) en una relación 1:1 en volumen. Después, la solución diluida de ZnO se filtró a través de un filtro de PTFE de 0.2 μ m. Posteriormente, sobre el sustrato ITO limpio se depositaron, por recubrimiento por rotación, 100 μ l de la solución filtrada de ZnO. El depósito se

realizó a 3000 rpm por 45 s. Finalmente, las películas resultantes se calentaron a 200 °C durante 1 h en aire, obteniendo un espesor de 30 nm.

2.2.3.3 Depósito de la capa activa

La segunda capa por depositar es la capa activa, véase la Figura 2.3, donde la capa activa se deposita sobre la ETL. Como se vio en la sección 2.2.1, las CSO_i fabricadas en esta tesis se basaron en p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM y en PTB7:PC₇₀BM. A continuación, se describe como fueron preparadas las soluciones de las capas activas y sus parámetros de depósito. Todos los pasos del proceso descrito más adelante se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno de grado semiconductor, pureza 99.999%. En la Figura 2.7 (a) se observa la caja de guantes utilizada para la fabricación de las celdas solares, (b) representa la preparación de la capa activa, y (c) representa el proceso de depósito de la capa activa.

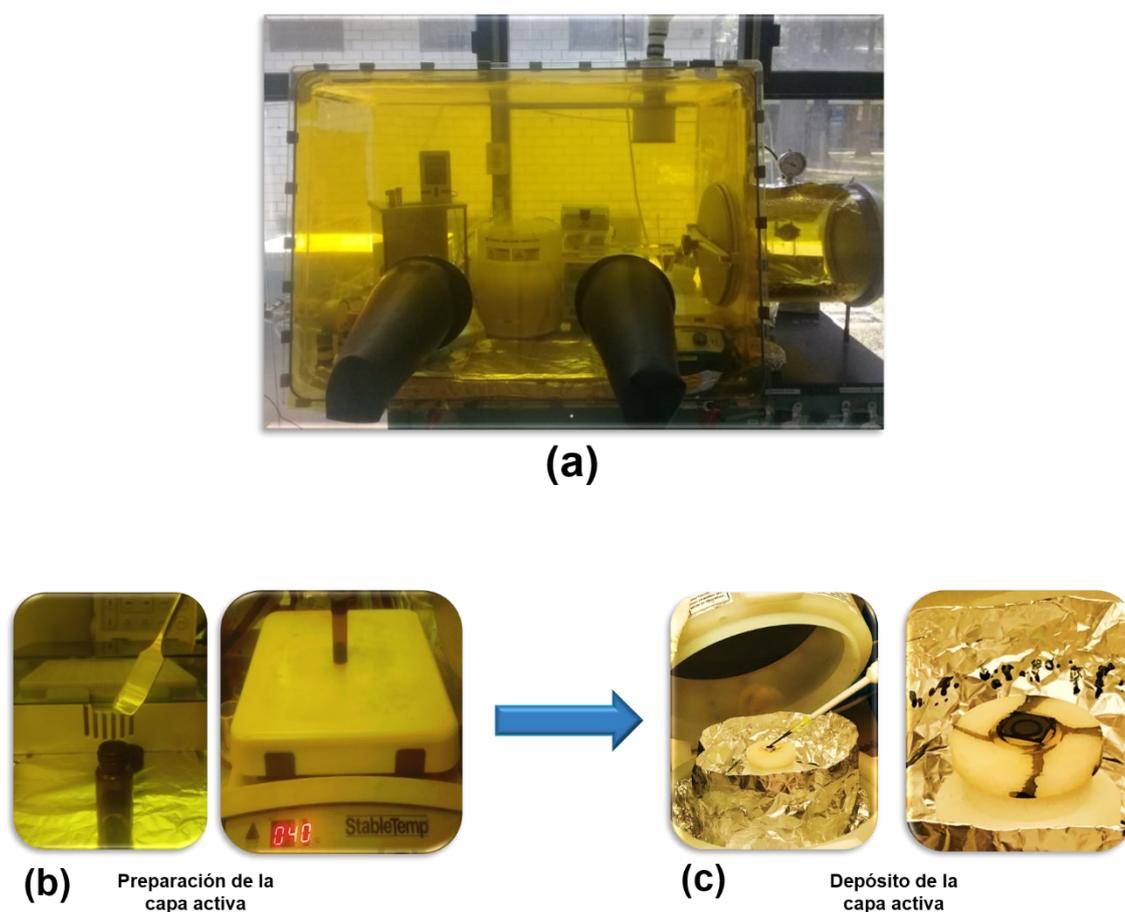


Figura 2.7 Representación del proceso de depósito de la capa activa.

A. p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM

La capa activa se preparó disolviendo p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM en una relación en peso de 3:2 en clorobenceno (99.8% anhidro, de Sigma-Aldrich) y 1,8-diiodooctano (98% estabilizado con cobre, de Sigma-Aldrich), con una relación de volumen de 99.6:0.4. La concentración de la solución p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM fue de 35 mg/ml. La solución se dejó agitando alrededor de 12 h a 40 °C. Después, previo al depósito, la solución se calentó a 75 °C durante 15 min. A continuación, la solución se filtró usando un filtro de PTFE de 0.2 µm. Posteriormente, sobre la ETL se depositaron 70 µl de la solución filtrada por recubrimiento por rotación. Con la finalidad de optimizar el espesor de la capa activa, se varió la velocidad de rotación del equipo de 900 a 1300 rpm, con pasos de 100 rpm. El tiempo de depósito se mantuvo fijo en 45 s. Finalmente, las películas resultantes se calentaron a 75 °C durante 15 min para mejorar la morfología de la capa activa y evaporar el solvente residual. Los espesores obtenidos fueron 210 nm, 180 nm, 150 nm, 130 nm y 90 nm.

B. PTB7:PC₇₀BM

La mezcla activa de PTB7:PC₇₀BM se preparó en una relación en peso de 1:1.5, se disolvió en clorobenceno (99.8% anhidro, de Sigma-Aldrich) y 1,8-diiodooctano (98% estabilizado con cobre, de Sigma-Aldrich), con una relación de volumen de 97:3. La concentración de la solución PTB7:PC₇₀BM fue de 25 mg/ml. La solución se dejó agitando alrededor de 18 h a 40 °C. Seguidamente, con la finalidad de mejorar la morfología de la capa activa, se le dio un envejecimiento a la solución de 48 h en la oscuridad. Después, previo al depósito, la solución se filtró usando un filtro de PTFE de 0.2 µm. Posteriormente, sobre la ETL se depositaron 70 µl de la solución filtrada por recubrimiento por rotación a 750 rpm durante 30 s, obteniendo un espesor de 100 nm.

2.2.3.4 Depósito de la capa transportadora de huecos (HTL) y el contacto superior

De acuerdo con las estructuras mostradas en la Figura 2.3, encima de la capa activa se depositan V₂O₅ y Ag que son la HTL y el contacto superior, respectivamente. Ambas capas se depositaron por evaporación térmica en condiciones de alto vacío a una presión $\leq 1 \times 10^{-6}$ mbar. Con la finalidad de definir el área activa de las CSOi se utilizó una máscara

de sombra (Figura 2.8), la superposición de los contactos superior (Ag) y posterior (ITO) define el área activa. En este trabajo, el área activa para todos los dispositivos fue aproximadamente de 0.09 cm^2 . La primera capa que se depositó sobre la capa activa fue el V_2O_5 . Se evaporaron 5 nm de V_2O_5 con una pureza de 99.9% comprado de Sigma-Aldrich a una velocidad de evaporación de $\sim 0.01 \text{ nm/s}$. Seguidamente, se depositaron 100 nm de Ag, usando alambres de plata de alta pureza 99.99% adquiridos de Testbourne Ltd. La velocidad de depósito para la Ag osciló entre 0.01 y 0.05 nm/s. En la Figura 2.8 se presenta el diseño del dispositivo y la Figura 2.9 representa el proceso de depósito de la HTL y el contacto superior de las CSOi.

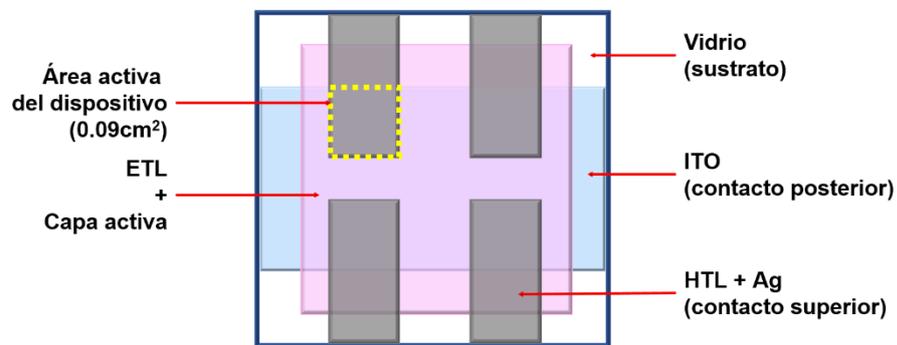


Figura 2.8 Diseño de los dispositivos. El área punteada en amarillo es el área de iluminación del dispositivo.

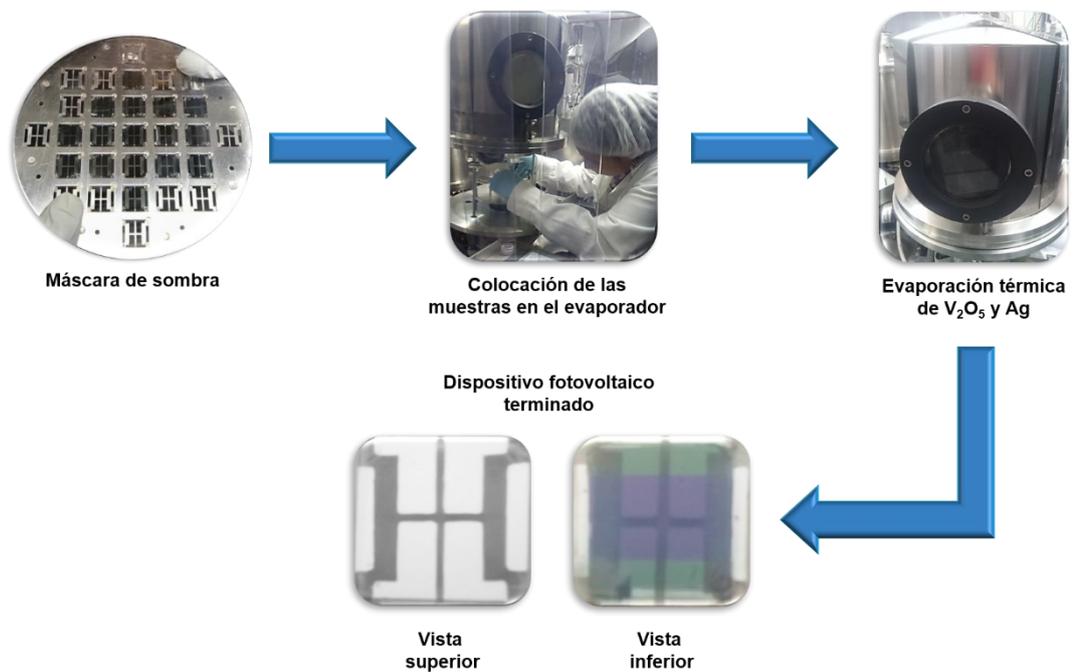


Figura 2.9 Representación del proceso de depósito de la HTL y el contacto superior de las CSOi.

2.3 Caracterización

Justo después de la fabricación, las CSOi fueron caracterizadas en ambiente de nitrógeno. Por tanto, antes de sacar los dispositivos de la caja de guantes, éstos fueron colocados en un contenedor de muestras sellado, el cual se muestra en la Figura 2.10. Además, se realizó el estudio de las propiedades ópticas y morfológicas de las ETL y de las capas activas.

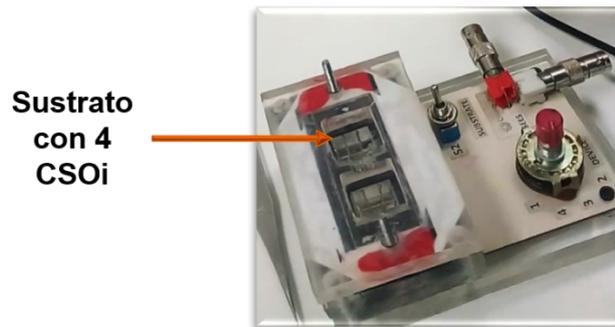


Figura 2.10 Contenedor de muestras utilizado para las mediciones de caracterización.

2.3.1 Caracterización eléctrica

Las CSOi fueron caracterizadas por mediciones de densidad de corriente vs. voltaje (J-V) bajo luz y en oscuridad, con la finalidad de calcular los parámetros de desempeño de las celdas, anteriormente mencionados (véase sección 1.5). Usando una unidad de medida-fuente Keithley 2400 se midieron todas las características J-V a temperatura ambiente. Cada medición tomó menos de un minuto por dispositivo, por lo cual se contempla que no hay variación de la temperatura en el mismo. Las mediciones J-V bajo luz se realizaron bajo el espectro AM 1.5G a una intensidad de luz de 100 mW/cm^2 utilizando el simulador solar de Abet Technologies modelo 11000 clase tipo A con arco de xenón, mostrado en la Figura 2.11. Figura 2.11 (a) Unidad de fuente-medida Keithley 2400. (b) Simulador solar de Abet Technologies modelo 11000 clase tipo A. La intensidad de la luz se calibró utilizando una celda de silicio monocristalino certificado por el National Renewable Energy Laboratory (NREL). Además, para estudiar la dependencia de la intensidad de luz del V_{OC} y J_{SC} , se emplearon una serie de filtros de

densidad óptica. Lo anterior con la finalidad de modular la intensidad de luz bajo el espectro AM 1.5G, lo cual permitió cambiar la intensidad de luz de 100 a 1 mW/cm².



Figura 2.11 (a) Unidad de fuente-medida Keithley 2400. (b) Simulador solar de Abet Technologies modelo 11000 clase tipo A.

2.3.2 Eficiencia cuántica externa (EQE)

Un indicador importante del desempeño de las celdas solares es la eficiencia cuántica externa (EQE), la cual se define como el porcentaje de fotones incidentes que son convertidos en portadores de carga colectados por los electrodos de la celda solar. Es decir, la EQE nos indica, cuán eficientemente, la luz incidente de diferentes longitudes de onda se está convirtiendo en portadores de carga y se están recolectando. La EQE depende de la absorción de luz, del transporte y de la recombinación de los portadores de carga de la siguiente manera:

$$EQE = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CS} \times \eta_{CC} \quad (2.1)$$

donde η_A es la eficiencia de absorción, η_{ED} es la eficiencia de disociación del excitón, η_{CS} es la eficiencia de separación del excitón y η_{CC} es la eficiencia de colección de carga[89]. La Figura 2.12 muestra el equipo para medir la EQE utilizado en este trabajo de tesis, el cual es un sistema IPCE-DC de la marca Lasing. Este equipo consta de una lámpara de xenón HAMAMATSU, un monocromador motorizado y un medidor de potencia, ambos de Newport . El monocromador se utiliza para separar fotones de una longitud de onda particular, mediante el uso de una estructura de rejillas interna. La intensidad de la luz

irradiada y la fotocorriente se midieron simultáneamente y los datos se procesaron a través del software Lasing scan, suministrado por el fabricante del equipo. El sistema se calibró utilizando una celda de silicio monocristalino. Todas las mediciones de EQE se llevaron a cabo en el rango de longitud de onda de 300 nm a 800 nm.

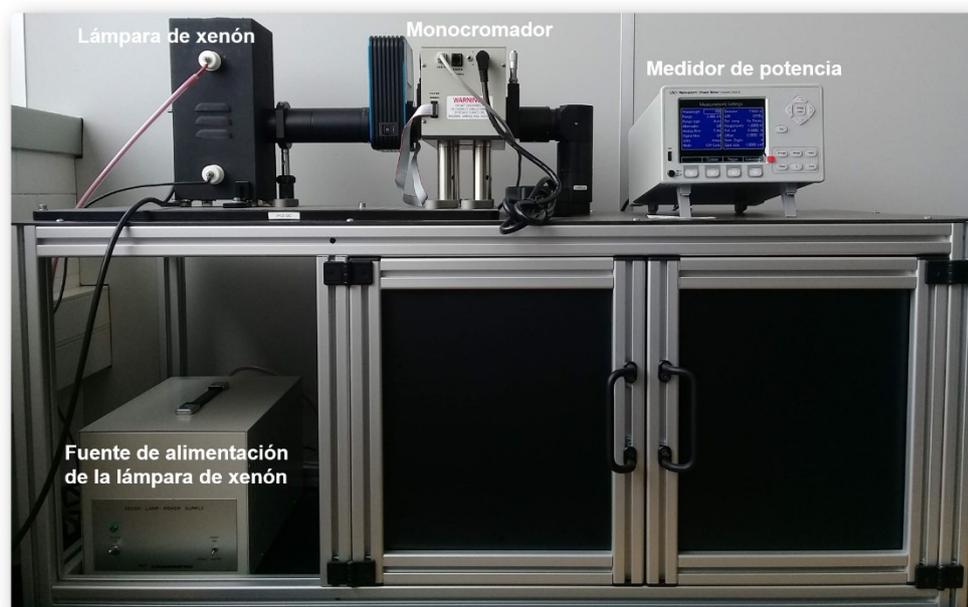


Figura 2.12 Sistema IPCE-DC de la marca Lasing utilizado para las mediciones de EQE.

2.3.3 Espectroscopía de impedancia (IS)

La espectroscopía de impedancia (IS) es una técnica bien conocida para investigar los mecanismos de transporte de carga involucrados en los dispositivos a través de la gráfica de Nyquist ($-Z_{\text{imaginario}}$ vs. Z_{real}) [90]. En este método, una señal de AC con un voltaje de modulación pequeño se aplica además de la polarización DC. La frecuencia de la señal de AC varía en un amplio rango y se registra la impedancia obtenida. Cuando el negativo de la parte imaginaria de la impedancia se grafica con respecto a la parte real de la impedancia, se obtiene uno o más semicírculos. En este trabajo, la medición de IS se utilizó para distinguir los mecanismos que tienen lugar en las interfaces ETL/capa activa y capa activa/HTL. Las mediciones de espectroscopía de impedancia se realizaron usando un analizador de impedancia HP-4192A, ver Figura 2.13a. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de frecuencia entre 5 Hz y 1 MHz. Se aplicaron varios valores de voltaje de polarización (0, 0.25, 0.50, 0.79 y 1 V) con una señal de AC de una amplitud de 5 mV.

Las mediciones de IS se llevaron a cabo en oscuridad y bajo luz, a 100 mW/cm^2 con el espectro AM 1.5G, usando el simulador solar mencionado en la sección 2.3.1 y calibrado de igual manera a como se menciona en dicha sección. Los espectros de impedancia experimentales se ajustaron con el software IviumSoft, utilizando un modelo eléctrico con tres circuitos de resistencia/capacitancia (RC) en serie (ver Figura 2.13b). Se necesita una resistencia en serie adicional R_s para modelar la resistencia de contacto óhmico y los efectos del cable, lo que está relacionado en gran medida con la resistencia de hoja del sustrato. Cada elemento del circuito equivalente está asociado con la resistencia y la capacitancia de las capas de las CSO_i [91,92]. En este trabajo, relacionamos la capacitancia C_1 con el ETL (PFN o ZnO), C_2 con la capa activa y C_3 con el V_2O_5 . Dado que C_1 , C_2 y C_3 son uno de los componentes de los circuitos RC, las tres resistencias asociadas están relacionadas con cada una de estas capas, respectivamente.

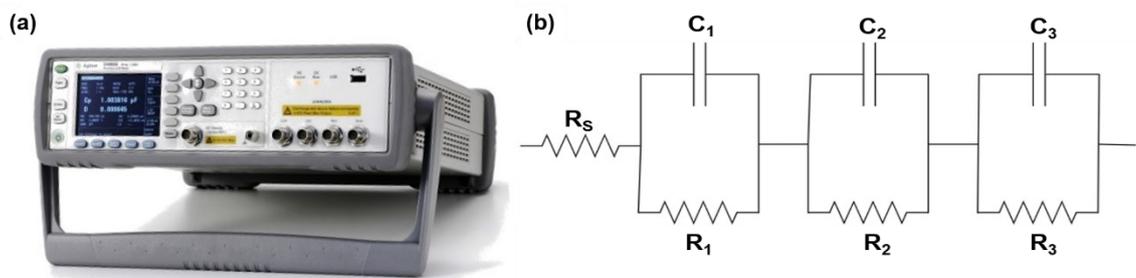


Figura 2.13 (a) Analizador de impedancia HP-4192A y (b) modelo eléctrico de tres RC en serie utilizado para IS.

2.3.4 Perfilometría

Un perfilómetro escanea una superficie con una aguja pequeña y registra las diferencias de altura. La resolución lateral está en el rango de micrómetros debido al diámetro de la punta de la aguja, pero la resolución de altura está en el rango de nanómetros. El espesor de la capa activa se midió usando un perfilómetro. Para poder medir el espesor de las películas se les realizó un escalón en el centro del sustrato. Este escalón fue creado usando una punta, lo suficientemente dura para rasgar la superficie de la capa activa, mojada con clorobenceno.

2.3.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que se basa en medir las diferentes fuerzas que se dan de la interacción entre una punta fina y la superficie de la muestra. La imagen es generada midiendo la fuerza de interacción por medio de la deflexión del cantiléver (donde está colocada la punta), mientras la punta barre la superficie. Al aproximar la punta a la superficie de la muestra existen varios tipos de fuerzas, sin embargo, la señal de la AFM se basa principalmente en las fuerzas repulsivas interatómicas, las cuales son de corto alcance y se deben al potencial de Lennard-Jones. Este tipo de fuerzas permiten obtener imágenes de alta resolución de la superficie. En esta tesis, la AFM se utilizó para estudiar la morfología y rugosidad de la superficie de las capas depositadas tales como la ETL y la capa activa. La Figura 2.14 muestra el equipo utilizado de la marca Molecular Imaging modelo Pico SPM II (Pico +). Las mediciones se realizaron en atmósfera abierta utilizando un cantiléver de silicio con una constante de resorte típica de 1–5 nN/m y una frecuencia de resonancia a 75 kHz, utilizando el modo de contacto intermitente (tapping mode). El modo de contacto intermitente consiste en hacer oscilar al cantiléver a su frecuencia de resonancia, por lo cual, existirá una variación de la amplitud de oscilación de esta frecuencia debido a la amortiguación sobre la superficie de la muestra. Esta variación es utilizada como señal para generar la información topográfica. Además, por efecto de la interacción de la punta con los distintos constituyentes de la muestra se produce un cambio de fase de la señal sinusoidal aplicada. El registro de este cambio da lugar a la imagen de fase.

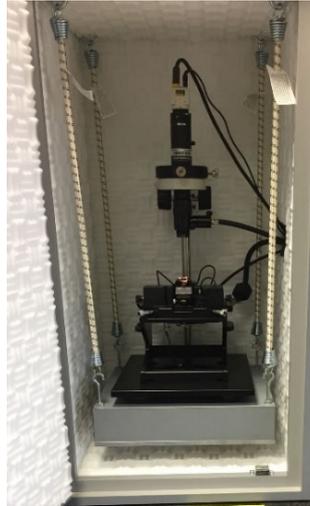


Figura 2.14 Equipo AFM de Molecular Imaging modelo Pico SPM II (Pico +).

2.3.6 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético. Esta radiación, que se hace incidir sobre la muestra, es absorbida parcialmente, generando una transición entre los niveles energéticos de la muestra. El resto de la radiación inicialmente es transmitida o reflejada. Esta espectroscopía se usó para obtener los espectros de transmisión y absorción de las monocapas ETL y capa activa, así como de las bicapas ETL/capa activa. Los espectros se midieron desde 300 nm hasta 800 nm a través del espectrofotómetro Lambda 950 UV-Visible-NIR Perkin Elmer usando una esfera integradora como se muestra en la Figura 2.15.

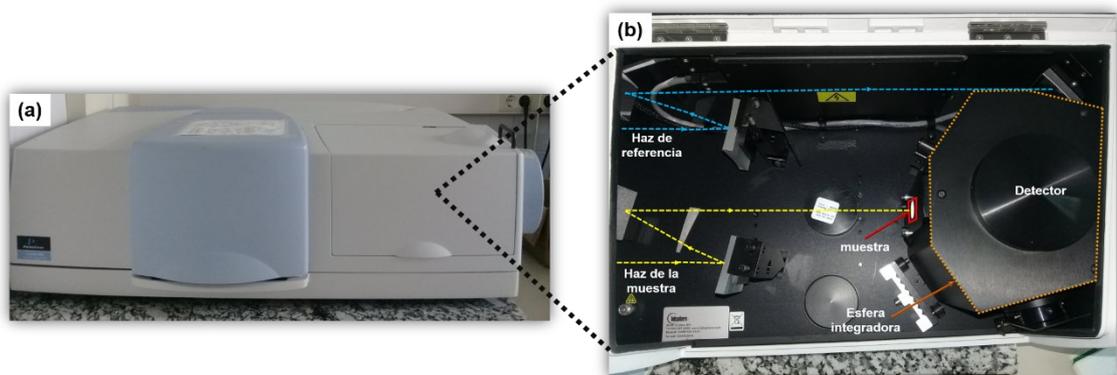


Figura 2.15 (a) Lambda 950 UV-Visible-NIR Perkin Elmer y (b) configuración experimental para análisis de espectroscopía UV-Vis usando la esfera integradora.

2.3.7 Protocolo de degradación

Para cada estructura se llevó a cabo un análisis de degradación en un promedio de cuatro celdas por estructura. Los dispositivos fueron encapsulados bajo atmósfera de nitrógeno de grado semiconductor, pureza 99.999%, usando el material adhesivo fotocurado Norland Optical Adhesive 68 (NOA 68) mostrado en la Figura 2.16a, el cual se intercaló entre el contacto superior de la celda y un vidrio de espesor delgado (véase Figura 2.16c). Las celdas encapsuladas se expusieron a la radiación UV a través de un sistema de curado puntual LED-200 UV (Figura 2.16b) durante no más de 20 s para curar el pegamento.

Sobre el protocolo seguido para el estudio de la estabilidad de los dispositivos, existen protocolos regidos por la Cumbre Internacional de la Estabilidad Fotovoltaica Orgánica (ISOS, por sus siglas en inglés), los cuales contemplan estudios bajo luz constante o almacenados en oscuridad y si el estudio se lleva a cabo en el exterior o en el interior. Existen tres niveles de protocolos, clasificados por números: 1 es el básico, 2 es el intermedio y 3 es el avanzado. Aunado a esto, el protocolo ISOS contempla letras indicando el tipo de prueba que se va a realizar, por ejemplo, *D* (dark) para análisis realizados con almacenamiento en oscuridad u *O* (outdoor) para análisis realizados con muestras expuestas al aire libre. En esta tesis el análisis de degradación se llevó a cabo siguiendo el protocolo ISOS-D-1. Esto quiere decir, que se realizó un análisis básico de dispositivos almacenados en oscuridad, el cuál es el comúnmente aplicado a las celdas solares orgánicas[93,94]. La Tabla 2.1 resume los parámetros que contempla este protocolo[95].



Figura 2.16 (a) Encapsulante, (b) sistema de curado puntual LED-200 UV y (c) celdas encapsuladas.

Tabla 2.1 Protocolo ISOS-D-1 aplicado para analizar la estabilidad de las CSO_i[65].

Tipo de medición	Temperatura	Humedad Relativa (R.H.)	Almacenamiento	Fuente de luz
Oscuridad	Ambiente 23°C	Ambiente 50%	Cajón, etc.	Cercano a AM1.5G

Siguiendo con los protocolos ISOS, se requiere informar cuatro pares de valores, cuando así corresponda, para describir con precisión el patrón de decaimiento de al menos un parámetro de desempeño de una celda solar dada, preferentemente la PCE (eficiencia) o alternativamente V_{OC} , J_{SC} o FF. El primer par de valores, que son considerados los iniciales son E_0 y T_0 . E_0 representan la medición de la PCE del dispositivo recién fabricado y T_0 el tiempo correspondiente. El segundo par de valores es E_{80} y T_{80} , representan el desempeño del dispositivo después de que haya decaído un 20% de su PCE inicial. Al parámetro T_{80} comúnmente se le denomina tiempo de vida útil del dispositivo. El tercer par de valores E_S y T_S , los cuales se utilizan cuando el dispositivo no se somete inmediatamente a las condiciones de prueba de estabilidad. Podría decirse que se espera que el dispositivo “estabilice” antes de someterlo a las condiciones del análisis de degradación. Por ello, este E_S un valor de PCE definido arbitrariamente por el usuario en algún tiempo T_S . Finalmente, el cuarto par de valores es E_{S80} y T_{S80} , los cuales representan el rendimiento del dispositivo después de que haya decaído un 20% de su medición en el punto T_S [95].



Figura 2.17 Lámpara halógena de cuarzo utilizada para el estudio de estabilidad de las CSOi.

Por lo anterior, después del encapsulado, los dispositivos se almacenaron en la oscuridad a temperatura ambiente bajo el aire. La característica J-V fue medida con una unidad de fuente-medida Keithley 2400 en combinación con una lámpara halógena de cuarzo (Figura 2.17). La intensidad de la lámpara fue calibrada con una celda de silicio monocristalino certificado por Solarex Corporation, hasta alcanzar un sol de intensidad (100 mW/cm^2). Entre cada exposición bajo luz, las celdas fueron almacenadas bajo oscuridad a temperatura ambiente en condiciones atmosféricas. Además, se midieron curvas J-V en oscuridad. Se obtuvieron, analizaron y compararon los parámetros de desempeño de las CSOi hasta 6,000 h, medidas en promedio cada 264 h.

2.4 Resumen

En este capítulo se presentaron los detalles experimentales para llevar a cabo este trabajo de tesis. Primeramente, se describieron los materiales utilizados para la capa activa como los son los donadores p-DTS(FBTTh₂)₂ que es una molécula pequeña y el material polimérico PTB7, así como el material aceptor PC₇₀BM. Además, se describieron los materiales PFN y ZnO utilizados como capas transportadoras de electrones (ETL) y el V₂O₅ como capa transportadora de huecos (HTL). Se especificó que la estructura a fabricarse es una estructura invertida de heterounión de volumen, y en total se fabricaron cuatro diferentes estructuras, en las cuales se varía la capa activa y la ETL. También se mencionó el principio de funcionamiento de las técnicas de recubrimiento por rotación y evaporación térmica. La primera fue utilizada para depositar las capas ETL y la capa activa, y la segunda fue utilizada para depositar la capa HTL y el contacto superior. Además, se indicó paso a paso el proceso de fabricación de los dispositivos, desde la limpieza del sustrato ITO (contacto posterior), hasta el proceso de depósito de la Ag (contacto superior). Posteriormente, se especificaron los métodos y equipos de caracterización utilizados para describir el comportamiento de los dispositivos. Dentro de las técnicas descritas estuvieron Eficiencia Cuántica Externa (EQE), Espectroscopía de Impedancia (IS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopía UV-Vis. Finalmente se describió el protocolo ISOS-D-1, establecido por Cumbre Internacional de la Estabilidad Fotovoltaica Orgánica, el cuál fue utilizado para realizar el análisis de estabilidad de las celdas solares orgánicas encapsuladas.

Capítulo 3 Análisis del desempeño de las CSOi-SM-BHJ y CSOi-P-BHJ con PFN y ZnO como ETL

En este capítulo se describe la caracterización de CSOi-SM de heterounión de volumen (BHJ) basadas en p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM utilizando PFN y ZnO como capa transportadora de electrones (ETL) depositados por recubrimiento por rotación. Los dispositivos se fabricaron utilizando óxido de vanadio (V₂O₅) como capa transportadora de huecos y plata (Ag) como contacto superior (ánodo). Las CSOi-SM se compararon con celdas de estructura similar, donde el material donador es polimérico CSOi-P. El polímero donador utilizado es el PTB7, formando la mezcla PTB7:PC₇₀BM. Las CSOi-P también se fabricaron con capas ETL de PFN y ZnO, depositados mediante recubrimiento por rotación como estructuras de control. En la Figura 2.3 de la sección 2.2.1 se describen a detalle las estructuras utilizadas y como son nombradas. Retomando de lo mencionado anteriormente, se tienen las siguientes 4 estructuras:

Tipo A	ITO/PFN/p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM/V ₂ O ₅ /Ag
Tipo B	ITO/ZnO/p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM/V ₂ O ₅ /Ag
Tipo C	ITO/PFN/PTB7:PC ₇₀ BM/V ₂ O ₅ /Ag
Tipo D	ITO/ZnO/PTB7:PC ₇₀ BM/V ₂ O ₅ /Ag

A continuación, se presenta el desempeño de los dispositivos recién fabricados en función del espesor de la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM. Para ello se estudiaron propiedades eléctricas, morfológicas y ópticas de los dispositivos. Una vez optimizado el espesor de la capa activa, se realizó un análisis de los mecanismos de transporte que predominan en el dispositivo a través de un análisis de generación de fotocorriente y espectroscopía de impedancia.

Para optimizar el espesor de la capa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM, se depositaron cinco espesores diferentes entre 90 nm y 210 nm, variando la velocidad de rotación de spinner de 1300 a 900 rpm. El espesor de la capa donadora de las CSOi-P ya se había optimizado previamente, por lo que se tomó fijo en 100 nm[96].

3.1 Caracterización eléctrica

Las características de densidad de corriente vs. voltaje (J-V) de las CSOi-SM y las CSOi-P recién fabricadas se midieron en ambiente de nitrógeno bajo el espectro de iluminación AM 1.5G a una intensidad de 100 mW/cm² y bajo oscuridad. La Figura 3.1 y Tabla 3.1 muestra las características J-V y parámetros de desempeño de los dispositivos

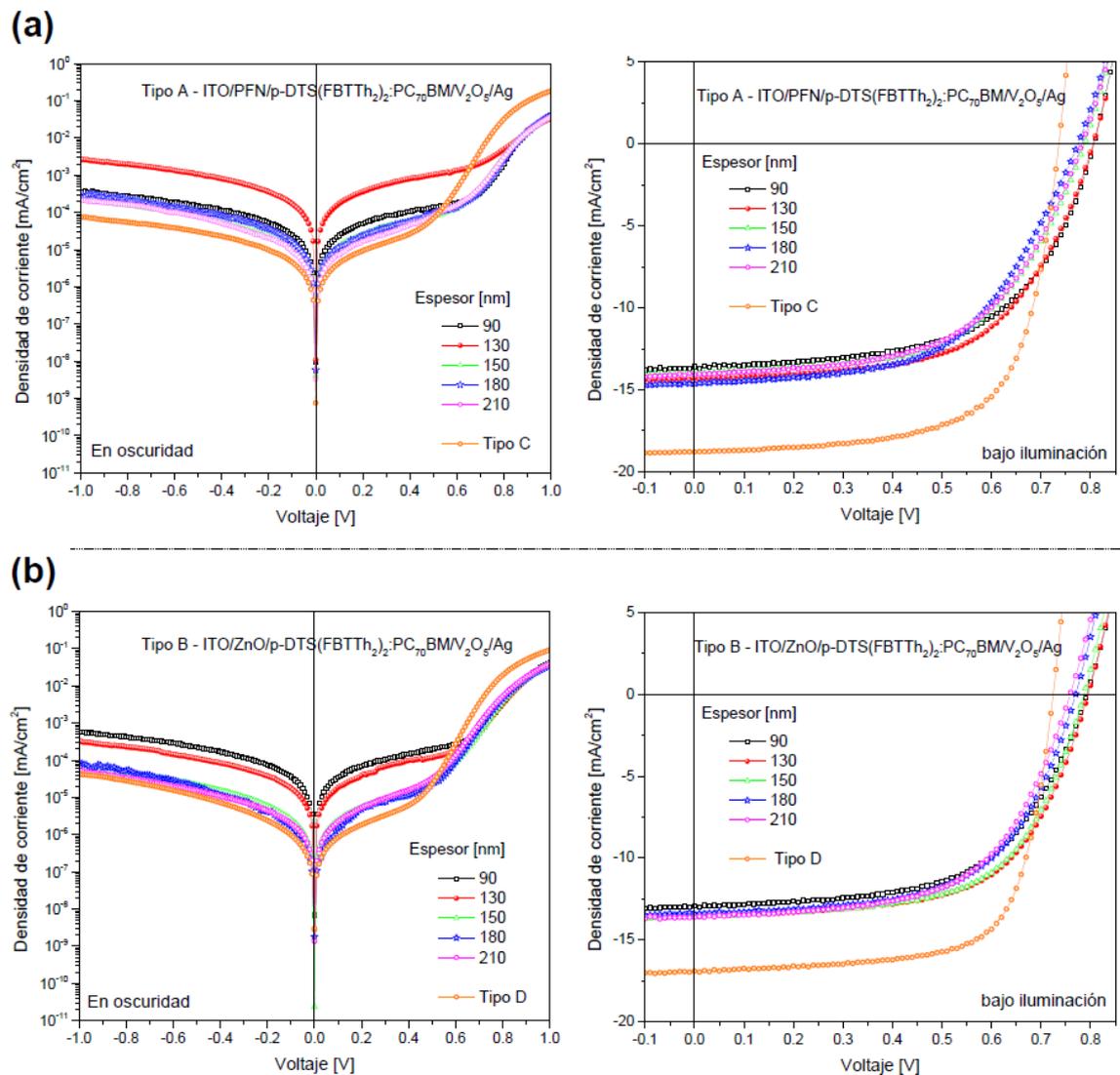


Figura 3.1 Muestra las características J-V de los dispositivos en oscuridad y bajo iluminación para diferentes espesores de la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM. (a) tipo A y tipo C; (b) tipo B y tipo D.

Tabla 3.1 Parámetros de desempeño de las CSOi-SM tipos A y B para diferentes espesores de la mezcla p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM bajo el espectro AM 1.5G y para las CSOi-P de referencia C y D.

Esesor	V _{oc}	J _{sc}	FF	PCE	R _{s0-ig}	R _{SH0-ig}
[nm]	[mV]	[mA/cm ²]	[%]	[%]	[Ω-cm ²]	[Ω-cm ²]
Promedio (Máxima)						
<i>Tipo A ITO/PFN/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>						
90	801 ± 7	13.34 ± 0.48	57.53 ± 1.70	6.14 ± 0.15 (6.34)	4.74 ± 2.81	678 ± 184
130	795 ± 13	14.38 ± 0.46	55.97 ± 2.40	6.39 ± 0.30 (6.75)	6.62 ± 2.95	995 ± 107
150	780 ± 23	13.75 ± 0.38	56.35 ± 1.50	6.04 ± 0.23 (6.24)	6.73 ± 4.24	639 ± 113
180	787 ± 12	13.53 ± 0.76	55.69 ± 0.57	5.93 ± 0.33 (6.25)	5.31 ± 0.68	811 ± 126
210	770 ± 27	13.70 ± 1.31	54.58 ± 1.41	5.74 ± 0.40 (6.15)	6.95 ± 2.30	529 ± 208
<i>Tipo C ITO/ZnO/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>						
90	777 ± 7	13.16 ± 0.33	57.49 ± 0.10	5.88 ± 0.18 (6.01)	4.12 ± 0.77	845 ± 261
130	787 ± 5	13.53 ± 0.32	59.25 ± 1.39	6.31 ± 0.24 (6.61)	7.29 ± 3.70	1003 ± 283
150	782 ± 13	13.29 ± 0.50	58.61 ± 1.80	6.03 ± 0.28 (6.54)	6.80 ± 4.72	907 ± 304
180	776 ± 7	13.21 ± 0.34	58.34 ± 0.62	5.98 ± 0.15 (6.11)	5.65 ± 1.31	1014 ± 233
210	772 ± 10	12.82 ± 1.21	58.46 ± 0.89	5.78 ± 0.45 (6.08)	5.71 ± 0.67	949 ± 199
<i>Tipo D ITO/ZnO/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>						
90	730 ± 5	16.64 ± 0.14	70.43 ± 0.83	8.55 ± 0.05 (8.61)	1.78 ± 0.22	993 ± 436

(a) tipo A y tipo C, así como (b) tipo B y tipo D, en oscuridad y bajo iluminación para diferentes espesores de la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM. Como se puede observar, los dispositivos de referencia C y D, con donador polimérico, presentan los mayores valores de eficiencia, con valores promedios de PCE de 9.18%, y un máximo de 9.29% con ETL de PFN y de 8.55% y un máximo de 8.61% con ETL de ZnO. La densidad de corriente (J_{sc}), fue superior a 18 mA/cm² y 16 mA/cm² y el V_{oc} promedio de 727 mV y 730 mV para el tipo C y D, respectivamente. Igualmente muestran valores superiores de factor de llenado (FF), alrededor 70%. Sin embargo, los dispositivos tipo A y B exhiben valores de voltaje de circuito abierto (V_{oc}) más altos que los de referencia, por encima de 770 mV.

La Tabla 3.1 muestra un resumen de los valores promedio y desviación estándar de los parámetros de desempeño (V_{oc}, J_{sc}, FF, PCE, R_s y R_{SH}) de las CSOi-SM en función del espesor de la capa activa obtenidos en ocho dispositivos. También se muestra

los parámetros de desempeño de las CSOi-P. El mayor valor de PCE de cada tipo de dispositivos también se muestra en la Tabla 3.1, entre paréntesis.

Como puede observarse, el mejor desempeño promedio para los dispositivos tipos A y B se observó para un espesor de la capa activa de 130 nm, obteniendo una eficiencia de conversión de energía (PCE) promedio de 6.39% para el tipo A y de 6.31% para el tipo B. El mayor valor de PCE obtenido para las celdas tipo A fue de 6.75%, para un espesor de la mezcla de 130 nm, utilizando PFN como ETL en una estructura invertida. Este valor no ha sido reportado previamente. En las celdas tipo B, la mayor eficiencia fue de 6.61%, también para 130 nm de espesor. Estos valores son similares a los publicados para CSOi-SM con mezcla de p-DTS(FBTTh₂)₂:PCBM (120 nm), utilizando ZnO (30 nm), depositado por la técnica de recubrimiento por rotación, como ETL. En esa publicación, utilizaron MoO₃ (5 nm) como HTL en vez de V₂O₅, obteniendo una PCE promedio de 6.25%[15,97].

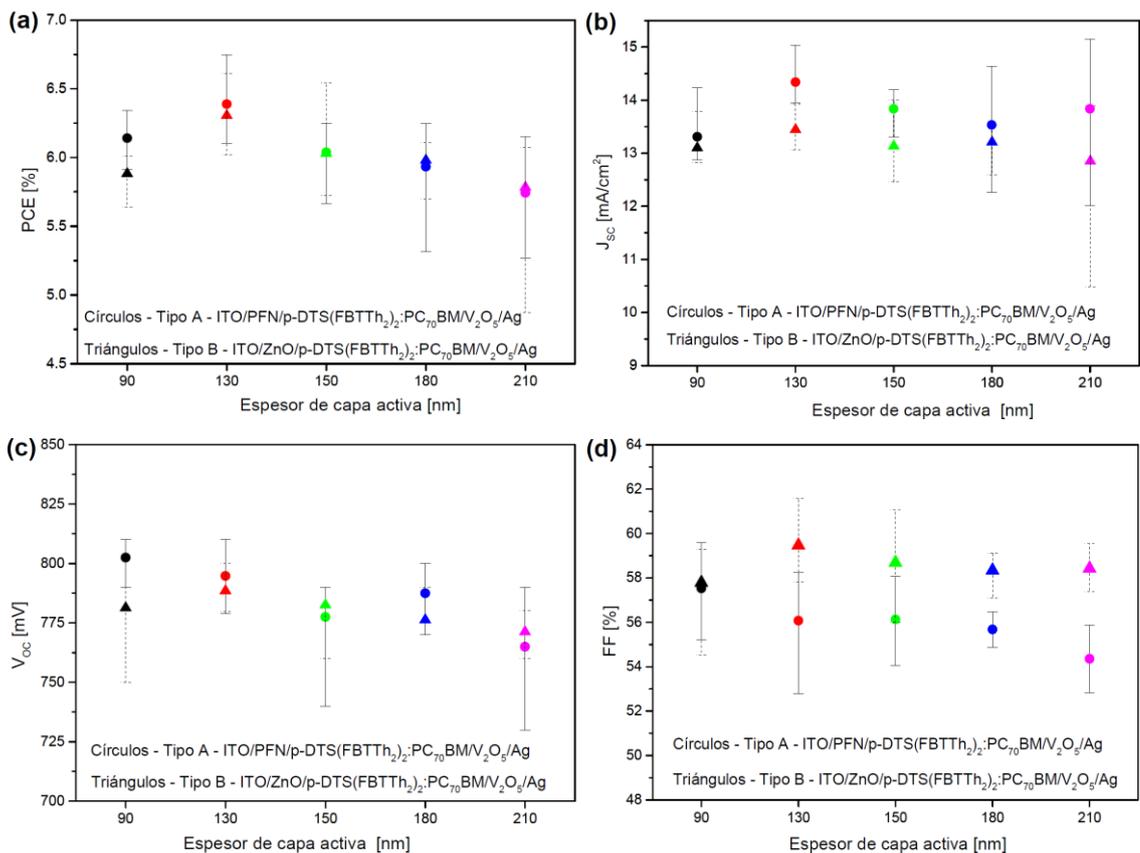


Figura 3.2 Superposición de los valores promedios y sus desviaciones de los parámetros de desempeño en las celdas tipos A y B: a) PCE; b) J_{sc}; c) V_{oc}; d) FF.

De la Figura 3.2 y Tabla 3.1 se observa que el espesor de 130 nm resultó el óptimo desde el punto de vista de los parámetros PCE, J_{SC} , V_{OC} , con la ventaja de que para todos los espesores se obtuvo un valor de V_{OC} bastante mayor que el que exhiben las CSOi-P.

Aunque no fue el objetivo inicial de este trabajo, las PCE obtenidas para las celdas con donador polimérico, C y D fueron superiores a las reportadas hasta el momento, que son alrededor de 8%[96,98,99] para celdas con ETL de PFN y de alrededor de 7%, para ETL de ZnO. En estos trabajos, como HTL, en lugar de V_2O_5 usaron MoO_3 [100–102].

Comparando las 4 estructuras, se observa que la resistencia en serie (R_S) de las CSOi-SM es mayor de $4 \Omega\text{-cm}^2$, comparándola con los dispositivos tipo C y D (CSOi-P) cuyo valor es alrededor de $1.5 \Omega\text{-cm}^2$. Un mayor valor de R_S , es una posible causa del menor valor de la J_{SC} , así como de FF y PCE de las CSOi-SM respecto a las CSOi-P. Sin embargo, cuando estos parámetros se analizaron en función del espesor de la capa activa (Figura 3.3), no se encontró correlación con el comportamiento de la R_S , la cual no mostró una tendencia definida. La R_{SH} y el FF tampoco mostraron una tendencia definida.

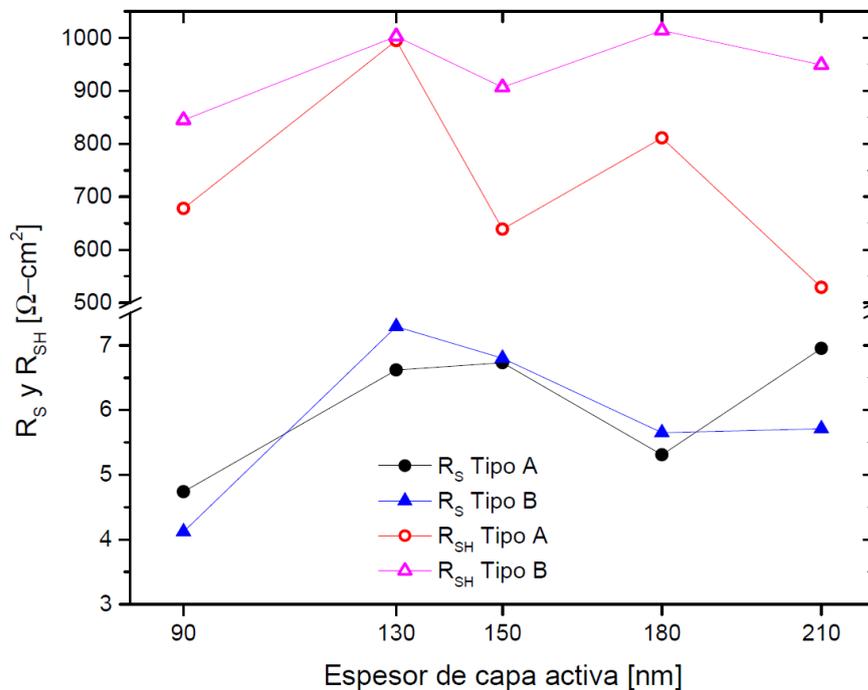


Figura 3.3 Variación de la resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_{SH}) con respecto al espesor de la capa activa de las celdas tipos A y B.

En la Figura 3.2 se observa que el valor máximo de V_{OC} obtenido fue de 810 mV, muy cercano al valor teórico de 0.82 eV, dado por la diferencia entre el nivel de HOMO del donador p-DTS(FBTTh₂)₂ de -5.12 eV y el nivel de LUMO del aceptor PC₇₀BM de -4.3 eV[67]. En la Tabla 3.2 se muestran los valores reportados de HOMO, LUMO y trabajo de extracción de los materiales utilizados en las celdas[103–105].

Tabla 3.2 Valores de los niveles de energía de los materiales utilizados para la fabricación de los dispositivos (a) tipo A y (b) tipo B tomados de la literatura [103–105].

Material	HOMO o BC* [eV]	LUMO o BV* [eV]	E _F [eV]
ITO			-4.7
Ag			-4.3
PFN	-5.6	-2.1	
ZnO	-7.3	-3.95	
PC ₇₀ BM	-6.1	-4.3	
p-DTS(FBTTh ₂) ₂	-5.12	-3.34	
V ₂ O ₅	-9.5	-6.7	
PTB7	-5.15	-3.31	

*BC es banda de conducción y BV es banda de valencia.

3.2 Caracterización óptica

La eficiencia cuántica externa (EQE) de las CSOi-SM y de las CSOi-P se muestra en la Figura 3.4a y c. El espectro EQE de las CSOi-SM con valores más altos es para el espesor de 130 nm de la estructura tipo A. Para este mismo espesor, los valores del espectro de EQE fueron menores para los dispositivos de tipo B. Esto justifica cualitativamente la disminución de la J_{SC} observada en la Tabla 3.1 para las celdas tipo B con respecto a las celdas tipo A. Por otro lado, los valores máximos de EQE fueron para los dispositivos tipo C y tipo D. Tomando en cuenta que el EQE relaciona la eficiencia de absorción y la separación, el transporte y recolección de carga dentro del dispositivo, como expresa la ecuación (2.1) de la sección 2.3.2, el valor alto de EQE exhibido por las CSOi-P (tipo C y D) puede atribuirse a una mayor eficiencia de recolección de fotones, disociación de excitones y recolección de portadores de carga, la cual puede ser el resultado de una mayor formación de fases continuas donador-aceptor en la heterounión de volumen PTB7:PC₇₀BM.

Los valores J_{SC} de las cuatro estructuras, obtenidos al realizar la integración de la EQE con el espectro de referencia AM 1.5G, son mostrados en la Figura 3.4b y d. Estos valores corroboran la tendencia observada anteriormente para la J_{SC} con respecto al espesor de la capa activa de los dispositivos tipo A y tipo B. Los valores J_{SC} obtenidos para los dispositivos de 130 nm de la estructura tipo A y tipo B fueron 14.40 mA/cm^2 y 13.27 mA/cm^2 , respectivamente, los cuales concuerdan bien con los valores de J_{SC} obtenidos de las características J-V.

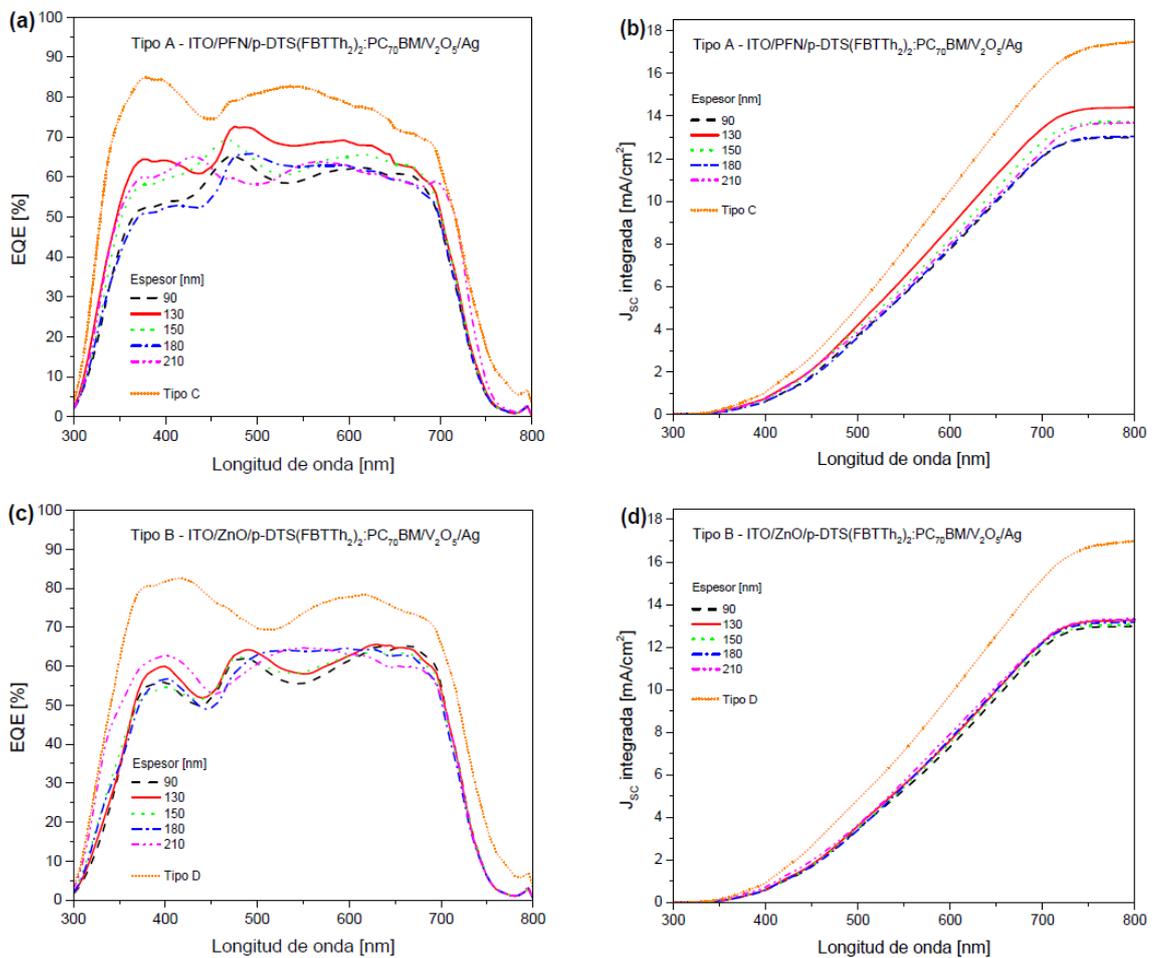


Figura 3.4 Espectros de EQE de los dispositivos (a) tipo A y (c) tipo B con diferentes espesores. Los espectros de EQE de los dispositivos tipo C y tipo D son mostrados en (a) y (c), respectivamente. (b) y (d) muestran la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) integrada para los dispositivos tipo A y tipo C, y tipo B y tipo D, respectivamente.

Regresando a la Figura 3.4a y c, se observa que, a pesar de tener la misma capa activa, los dos tipos de dispositivos, tipo A y tipo B, exhiben una forma espectral

ligeramente diferente de 300 nm a 450 nm. En esa región, el dispositivo tipo A muestra un hombro ancho y el dispositivo tipo B exhibe un pico centrado en 400 nm. Lo anterior se puede atribuir a la ETL, ya que la diferencia estructural en ambos dispositivos radica en la ETL, se usa PFN en el tipo A y ZnO en el tipo B. Por otro lado, cabe mencionar que, para los espesores gruesos, englobando 180 nm y 210 nm, el espectro EQE muestra un hombro ancho de 500 nm a 700 nm diferente a los espesores delgados, menores de 180 nm, donde se observan un pico centrado alrededor de 500 nm y un hombro alrededor de 650 nm. Esto se ve más acentuado en el dispositivo tipo B. Los dispositivos que usan ZnO como ETL, es decir los tipos B y D (Figura 3.4c), muestran una disminución ligera en la eficiencia de conversión de fotones en todo el rango del espectro (300 nm – 800 nm) con respecto a los dispositivos tipo A y tipo C (Figura 3.4a), lo cual puede estar relacionado con la absorción como se confirmara más adelante.

La Figura 3.5 muestra los espectros de absorción de las capas ETL y ETL/capa activa depositas sobre el sustrato ITO para los cuatro tipos de dispositivos obtenidas del

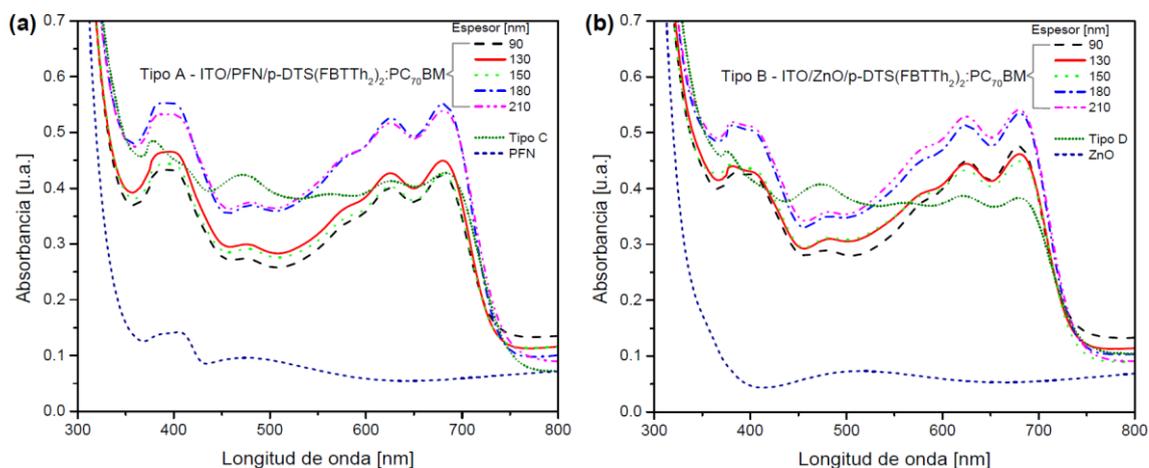


Figura 3.5 Espectros de absorción óptica UV-vis de las películas (a) PFN (azul), PFN/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM (a diferentes espesores) y PFN/PTB7:PC₇₀BM (tipo C, verde); y (b) ZnO (azul), ZnO/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM (a diferentes espesores) y ZnO/PTB7:PC₇₀BM (tipo D, verde). Todas depositadas sobre vidrio/ITO en las condiciones de fabricación similares a las utilizadas para fabricar los dispositivos. Se utilizó el aire como referencia.

análisis de espectroscopía UV-Vis. Es bien sabido que el espectro de absorción del ITO muestra un pico centrado alrededor de 480 nm [13,106]. El espectro de absorción para PFN (Figura 3.5a) mostró un hombro a 400 nm y el pico de absorción originario del ITO

centrado en 480 nm. Para la capa de ZnO (Figura 3.5b), el espectro de absorción mostró el desplazamiento hacia el rojo del pico de absorción del ITO de 480 nm a 516 nm. El desplazamiento del pico ITO se debe a la absorción del material depositado sobre la capa de ITO. La región de absorbancia en el rango de longitud de onda de 350 nm a 800 nm es casi transparente para las dos ETL, lo que permite que la mayoría de los fotones sean absorbidos por la capa activa.

Se observaron los espectros de absorción ETL/capa activa para los diferentes espesores de capa activa correspondiente a los dispositivos tipo A en la Figura 3.5a y tipo B en la Figura 3.5b. El espectro de absorción de la capa donadora correspondiente a la molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂, presenta tres grupos máximos de absorción localizados alrededor de 400 nm, 625 nm y 680 nm [107–109]. En ambos tipos de dispositivos (tipo A y tipo B) se puede apreciar claramente los dos últimos máximos de 625 nm y 680 nm, lo cual se atribuye a una estructura vibrónica de p-DTS(FBTTh₂)₂, debido a que estos máximos corresponden a transiciones vibrónicas 0-1 y 0-0, respectivamente [110]. Estas transiciones son las que la molécula realiza al absorber un fotón con la energía necesaria para pasar del estado electrónico basal $v''=0$ al estado electrónico excitado $v''=0$ y $v''=1$. Zhou *et al.* y Miao *et al.* mencionan que al tener una estructura vibrónica se tiene una estructura molecular ordenada del material donador y el pico de absorción en 680 nm podría atribuirse al apilamiento de la interacción π - π , [97,111–113]. Estas interacciones son causadas por el traslape intermolecular de los orbitales p en las moléculas conjugadas (moléculas que tiene enlaces π deslocalizados) y son convenientes para nuestro dispositivo ya que éstas son las responsables del comportamiento semiconductor del material donador p-DTS(FBTTh₂)₂. Con respecto al máximo en 400 nm referido a la molécula p-DTS(FBTTh₂)₂ se puede apreciar que el dispositivo tipo B lo exhibe ligeramente, y además se observa otro máximo en 375 nm, el cual pertenece al material aceptor, el fullereno PC₇₀BM, así como el máximo en 480 nm [100,114,115]. Sin embargo, en el dispositivo tipo A no se diferencian los dos primeros máximos (375 nm y 400 nm). En su lugar, se observa un máximo ancho. Esto se debe a la absorción de la capa de PFN, que como se detalló anteriormente, presenta un hombro en 400 nm, absorción que no se tiene en la capa de ZnO. En lo que se refiere a los dispositivos tipo C y tipo D, el rango de absorción es el mismo que el de los dispositivos tipo A y B de 350 nm a 800 nm y presentan los máximos en 375 nm y 480 nm que, como se mencionó, pertenecen al fullereno PC₇₀BM. Los máximos que se encuentran alrededor

de 624 nm y 682 nm se atribuyen al material donador, el polímero PTB7 [12,116,117]. Estos dos picos de absorción se atribuyen a la transición característica π - π del polímero PTB7 [118,119]. Por último, el análisis de espectroscopía UV-Vis demuestra que la disminución en EQE para los dispositivos tipo B y tipo D es el resultado de una ligera disminución en la absorción de la capa ZnO/capa activa comparada con la capa PFN/capa activa.

En lo que se refiere a la dependencia del espesor de la capa activa, es bien sabido, que la absorción de luz de un material es proporcional al espesor de material (Ley de Beer-Lambert)[120]. Por lo tanto, es de esperarse que las capas más gruesas absorban más que las de menor espesor, lo que se observa en la Figura 3.5. Sin embargo, mayor absorción no significó mayor eficiencia como se ve en la Tabla 3.1. También se observa que no hay diferencia en cuanto a la forma del espectro de absorción conforme el espesor de la capa activa (p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM) aumenta, es decir la posición de los máximos no cambia. Se puede decir, que la absorción no es la que está influyendo en la diferencia espectral del EQE observada anteriormente entre 500 nm a 700 nm para espesores gruesos (Figura 3.4). Entonces, conociendo que la corriente de cortocircuito (J_{sc}) está determinada por el producto de la densidad de portadores de carga fotoinducidos y la movilidad del portador de carga[77]. Sumado a que la EQE toma en cuenta la eficiencia de absorción y la separación, transporte y recolección de carga dentro del dispositivo. Se puede concluir que el transporte de carga es el factor limitante del desempeño de tipo A y tipo B, dado que estos dispositivos tiene un bajo espectro de EQE (Figura 3.4a y c) y una alta absorción (Figura 3.5a y b).

Existen trabajos donde se ha analizado el grado de cristalinidad de la capa activa de heterounión de volumen p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM a través de XRD depositada en similares condiciones a las usadas en este trabajo de tesis[97,108,111]. Dando como resultado que la capa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM es policristalina con tres direcciones de apilamiento en (100), (200) y (300), con orientación preferencial en (100). Por otra parte, se observó que si el grado de cristalinidad aumenta, también aumenta la intensidad de los picos vibrónicos en el espectro de absorción[121,122]. Por lo anterior podría decirse que las capas con espesor más grueso (180 nm y 210 nm) tienen mayor cristalinidad, ya que se observa que sus picos característicos vibrónicos (en 625 nm y 680 nm) aumentan de intensidad en aproximadamente 20% para el tipo A y 15% para el tipo B con respecto a

las películas delgadas (<180 nm). De lo anterior podríamos inferir que el tamaño del dominio cristalino de p-DTS(FBTTh₂)₂ es más grande para los espesores gruesos y que se tiene mayor ordenamiento en la fase donadora. El aumento de tamaño de los dominios cristalinos de las moléculas orgánicas indica un grado mejorado de apilamiento $\pi - \pi$ intermolecular de la película[123], lo cual, en principio, implica que las propiedades de transporte como la movilidad sean mejores que en los espesores más delgados. Esto no se ve necesariamente reflejado en un aumento de la J_{SC} en espesores más gruesos, porque la movilidad (del orden de 10^{-3} cm²/Vs para CSO-SM[90,124]) no solo es afectada por el tamaño de los dominios cristalinos sino también por la rugosidad de la superficie. Además, un tamaño del dominio demasiado grande (mayor a decenas de nanómetros) puede resultar en una disminución de la interfaz donador-aceptor y un transporte de carga desequilibrado.

3.3 Caracterización morfológica

Con la finalidad de evaluar la evolución de la morfología de la superficie de la capa activa con respecto a la variación de su espesor y comprender la relación entre la morfología y el desempeño de las celdas solares, la morfología de la mezcla de la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM y PTB7:PC₇₀BM fue investigada a través de microscopía de fuerza atómica (AFM). Todas las películas fueron depositadas en idénticas condiciones que en las celdas solares fabricadas.

Se tomaron imágenes de la topografía (5×5 μ m) de películas de p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM con espesores de 90 nm a 210 nm (Figura 3.6a-e) y PTB7:PC₇₀BM (Figura 3.6f). Las capas de 130 nm a 210 nm de espesor, (Figura 3.6b-e), muestran dominios similares a fibras o granos de arroz con anchos que va desde los 30-90 nm y longitudes desde 200–700 nm. En las micrografías es evidente que el tamaño de los dominios tiende a aumentar conforme el espesor aumenta. Estos dominios deberían atribuirse a regiones de p-DTS(FBTTh₂)₂ dentro de la capa activa en lugar de PC₇₀BM [81]. Ha sido demostrado por Zhang *et al.* que la presencia de estos dominios en la película se atribuye a un mayor ordenamiento del donador p-DTS(FBTTh₂)₂ y el

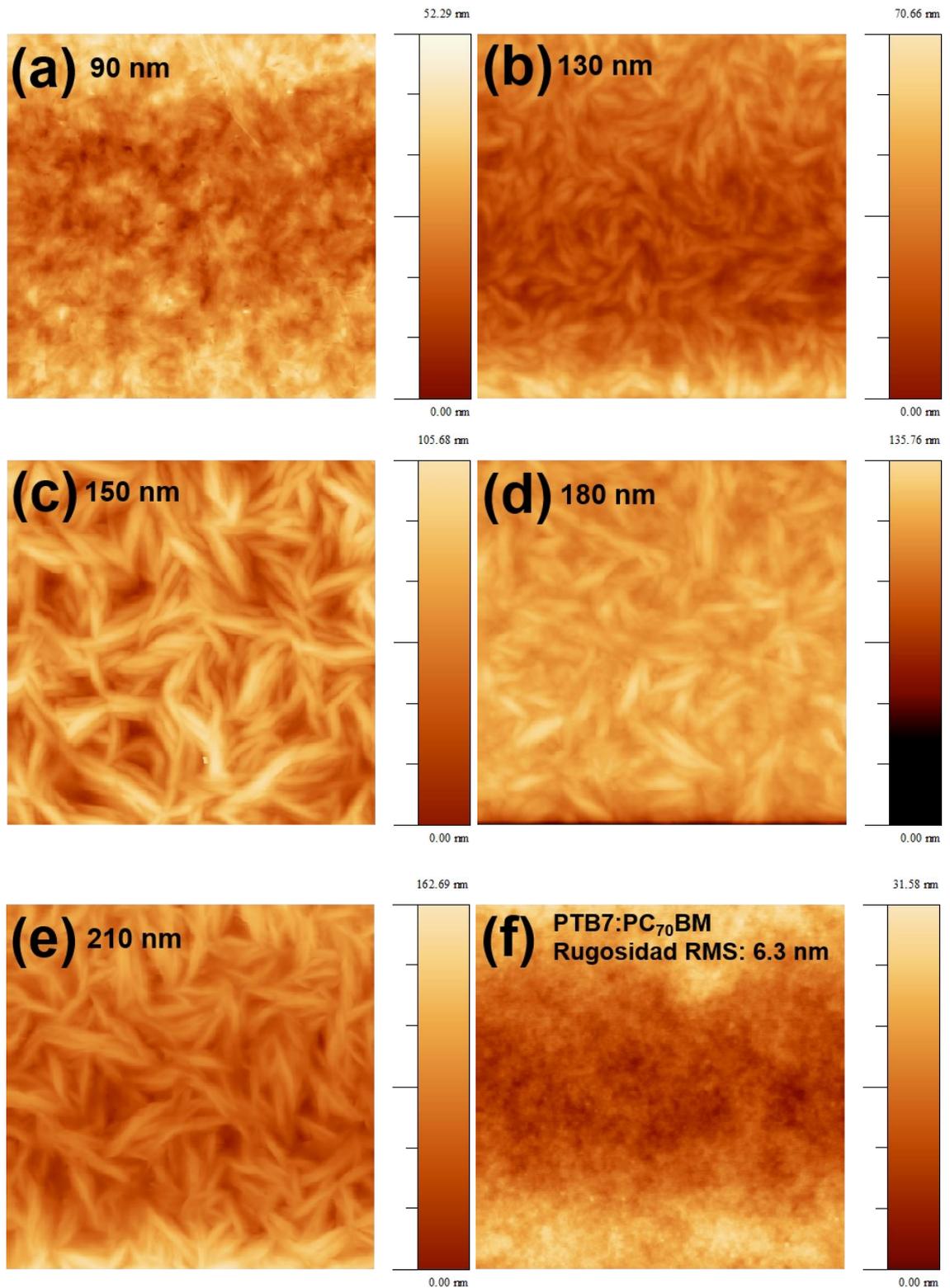


Figura 3.6 Imágenes topográficas AFM (5x5 μm) utilizando el modo de contacto intermitente (tapping mode) de la película de capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM con espesores de (a) 90 nm, (b) 130 nm, (c) 150 nm, (d) 180 nm y (e) 210 nm; (f) capa activa PTB7:PC₇₀BM.

tratamiento térmico hace que los agregados se vuelvan más grandes [125]. Conjuntamente, el hecho de que la solución de la capa activa contenga como aditivo una pequeña cantidad de dioctano, fomenta la formación de estas fibras, que son redes interconectadas de dominios cristalinos de p-DTS(FBTTh₂)₂, como se ha visto en otros estudios [90,113,126]. Además, los dominios observados de p-DTS(FBTTh₂)₂ en la película de la mezcla son consistentes con los picos de absorción observados correspondientes a la estructura vibrónica de p-DTS(FBTTh₂)₂ en los espectros de absorción UV-Vis (Figura 3.5) que indican la presencia de dominios cristalinos, como se mencionó anteriormente. También, el tamaño de estos dominios resulta más grande para espesores más gruesos, como se infirió anteriormente en el análisis de absorción.

La rugosidad media cuadrática (RMS) obtenida de los perfiles de altura de AFM en un área de medición de 25 μm² varió de 7.7 nm a 24.7 nm, mostrando una dependencia lineal con el espesor de la capa activa (p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM) como se puede observar en la Figura 3.7. Este aumento en los valores de RMS de las películas va relacionado con el aumento del tamaño de los dominios. La rugosidad de la superficie y

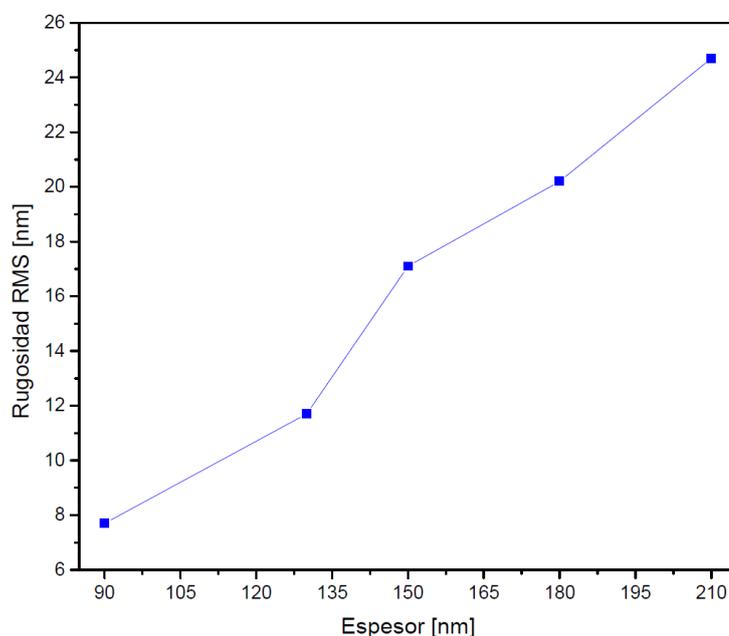


Figura 3.7 Variación de la rugosidad de las películas delgadas de p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM como función del espesor.

el tamaño del dominio crecen ligeramente conforme el espesor de la muestra va aumentando. A partir de 130 nm, podemos decir que el hecho de que la rugosidad aumentara puede sugerir que influyó directamente en el desempeño de los dispositivos tipo A y tipo B. Se observó que a mayor rugosidad se tuvo menor eficiencia promedio (Figura 3.2a). Se sugiere que el alto valor de la rugosidad obtenida y el tamaño de dominio grande, sean causas del bajo J_{SC} observado para los grupos de dispositivos tipo A y tipo B, ya que los tamaños de dominio grandes conllevan a que los excitones en la capa activa puedan no ser capaces de alcanzar la interfaz donador/aceptor, y posteriormente disociarse en portadores libres. Esto se ve reflejado en la corriente de corto circuito, además de que ésta depende directamente de la movilidad del portador, la cual a su vez es sensible a la morfología de la película delgada de semiconductores orgánicos[77]. Por lo tanto, la variación observada de la corriente de corto circuito con respecto al espesor de la capa activa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM (Figura 3.2b), sumado a que se observa un aumento de la rugosidad y tamaño de dominios conforme el espesor aumenta, representa que tanto la movilidad como la razón de disociación del excitón están disminuyendo al aumentar el espesor de la capa activa. Es decir, el proceso de transporte de carga es el factor principal que está siendo afectado por el espesor. Xu *et al.* observaron que el incremento de la rugosidad en la capa p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM conlleva afectaciones en el transporte de carga y degrada la movilidad de huecos y electrones[108]. Lo anterior nos lleva a concluir que la J_{SC} no disminuye tanto por efecto de la resistencia en serie sino por el efecto del transporte de carga. Lo antes mencionado explica porque los dispositivos tipo A y tipo B presentan no tan alta eficiencia a pesar de tener buena absorción. Cabe mencionar que una posible causa por la que no se tuvo mayor eficiencia ni mayor J_{SC} para el espesor de 90 nm aun teniendo menor rugosidad es porque el tamaño de grano de esta película fue lo suficientemente pequeño, que provoco más fronteras de grano las cuales posiblemente este reduciendo la movilidad del portador. Lo que conlleva mayor probabilidad de recombinación resultado en una disminución de la J_{SC} .

Por otro lado, la morfología de la capa PTB7:PC₇₀BM (Figura 3.6f) es muy diferente a las antes mencionadas. La película no muestra dominios, es decir no se observa ninguna estructura evidente en la superficie, lo que indica que el polímero y fullereno se mezclan homogéneamente y forman redes fibrosas interpenetrantes, beneficiosas para la disociación del excitón y el transporte de carga [127]. En otras palabras, existe solubilidad suficiente y mutua entre el PTB7 y PC₇₀BM donde las cadenas de polímero de PTB7 y

PC₇₀BM están completamente extendidas e interdigitadas entre sí. Esto definitivamente disminuye la recombinación de los portadores y además mejora el transporte del portador, lo que justificaría que los dispositivos tipo C y D tengan mayor eficiencia.

3.4 Caracterización fotofísica

Una forma de saber sobre cómo el material de la ETL y la morfología de la capa activa afectan a los mecanismos de transporte dentro de la capa activa de los dispositivos, es calcular su factor de idealidad (n_{id}) y compararlos. Se obtuvieron las características J-V de los mejores dispositivos con espesores de 130 nm para el caso de los dispositivos tipo A y tipo B, e iluminados a diferentes intensidades de luz (LI) bajo el espectro AM 1.5G, como se muestra en la Figura 3.8a-d. En esta figura se puede observar que, en las cuatro gráficas, el valor de la J_{SC} presenta mayor disminución al reducir la intensidad de luz, que la observada por parte del V_{OC} . Esto se debe a que la corriente de corto circuito está relacionada directamente con la intensidad de luz, como se verá más adelante. Por tanto, al reducir la intensidad de luz menos fotones son absorbidos por la capa activa, lo que reduce en mayor medida el valor de la J_{SC} . La Figura 3.8e muestra la dependencia del V_{OC} con respecto al logaritmo de la intensidad de la luz (LI). Esta dependencia describe el orden de los procesos de recombinación en la película BHJ[128]. Considerando que la recombinación de Langevin sea el único mecanismo de pérdida, y sabiendo que todos los portadores de carga generados se recombinan en la condición del voltaje de circuito abierto V_{OC} , se ha demostrado que el V_{OC} está dado por[129–131]:

$$V_{OC} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{(1 - P)k_L N_c^2}{PG} \right] \quad (3.1)$$

donde E_g es la diferencia de energía entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor, q es la carga del electrón, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, P es la probabilidad de disociación de los pares electrón-hueco en portadores libres, k_L es la razón de recombinación de Langevin, N_c es la densidad de estados en la banda de conducción y G es la de generación de pares electrón-hueco. Esta expresión contiene la dependencia del V_{OC} con la intensidad de la luz (LI), ya que G es el único término directamente proporcional a la intensidad de la luz. P y k_L no dependen de ella. Por tanto, la ecuación (3.1) predice el comportamiento de la pendiente kT/q del V_{OC} versus el logaritmo natural

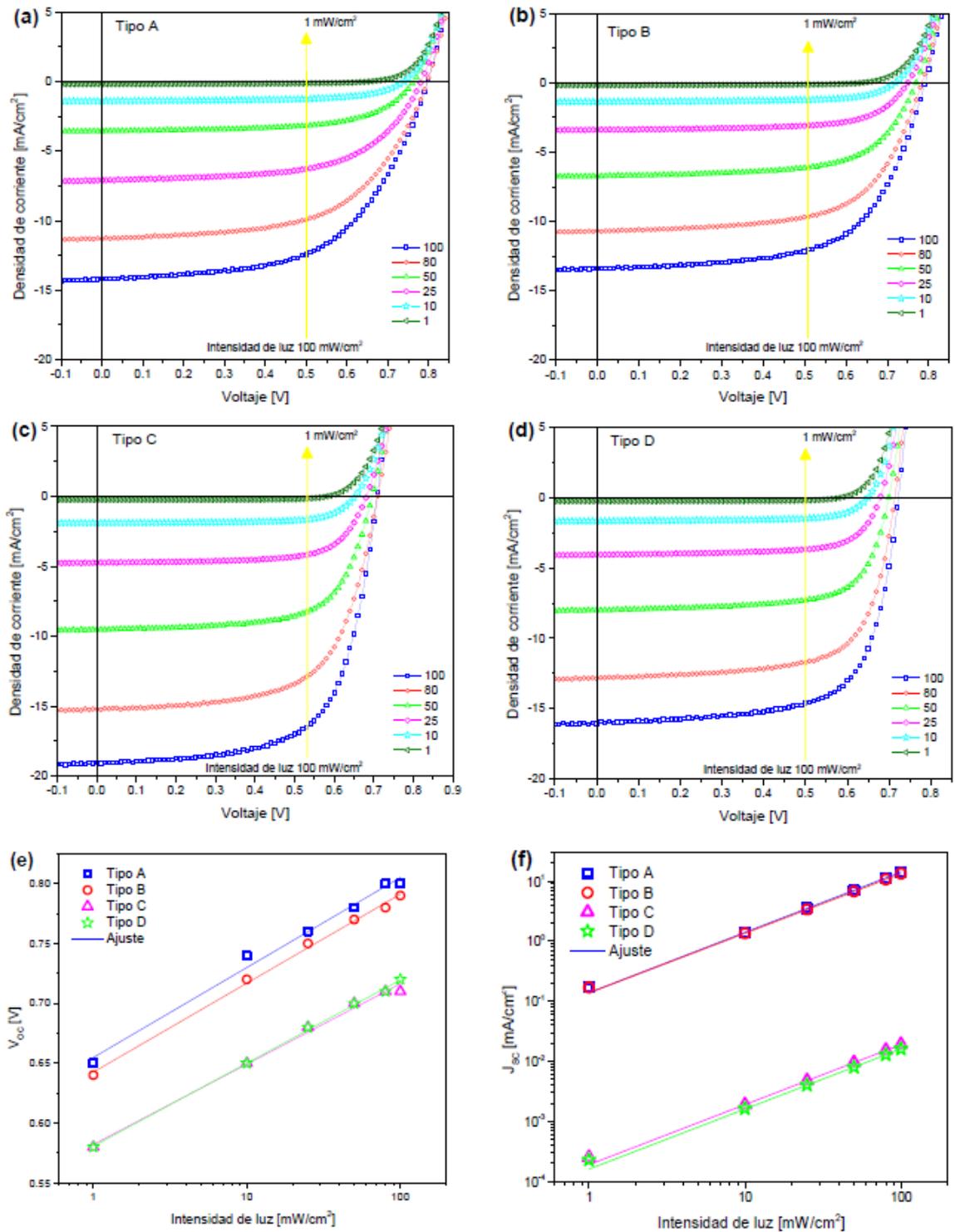


Figura 3.8 Características de densidad de corriente versus voltaje de las CSOi (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D bajo el espectro de iluminación AM 1.5G medida a varias intensidades de luz. (e) Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) en función de la intensidad de la luz para las 4 estructuras. Las curvas se ajustaron (líneas) usando la ecuación (3.2). (f) Densidad de corriente (J_{SC}) en función de la intensidad de la luz para las 4 estructuras. Las curvas se ajustaron (líneas) usando la ecuación (3.3).

de la intensidad de luz que se ha observado experimentalmente en varios trabajos[132–134] y es comúnmente expresado como:

$$V_{OC} = n_{id} \left(\frac{kT}{q} \right) \ln(LI) + cte \quad (3.2)$$

Por lo tanto, el valor de n_{id} , también nos indicará el mecanismo de recombinación dominante en la celda. Si la pendiente de V_{OC} versus $\ln(LI)$ se acerca a kT/q la recombinación de Langevin (recombinación bimolecular) es dominante. Por otro lado, se espera una pendiente mayor que kT/q para la recombinación asistida por trampas, es decir, una mayor dependencia con la intensidad de la luz[135]. El valor de n_{id} se obtuvo de la gráfica V_{OC} vs. $\ln(LI)$ usando (3.2). Los valores de n_{id} tanto para los dispositivos tipo A y tipo B como para los tipos C y tipo D, se encuentran dentro del rango de valores esperados entre $1 < n_{id} < 2$ para las CSO, siendo los valores obtenidos de 1.26, 1.25, 1.13 y 1.17 respectivamente. Por esta razón, en los 4 tipos de dispositivos el mecanismo de transporte parece ser una combinación de difusión y recombinación. Se observa que el valor de n_{id} para las CSOi-SM (tipo A y tipo B) es mayor a 1.2, lo que indica, de acuerdo con lo mencionado anteriormente, que la recombinación tipo Langevin no es la que está dominando en estos dispositivos. Recordando lo mencionado en la sección 1.3.3, existe otro tipo de recombinación llamada Shockley-Read-Hall (SRH), la cual implica la recombinación asistida por trampas. Por tanto, se sugiere que en las CSOi-SM existe también este tipo de recombinación que ocurre entre un portador de carga libre y una trampa dentro del ancho de banda prohibida.

Por otro lado, en las CSOi-P (tipo C y tipo D), se obtiene un n_{id} cercano a la unidad, es decir se obtiene el comportamiento que predice la ecuación (3.1) donde el V_{OC} depende de la intensidad de luz de acuerdo con la pendiente kT/q . Por lo cual, recordando que para la deducción de la ecuación (3.1) se considera que la recombinación de Langevin es el único mecanismo de pérdida, entonces se puede afirmar que en las CSOi-P este tipo de recombinación es dominante.

La Figura 3.8f muestra la gráfica de J_{SC} vs. LI en escala log-log. Una dependencia de ley de potencia de J_{SC} bajo intensidad de luz generalmente se observa en las CSO y se puede expresar como:

$$J_{SC} \propto (LI)^b \quad (3.3)$$

donde LI es la intensidad de la luz y b es el factor exponencial [125]. La gráfica de la Figura 3.8f se ajustó mediante una ley de potencia utilizando la ecuación (3.3). El valor calculado de b fue 1.00, 0.99, 1.00 y 1.00 para los dispositivos con la estructura tipo A, tipo B, tipo C y tipo D respectivamente. Lo obtenido indica que la gran mayoría de portadores de carga libres son colectados en los electrodos antes de la recombinación, es decir, la recombinación no geminada no es significativa en este tipo de CSOi [136,137].

3.5 Espectroscopía de impedancia

Para analizar más a fondo las propiedades de transporte de carga de las diferentes capas que constituyen la celda solar, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia (IS) en las CSOi-SM (tipo A y tipo B). Las Figura 3.9a y b muestran los espectros de impedancia medidos bajo el espectro AM 1.5G a diferentes voltajes para dispositivos (130 nm) tipo A y tipo B, respectivamente. Véase la sección 2.3.3 para detalle de cómo se realizó la medición. Las gráficas de Nyquist de ambos dispositivos se asemejan a una semielipse para todos los voltajes aplicados, el cuál es un comportamiento clásico de las celdas solares BHJ, atribuido a la generación y recombinación de portadores

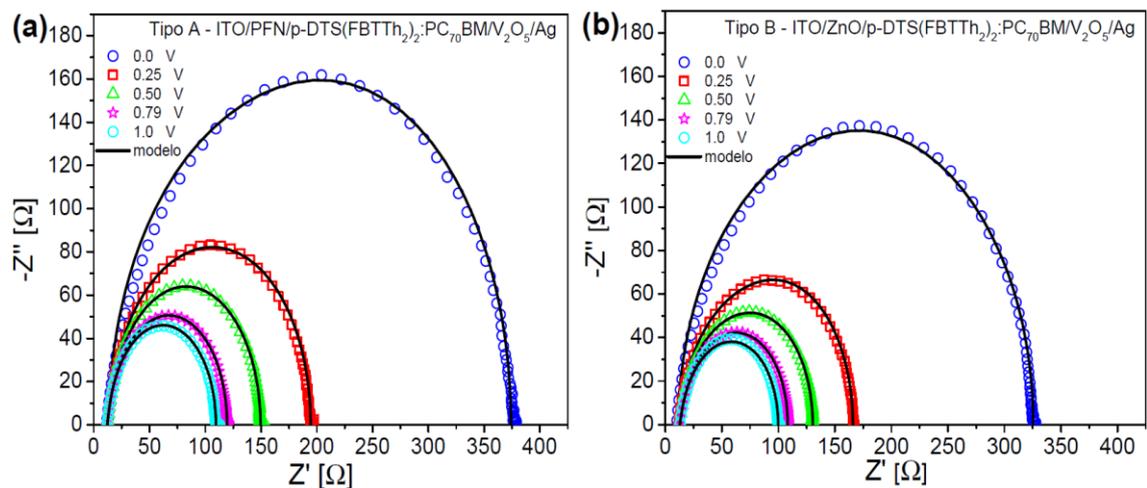


Figura 3.9 (símbolos abiertos) Respuesta de espectroscopía de impedancia para estructura (a) tipo A y (b) tipo B, medida en condiciones de 1 sol a varios voltajes aplicados: 0, 0.25, 0.5, 0.79 y 1 V. Las líneas continuas en (a) y (b) muestran la impedancia modelada, utilizando el modelo de tres circuitos RC que se muestra en Figura 3.10.

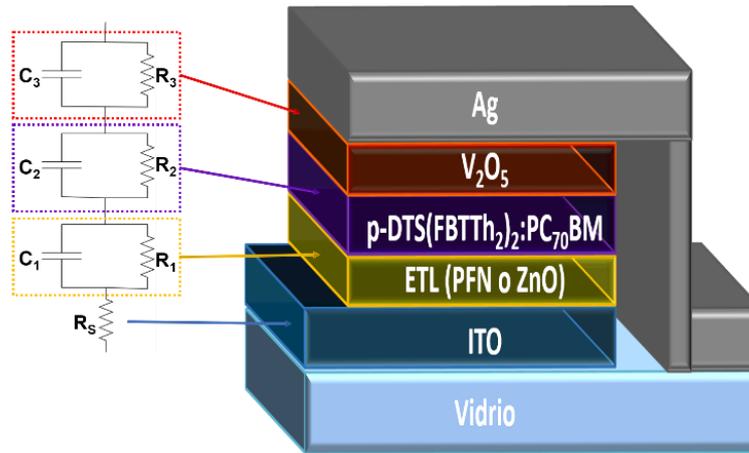


Figura 3.10 Modelo eléctrico de tres RC en serie utilizado para IS. R_1C_1 está asociado a la ETL (PFN o ZnO), R_2C_2 a la capa activa y R_3C_3 al V_2O_5 .

de carga y al transporte de carga[90,138]. Los espectros de impedancia experimentales se ajustaron utilizando un modelo eléctrico con tres circuitos de resistencia/capacitor (RC) en serie y cada elemento del circuito equivalente está asociado con la resistencia y la capacitancia de una capa de las CSOi [91,92,128] (ver Figura 3.10). Se necesita una resistencia en serie adicional R_s para modelar la resistencia de contacto óhmico y los efectos del cable, la que está relacionada en gran medida con la resistencia del sustrato. Encontramos que el valor ajustado para R_s varía de 8.28Ω a 12.42Ω , y cae en el rango del valor de la resistencia de hoja del ITO (aproximadamente $10 \Omega/\square$). La capacitancia geométrica de cada capa se puede calcular teóricamente usando la siguiente ecuación:

$$C_g = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{L} \quad (3.4)$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío, ϵ es la permitividad dieléctrica relativa de la capa, A es el área del dispositivo y L es el espesor de la capa. Los valores utilizados para calcular la capacitancia de cada capa por la ecuación (3.4) se muestran en la Tabla 3.3. La permitividad dieléctrica para cada capa se tomó de la literatura [139–142]. Estos valores se usaron para comenzar el ajuste, que se realizó en el software IviumSoft. El ajuste por optimización obtenido utilizando el modelo de los tres circuitos RC, a diferentes voltajes y para todo el rango de frecuencia se muestra en la Figura 3.9a y b.

Tabla 3.3 Permitividad dieléctrica, espesor y capacitancia para cada capa.

Capa	Permitividad [F/m]	Espesor [nm]	Capacitancia [nF]
PFN	3.5	10	26.4
ZnO	4.0	30	10.6
p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM	5.3	130	3.3
V ₂ O ₅	5.0	5	75.4

La Figura 3.11 muestra los valores de resistencia (a y b) y capacitancia (c y d) extraídos del modelado de los espectros de impedancia, luego de ajustar por optimización el modelo con la medición, partiendo de los valores de capacitancia iniciales mencionados en la Tabla 3.3, obteniendo los valores finales mostrados en la Figura 3.11.

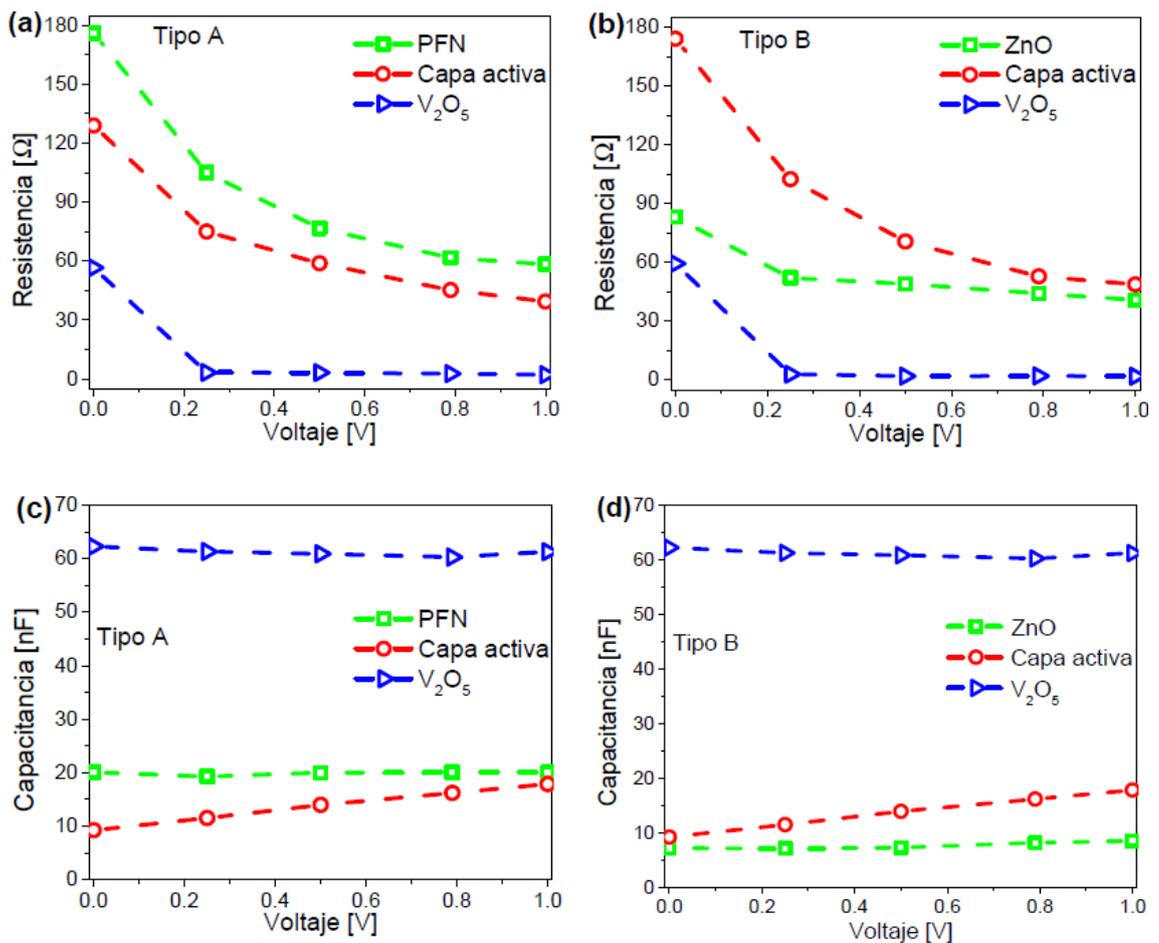


Figura 3.11 Valores de resistencia y capacitancia en función del voltaje, extraídos del ajuste por optimización, de los espectros de impedancia para las estructuras tipo A (a y c) y tipo B (b y d), usando el circuito equivalente de la Figura 3.10.

La resistencia de la ETL (PFN o ZnO), la capa activa y la capa V_2O_5 disminuye a medida que aumenta el voltaje aplicado, en ambos dispositivos. Para los dispositivos tipo A, el valor de resistencia más alto es para la capa PFN, que disminuye de $\sim 180 \Omega$ a 0 V a $\sim 60 \Omega$ a 1 V. Estos altos valores de resistencia a bajos voltajes (de 0 V a 0.25 V) sugieren que para los dispositivos A, el parámetro de desempeño, resistencia en paralelo (R_{SH}) está determinado principalmente por la capa PFN.

Por otro lado, para dispositivos tipo B, la capa activa es la que muestra los valores de resistencia más altos, disminuyendo de $\sim 180 \Omega$ a 0 V a $\sim 50 \Omega$ a 1 V, lo que sugiere que, en dispositivos tipo B, la capa activa está dominando el valor observado de la resistencia en paralelo, parámetro de desempeño.

Además, observamos que en ambas celdas la resistencia de V_2O_5 tiene valores cercanos a cero para voltajes de 0.25 V a 1 V. Por lo tanto, la capa de V_2O_5 solo afecta a 0 V. A voltajes más altos (de 0.25 V a 1 V), su contribución no es relevante.

De la Figura 3.11c y d notamos tres regiones separadas para los valores de capacitancia. Los valores de capacitancia de la ETL (PFN o ZnO) y V_2O_5 permanecen prácticamente constantes, sin embargo, la capacitancia de la capa activa aumenta a medida que aumenta el voltaje aplicado para ambos dispositivos. La capacitancia de la capa activa extraída del ajuste se atribuye a la región de agotamiento debido doblamiento de la banda en el contacto[143]. En la Figura 3.12 observamos que la capacitancia de la capa activa exhibe una dependencia con el voltaje de acuerdo con la relación Mott-Schottky[144]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N_A} (V_{bi} - V) \quad (3.5)$$

donde V_{bi} es el voltaje incorporado, V es el voltaje aplicado, N_A es la concentración de impurezas aceptoras y q representa la carga elemental. La Figura 3.12 muestra el ajuste de la capacitancia utilizando la ecuación (3.5), la cual exhibe una línea recta en un rango de voltaje de 0 V a 0.5 V. Como resultado se obtiene $V_{bi} = 0.86$ V. Los ajustes se realizaron en mediciones bajo iluminación AM1.5G, obteniendo una concentración de portadores bajo estas condiciones de $2.76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Se obtuvieron las constantes de tiempo (τ), usando $\tau = R \times C$, de cada capa para los dispositivos tipo A y tipo B a diferentes voltajes, ver Figura 3.13a y b. La estructura de tipo A exhibe valores τ más altos para la capa de PFN que para la capa activa y la capa de V_2O_5 . Esto indica que la capa PFN domina el rendimiento de los dispositivos tipo A. En otras palabras, se puede decir que la capa encargada de lograr una mayor eficiencia (PCE) en el dispositivo tipo A es la de PFN. Sin embargo, para la estructura de tipo B, la capa activa muestra valores de τ más altos que para las otras dos capas (ZnO y V_2O_5). Por lo tanto, en el caso de los dispositivos tipo B, la capa activa domina su desempeño.

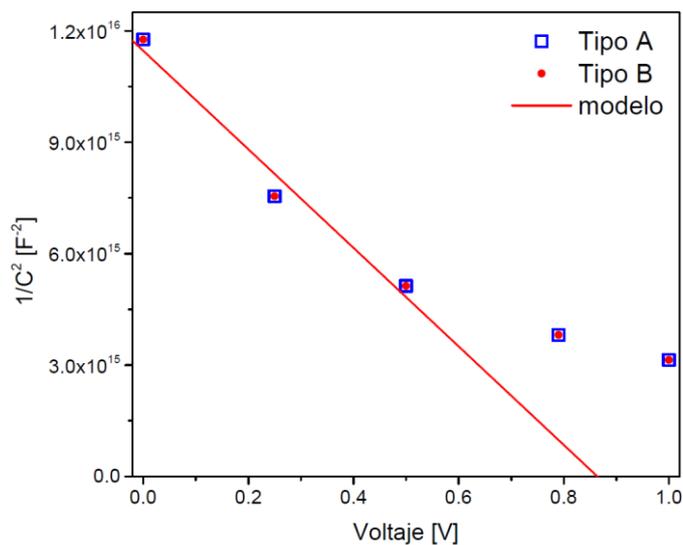


Figura 3.12 Gráfica $1/C^2$ vs V que se asemeja al comportamiento típico de Mott-Schottky.

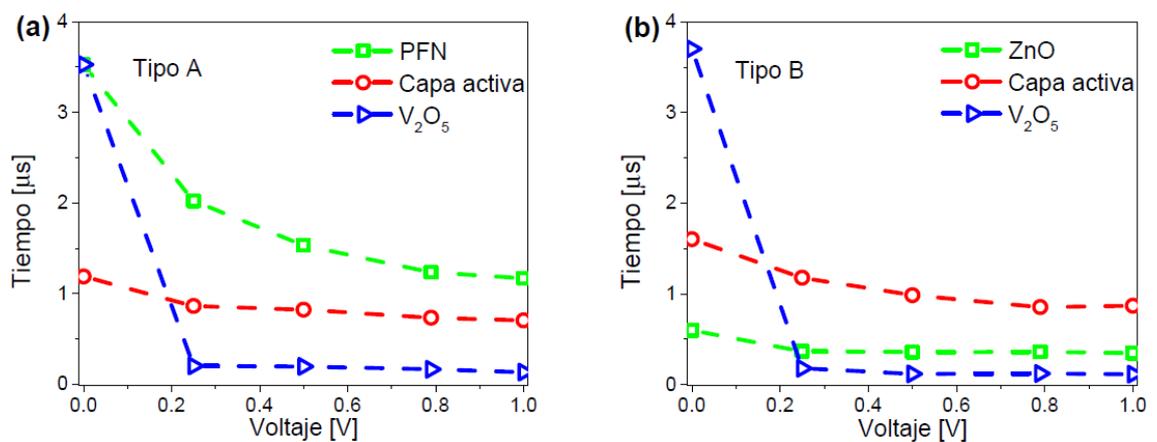


Figura 3.13 Constantes de tiempo obtenidas de los parámetros de ajuste para la estructura (a) tipo A y (b) tipo B.

3.6 Conclusiones

En este capítulo se analiza el desempeño de cuatro tipos de celdas solares con estructura invertida, dos basadas en la mezcla de molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂):PC₇₀BM y dos basadas en PTB7:PC₇₀BM usando PFN y ZnO como ETL. Las CSOi-P mostraron una eficiencia máxima de 9.29% (tipo C), mientras que las CSOi-SM presentaron una eficiencia máxima de 6.75% (tipo A) al optimizar el espesor a 130 nm.

Los resultados combinados de los espectros de absorción UV-Vis e EQE han aportado pruebas sustanciales de que el transporte de carga es el factor limitante en el desempeño de las CSOi-SM.

Las imágenes de la morfología y mediciones de la rugosidad realizadas a través de AFM dieron pauta a señalar que el alto valor de la rugosidad y el tamaño de dominio grande de la capa activa de las CSOi-SM son una de las causas del bajo valor de J_{SC} observado para estos dispositivos, ya que los tamaños de dominio grandes conllevan que los excitones en la capa activa pueden no ser capaces de alcanzar la interfaz donador/aceptor, para disociarse en portadores de carga libres.

Los resultados del factor de idealidad mostraron que el mecanismo de transporte es una combinación de difusión y recombinación, tanto en las CSOi-SM como en las CSOi-P.

Además, de la dependencia de J_{SC} con la intensidad de luz, se obtuvo que la recombinación no geminada no es significativa, es decir la gran mayoría de portadores de carga libres son colectados en los electrodos eficientemente.

Las mediciones de IS han demostrado que la capa de PFN tiene mayor influencia en el valor que toma la resistencia en paralelo en las CSOi-SM (tipo A). En lo que se refiere a los dispositivos tipo B la capa activa está dominando el valor observado de la resistencia en paralelo.

Capítulo 4 Análisis de degradación de dispositivos encapsulados

En este capítulo se resumen los resultados de la investigación sobre la degradación durante 6,000 h de las celdas solares encapsuladas tipo A, tipo B, tipo C y tipo D bajo condiciones ambientales ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ RH), siguiendo los protocolos ISOS-D-1 (ver sección 2.3.7)[95]. Para ello, se estudió el comportamiento con el tiempo de los parámetros de desempeño de las celdas, con vistas a entender las causas de la degradación. Además, en la parte final del capítulo se presentan el desempeño de las celdas tipo A y tipo B bajo luz interior y se lleva a cabo un estudio de estabilidad de estos dispositivos encapsulados bajo iluminación interior constante a 1000 lx con la finalidad de evaluar el comportamiento bajo condiciones de trabajo continuo.

4.1 Análisis de degradación de las CSOi-SM y CSOi-P

La Figura 4.1 muestra la eficiencia (PCE) normalizada con respecto al tiempo de estudio de los cuatro tipos de dispositivos analizados.

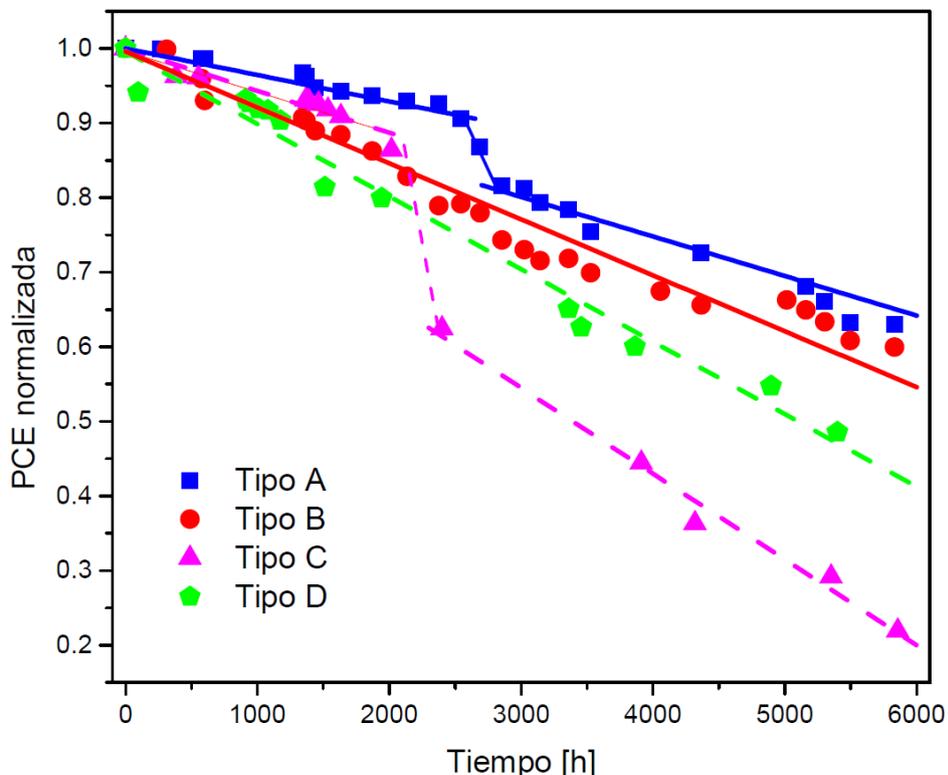


Figura 4.1 Variación en el tiempo del PCE en las celdas tipo A, B, C y D, encapsuladas y dejadas al aire.

Como se observa, el comportamiento del PCE de las muestras B y D, con ZnO como ETL para la capa activa con molécula pequeña (SM) y con PTB7, respectivamente, presenta una dependencia lineal, cuya pendiente resultó de 9.7×10^{-5} y 7.5×10^{-5} respectivamente. En el caso de las muestras A y C, con PFN como ETL, se observan dos regiones lineales, con una caída brusca del PCE en $t_A = 2,544$ h y $t_C = 2,100$ h, respectivamente. Para las celdas tipo A, la pendiente de la región hasta t_A , es 3.55×10^{-5} , mientras la pendiente de caída a partir de ese tiempo pasó a ser de 5.3×10^{-5} , o sea, la degradación fue ligeramente mayor.

Para el caso de la celda tipo C con polímero en la capa activa, la pendiente antes y después del t_C subió de 5.65×10^{-5} a 1.14×10^{-4} , aumentando la velocidad de degradación en la segunda región. La caída brusca en t_C , fue mayor para la celda tipo C que para la tipo A en t_A . Este gráfico el PCE no manifiesta un comportamiento del tipo exponencial, como ha sido reportado en otros trabajos para otros materiales[145–147].

Los dispositivos tipo A y tipo B, con molécula pequeña, muestran una caída de la PCE más lenta que los de PTB7, con cualquiera de las dos capas ETL, indicando que la capa activa con molécula pequeña es más estable que la que usa PTB7. Aunque el comportamiento del PCE en el tiempo de las muestras A y B es ligeramente diferente, al cabo de las 6,000 h se degradan prácticamente lo mismo. En el caso de las muestras con PTB7, sí se observa claramente que las muestras del tipo D se degradan más lentamente que los del tipo C, indicando que la capa de ZnO protege más de la degradación a la capa activa con PTB7 que la de PFN.

En la Figura 4.2, se muestra la misma Figura 4.1, ahora con la escala logarítmica en el eje x, donde se puede observar de manera más clara, que las celdas con PTB7 en la capa activa, muestran una degradación mayor en el tiempo, lo cual también se ve en la Tabla 4.1.

La PCE para los dispositivos tipo A y tipo B encapsulados, permanece por encima del 60% del valor inicial después de 6,000 h. La PCE cayó hasta un 22% para el dispositivo tipo C y se mantuvo por encima del 48% para el dispositivo tipo D después de 6,000 h. Ver Tabla 4.1.

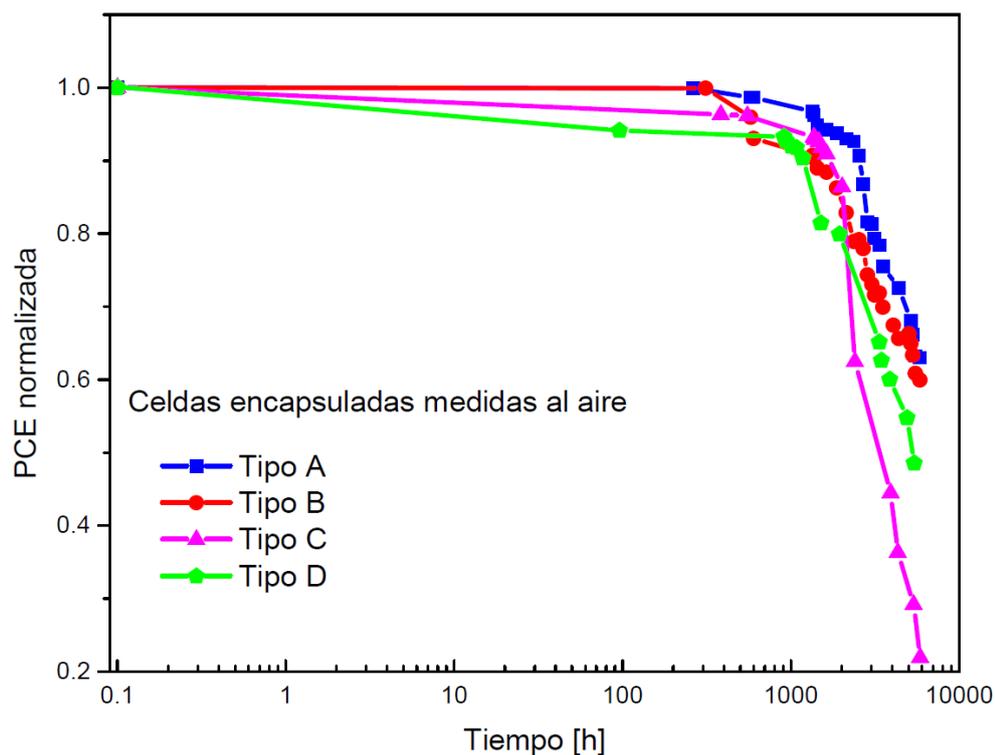


Figura 4.2 Comportamiento de la PCE normalizada a lo largo del tiempo de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D degradados bajo condiciones ambientales (aire), en escala logarítmica por el eje x.

Aunque el encapsulado frena significativamente la degradación de las celdas respecto a cuándo no lo están, después de cierto tiempo, el oxígeno, presente en el material adhesivo utilizado para encapsular, puede alcanzar la capa activa del dispositivo, lo que resulta en un proceso de degradación más rápido. Algunos reportes afirman que la degradación del material adhesivo, utilizado para encapsular los dispositivos, puede inducir la liberación de algunos subproductos que pueden acelerar la degradación de la celda solar [148,149]. Además, después de un tiempo suficientemente largo, también es posible que el agua y el oxígeno presentes en las condiciones ambientales se difundan a través de los bordes sellados por el material adhesivo, o incluso a través del propio material encapsulante, alcanzando el dispositivo y contribuyendo a una degradación más rápida.

De acuerdo con los resultados que se muestran, las capas activas con molécula pequeña son mucho más estables que las de PTB7 y en este último caso, la presencia de la capa de ZnO parece ser significativamente favorable para detener el proceso de degradación de las celdas.

Seguendo el protocolo ISOS-D-1, el tiempo de vida de los dispositivos analizados se resume en la Tabla 4.1. La tabla muestra los valores de PCE de cada dispositivo obtenidos al inicio del estudio de estabilidad, es decir PCE inicial (E_0). Para los dispositivos tipo A, tipo B, tipo C y tipo D el valor de E_0 fue 6.53%, 6.57%, 9.28% y 8.57%, respectivamente. En la misma tabla, también se muestran los tiempos T_{80} , T_{50} y T_{30} , los cuales representan el tiempo en que la PCE cae 20%, 50% y 70% de su valor inicial, respectivamente, como se define en los protocolos ISOS[95]. Para los valores mayores de 6,000 h, que no se obtuvieron experimentalmente, estos parámetros fueron calculados extrapolando la recta que modela el comportamiento de la eficiencia a través del tiempo, en cada caso.

Tabla 4.1 Tiempos de vida de los dispositivos encapsulados en condiciones ambientales.

Dispositivo	E_0 [%]	T_{80} [h]	T_{50} [h]	T_{30} [h]
<i>Tipo A</i>	6.53	3,024	8,679	12,452
<i>Tipo B</i>	6.57	2,376	6,613	9,280
<i>Tipo C</i>	9.28	2,016	3,400	5,352
<i>Tipo D</i>	8.57	1,944	5,400	7,157

El T_{80} más alto fue presentado por los dispositivos tipo A con la estructura PFN/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM correspondiente a 3,024 h, seguido por los dispositivos tipo B y tipo C con 2,376 h y 2,016 h, respectivamente. Los dispositivos tipo D presentaron un menor T_{80} , igual a 1,944 h. El T_{50} más alto, estimado de 8,679 h, fue presentado, de nuevo, por los dispositivos tipo A. Seguido por los dispositivos tipo B con un valor estimado de 6613 h. Ambos tipos de dispositivos tienen como material donador la molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂. Mientras, los dispositivos tipo C y tipo D presentaron un T_{50} menor, de 3,400 h y 5,400 h, respectivamente. Finalmente, el T_{30} estimado para los dispositivos tipo A, tipo B y tipo D fue de 12,452 h, 9,280 h y 7,157 h, respectivamente. Los dispositivos tipo C presentaron T_{30} de 5,352 h. En general, la degradación de PCE fue menor para las celdas solares tipo A y tipo B que para los dispositivos tipo C y tipo D, por lo que las celdas encapsuladas fabricadas con el material donador de molécula

pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂ en combinación con el fullereno PC₇₀BM hacen que las celdas solares invertidas sean más estables.

La Figura 4.3 muestra la evolución de los otros parámetros de desempeño normalizados a sus valores iniciales, tiempo $t = 0$, para los cuatro tipos de dispositivos. El voltaje de circuito abierto (V_{OC}), densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) y factor de llenado (FF) se obtuvieron de las mediciones experimentales de la característica J-V a través del tiempo.

El comportamiento de V_{OC} a lo largo del tiempo de los cuatro tipos de dispositivos se muestra en la Figura 4.3a. De entre los dispositivos con capa activa con molécula pequeña, los del tipo B, con ZnO como ETL, son los que mostraron el valor de V_{OC} más estable a través del tiempo. Éste se redujo solamente un 1% después de 6,000 h, mientras los del tipo A, que empezaron a caer a partir de las 2,544 h, se redujeron un 3% de su valor inicial. El V_{OC} del dispositivo tipo D, presentó una caída inicial hasta 1,000 h después de las cuales hubo incrementos y caídas de su valor inicial a lo largo del tiempo de estudio, aunque ya a partir de las 3,360 h se mantuvo disminuyendo hasta una reducción de 8% de su valor inicial. El dispositivo tipo C presentó la mayor disminución de V_{OC} , con una caída continua del 12% en el mismo intervalo de tiempo.

De la ecuación (1.22), el valor del V_{OC} puede reducirse si disminuye la R_{SH} . Al mismo tiempo, Tress *et al.* estudiaron otras posibles causas de la disminución del V_{OC} en este tipo de celdas. Para ello, realizaron simulaciones basándose en la solución del sistema de ecuaciones de Poisson, de continuidad y transporte en una dimensión, tomando en cuenta la ecuación de continuidad para excitones y la recombinación no geminada bimolecular tipo Langevin [150]. El resultado mostró, que en celdas de heterounión de volumen, que presentan barreras en la interfaz donador/HTL, el V_{OC} se puede reducir debido a la recombinación de carga en dicha interfaz.

Si el comportamiento del V_{OC} observado se debiera a la disminución de la R_{SH} , debería observarse una disminución de ésta para los tiempos en que comienza a disminuir el V_{OC} , sin embargo, esto no pudo ser correlacionado para las CSOi-SM, ver la Figura 4.4b que muestra el comportamiento de la R_{SH} vs. tiempo de degradación y la Figura 4.6a

que muestra el comportamiento del V_{OC} para los cuatro tipos de estructuras con respecto a la variación de la R_{SH} .

La Figura 4.3b muestra que la degradación de la J_{SC} fue muy lenta durante las primeras 500 h para los cuatro tipos de CSOi. Posteriormente, se degrada más rápidamente para los dispositivos tipo C y tipo D, cayendo un 31% y 22%, respectivamente. Para los dispositivos tipo A, la caída hasta las 3,000 h es bastante más lenta y a partir de allí, disminuye más rápido. La J_{SC} de los dispositivos tipo B, se degrada más rápido que la del tipo A hasta los 3,000 h, pero luego disminuye su velocidad de caída y prácticamente sus J_{SC} se igualan a las 5,000 h, terminado finalmente con una caída del 12% y 14% respectivamente, a las 6,000 h.

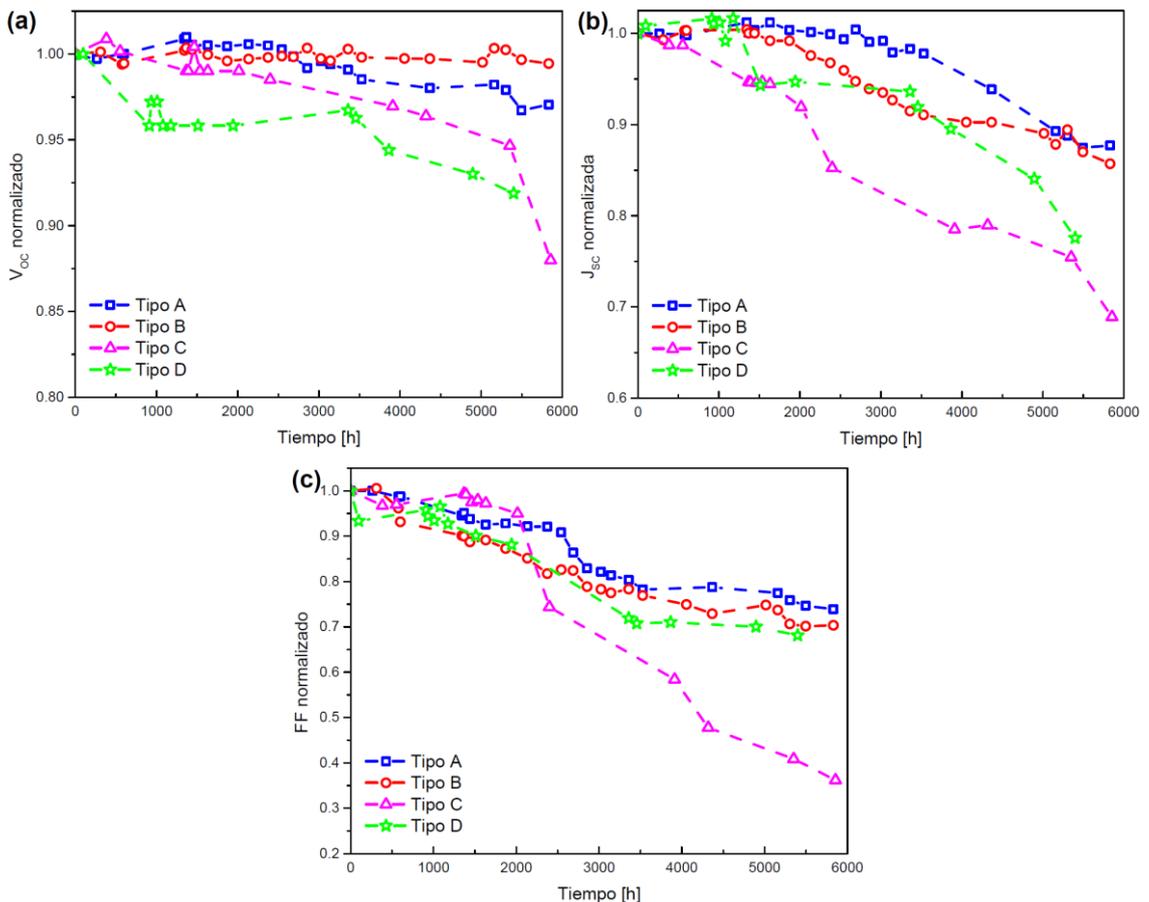


Figura 4.3 Evolución de los parámetros de desempeño normalizados (a) V_{OC} , (b) J_{SC} y (c) FF a lo largo del tiempo de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).

El hecho de que la J_{SC} se degrade más rápido que el V_{OC} ha sido observado anteriormente en una CSOi con capa activa de PTB7:PC₇₀BM, sin encapsular y estudiada en ambiente de nitrógeno[96]. La disminución de la J_{SC} , puede producirse por un incremento de la R_S (Figura 4.4a y Figura 4.5b). En general, el aumento de R_S se atribuye a uno o varios de los siguientes factores: 1) reducción de la movilidad y densidad de portadores de carga, asociada a trampas, tanto profundas como poco profundas presentes en la capa activa, producidas por la reacción de agua/oxígeno, que se difunde a través del encapsulante, con dicha capa[151,152]; 2) creación de una capa de aislamiento entre la capa activa y las capas interfaciales, o entre la capa interfacial y el contacto metálico, también producida por la reacción de los agentes oxidantes con las capas respectivas. En este segundo caso esta capa de aislamiento formada, dificulta la recolección de portadores de carga[93,148].

La disminución de la J_{SC} también se atribuye a la reacción del O_2 , con las diferentes capas de la celda, que logra difundirse a través del encapsulante y ser absorbido en la capa activa. Esto implica una generación de cargas adicionales dentro del dispositivo y, por lo tanto, el campo eléctrico dentro de la capa activa de la celda solar se ve reducido. Como consecuencia, el tiempo de extracción para los portadores de carga aumenta, lo que conlleva a una mayor probabilidad de recombinación resultando en una pérdida en la corriente de cortocircuito (J_{SC}) a través del tiempo. Lo anterior fue simulado por Schafferhans *et. al.*, basándose en la solución del sistema de ecuaciones diferenciales de Poisson, de continuidad y de corriente arrastre-difusión en una dimensión. Tomando en cuenta una razón de recombinación no geminada bimolecular tipo Langevin[153].

De estas posibles causas, antes mencionadas, nosotros consideramos que lo más probable que esté ocurriendo dentro de los dispositivos es que la probabilidad de recombinación esté aumentando, debido a la difusión de oxígeno dentro del dispositivo. Esto se sustentará más adelante con los resultados obtenidos de la modelación de la curva característica J-V. No consideramos que la R_S esté influenciado en gran medida en la reducción de J_{SC} , ya que como se muestra más adelante, la R_S incrementa en menor medida para las CSOi-P que para las CSOi-SM y al mismo tiempo sucede lo contrario en el comportamiento de J_{SC} , donde se observa que es mayor la disminución de ésta para las CSOi-P que para las CSOi-SM (Figura 4.5b).

El parámetro de desempeño mayormente afectado por el paso del tiempo para los cuatro tipos de dispositivos fue el FF. Por lo tanto, la variación de PCE con el tiempo para los cuatro tipos de dispositivos se debe principalmente a la variación del FF. La Figura 4.3c muestra la variación con respecto al tiempo de este parámetro. Los dispositivos tipo A y tipo B presentaron un decaimiento de degradación similar. Después de 6,000 h, mostraron una disminución del 26% y 30% con respecto a su valor inicial. Los dispositivos del tipo C y tipo D disminuyeron su valor de FF en 64% y 32%, respectivamente, después de 6,000 h. Los dispositivos tipo C presentaron la mayor reducción del FF debido a que a través del tiempo se hace presente la forma S en la curva característica J-V (Figura 4.7).

La disminución del FF puede estar relacionado con el aumento de la resistencia en serie (R_S) a través del tiempo como se verá más adelante en la Figura 4.5c y con la disminución de la resistencia en paralela (R_{SH}).

En la Figura 4.4, se muestra el comportamiento de la resistencia en serie (R_S) y de la resistencia en paralelo (R_{SH}) a lo largo del tiempo. Como se mencionó en la sección 0, el valor de estas resistencias es extraído de la curva característica J-V. R_S se calcula mediante la pendiente inversa de la curva característica J-V en el rango de voltaje de operación más alto, después del V_{OC} , $R_S = \left(\frac{J}{V}\right)^{-1}$. De manera similar, cerca de la J_{SC} , el valor de la R_{SH} puede determinarse calculando la pendiente inversa alrededor de 0 V de la curva característica J-V: $R_{SH} = \left(\frac{J}{V}\right)^{-1}$.

Como se observa en la Figura 4.4a, todos los grupos de dispositivos muestran un aumento de R_S con el tiempo. Las celdas con PFN como ETL, tipos A y C, empiezan a subir ligeramente antes que las que tienen ZnO como ETL, tipos B y D. También se observa que la R_S de las celdas poliméricas es bastante menor que la de las de pequeña molécula. De las celdas de pequeña molécula, la R_S de las que tienen PFN es mayor todo el tiempo que las que tienen ZnO, mientras que en las celdas poliméricas, las de PFN empiezan presentando mayor R_S que las de ZnO, pero llega un momento en que este comportamiento se invierte. Suponemos que esto puede estar relacionado con las interfaces ZnO/PTB7:PC₇₀BM/V₂O₅, donde el efecto combinado del ZnO y el V₂O₅ reaccionando con el fullereno y el polímero, transcurrido un tiempo dan lugar a que la R_S se haga mayor que la correspondiente a las interfaces PFN/PTB7:PC₇₀BM/V₂O₅.

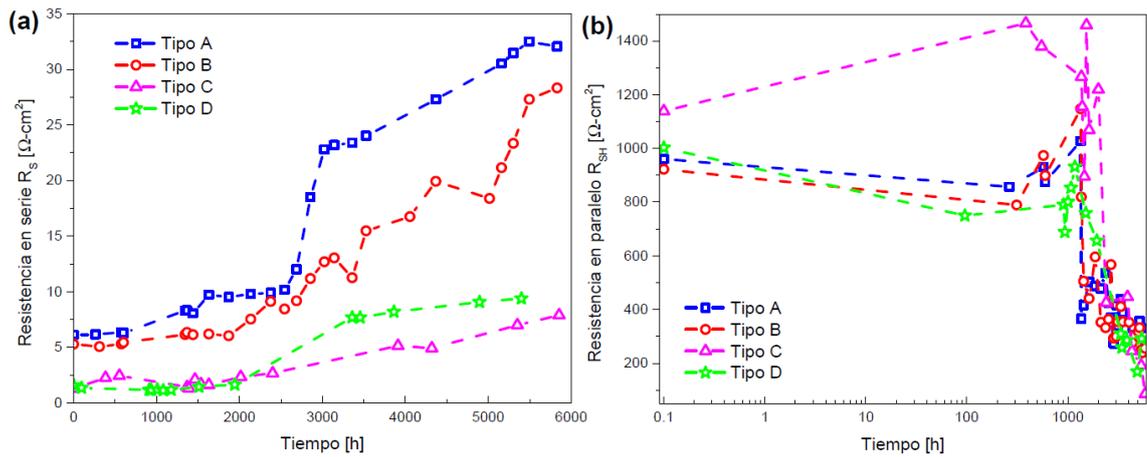


Figura 4.4 Variación en el tiempo de la resistencia en serie (R_s) y resistencia en paralelo (R_{SH}) de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).

La R_s de las estructuras tipo A, tipo B y tipo D se mantuvo prácticamente estable durante las primeras 900 h y luego aumentó rápidamente. Por otra parte, en la estructura tipo C, la R_s se mantuvo estable solo hasta 24 h, y luego se incrementó lentamente hasta aproximadamente 2,000 h y empezó a subir rápidamente hasta terminar el período de análisis.

En la Figura 4.4b se aprecia la variación de la R_{SH} con respecto al tiempo. Al inicio, las celdas tipo C presentan el mayor valor de R_{SH} , seguidas de las tipo D, tipo A y tipo B. En la región hasta 300 h, la R_{SH} disminuye para las celdas tipo A, tipo B y tipo D, siendo ésta última la que cae más. A partir de 300 h, estos mismo tres tipos de celdas muestran una subida, hasta alrededor de las 1,344 h (tipo A y tipo B) y 1,176 h (tipo D), tiempo en el que vuelven a caer. La R_{SH} para las celdas tipo C cae a partir de 384 h y sube en 1,536 h, cayendo nuevamente a partir de las 2,016 h hasta los $86 \Omega\text{-cm}^2$ en 6,000 h. Para las celdas tipo A y tipo B en el transcurso de la caída, se observan oscilaciones en su valor, llegando a $262 \Omega\text{-cm}^2$ y $256 \Omega\text{-cm}^2$, respectivamente, a las 6,000 h. Después de 1,000 h hasta 4,000 h, las celdas tipo C y tipo D mantienen $R_{SH} > 426 \Omega\text{-cm}^2$, por encima de las tipo A y B, o sea, resultan las más estables desde el punto de vista del valor de R_{SH} , lo que pudiera sugerir que la interfaz de la capa de polímero con la HTL, se degrada menos que la de la capa de pequeña molécula con la HTL.

Con la finalidad de observar de mejor manera como influye la R_S y R_{SH} en los parámetros de desempeño se realizaron las gráficas mostradas en las Figura 4.5 y Figura 4.6, las cuales muestran la dependencia de los parámetros de desempeño normalizados vs. la resistencia en serie y la resistencia en paralelo, repectivamente.

En la Figura 4.5a y Figura 4.6a se observa que el V_{OC} de las CSOi-SM (tipo A y B) permanece casi estable con respecto al aumento de la R_S y a la disminución de la R_{SH} . Por otro lado, para las CSOi-P (tipo C y D) se observa un ligera disminución del V_{OC} cuando el valor de R_S aumenta y R_{SH} decrece.

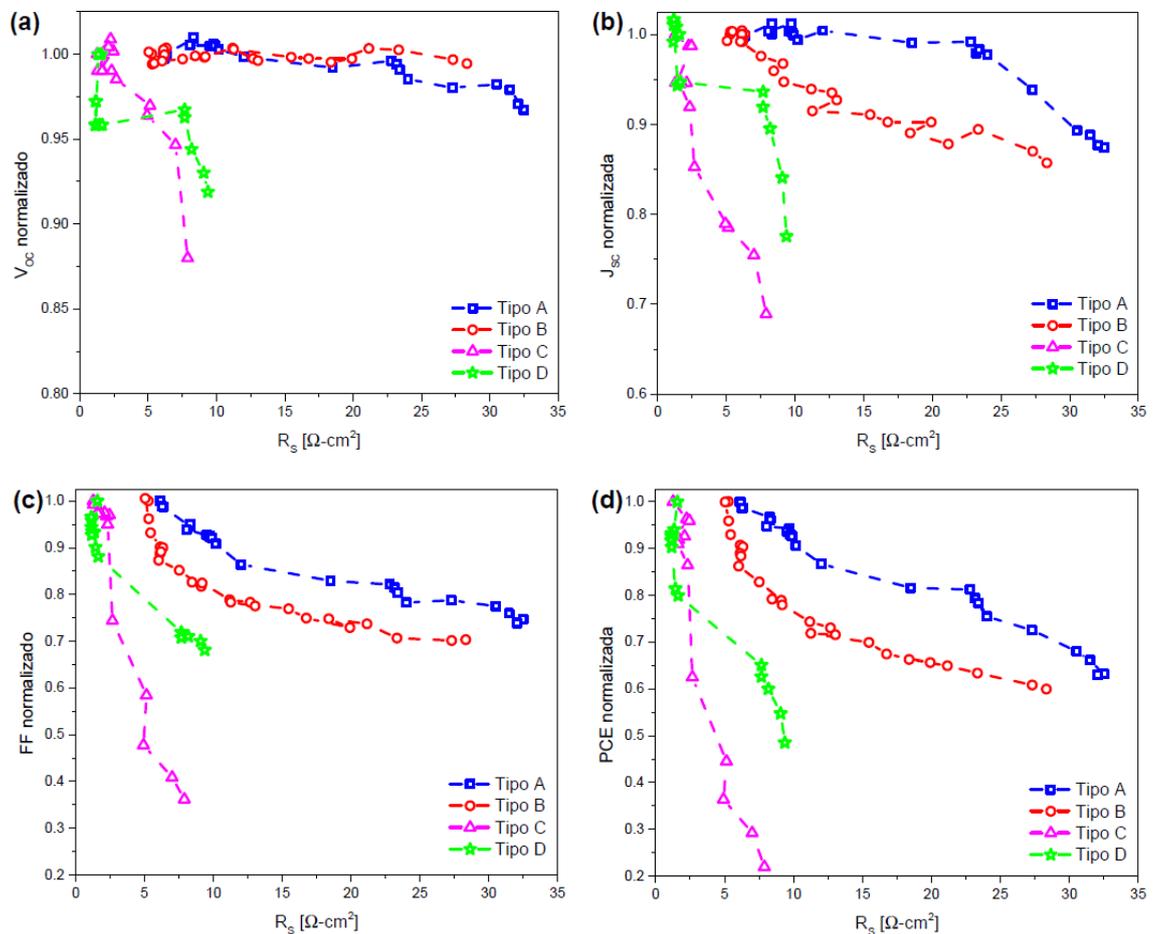


Figura 4.5 Variación de los parámetros de desempeño con respecto a la resistencia en serie (R_S) de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).

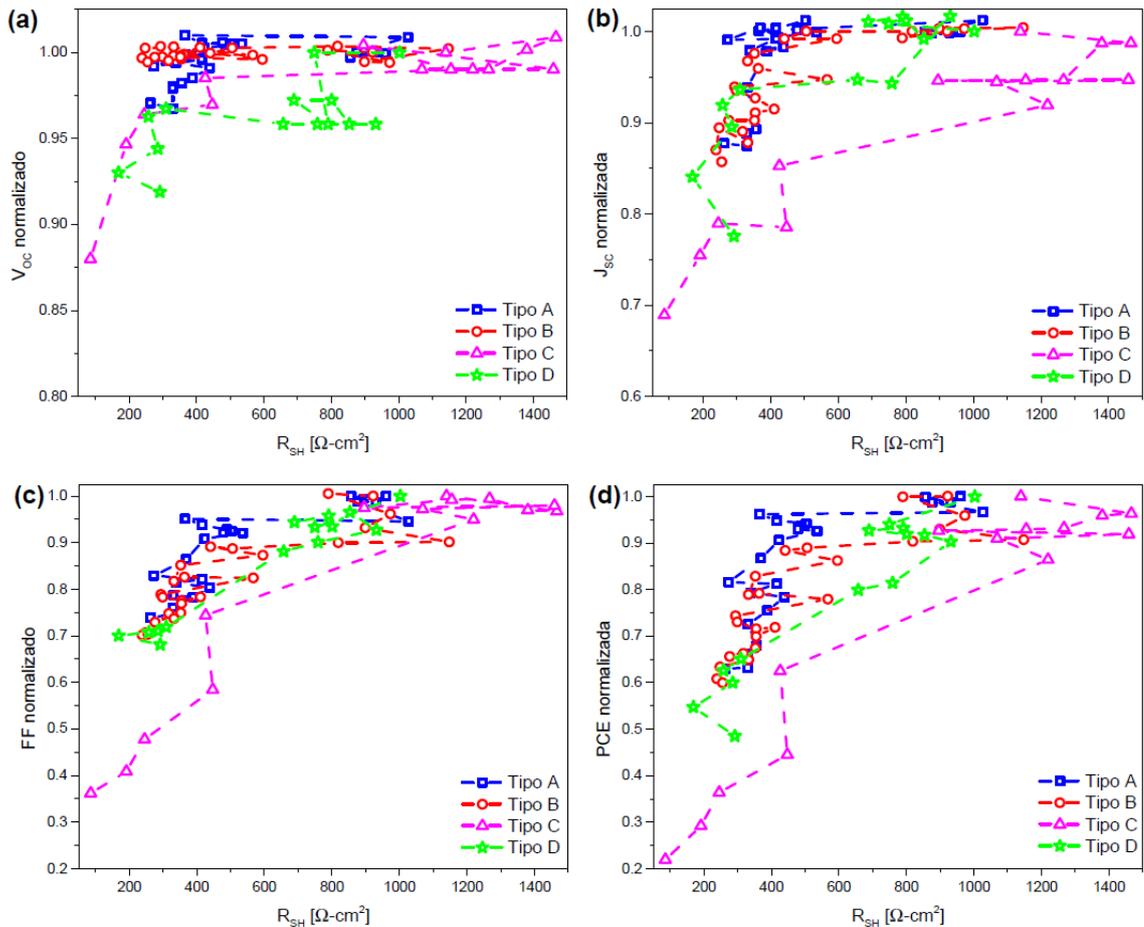


Figura 4.6 Variación de los parámetros de desempeño con respecto a la resistencia en paralelo (R_{SH}) de los dispositivos encapsulados tipo A, tipo B, tipo C y tipo D estudiados bajo condiciones ambientales (aire).

Con respecto a la J_{SC} (Figura 4.5b), observe que su valor disminuye en mayor medida para las CSOi-P aún cuando el valor que toma R_S es más bajo que el de las CSOi-SM. Por otra parte, en la Figura 4.6b, se observa que el valor de J_{SC} disminuye más conforme el valor de R_{SH} disminuye, por lo cual, se puede decir que si existe una relación entre ambos parámetros. Como es bien sabido la R_{SH} describe la pérdida de carga debido a la recombinación de los portadores (ver sección 1.6.1), entonces concluimos nuevamente que la probabilidad de recombinación está aumentando.

Refiriendonos al FF, observemos la Figura 4.5c para los cuatro dispositivos, se nota que la R_S aumentan de $1.27 \Omega\text{-cm}^2$ y $1.57 \Omega\text{-cm}^2$ a $7.89 \Omega\text{-cm}^2$ y $9.37 \Omega\text{-cm}^2$ para los dispositivos tipo C y tipo D, respectivamente y se observa un decaimiento del FF mayor al 63% y 31%, respectivamente para ambos dispositivos. Mientras, en las

estructuras tipo A y tipo B, la R_S incrementa de $6.13 \Omega\text{-cm}^2$ y $5.28 \Omega\text{-cm}^2$ a $32.06 \Omega\text{-cm}^2$ y $28.33 \Omega\text{-cm}^2$, respectivamente y se observa un decaimiento del FF de tan solo 29% para ambos dispositivos. Es decir, para los dispositivos fabricados con la molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂ se observa una menor degradación del FF a pesar de tener mayor aumento de la R_S con respecto al tiempo. Lo anterior sugiere que hay algún otro factor, además de la R_S , que está influyendo en el comportamiento del FF, en al menos uno de los dos tipos de celdas según su capa activa. Lo más probable es que la reducción del FF, además de deberse al aumento de R_S , también pueda deberse a la reducción en la movilidad de los portadores de carga, la cual conduce a un mayor tiempo de extracción de los mismos. Ésto hace que se tenga una mayor probabilidad de recombinación bimolecular, como lo muestra Schafferhans *et al.* en [153]. Este aumento de la probabilidad de recombinación puede ser relacionado con la R_{SH} , la cuál nos refleja la pérdida por recombinación. En la Figura 4.6c se observa que a mayor reducción del valor de la R_{SH} existe mayor reducción del FF para los cuatro tipos de celdas. Por tanto este comportamiento de la R_{SH} esta reflejando que existe mayor pérdida por recombinación.

Haciendo un resumen de los resultados presentados hasta aquí, se concluye que la variación de PCE con el tiempo para los cuatro tipos de dispositivos se debe principalmente a la variación del FF, el cuál a su vez es reducido por el aumento de la R_S y disminución de R_{SH} . Además, como se observó que las CSOi-SM presentan una menor degradación del FF aún teniendo mayor aumento de la R_S , se deduce que hay algún otro factor que está influyendo en el comportamiento del FF de las CSOi-P. Similar situación ocurre con el comportamiento de la J_{SC} , donde no se considera que la R_S esté influenciando en gran medida en la reducción de J_{SC} , debido a que el incremento de R_S para las CSOi-P es menor que para las CSOi-SM y a su vez la J_{SC} disminuye más para las CSOi-P que para las CSOi-SM. Por otra parte, analizando el comportamiento del V_{OC} se observó que su comportamiento para las CSOi-SM no puede ser correlacionado con la variación de R_{SH} a través del tiempo. Por tanto, basándose en los resultados obtenidos aquí y en simulaciones realizadas por otros autores, tomando en cuenta las expresiones básicas de transporte de carga en CSO (sección 1.3.4), se considera que el factor que está influenciando en el comportamiento de los parámetros de desempeño es la recombinación bimolecular, como se sustentará en la siguiente sección, al presentar los resultados de la modelación de la curva característica J-V. El aumento de la recombinación bimolecular se produce por: 1) la reducción en la movilidad de los portadores de carga; 2) el aumento

del tiempo de extracción de los portadores de carga; 3) presencia de barreras en la interfaz donador/HTL. Lo anterior a su vez puede ser el resultado de la reacción del O_2 , que logra difundirse a través del encapsulante, con las diferentes capas de la celda. Esto origina cargas adicionales en el dispositivo, las cuales disminuyen el campo eléctrico dentro de la capa activa de la celda solar y pueden actuar como centros de recombinación.

4.1.1 Modelado de la curva característica J-V

La Figura 4.7 muestra las curvas características J-V en función del tiempo de los cuatro tipos de CSOi encapsuladas y medidas bajo iluminación a una intensidad de un sol (100 mW/cm^2). Las muestras solo se expusieron a la luz durante la medición de J-V (menos de 1 minuto por medición) y luego se regresaron a su almacén en oscuridad. Se puede apreciar en la Figura 4.7 que las curvas características J-V de las celdas tipo C muestran la forma de la “S” bastante pronunciada conforme pasa el tiempo. Esta forma de la curva característica J-V se ha asociado comúnmente a diferentes aspectos [154–161]: 1) a la reducción de la eficiencia de extracción de portadores de carga debido a la formación de una barrera en los contactos; 2) a la creación de trampas que actúan como centros de recombinación; 3) a la formación de dipolos interfaciales fuertes debido a la creación de defectos y trampas; 4) a la acumulación de carga en la superficie del electrodo debido a una movilidad desigual de los portadores de carga.

Debido a que las curvas características J-V a través del tiempo de los cuatro tipos de dispositivos se van comportando como no ideales, no se pueden modelar utilizando el circuito equivalente de una celda estándar (Figura 1.12a). Por esta razón, es necesario utilizar el circuito equivalente de tres diodos para ajustar las curvas experimentales en condiciones de iluminación. Este modelo fue propuesto por García-Sánchez *et al.* [79,162], el cual se explica en la sección 1.6. y se muestra en la Figura 1.12b. La Figura 4.7 muestra en línea continua el modelado de las curvas características J-V y los símbolos abiertos son los datos experimentales. En este caso, D_1 representa la heterounión de volumen p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM y PTB7:PC₇₀BM para los dispositivos tipo A y tipo B, y para los dispositivos tipo C y tipo D, respectivamente. Los diodos D_2 y D_3 representan las interfaces entre la capa activa, las capas de interfaciales ETL (ZnO o PFN) y HTL (V_2O_5) y los contactos (ITO y Ag). J_{01} , J_{02} y J_{03} son la corriente de saturación inversa y J_L es la corriente fotogenerada.

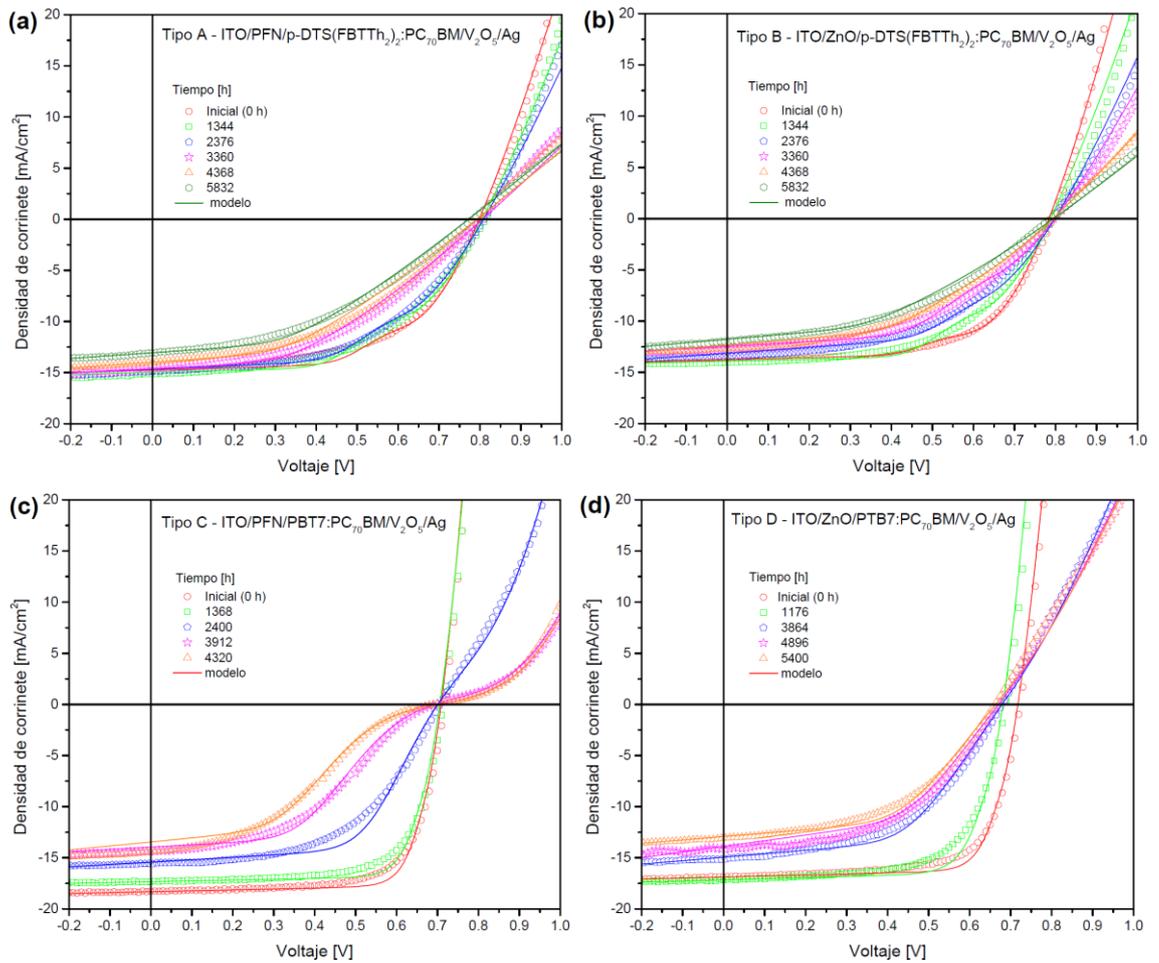


Figura 4.7 Características de densidad de corriente versus voltaje medidas a diferentes tiempos de degradación de las CSOI encapsuladas (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D expuestas a condiciones ambientales. Todos los dispositivos se midieron bajo un 1 sol de intensidad (100 mW/cm^2). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas sólidas son las curvas de ajuste.

La Tabla 4.2 muestra los parámetros extraídos de las curvas características J-V modelados para los dispositivos tipo A, tipo B, tipo C y tipo D. Es bien sabido que el factor de idealidad n refleja el mecanismo de transporte dominante. El factor de idealidad n_I del diodo D_I refleja el mecanismo de transporte dominante en la capa activa de la celda. Está bien establecido que si el mecanismo de transporte predominante es por difusión $n = 1$ y si el mecanismo de transporte dominante es por recombinación el valor de $n = 2$. Si el valor de n está entre 2 y 3, el mecanismo de transporte predominante es una combinación de difusión, recombinación y por saltos [96,163,164]. El valor de n_I que se toma inicialmente para los dispositivos tipo A, tipo B, tipo C y tipo D es 1.26, 1.25, 1.13 y 1.17, respectivamente. Estos valores son los obtenidos de la ecuación (3.2) donde se

realizó el análisis de la variación del V_{OC} con respecto a la intensidad de luz de los dispositivos recién fabricados (ver sección 3.4). Para establecer el valor la fotocorriente (I_L) se usaron los parámetros de desempeño V_{OC} , J_{SC} , R_S y R_{SH} obtenidos a través del tiempo de la curva característica experimental J-V de cada dispositivo. Estos parámetros se relacionan de acuerdo a la siguiente ecuación[94,99,165]:

$$I_L = I_{SC} \left(1 + \frac{R_S}{R_{SH}} \right) + \left(I_{SC} - \frac{V_{OC}}{R_{SH}} \right) e^{\left(\frac{-qV_{OC}}{n_1 k T} \right)} \times \left[e^{\left(\frac{I_{SC} R_S}{n_1 k T} \right)} - 1 \right] \quad (4.1)$$

Al modelar las curvas características J-V, se observó que los factores de idealidad extraídos tienden a aumentar a través del tiempo a medida que la celda se degrada. Se observó que las CSOi-SM (A y B), el coeficiente de idealidad n_1 va incrementándose lentamente, lo que sugiere que la mezcla de heterounión de volumen (BHJ) p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM se va degradando lentamente. Una variación más rápida ocurre después de las 3,360 h para las celdas tipo A y un poco antes para las tipo B. Los parámetros asociados al diodo 2 que representa la interfaz ETL/capa activa comienzan a variar a partir también de los 3,360 h, tanto para las celdas tipo A, como las tipo B.

Considerando los valores de T_{80} de la Tabla 4.1, pudiera considerarse que el comportamiento de la degradación se debe fundamentalmente a la capa activa. El que las celdas tipo B, con ZnO, se degraden antes que las celdas tipo A, pudiera deberse a que la ETL detenga menos la difusión de la especie reactiva hacia la capa activa, por lo cual esta última empieza a degradarse de manera más importante en tiempos algo menores que cuando se usa PFN como ETL.

En las CSOi-P tipo C, se observa que n_1 varía de 1.13 a 1.50, o sea mayores estos valores que para las celdas A y B, siendo del orden de 1.3 a un tiempo de 6,000 h. Esto puede deberse a una combinación de los procesos de recombinación monomolecular y bimolecular[134]. El incremento es más rápido a partir de 1368 h, o sea, bastante antes que para las celdas tipo A y B.

Tabla 4.2 Parámetros obtenidos del circuito equivalente.

Tiempo [h]	J_L [mA/cm ²]	n_1	J_{01} [mA/cm ²]	n_2	J_{02} [mA/cm ²]	n_3	J_{03} [mA/cm ²]
<i>Tipo A ITO/PFN/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>							
0	15.05	1.26	3.34×10 ⁻¹⁰	1.30	0.04	0.80	10.54
1,344	15.26	1.28	4.07×10 ⁻¹⁰	1.40	0.05	0.80	9.37
2,376	15.22	1.29	4.19×10 ⁻¹⁰	1.40	0.10	0.80	9.17
3,360	15.55	1.30	6.54×10 ⁻¹⁰	1.50	1.17	0.80	9.05
4,368	15.26	1.31	7.71×10 ⁻¹⁰	1.55	2.31	0.80	11.39
5,832	14.25	1.32	1.84×10 ⁻⁹	1.56	3.01	0.80	8.93
<i>Tipo B ITO/ZnO/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>							
0	14.07	1.25	4.052×10 ⁻¹⁰	1.40	0.01	0.80	11.33
1,344	14.14	1.26	4.53×10 ⁻¹⁰	1.40	0.06	0.90	9.06
2,376	13.91	1.31	7.00×10 ⁻¹⁰	1.40	0.11	1.00	7.80
3,360	13.16	1.34	1.15×10 ⁻⁹	1.48	0.14	1.00	5.53
4,368	13.57	1.34	1.27×10 ⁻⁹	1.50	0.59	0.80	5.42
5,832	13.36	1.33	1.38×10 ⁻⁹	1.50	1.05	0.80	5.65
<i>Tipo C ITO/PFN/PTB7:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>							
0	18.34	1.13	5.36×10 ⁻¹⁰	-	-	-	-
1,368	17.36	1.20	2.31×10 ⁻⁹	-	-	-	-
2,400	15.72	1.45	1.1×10 ⁻⁷	2.10	3.67	2.38	1.16
3,912	14.56	1.45	1.24×10 ⁻⁷	2.70	0.86	2.38	0.17
4,320	14.77	1.50	1.64×10 ⁻⁷	2.78	0.38	2.4	0.17
<i>Tipo D ITO/ZnO/PTB7:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>							
0	16.91	1.17	8.38×10 ⁻¹⁰	-	-	-	-
1,176	17.19	1.40	1.14×10 ⁻⁷	-	-	-	-
3,864	15.58	1.46	2.08×10 ⁻⁷	1.80	5.22	0.98	1.23
4,896	14.98	1.46	2.19×10 ⁻⁷	1.80	4.89	0.98	1.22
5,400	13.55	1.53	6.04×10 ⁻⁷	1.80	4.53	0.98	1.02

La n_2 y n_3 se hace mayor de 2 en las celdas tipo C, por lo que el mecanismo de recombinación en las interfaces ETL/capa activa/HTL parece ser bastante más importante que para las celdas A y B, donde el máximo es de 1.56 a las 6,000 h. El hecho de que n tienda a 2 ha sido considerado indicativo de que está aumentado la densidad de trampas[128,135]. Esto hace que aumente la recombinación basada en trampas que ha sido señalado como causante del fenómeno de la “S”, el cual efectivamente se observa para las celdas tipo C (Figura 4.7c) a partir de las 3,900 h.

De la Tabla 4.2, se observa que los valores de la corriente de saturación del diodo 1, J_{01} , van aumentando conforme pasa el tiempo para los cuatro tipos de dispositivos. Las CSOi-SM presenta menores valores de J_{01} , hasta alcanzar órdenes de 10^{-9} mA/cm², que las CSOi-P, las cuales son más grandes llegando a un orden de 10^{-7} mA/cm². La corriente de saturación en CSO está asociada con el número de cargas capaces de superar la barrera energética. Representa la densidad de carga minoritaria en la vecindad de la barrera que se encuentra en la interfaz donador/aceptor para celdas solares de heterounión de volumen. Cuanto mayor sea la recombinación en la capa activa (diodo D_1), mayor será J_{01} [96,166]. Dado que J_{01} es menor para las CSOi-SM que para las CSOi-P, se puede señalar que existe menor recombinación en los dispositivos tipo A y tipo B que en los dispositivos tipo C y tipo D. En otras palabras, en el dispositivo donde se presenta mayor recombinación a través del tiempo es en el tipo C, por consiguiente, se presenta la forma de “S” en la curva característica J-V. El aumento de J_{01} puede explicarse por una fuente de cargas minoritarias adicionales creadas cerca de la heterounión de la capa activa, lo cual ha sido afirmado por algunos autores[167] y puede ser derivado de la difusión de moléculas de oxígeno dentro del dispositivo.

En lo que se refiere a la corriente fotogenerada J_L , en la Tabla 4.2 se observa que los dispositivos tipo C y tipo D presentan mayor disminución de este parámetro a través del tiempo con respecto a los dispositivos tipo A y tipo B. La fotocorriente decrece debido a que disminuye la eficiencia de extracción de la carga.

Una de las explicaciones encontradas para explicar la degradación de la capa activa tanto de las CSOi-SM como de las CSOi-P es la reacción del oxígeno que logra difundirse hasta dicha capa, el cual logra ionizarse en presencia de la luz[168,169]. La capa activa tanto de las CSOi-SM como de las CSOi-P se va degradando debido aun

proceso de fotooxidación, en el que el oxígeno que se difunde en el dispositivo logra ionizarse en presencia de la luz formando superóxidos y peróxidos de hidrógeno que pueden degradar a ambos semiconductores orgánicos de la capa activa del dispositivo e incluso al PFN[170]. Este proceso, en muchos casos conduce a la formación grupos carbonilo que son atenuadores muy eficientes de los excitones, por esta razón se pierden muchos excitones antes de que puedan llegar a la interfaz con el aceptador y ser disociados [148]. Ha sido investigada la estabilidad fotoquímica de una gran cantidad de moléculas orgánicas iluminadas a un sol (100 mW/m^2 , AM 1.5G) y expuestas al aire, por Manceau *et al.*[168,171]. Sus resultados llevaron a sugerir reglas generales que relaciona la estructura química con la sensibilidad a la degradación provocada por la luz. En general, los monómeros de donadores con cadenas lateral son los más susceptibles a la degradación, mientras que los más estables son aquellos sin cadenas laterales. También, la presencia de enlaces fácilmente rompibles (como C – N o C – O) limitan la estabilidad. Además, la sustitución de un carbono (C) por un átomo de silicio (Si) en la unión de las cadenas laterales aumenta significativamente la estabilidad de los materiales y explicaría la mayor estabilidad de las celdas de molécula pequeña respecto a las poliméricas.

Tomando en cuenta lo antes mencionado, se prestó atención a las moléculas donadoras con las que están fabricados los dispositivos de este trabajo, representadas en la Figura 2.1. Se observa que el polímero PTB7 posee tres cadenas laterales en su estructura comparado con la molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂, la cual tiene solamente una cadena lateral en su estructura. Además, el polímero PTB7 presenta tres enlaces simples carbono-oxígeno (C-O) y la molécula p-DTS(FBTTh₂)₂ no contiene ningún enlace simple carbono-oxígeno (C-O) o carbono-nitrógeno (C-N). Por último, se observa que en la molécula p-DTS(FBTTh₂)₂ uno de los átomos de carbono es remplazado por un átomo de silicio, el cual crea el monómero llamado Si-ciclopentaditiofeno. Por tanto, se puede considerar que la estructura química que tiene la molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂ es la que garantiza una mayor estabilidad de los dispositivos fabricados con este material donador comparados con los que utilizan el polímero PTB7.

Por otro lado, en lo que se refiere al material aceptador, la absorción de oxígeno disminuye la conductividad de las películas de fullereno, debido a que la movilidad de electrones se reduce en varios órdenes de magnitud porque el oxígeno intercalado actúa como una trampa de electrones[148]. Conjuntamente, se sabe que la dimerización de la

molécula, la cual puede ser foto-inducida, es un mecanismo clave que conduce a la pérdida de J_{SC} . Lo anterior, debido a que se ve afectada la división del excitón en las interfaces polímero-fullereno, dando como resultado la reducción de la eficiencia cuántica externa [172,173]. En estas investigaciones se muestra que la reacción de fotodimerización se reduce en las películas de PCBM que se son sometidas a tratamientos térmicos. En este trabajo se usa PC₇₀BM para los cuatros tipos de dispositivos, sin embargo, recuerde que para las CSOi-SM (tipo A y tipo B) durante el proceso de fabricación son sometidas a un tratamiento térmico después de depositar la capa activa (véase Depósito de la capa activa). Basándose en lo reportado, se puede señalarse que el hecho de someter a tratamiento térmico la capa activa de las CSOi-SM provoca una disminución en la dimerización del PC₇₀BM, lo cual contribuye a que las CSOi-SM presentan mayor estabilidad a través del tiempo.

Por otra parte, hablando de la interfaz de las capas interfaciales, la luz UV también puede fotoactivar los óxidos semiconductores usados como capas de interfaciales en los dispositivos lo que aunado a la difusión de humedad dentro del dispositivo da como resultado la degradación de la interfaz orgánico/óxido. Esto es lo que se asume pasa el mayor medida en el dispositivo tipo C debido a que se observar mayores valores de n_2 y n_3 . En el caso de los dispositivos tipo B y tipo D que se esta usando ZnO como ETL, es bien sabido, que si el ZnO absorbe adicionales moléculas de oxígeno, el O₂ actuará como estados de trampa de superficie eliminando los portadores de carga negativos (electrones) presentes en la capa de ZnO[156,174]. Es decir, si el oxígeno se difunde a través del dispositivo y llega al ZnO provocara que la concentración de portadores de electrones libres disminuya por medio de la recombinación con lo estados de trampa creados por el oxígeno.

4.2 Desempeño de las CSOi-SM bajo luz interior

Finalmente, después de ver los resultados obtenidos para las CSOi-SM en la sección anterior y dada la importancia, que como se verá al final del párrafo, prometen tener las CSOi-SM, se estudió su desempeño bajo luz interior o también llamada luz de baja potencia. Para ello, se utilizó un diodo emisor de luz (LED) de color blanco cálido como fuente de luz interior. Se obtuvieron las curvas características de corriente-voltaje (J-V),

de las cuales se extrajeron los parámetros de desempeño (J_{SC} , V_{OC} , FF y PCE) bajo valores de iluminancia de LED de 200, 500, 700 y 1000 lux. Bajo una luminancia de 1000 lux las celdas tipo A mostraron una PCE de 10.85%, generando una P_{max} de $45.1 \mu W/cm^2$. Además, se llevó a cabo un estudio de estabilidad de los dispositivos encapsulados bajo iluminación interior constante a 1000 lx con la finalidad de evaluar el comportamiento bajo condiciones de trabajo continuo.

4.2.1 Detalles de la medición

Las mediciones se llevaron de a cabo de acuerdo con lo establecido en la norma ISOS. En [95] se sugiere que para un estudio básico (nivel 1) realizado con lámparas con bajo nivel de luz, la fuente utilizada debe tener un color de luz 830, el cual es un color blanco cálido neutro e indica que el índice de reproducción cromatografía (IRC) debe ser 80 y la temperatura del color debe ser 3,000 K[175]. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se empleó una lámpara LED (PHILIPS, A19 13W E27 110-130V) para investigar el rendimiento de los dispositivos en condiciones de iluminación interior. La temperatura de color del LED es de 3000 K y su IRC es de 80. Se utilizaron iluminancias de la lámpara LED de 200 lx, 500 lx, 700 lx y 1000 lx para caracterizar las celdas solares. Los niveles de lux y la irradiación de la lámpara LED se midieron utilizando un fotómetro Spectra Cine Candela II y un piranómetro Apogee Instruments SP-110, respectivamente (Figura 4.8).

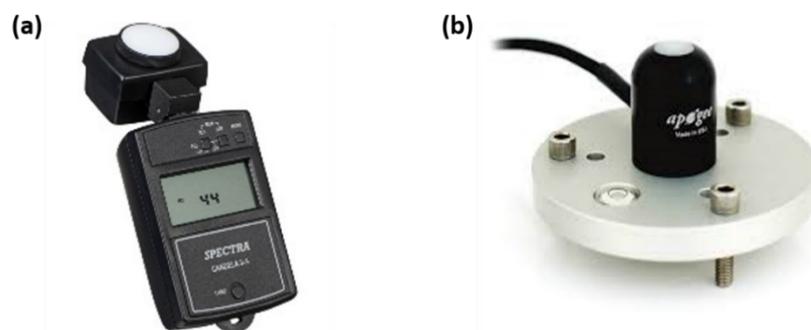


Figura 4.8 Instrumentos utilizados para medir la iluminancia e irradiancia de la lámpara LED (a) fotómetro Spectra Cine Candela II y (b) piranómetro Apogee Instruments SP-110.

Las mediciones de corriente para el fotodiodo y voltaje para el Piranómetro se realizaron con la SMU Keithley Series 2400 para obtener mayor precisión en las mediciones. El esquema de medición se muestra en la Figura 4.9.

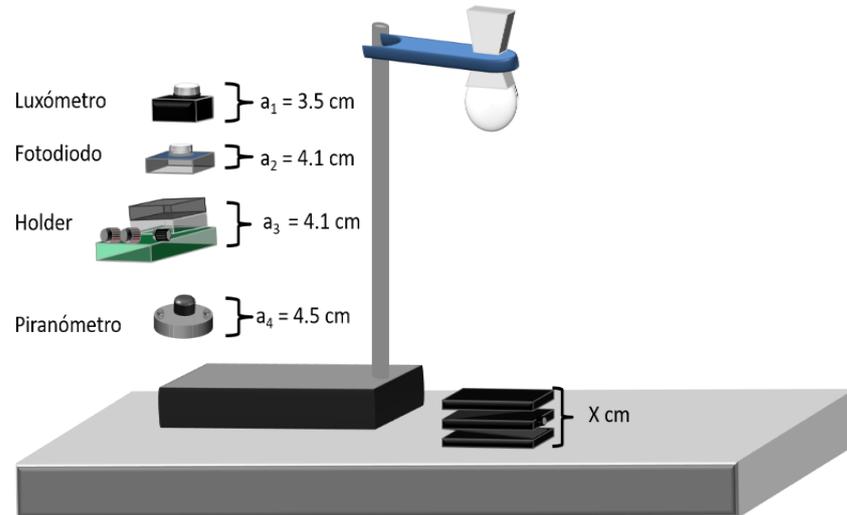


Figura 4.9 Esquema de medición para la caracterización J-V bajo luz interior.

4.2.2 Resultados

El desempeño de las celdas bajo luz interior se muestra en la Figura 4.10. Se obtuvieron curvas características J-V bajo la lámpara LED con iluminancias entre 200 lx a 1000 lx, correspondientes al nivel de irradiancia de luz entre $96 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ y $415 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Los valores máximos de eficiencia (PCE) fueron 10.85% y 10.18% para dispositivos tipo A y tipo B a 1000 lx, respectivamente. Estos valores de PCE no son comparables con los obtenidos bajo el espectro de iluminación AM 1.5G, ya que el cálculo está partiendo de una fuente de iluminación diferente. Es decir, en este caso, la potencia de entrada utilizada para calcular el valor de la PCE es la entregada por lámpara LED y no la establecida como estándar para el espectro de iluminación AM 1.5G (véase ecuación (1.6)).

Los detalles de los parámetros de desempeño se muestran en la Tabla 4.3 y se reporta la máxima densidad de potencia (MPP) como establece la ISOS. La MPP de ambos dispositivos varió de $45.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a $7.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para las celdas tipo A y de $41.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a $7.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para las tipo B. Cuando la iluminancia del LED disminuyó, el PCE de ambas CSOi-SM disminuyó. El parámetro más afectado fue J_{sc} , disminuyendo

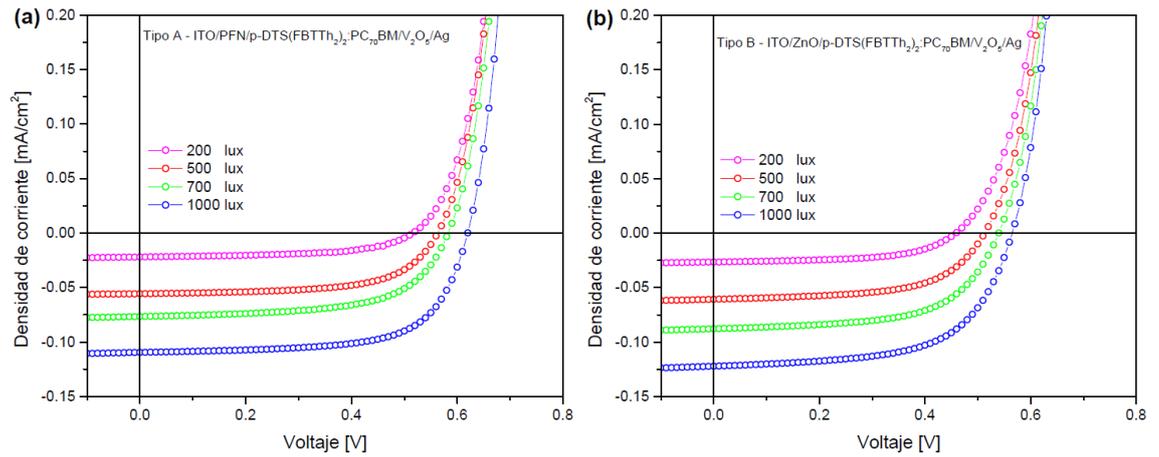


Figura 4.10 Características J-V de las CSOi-SM bajo iluminación de LED con diversas iluminancias, dispositivos (a) tipo A y (b) tipo B.

Tabla 4.3 Parámetros de desempeño de las CSOi-SM con diferentes ETL bajo luz interior.

Condición	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE Promedio (Máx.) [%]	MPP Máx. [μW/cm ²]	R_{S0-lg} [Ω-cm ²]	R_{SH0-lg} [kΩ-cm ²]
<i>Tipo A ITO/PFN/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>							
1000	615 ± 9	0.109 ± 0.001	65.51 ± 1.37	10.56 ± 0.37 (10.85)	45.1	21.18 ± 1.93	114.36 ± 18.03
700	576 ± 5	0.077 ± 0.001	61.61 ± 0.33	9.08 ± 0.11 (9.18)	27.6	26.87 ± 0.48	95.08 ± 11.30
500	560 ± 10	0.056 ± 0.001	62.21 ± 0.66	8.82 ± 0.14 (8.92)	19.6	30.47 ± 0.88	153.41 ± 19.32
200	517 ± 6	0.022 ± 0.001	60.11 ± 3.21	7.12 ± 0.30 (7.43)	7.1	33.70 ± 0.51	209.60 ± 60.58
<i>Tipo B ITO/ZnO/p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM/V₂O₅/Ag</i>							
1000	568 ± 4	0.122 ± 0.001	60.26 ± 0.35	10.18 ± 0.03 (10.22)	41.9	13.25 ± 0.14	57.55 ± 1.29
700	540 ± 1	0.088 ± 0.001	59.85 ± 0.16	9.60 ± 0.03 (9.63)	28.4	14.53 ± 0.02	68.79 ± 1.94
500	510 ± 1	0.061 ± 0.001	59.18 ± 0.32	8.52 ± 0.06 (8.56)	18.4	16.23 ± 0.04	81.81 ± 2.18
200	460 ± 1	0.026 ± 0.001	56.97 ± 0.20	7.32 ± 0.03 (7.34)	7.0	18.72 ± 0.07	134.85 ± 2.75

de 109 μA/cm² a 22 μA/cm² para dispositivos tipo A y de 122 μA/cm² a 26 μA/cm² en el tipo B. También se observó una reducción en V_{OC} , pero mucho menos significativa.

La reducción de J_{SC} es claro que se debe a que menos fotones son absorbidos por la capa activa. Según (1.22), el V_{OC} es dependiente de la fotocorriente (I_L) y de la corriente de saturación I_{01} . Al disminuir la irradiancia de la lámpara LED, se está disminuyendo la cantidad de fotones incidentes sobre la celda. Por ello se reducirá la fotocorriente, y V_{OC} decrece.

La variación de R_{SH} con iluminación interior es más importante que la de R_S , ya que contribuye de manera más significativa a maximizar el rendimiento del dispositivo bajo luz interior. Steim *et al.* investigaron el impacto de R_S y R_{SH} en el rendimiento de las CSO en condiciones de luz interior, llegando a la conclusión de que el impacto de R_S en el rendimiento del dispositivo es insignificante en condiciones de iluminación interior[176]. Sin embargo, observaron que el V_{OC} y FF se ven afectados principalmente por R_{SH} . Las CSO con valores de R_{SH} más bajos muestran una caída mayor de V_{OC} en condiciones de luz interior a una misma intensidad de iluminación. Como resultado, consideraron que las aplicaciones con poca luz requieren altas R_{SH} para garantizar una salida de alta potencia. En nuestro caso también se observa mayor variación de la R_{SH} que de la R_S conforme varía la intensidad de luz. Comparando las celdas tipo A y tipo B a una misma intensidad de luz se observa que un valor mayor de R_{SH} implicó un valor mayor de V_{OC} y FF. En cuanto a lo que sucede al variar la intensidad de luz interior, se observa que el V_{OC} y FF aumentan y el valor de R_S y R_{SH} disminuye. Esto quiere decir, de acuerdo con la ecuación (1.22), que la fotocorriente y la corriente de saturación del diodo están mayormente influenciando el comportamiento del V_{OC} al variar la intensidad de luz interior.

El espectro LED tiene sus picos de irradiación máximos a ~ 600 nm y produce una irradiancia considerable de longitudes de onda de 450 nm hasta 650 nm. Cabe señalar que el rango de absorción de p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM coincide bien con el espectro de LED utilizado en este trabajo (ver Figura 4.11). Estos valores de PCE obtenidos proporcionan altas perspectivas para las aplicaciones en interiores de estas celdas (por ejemplo, en electrónica portátil, Internet de las cosas, etc.). Es importante destacar que el desempeño de las CSOi-SM podría mejorarse aún más controlando la composición de la mezcla para que coincida mejor con la respuesta espectral de la fuente de luz incidente, por ejemplo, aumentando intencionalmente la capacidad de respuesta de longitud de onda corta antes de 650 nm para el LED.

Para analizar si estos resultados son competitivos en comparación con otras tecnologías fotovoltaicas (PV), utilizando 500 lx como referencia, comparamos el rendimiento con otras tecnologías fotovoltaicas bajo iluminación LED. Yang *et al.* informaron el rendimiento CSO basadas en P3HT:PC₆₀BM a 500 lx mostrando una P_{max} de 15.67 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ [177]. De Rossi *et al.* probó sus celdas solares sensibilizadas con tinta

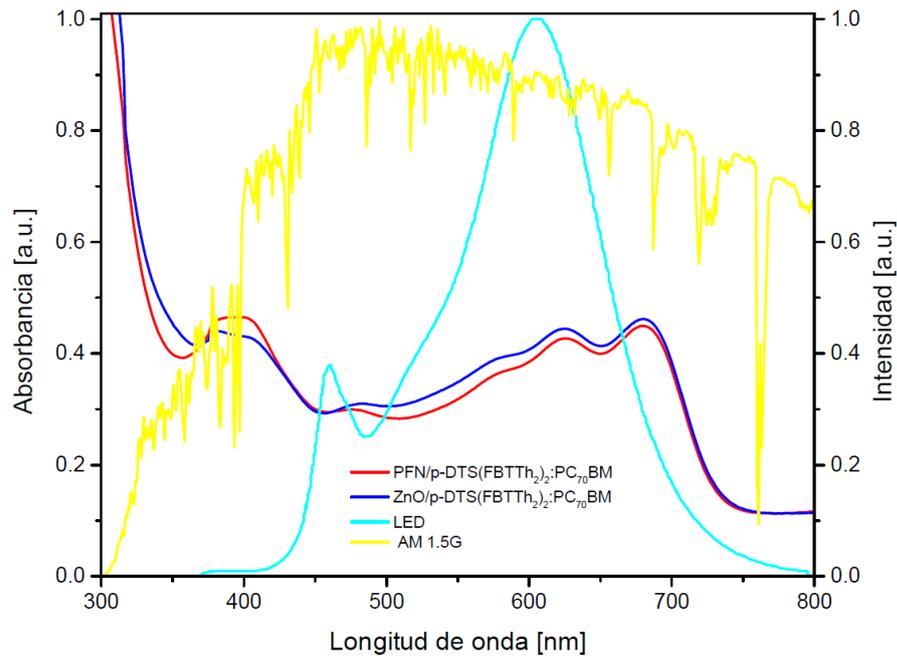


Figura 4.11 Espectros de emisión de la fuente de luz artificial (lámpara LED) y espectros de absorción de ETL con la capa activa (p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM).

(DSC) y algunas celdas de silicio policristalino (Poli-Si) y celdas de silicio amorfo (a-Si) disponibles comercialmente[178]. El P_{\max} más alto a 500 lx fue de $10.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para la DSC, $7.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para la celda de Poli-Si y $13.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para la mejor celda de a-Si. Por lo tanto, los dispositivos fotovoltaicos aquí presentados basados en p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM mostraron un mejor rendimiento que otros dispositivos fotovoltaicos en un entorno de bajo nivel de luz, generando $19.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bajo una iluminancia de 500 lx. Nuestro estudio muestra que las CSOi-SM pueden competir con estas tecnologías fotovoltaicas desarrolladas, con un costo potencialmente menor, especialmente en comparación con las celdas fotovoltaicas inorgánicas.

Se realizó un análisis de estabilidad para ambos tipos de dispositivos, tipo A y tipo B. Se estudió la estabilidad para los dispositivos encapsulados expuestos a condiciones ambientales ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\% \text{RH}$) bajo iluminación constante, utilizando una lámpara LED a 1000 lx hasta 1,536 h. Los dispositivos se encapsularon como es descrito en la sección 2.3.7. La Figura 4.12 muestra la eficiencia normalizada con respecto al tiempo de almacenamiento de las CSOi-SM. La PCE para los dispositivos de tipo A permanece por encima del 57% del valor original, después de la exposición a condiciones ambientales e iluminación constante durante 64 días (ver Figura 4.12a). Los dispositivos de tipo B

muestran un comportamiento similar, donde el PCE se mantuvo por encima alrededor del 70% de su valor inicial (ver Figura 4.12b). Para los dispositivos tipo A, los parámetros de desempeño J_{SC} , V_{OC} y FF cayeron 5.0%, 11% y 32% con respecto a sus valores iniciales. La variación de la PCE con el tiempo se debe principalmente a la variación del FF. De igual manera, para los dispositivos tipo B, el principal parámetro que modifica el PCE a lo largo del tiempo es el FF, cayendo un 28% frente al V_{OC} y J_{SC} que cayeron un 7% y un 5% con respecto a sus valores iniciales.

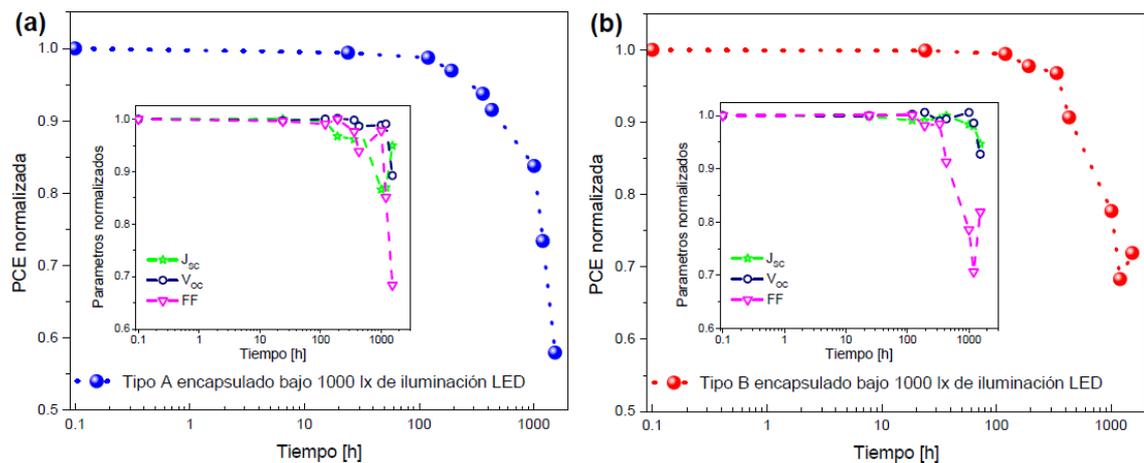


Figura 4.12 La PCE normalizada a lo largo del tiempo de las CSOi-SM encapsuladas (a) tipo A y (b) tipo B en condiciones ambientales expuestas bajo iluminación constante usando una lámpara LED a 1000 lx. Las gráficas insertadas son los parámetros de desempeño normalizados J_{SC} , V_{OC} y FF en función del tiempo de almacenamiento.

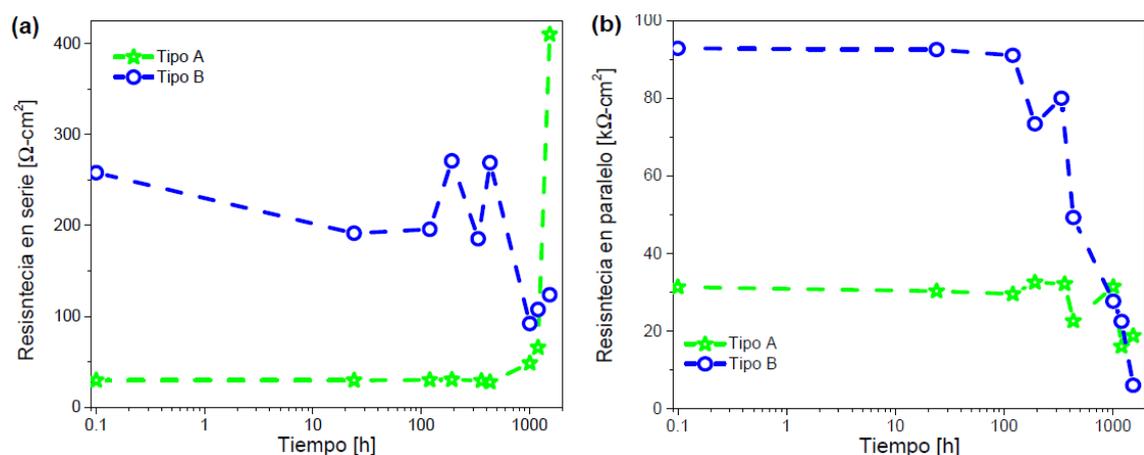


Figura 4.13 Variación en el tiempo de la resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_{SH}) de los CSOi-SM encapsulados tipo A y tipo B en condiciones ambientales expuestas bajo iluminación constante usando una lámpara LED a 1000 lx.

Como es bien sabido la disminución del FF puede estar relacionado con el aumento de la resistencia en serie (R_S) a través del tiempo y con la disminución de la resistencia en paralela (R_{SH}), por esta razón en la Figura 4.13 se presenta el comportamiento de estas resistencias a través del tiempo. En la Figura 4.13a se puede observar, para el dispositivo tipo A, que el valor de R_S tiene una tendencia a aumentar con respecto al tiempo, mientras que para el dispositivo tipo B se mantiene oscilando. Por otro lado, en la Figura 4.13b se observa que, en el dispositivo tipo B, el valor de la R_{SH} varía en mayor medida a través del tiempo que el observado para el dispositivo tipo A. Por lo anterior se puede deducir que para el caso de las celdas tipo A, el comportamiento de FF a través del tiempo esta siendo mayormente influenciado por el aumento de la R_S . Caso contrario ocurre para las celdas tipo B, en la cuales el decaimiento del FF esta siendo influenciado principalmente por la disminución de R_{SH} .

Finalmente se concluye que el hecho de que las CSOi-SM puedan superar a las celdas de silicio en cuanto al desempeño exhibido bajo iluminación interior, abre un nuevo camino para las aplicaciones que requieren de energía de baja potencia. Para su utilización comercial, sin embargo, es necesario incrementar su tiempo de vida, para lo cual, a las modificaciones ya mencionadas en cuanto a estructuras y materiales descritas en esta tesis, resulta necesario avanzar en las características de los materiales y estructuras utilizadas para su encapsulado, sin perder las propiedades de flexibilidad y bajo costo de producción.

4.3 Conclusiones

Se presenta un estudio de degradación para las celdas solares orgánicas invertidas de molécula pequeña (tipo A y tipo B) y las CSOi-P (tipo C y tipo D) presentadas en el Capítulo 3. El estudio se realiza bajo condiciones ambientales a las celdas encapsuladas mediante el análisis de la evolución a través del tiempo de las curvas características de corriente-voltaje bajo iluminación aplicando los protocolos ISOS-D-1.

Las CSOi-SM encapsuladas mostraron mejor estabilidad que las CSOi-P. Usando PFN como ETL, el tiempo de vida (T_{80}) de las CSOi-SM (tipo A) fue de aproximadamente 1.5 veces mayor que el de las CSOi-P (tipo C), 3,024 h y 1,944 h, respectivamente. La CSOi-SM tipo A, al tiempo final del análisis 6,000 h, disminuyó su PCE a 63%. Similar comportamiento presentó la CSOi-SM tipo B, para la cual, en 6,000 h la PCE decayó a 60%. Para la CSOi-P tipo C, en 6,000 h la PCE disminuyó al 22%, mientras la CSOi-P tipo D, en 6,000 h la PCE decayó a 49%.

Usando el modelo circuital de tres diodos, se describió el comportamiento de las curvas características J-V experimentales de las CSOi a través del tiempo. Los valores extraídos correspondientes al coeficiente de idealidad n_1 , que representa la heterounión de capa activa, indicaron que las CSOi-P van presentado mayor recombinación conforme pasa el tiempo, ya que n_1 va aumentando. Por otra parte, los valores altos de n_2 y n_3 , correspondientes las interfaces entre la capa activa, las capas de interfaciales y los contactos, y la disminución de la fotocorriente J_L confirmaron que existe una reducción en la extracción de carga debido a la degradación de las interfaces. Esto, sumado al aumento de la recombinación en la capa activa, es motivo por lo cual el fenómeno de la “S” se hace presente en las CSOi-P (tipo C) y el FF del dispositivo decae rápidamente.

El estudio del comportamiento de las CSOi-SM en condiciones de iluminación interior mostraron un mejor rendimiento que otros dispositivos fotovoltaicos en un entorno de bajo nivel de luz, generando $19.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bajo una iluminancia de 500 lx, pudiendo competir con otras tecnologías fotovoltaicas desarrolladas, con un costo potencialmente menor, especialmente en comparación con las celdas fotovoltaicas inorgánicas.

Finalmente, estos resultados muestran que el procedimiento seguido en este trabajo bajo los protocolos ISOS-D-1 y el modelado de la curva característica J-V ha permitido conocer los principales mecanismos de degradación de las CSOi y establecer que se mejora la estabilidad de las CSOi encapsuladas bajo condiciones ambientales cuando se usa p-DTS(FBTTh₂)₂ como material donador en la mezcla de la capa activa, usando PC₇₀BM como material aceptor.

Capítulo 5 Conclusiones generales

Se presentan los detalles experimentales utilizados en la fabricación y caracterización de celdas orgánicas invertidas de alta eficiencia con capa activa de heterounión de volumen, donde el material donador fue la molécula pequeña p-DTS(FBTTh₂)₂, CSOi-SM en las muestras tipo A y B y PTB7, CSOi-P en las muestras C y D. Como material aceptor se utilizó siempre PC₇₀BM. Para cada una de las capas activas, se analizaron dos materiales como capas transportadoras de electrones ETL, el PFN y el ZnO. La eficiencia para las celdas tipo A y B fue superior al 6%, mientras para la C y D fue superior al 9% y 8.5% respectivamente.

Por no existir datos previos en la literatura, se estudió y determinó que para las CSOi-SM con DTS(FBTTh₂)₂, la mayor eficiencia, PCE, se alcanza para un espesor de la capa de activa de 130 nm.

El análisis del desempeño de los espectros de absorción UV-Vis y EQE permitió determinar que, recién fabricadas, el transporte de carga es el factor limitante en el desempeño de las CSOi-SM. El valor extraído del factor de idealidad mostró que el mecanismo de transporte es una combinación de difusión y recombinación, tanto en las CSOi-SM como en las CSOi-P.

De la dependencia de J_{SC} con la intensidad de luz, se obtuvo que la recombinación no geminada no es significativa, es decir, que la gran mayoría de portadores de carga libres son colectados en los electrodos eficientemente. A través de imágenes de AFM y mediciones de rugosidad se determinó que el tamaño de dominio grande (anchos de 30-90 nm) del material donador y el alto valor de la rugosidad (7.7 nm a 24.7 nm) de la capa activa de las CSOi-SM son unas de las causas del menor valor de J_{SC} observado para estos dispositivos, en comparación con las CSOi-P.

Las mediciones de espectrometría de impedancia, IS, demostraron que la capa de PFN tiene mayor predominio en el valor de la resistencia en paralelo para las CSOi-SM (tipo A).

Se presenta por primera vez, un estudio de estabilidad en el tiempo (hasta 6,000 h), en condiciones ambientales ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad) aplicando el protocolo ISOS-D-1, de CSOi-SM encapsuladas, usando p-DTS(FBTTh₂)₂ como donador y dos variantes de capas ETL, PFN y ZnO. Los resultados se compararon con el mismo análisis para CSOi-P con las mismas dos variantes de capas ETL, concluyendo que la estabilidad de las CSOi usando p-DTS(FBTTh₂)₂ como material donador es significativamente mayor que la de las CSOi-P. Las CSOi-SM mostraron que la reducción de su PCE al 80% T₈₀ era mayor a 3,024 h, o sea, aproximadamente 1.5 veces mayor que para las CSOi-P, cuyo tiempo fue en 1,944 h. El estudio del comportamiento de las curvas J-V a través del tiempo para ambas CSOi fue utilizando el modelo circuital de tres diodos y permitió determinar que la degradación se debe fundamentalmente a la capa activa. La mayor estabilidad de las CSOi-SM con respecto a las CSOi-P se relaciona con la estructura química de la capa activa, ya que ha sido estudiado, que la sustitución de un carbono (C) por un átomo de silicio (Si) en la unión de las cadenas laterales aumenta significativamente la estabilidad de los materiales, cosa que ocurre en el material donador p-DTS(FBTTh₂)₂ utilizado en las CSOi-SM estudiadas.

El hecho de que las celdas tipo B, con ZnO, se degraden antes que las tipo A con PFN puede explicarse debido a que el oxígeno que se difunde a través de la estructura, al llegar a la interfaz ZnO/capa activa, tiende a generar estados de trampa en la interfaz, ocasionando que disminuya la concentración de electrones que debiera atravesar la capa. En el dispositivo tipo C fue donde se observó que el efecto de la recombinación de carga se incrementó más con el tiempo, y consecuentemente también se presentó la forma de “S” en la curva característica J-V.

El estudio del comportamiento de las CSOi-SM en condiciones de iluminación interna, mostraron un mejor rendimiento que otros dispositivos fotovoltaicos en un entorno de bajo nivel de luz, generando $19.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bajo una iluminancia de 500 lx. Esta tecnología podría competir con otras tecnologías fotovoltaicas desarrolladas, en cuanto a los costos siendo menor, especialmente en comparación con las celdas fotovoltaicas inorgánicas.

5.1 Trabajo a futuro

Tomando en cuenta los principales logros que se han descrito en la tesis, la experiencia práctica acumulada y la investigación realizada para obtener los resultados presentados, se tienen las pautas para continuar en el desarrollo de celdas solares orgánicas de molécula pequeña, enfocándose no solo en obtener eficiencias altas sino en mayor estabilidad. Los trabajos para llevarse a cabo más adelante podrían considerar la realización de experimentos con la finalidad de incrementar la estabilidad durante el mayor tiempo posible, complementado la medición de la curva características J-V con otras técnicas que nos permitirán discernir de mejor manera que capa del dispositivo se está degradando más y saber si la recolección de carga está siendo mayormente afectada. Así de esta manera se permitirá un análisis más profundo del mecanismo de degradación. Por estas razones, el trabajo a futuro adicional que se propone es el siguiente:

Investigación de diferentes materiales para encapsular y así mejorar la estabilidad a largo plazo de las CSOi-SM en condiciones operativas reales.

Profundizar en estudios de los mecanismos de degradación de las CSOi-SM tomando en cuenta la caracterización por eficiencia cuántica externa y espectroscopía de impedancia a través del tiempo.

Simulación del comportamiento de las CSOi-SM y CSOi-P a través de la resolución del sistema de ecuaciones de Poisson, continuidad y transporte en una dimensión, tomando en cuenta la recombinación bimolecular tipo Langevin.

Fabricación, caracterización, modelado y simulado de CSOi-SM usando óxido de titanio (TiO_x) como capa transportadora de electrones.

Enfocar el desarrollo a aplicaciones fotovoltaicas usando las CSOi-SM donde puedan ser usadas en interiores.

Anexos lista de contribuciones

Artículos publicados

1. **M. Ramírez-Como**, A. Sacramento, J. G. Sánchez, M. Estrada, L. F. Marsal, J. Pallarès and V. S. Balderrama, “Indoor Light Characterization of Small Molecule Donor based Organic Photovoltaic Devices”, (*en escritura*).
2. A. Sacramento, **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, S. I. Garduño, M. Estrada, and L. F. Marsal, “Inverted Polymer Solar Cells Using Inkjet Printed ZnO as Electron Transport Layer: Characterization and Degradation Study”, *IEEE J. Electron Devices Soc.*, *in press*, 2020.
3. A. Sacramento, V. S. Balderrama, **M. Ramírez-Como**, L. F. Marsal, and M. Estrada, “Degradation study under air environment of inverted polymer solar cells using polyfluorene and halide salt as electron transport layers”, *Sol. Energy*, *vol. 198*, pp. 419–426, 2020.
4. **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, A. Sacramento, L. F. Marsal, G. Lastra, and M. Estrada, “Fabrication and characterization of inverted organic PTB7:PC70BM solar cells using Hf-In-ZnO as electron transport layer”, *Sol. Energy*, *vol. 181*, pp. 386–395, 2019.
5. L. Reséndiz, V. S. Balderrama, G. Lastra, **M. Ramírez**, V. Cabrera, M. Estrada, “Optimization of PFN thickness in inverted high-performance PTB7: PC70BM solar cells”, *Solid-State Electronics*, *vol. 153*, pp. 33-36, 2019.

Memorias de congresos

1. **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, M. Estrada, A. Sacramento, J. G. Sánchez and L. F. Marsal, “Impact of the Hafnium Oxide as Hole Blocking Layer on the Performance of Organic Solar Cells”, *Latin American Electron Devices Conference (LAEDC)*, San José, Costa Rica, 2020.
2. A. Sacramento, V. Balderrama, **M. Ramírez-Como**, J. G. Sánchez, M. Estrada and L. F. Marsal, “Inverted Polymer Solar Cells Using V2O5/NiO as anode

selective contact: Degradation Study”, *Latin American Electron Devices Conference (LAEDC)*, San José, Costa Rica, 2020.

3. A. Sacramento, **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, S. I. Garduño, M. Estrada, L. F. Marsal, “Degradation Study of Inverted Polymer Solar Cells Using Inkjet Printed ZnO Electron Transport Layer”, *Latin American Electron Devices Conference (LAEDC)*, Armenia, Colombia, 2019.
4. **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, M. Estrada, “Performance parameters degradation of inverted organic solar cells exposed under solar and artificial irradiance using PTB7:PC70BM as active layer”, *International congress CCE 2016*, Mexico, Mexico, 2016.

Posters

1. **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, J. G. Sánchez, A. Sacramento-Orduño, L. F. Marsal, M. Estrada, “Degradation Analysis of Polymer Solar Cells using HIZO as Hole Blocking Layer”, *2018 Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, Salamanca, España, 2018. (Poster).
2. **M. Ramírez-Como**, V. S. Balderrama, A. Sacramento-Orduño, L. F. Marsal, M. Estrada, “Inverted Organic Solar Cells of PTB7:PC70BM Using HIZO as Cathode Buffer Layer”, *Graduate Students Meeting on Electronics Engineering GSMEE 2018*, Tarragona, España, 2018. (Poster).

Bibliografía

- [1] A.E. Becquerel, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 9 (1839) 145–149. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3086n>.
- [2] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3], *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>.
- [3] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185. <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- [4] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat. Energy.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>.
- [5] J. Peng, L. Lu, H. Yang, Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 19 (2013) 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.035>.
- [6] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu (In , Ga)(Se , S) 2 Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23 . 35 % , 9 (2019) 1863–1867.
- [7] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 56), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 28 (2020) 629–638. <https://doi.org/10.1002/pip.3303>.
- [8] E.H. Jung, N.J. Jeon, E.Y. Park, C.S. Moon, T.J. Shin, T.-Y. Yang, J.H. Noh, J. Seo, Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene), *Nature.* 567 (2019) 511–515. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3>.
- [9] W. Zhang, Y. Wu, H.W. Bahng, Y. Cao, C. Yi, Y. Saygili, J. Luo, Y. Liu, L. Kavan, J.-E. Moser, A. Hagfeldt, H. Tian, S.M. Zakeeruddin, W.-H. Zhu, M. Grätzel,

- Comprehensive control of voltage loss enables 11.7% efficient solid-state dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1779–1787. <https://doi.org/10.1039/C8EE00661J>.
- [10] M. Liu, O. Voznyy, R. Sabatini, F.P. García De Arquer, R. Munir, A.H. Balawi, X. Lan, F. Fan, G. Walters, A.R. Kirmani, S. Hoogland, F. Laquai, A. Amassian, E.H. Sargent, Hybrid organic-inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids, *Nat. Mater.* 16 (2017) 258–263. <https://doi.org/10.1038/nmat4800>.
- [11] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, Natl. Renew. Energy Lab. (2019) 1. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [12] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.* 22 (2010) E135–E138. <https://doi.org/10.1002/adma.200903528>.
- [13] V.S. Balderrama, J.G. Sánchez, G. Lastra, W. Cambarau, S. Arias, J. Pallarès, E. Palomares, M. Estrada, L.F. Marsal, High-efficiency organic solar cells based on a halide salt and polyfluorene polymer with a high alignment-level of the cathode selective contact, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 22534–22544. <https://doi.org/10.1039/C8TA05778H>.
- [14] A.K.K. Kyaw, D.H. Wang, D. Wynands, J. Zhang, T.Q. Nguyen, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Improved light harvesting and improved efficiency by insertion of an optical spacer (ZnO) in solution-processed small-molecule solar cells, *Nano Lett.* 13 (2013) 3796–3801. <https://doi.org/10.1021/nl401758g>.
- [15] A.K.K. Kyaw, D.H. Wang, V. Gupta, J. Zhang, S. Chand, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2397–2402. <https://doi.org/10.1002/adma.201300295>.
- [16] International Energy Agency (IEA), *Global Energy & CO₂ Status Report 2018*, Routledge, Paris, 2019. <https://webstore.iea.org/global-energy-co2-status-report-2018>.

- [17] S. Gerbinet, S. Belboom, A. Léonard, Life Cycle Analysis (LCA) of photovoltaic panels: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 747–753. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.043>.
- [18] M. Finkbeiner, A. Inaba, R. Tan, K. Christiansen, H.-J. Klüppel, The New International Standards for Life Cycle Assessment: ISO 14040 and ISO 14044, *Int. J. Life Cycle Assess.* 11 (2006) 80–85. <https://doi.org/10.1065/lca2006.02.002>.
- [19] P. Wu, X. Ma, J. Ji, Y. Ma, Review on Life Cycle Assessment of Energy Payback of Solar Photovoltaic Systems and a Case Study, *Energy Procedia.* 105 (2017) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.281>.
- [20] P. Jayathissa, M. Jansen, N. Heeren, Z. Nagy, A. Schlueter, Life cycle assessment of dynamic building integrated photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 156 (2016) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.017>.
- [21] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, F.C. Krebs, Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5117–5132. <https://doi.org/10.1039/c1ee02728j>.
- [22] F.C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R.R. Søndergaard, M. Jørgensen, 25th anniversary article: Rise to power - OPV-based solar parks, *Adv. Mater.* 26 (2014) 29–39. <https://doi.org/10.1002/adma.201302031>.
- [23] C. Kost, T. Schlegl, J. Thomsen, S. Nold, J. Mayer, N. Hartmann, C. Senkpiel, S. Philipps, S. Lude, N. Saad, Levelized Cost of Electricity - Renewable Energy Technologies, Fraunhofer Inst. Sol. Energy Syst. ISE. (2018).
- [24] A.S. Mundada, K.K. Shah, J.M. Pearce, Levelized cost of electricity for solar photovoltaic, battery and cogen hybrid systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 692–703. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.084>.
- [25] A. Zervos, R. Adib, REN21, Renewables 2018 Global Status Report, Paris, 2018. <https://doi.org/978-3-9818911-3-3>.
- [26] Varun, I.K. Bhat, R. Prakash, LCA of renewable energy for electricity generation systems—A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 1067–1073.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.004>.

- [27] B. Burger, K. Kiefer, C. Kost, S. Nold, S. Philipps, R. Preu, J. Rentsch, T. Schlegl, G. Stryi-Hipp, H. Wirth, W. Warmuth, *Photovoltaics Report*, Freiburg, 2020. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [28] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*, primera ed, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [29] W.R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Brédas, Electronic structure of conjugated polymers: Consequences of electron-lattice coupling, *Phys. Rep.* 319 (1999) 231–251. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(99\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00052-6).
- [30] W. Brütting, C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, Segunda, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527654949>.
- [31] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Siete, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [32] Y.J. Cheng, S.H. Yang, C.S. Hsu, Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5868–5923. <https://doi.org/10.1021/cr900182s>.
- [33] C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *Reports Prog. Phys.* 73 (2010). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/9/096401>.
- [34] J.M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices, *Comptes Rendus Phys.* 3 (2002) 523–542. [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01335-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01335-X).
- [35] N. Zhou, A. Facchetti, Charge Transport and Recombination in Organic Solar Cells (OSCs), in: H. Huang, J. Huang (Eds.), *Org. Hybrid Sol. Cells*, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 19–52. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10855-1_2.
- [36] R.A. Marcus, Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture), *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 32 (1993) 1111–1121.

<https://doi.org/10.1002/anie.199311113>.

- [37] C. Deibel, A. Baumann, V. Dyakonov, Photogeneration and Recombination in Polymer Solar Cells, in: *Phys. Org. Semicond.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013: pp. 575–602. <https://doi.org/10.1002/9783527654949.ch17>.
- [38] A. Miller, E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Phys. Rev.* 120 (1960) 745–755. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.745>.
- [39] K. Colladet, S. Fourier, T.J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan, D. Vanderzande, L. Huong Nguyen, H. Neugebauer, S. Sariciftci, A. Aguirre, G. Janssen, E. Goovaerts, Low Band Gap Donor–Acceptor Conjugated Polymers toward Organic Solar Cells Applications, *Macromolecules.* 40 (2007) 65–72. <https://doi.org/10.1021/ma061760i>.
- [40] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4097–4111. <https://doi.org/10.1002/adma.201000376>.
- [41] T.M. Clarke, J.R. Durrant, Charge Photogeneration in Organic Solar Cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6736–6767. <https://doi.org/10.1021/cr900271s>.
- [42] C.M. Proctor, M. Kuik, T.Q. Nguyen, Charge carrier recombination in organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1941–1960. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.008>.
- [43] T. Kirchartz, B.E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau, J. Nelson, Recombination via tail states in polythiophene:fullerene solar cells, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 115209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115209>.
- [44] T. Kirchartz, J. Nelson, Meaning of reaction orders in polymer:fullerene solar cells, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 165201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.165201>.
- [45] Y. Zhang, X.-D. Dang, C. Kim, T.-Q. Nguyen, Effect of Charge Recombination on the Fill Factor of Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 610–617. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100040>.

- [46] T. Drivers, R. Fuels, *Third Generation -*, 2006.
- [47] W. Yang, Y. Yao, C.-Q. Wu, Mechanisms of device degradation in organic solar cells: Influence of charge injection at the metal/organic contacts, *Org. Electron.* 14 (2013) 1992–2000. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.04.036>.
- [48] S. Banerjee, S.K. Gupta, A. Singh, A. Garg, Buffer layers in inverted organic solar cells and their impact on the interface and device characteristics: An experimental and modeling analysis, *Org. Electron.* 37 (2016) 228–238. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.06.031>.
- [49] P. Granero, V.S. Balderrama, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, L.F. Marsal, Two-dimensional finite-element modeling of periodical interdigitated full organic solar cells, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 043107. <https://doi.org/10.1063/1.4788819>.
- [50] I. Hwang, C.R. McNeill, N.C. Greenham, Drift-diffusion modeling of photocurrent transients in bulk heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 094506. <https://doi.org/10.1063/1.3247547>.
- [51] T. Kirchartz, J. Nelson, Device Modelling of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, in: *Pept. Mater.*, 2013: pp. 279–324. https://doi.org/10.1007/128_2013_473.
- [52] D. Bartesaghi, I.D.C. Pérez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, L.J.A. Koster, Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7083. <https://doi.org/10.1038/ncomms8083>.
- [53] A. Khalil, Z. Ahmed, F. Touati, M. Masmoudi, Review on organic solar cells, in: *2016 13th Int. Multi-Conference Syst. Signals Devices, IEEE*, 2016: pp. 342–353. <https://doi.org/10.1109/SSD.2016.7473760>.
- [54] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5293. <https://doi.org/10.1038/ncomms6293>.
- [55] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *Molecular*

- Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 7148–7151. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02677>.
- [56] K. Cho, J. Kim, S.Y. Yoon, K.Y. Ryu, S.-R. Jang, B. Lim, K. Kim, Reducing Trap-Assisted Recombination in Small Organic Molecule-Based Photovoltaics by the Addition of a Conjugated Block Copolymer, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (2018) 1700630. <https://doi.org/10.1002/marc.201700630>.
- [57] B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells †, *Chem. Mater.* 23 (2011) 470–482. <https://doi.org/10.1021/cm102189g>.
- [58] S.D. Collins, N.A. Ran, M.C. Heiber, T. Nguyen, Small is Powerful : Recent Progress in Solution-Processed Small Molecule Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602242. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602242>.
- [59] A. Mishra, P. Bäuerle, Small Molecule Organic Semiconductors on the Move : Promises for Future Solar Energy Technology *Angewandte*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2020–2067. <https://doi.org/10.1002/anie.201102326>.
- [60] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T.P. Russell, Y. Chen, A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3886–3893. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00305>.
- [61] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science* (80-.). 270 (1995) 1789–1791. <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- [62] K.-S. Liao, S.D. Yambem, A. Haldar, N.J. Alley, S.A. Curran, Designs and Architectures for the Next Generation of Organic Solar Cells, *Energies.* 3 (2010) 1212–1250. <https://doi.org/10.3390/en3061212>.
- [63] P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 81

- (2002) 3885–3887. <https://doi.org/10.1063/1.1521244>.
- [64] T.H. Lai, S.W. Tsang, J.R. Manders, S. Chen, F. So, Properties of interlayer for organic photovoltaics, *Mater. Today*. 16 (2013) 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.10.001>.
- [65] L. Sims, H.-J. Egelhaaf, J.A. Hauch, F.R. Kogler, R. Steim, Plastic Solar Cells, in: *Compr. Renew. Energy*, Elsevier, 2012: pp. 439–480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00120-7>.
- [66] S. Zhong, J.Q. Zhong, H.Y. Mao, J.L. Zhang, J.D. Lin, W. Chen, The role of gap states in the energy level alignment at the organic–organic heterojunction interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14127. <https://doi.org/10.1039/c2cp41107e>.
- [67] J. Huang, H. Huang, *Organic and Hybrid Solar Cells*, Springer International Publishing, Cham, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10855-1>.
- [68] S. Braun, W.R. Salaneck, M. Fahlman, Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1450–1472. <https://doi.org/10.1002/adma.200802893>.
- [69] H. Zhang, W. Zhou, C. Yu, J. Guo, F. Li, Revealing working mechanisms of PFN as a cathode interlayer in conventional and inverted polymer solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 20065–20072. <https://doi.org/10.1039/C9CP03862K>.
- [70] S. van Reenen, S. Kouijzer, R.A.J. Janssen, M.M. Wienk, M. Kemerink, Origin of Work Function Modification by Ionic and Amine-Based Interface Layers, *Adv. Mater. Interfaces*. 1 (2014) 1400189. <https://doi.org/10.1002/admi.201400189>.
- [71] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, *Nat. Photonics*. 6 (2012) 591–595. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.190>.
- [72] M.T. Greiner, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides, *Nat. Mater.* 11

- (2012) 76–81. <https://doi.org/10.1038/nmat3159>.
- [73] D. Wang, W. Zeng, S. Chen, X. Su, J. Wang, H. Zhang, Effect of a cathode buffer layer on the stability of organic solar cells, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 085017. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/8/085017>.
- [74] R.J. Davis, M.T. Lloyd, S.R. Ferreira, M.J. Bruzek, S.E. Watkins, L. Lindell, P. Sehati, M. Fahlman, J.E. Anthony, J.W.P. Hsu, Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1721–1729. <https://doi.org/10.1039/C0JM02349C>.
- [75] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1288–1290. <https://doi.org/10.1063/1.1446988>.
- [76] Q. Peng, K. Park, T. Lin, M. Durstock, L. Dai, Donor- π -Acceptor Conjugated Copolymers for Photovoltaic Applications: Tuning the Open-Circuit Voltage by Adjusting the Donor/Acceptor Ratio, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 2801–2808. <https://doi.org/10.1021/jp7105428>.
- [77] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–1338. <https://doi.org/10.1021/cr050149z>.
- [78] M. Bashahu, P. Nkundabakura, Review and tests of methods for the determination of the solar cell junction ideality factors, *Sol. Energy.* 81 (2007) 856–863. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2006.11.002>.
- [79] F.J. García-Sánchez, D. Lugo-Muñoz, J. Muci, A. Ortiz-Conde, Lumped parameter modeling of organic solar cells' S-shaped I-V characteristics, *IEEE J. Photovoltaics.* 3 (2013) 330–335. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2012.2219503>.
- [80] P. Würfel, *Physics of solar cells: From Principles to New Concepts Physics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5643-7_3.

- [81] J.A. Love, C.M. Proctor, J. Liu, C.J. Takacs, A. Sharenko, T.S. van der Poll, A.J. Heeger, G.C. Bazan, T.-Q. Nguyen, Film Morphology of High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5019–5026. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300099>.
- [82] A. Sharma, S.E. Watkins, G. Andersson, D.A. Lewis, Effect of Annealing Temperature of ZnO on the Energy Level Alignment in Inverted Organic Photovoltaics (OPVs), *Energy Technol.* 2 (2014) 462–468. <https://doi.org/10.1002/ente.201300186>.
- [83] J.H. Lee, J.-H. Shin, J.Y. Song, W. Wang, R. Schlaf, K.J. Kim, Y. Yi, Interface Formation Between ZnO Nanorod Arrays and Polymers (PCBM and P3HT) for Organic Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 26342–26348. <https://doi.org/10.1021/jp3081468>.
- [84] F.-K. Chang, Y.-C. Huang, J.-S. Jeng, J.-S. Chen, Band offset of vanadium-doped molybdenum oxide hole transport layer in organic photovoltaics, *Solid. State. Electron.* 122 (2016) 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2016.04.014>.
- [85] M. Ramírez-Como, Caracterización de películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ obtenidas por la técnica de sol-gel, Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2015.
- [86] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Alemania, 2009.
- [87] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn, Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5408–5427. <https://doi.org/10.1002/adma.201201630>.
- [88] L.E. Scriven, Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating, *MRS Proc.* 121 (1988) 717. <https://doi.org/10.1557/PROC-121-717>.
- [89] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas, R.C. Hiorns, Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells, *Polym. Int.* 66 (2017) 13–25. <https://doi.org/10.1002/pi.5274>.
- [90] S. Engmann, H.W. Ro, A.A. Herzing, D.M. DeLongchamp, C.R. Snyder, L.J.

- Richter, A. Barito, D.J. Gundlach, Reduced bimolecular recombination in blade-coated, high-efficiency, small-molecule solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 6893–6904. <https://doi.org/10.1039/C7TA00635G>.
- [91] R.C.I. MacKenzie, V.S. Balderrama, S. Schmeisser, R. Stoof, S. Greedy, J. Pallarès, L.F. Marsal, A. Chanaewa, E. von Hauff, Loss Mechanisms in High Efficiency Polymer Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501742. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501742>.
- [92] E. Osorio, J.G. Sánchez, L.N. Acquaroli, M. Pacio, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, L.F. Marsal, Degradation Analysis of Encapsulated and Nonencapsulated TiO₂/PTB7:PC70BM/V₂O₅ Solar Cells under Ambient Conditions via Impedance Spectroscopy, *ACS Omega*. 2 (2017) 3091–3097. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00534>.
- [93] V.S. Balderrama, M. Estrada, P.L. Han, P. Granero, J. Pallarès, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, Degradation of electrical properties of PTB1:PCBM solar cells under different environments, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 125 (2014) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.035>.
- [94] A. Sacramento, V.S. Balderrama, M. Ramírez-Como, L.F. Marsal, M. Estrada, Degradation study under air environment of inverted polymer solar cells using polyfluorene and halide salt as electron transport layers, *Sol. Energy*. 198 (2020) 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.071>.
- [95] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, D.C. Olson, M.T. Lloyd, P. Morvillo, E.A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T.R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K.R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D.M. Delongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.B. Bonekamp, A.J.J.M. Van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, F.C. Krebs, Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1253–1267. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036>.

- [96] V.S. Balderrama, F. Avila-Herrera, J.G. Sanchez, J. Pallares, O. Vigil-Galan, L.F. Marsal, M. Estrada, Organic Solar Cells Toward the Fabrication Under Air Environment, *IEEE J. Photovoltaics*. 6 (2016) 491–497. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2514743>.
- [97] W. Zhou, Y. Xie, X. Hu, L. Zhang, X. Meng, Y. Zhang, W. Ma, Y. Chen, Surface treatment by binary solvents induces the crystallization of a small molecular donor for enhanced photovoltaic performance, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 735–742. <https://doi.org/10.1039/C5CP05644F>.
- [98] J.G. Sánchez, V.S. Balderrama, M. Estrada, E. Osorio, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, J. Pallarès, Stability study of high efficiency polymer solar cells using TiOxas electron transport layer, *Sol. Energy*. 150 (2017) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.04.013>.
- [99] A. Sacramento, M. Ramirez-Como, V.S. Balderrama, S.I. Garduno, M. Estrada, L.F. Marsal, Inverted Polymer Solar Cells Using Inkjet Printed ZnO as Electron Transport Layer: Characterization and Degradation Study, *IEEE J. Electron Devices Soc.* 8 (2020) 413–420. <https://doi.org/10.1109/JEDS.2020.2968001>.
- [100] N. Sharma, S.K. Gupta, C.M. Singh Negi, Influence of active layer thickness on photovoltaic performance of PTB7:PC70BM bulk heterojunction solar cell, *Superlattices Microstruct.* 135 (2019) 106278. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106278>.
- [101] I. Etxebarria, A. Guerrero, J. Albero, G. Garcia-Belmonte, E. Palomares, R. Pacios, Inverted vs standard PTB7:PC70BM organic photovoltaic devices. The benefit of highly selective and extracting contacts in device performance, *Org. Electron.* 15 (2014) 2756–2762. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.008>.
- [102] J.W. Lim, D.K. Hwang, K.Y. Lim, M. Kang, S.-C. Shin, H.-S. Kim, W.K. Choi, J.W. Shim, ZnO-morphology-dependent effects on the photovoltaic performance for inverted polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 169 (2017) 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.046>.
- [103] T.S. van der Poll, J.A. Love, T.-Q. Nguyen, G.C. Bazan, Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*

24 (2012) 3646–3649. <https://doi.org/10.1002/adma.201201127>.

- [104] X. Fan, M. Zhang, X. Wang, F. Yang, X. Meng, Recent progress in organic–inorganic hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 8694–8709. <https://doi.org/10.1039/c3ta11200d>.
- [105] H.-L. Yip, A.K.-Y. Jen, Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5994. <https://doi.org/10.1039/c2ee02806a>.
- [106] S.H. Mohamed, F.M. El-Hossary, G.A. Gamal, M.M. Kahlid, Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Polymer Substrates, *Acta Phys. Pol. A*. 115 (2009) 704–708. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.115.704>.
- [107] J. Shi, A. Isakova, A. Abudulimu, M. van den Berg, O.K. Kwon, A.J. Meixner, S.Y. Park, D. Zhang, J. Gierschner, L. Lüer, Designing high performance all-small-molecule solar cells with non-fullerene acceptors: comprehensive studies on photoexcitation dynamics and charge separation kinetics, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 211–220. <https://doi.org/10.1039/C7EE02967E>.
- [108] X. Xu, A.K.K. Kyaw, B. Peng, Q. Xiong, H.V. Demir, Y. Wang, T.K.S. Wong, X.W. Sun, Influence of gold-silica nanoparticles on the performance of small-molecule bulk heterojunction solar cells, *Org. Electron.* 22 (2015) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.03.026>.
- [109] P. Vincent, S.C. Shin, J.S. Goo, Y.J. You, B. Cho, S. Lee, D.W. Lee, S.R. Kwon, K.B. Chung, J.J. Lee, J.H. Bae, J.W. Shim, H. Kim, Indoor-type photovoltaics with organic solar cells through optimal design, *Dye. Pigment.* 159 (2018) 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.025>.
- [110] Y. Long, G.J. Hedley, A. Ruseckas, M. Chowdhury, T. Roland, L.A. Serrano, G. Cooke, I.D.W. Samuel, Effect of Annealing on Exciton Diffusion in a High Performance Small Molecule Organic Photovoltaic Material, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 14945–14952. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16487>.
- [111] J. Miao, H. Chen, F. Liu, B. Zhao, L. Hu, Z. He, H. Wu, Efficiency enhancement in solution-processed organic small molecule: Fullerene solar cells via solvent

- vapor annealing, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 183302. <https://doi.org/10.1063/1.4919707>.
- [112] C.J. Takacs, Y. Sun, G.C. Welch, L.A. Perez, X. Liu, W. Wen, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Solar Cell Efficiency, Self-Assembly, and Dipole–Dipole Interactions of Isomorphic Narrow-Band-Gap Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16597–16606. <https://doi.org/10.1021/ja3050713>.
- [113] C.J. Takacs, S.D. Collins, J.A. Love, A.A. Mikhailovsky, D. Wynands, G.C. Bazan, T. Nguyen, A.J. Heeger, Mapping Orientational Order in a Bulk Heterojunction Solar Cell with Polarization-Dependent Photoconductive Atomic Force Microscopy, *ACS Nano.* 8 (2014) 8141–8151. <https://doi.org/10.1021/nm502277d>.
- [114] F. Zhang, Z. Zhuo, J. Zhang, X. Wang, X. Xu, Z. Wang, Y. Xin, J. Wang, J. Wang, W. Tang, Z. Xu, Y. Wang, Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 97 (2012) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.006>.
- [115] A. Ray, A. Bauri, S. Bhattacharya, Absorption spectrophotometric, fluorescence and quantum chemical investigations on non-covalent interaction between PC70BM and designed diporphyrin in solution, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 134 (2015) 566–573. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.089>.
- [116] V.S. Balderrama, J.G. Sanchez, M. Estrada, J. Ferre-Borrull, J. Pallares, L.F. Marsal, Relation of Polymer Degradation in Air with the Charge Carrier Concentration in PTB1, PTB7, and PCBM Layers Used in High-Efficiency Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics.* 5 (2015) 1093–1099. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2415997>.
- [117] S. Ochiai, S. Imamura, S. Kannappan, K. Palanisamy, P.K. Shin, Characteristics and the effect of additives on the nanomorphology of PTB7/PC71BM composite films, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.01.010>.
- [118] D. Huang, Y. Li, Z. Xu, S. Zhao, L. Zhao, J. Zhao, Enhanced performance and morphological evolution of PTB7:PC 71 BM polymer solar cells by using solvent

mixtures with different additives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 8053–8060. <https://doi.org/10.1039/C4CP05826G>.

- [119] R. Datt, S. Arya, S. Bishnoi, R. Gupta, V. Gupta, A. Khosla, Comparative study of PTB7:PC71BM based polymer solar cells fabricated under different working environments, *Microsyst. Technol.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00542-019-04687-7>.
- [120] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna: conceptos básicos*, Agilent Technologies 2000, Alemania, 2000.
- [121] W.L. Leong, G.C. Welch, J. Seifert, J.H. Seo, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Understanding the Role of Thermal Processing in High Performance Solution Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 356–363. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200631>.
- [122] Y. Sun, J. Seifert, M. Wang, L.A. Perez, C. Luo, G.C. Bazan, F. Huang, Y. Cao, A.J. Heeger, Effect of Molecular Order on the Performance of Naphthobisthiadiazole-Based Polymer Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301601. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301601>.
- [123] J. Liu, L. Chen, B. Gao, X. Cao, Y. Han, Z. Xie, L. Wang, Constructing the nanointerpenetrating structure of PCDTBT:PC70BM bulk heterojunction solar cells induced by aggregation of PC70BM via mixed-solvent vapor annealing, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 6216. <https://doi.org/10.1039/c3ta10629b>.
- [124] C.M. Proctor, S. Albrecht, M. Kuik, D. Neher, T.-Q. Nguyen, Overcoming Geminate Recombination and Enhancing Extraction in Solution-Processed Small Molecule Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400230. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400230>.
- [125] Z. Zhang, Z. Ding, X. Long, C. Dou, J. Liu, L. Wang, Organic solar cells based on a polymer acceptor and a small molecule donor with a high open-circuit voltage, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 6812–6819. <https://doi.org/10.1039/c7tc01996c>.
- [126] J.A. Love, S.D. Collins, I. Nagao, S. Mukherjee, H. Ade, G.C. Bazan, T.Q. Nguyen, Interplay of solvent additive concentration and active layer thickness on

- the performance of small molecule solar cells, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7308–7316. <https://doi.org/10.1002/adma.201402403>.
- [127] P. Kumar, S. Kannappan, S. Ochiai, P.-K. Shin, High-performance organic solar cells based on a low-bandgap poly-thienothiophene-benzodithiophene polymer and fullerene composite prepared by using the airbrush spray-coating technique, *J. Korean Phys. Soc.* 62 (2013) 1169–1175. <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1169>.
- [128] J.G. Sánchez, V.S. Balderrama, S.I. Garduño, E. Osorio, A. Viterisi, M. Estrada, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, L.F. Marsal, Impact of inkjet printed ZnO electron transport layer on the characteristics of polymer solar cells, *RSC Adv.* 8 (2018) 13094–13102. <https://doi.org/10.1039/c8ra01481g>.
- [129] P. Zalar, M. Kuik, N.A. Ran, J.A. Love, T.-Q. Nguyen, Effects of Processing Conditions on the Recombination Reduction in Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400438. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400438>.
- [130] M.M. Mandoc, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, B. de Boer, P.W.M. Blom, Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 263505. <https://doi.org/10.1063/1.2821368>.
- [131] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, R. Ramaker, P.W.M. Blom, Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 123509. <https://doi.org/10.1063/1.1889240>.
- [132] L. Lu, W. Chen, T. Xu, L. Yu, High-performance ternary blend polymer solar cells involving both energy transfer and hole relay processes, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7327. <https://doi.org/10.1038/ncomms8327>.
- [133] L.K. Jagadamma, M.T. Sajjad, V. Savikhin, M.F. Toney, I.D.W. Samuel, Correlating photovoltaic properties of a PTB7-Th:PC71BM blend to photophysics and microstructure as a function of thermal annealing, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 14646–14657. <https://doi.org/10.1039/c7ta03144k>.
- [134] S.R. Cowan, A. Roy, A.J. Heeger, Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 245207.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245207>.

- [135] S.R. Cowan, W.L. Leong, N. Banerji, G. Dennler, A.J. Heeger, Identifying a Threshold Impurity Level for Organic Solar Cells: Enhanced First-Order Recombination Via Well-Defined PC84BM Traps in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3083–3092. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100514>.
- [136] D. Credginton, Y. Kim, J. Labram, T.D. Anthopoulos, J.R. Durrant, Analysis of Recombination Losses in a Pentacene/C₆₀ Organic Bilayer Solar Cell, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2759–2763. <https://doi.org/10.1021/jz201338d>.
- [137] J. Zhao, Y. Li, H. Lin, Y. Liu, K. Jiang, C. Mu, T. Ma, J.Y. Lin Lai, H. Hu, D. Yu, H. Yan, High-efficiency non-fullerene organic solar cells enabled by a difluorobenzothiadiazole-based donor polymer combined with a properly matched small molecule acceptor, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 520–525. <https://doi.org/10.1039/C4EE02990A>.
- [138] M.S. Suresh, Measurement of solar cell parameters using impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 43 (1996) 21–28. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00153-0](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00153-0).
- [139] Z. Peng, Y. Zhang, Y. Xia, K. Xiong, C. Cai, L. Xia, Z. Hu, K. Zhang, F. Huang, L. Hou, One-step coating inverted polymer solar cells using a conjugated polymer as an electron extraction additive, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 20500–20507. <https://doi.org/10.1039/C5TA06009E>.
- [140] D. Rathee, S.K. Arya, M. Kumar, Capacitance-voltage analysis of a high- k dielectric on silicon, *J. Semicond.* 33 (2012) 022001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/33/2/022001>.
- [141] B. Arredondo, B. Romero, G. Del Pozo, M. Sessler, C. Veit, U. Würfel, Impedance spectroscopy analysis of small molecule solution processed organic solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 128 (2014) 351–356. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.050>.
- [142] S. Thiagarajan, M. Thaiyan, R. Ganesan, Physical property exploration of highly

oriented V₂O₅ thin films prepared by electron beam evaporation, *New J. Chem.* 39 (2015) 9471–9479. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01582K>.

- [143] G. Garcia-Belmonte, A. Munar, E.M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte, R. Pacios, Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy, *Org. Electron.* 9 (2008) 847–851. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.06.007>.
- [144] A.S. GROVE, *Physics and technology of semiconductor devices*, Wiley, New York, 1967. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(69\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0016-0032(69)90128-8).
- [145] N. Djeddaoui, L. Boukezzi, L. Bessissa, Aging and Degradation of Organic Solar Cells Using QUV Accelerated-Weathering Tester, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 20 (2019) 189–197. <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00103-z>.
- [146] A. Gaur, P. Kumar, Studies on stability of bi-functional P3HT:PCBM:rubrene optoelectronic devices, *Appl. Phys. A.* 111 (2013) 877–886. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7303-x>.
- [147] H. Bin Yang, Q.L. Song, C. Gong, C.M. Li, The degradation of indium tin oxide/pentacene/fullerene/tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum/aluminum heterojunction organic solar cells: By oxygen or moisture?, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 846–849. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.01.006>.
- [148] N. Grossiord, J.M. Kroon, R. Andriessen, P.W.M. Blom, Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices, *Org. Electron.* 13 (2012) 432–456. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.11.027>.
- [149] V.S. Balderrama Vázquez, *Fabrication of bulk and interdigitated interdigitated organic solar cells and analysis of degradation mechanisms*, Universitat Rovira I Virgili, 2014. <http://hdl.handle.net/10803/284710>.
- [150] W. Tress, K. Leo, M. Riede, Influence of Hole-Transport Layers and Donor Materials on Open-Circuit Voltage and Shape of I-V Curves of Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2140–2149. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002669>.

- [151] V.S. Balderrama, M. Estrada, A. Cerdeira, B.S. Soto-Cruz, L.F. Marsal, J. Pallares, J.C. Nolasco, B. Iñiguez, E. Palomares, J. Albero, Influence of P3HT:PCBM blend preparation on the active layer morphology and cell degradation, *Microelectron. Reliab.* 51 (2011) 597–601. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2010.09.016>.
- [152] X. Wang, C. Xinxin Zhao, G. Xu, Z.-K. Chen, F. Zhu, Degradation mechanisms in organic solar cells: Localized moisture encroachment and cathode reaction, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 104 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.04.038>.
- [153] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov, Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 11 (2010) 1693–1700. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.07.016>.
- [154] L. Sims, U. Hörmann, R. Hanfland, R.C.I. Mackenzie, F.R. Kogler, R. Steim, W. Brütting, P. Schilinsky, Investigation of the s-shape caused by the hole selective layer in bulk heterojunction solar cells, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 15 (2014) 2862–2867. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.010>.
- [155] B.Y. Finck, B.J. Schwartz, Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene photovoltaics from drift-diffusion simulations, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4817396>.
- [156] M.R. Lilliedal, A.J. Medford, M. V. Madsen, K. Norrman, F.C. Krebs, The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 2018–2031. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.06.007>.
- [157] L. Zuo, J. Yao, H. Li, H. Chen, Assessing the origin of the S-shaped I–V curve in organic solar cells: An improved equivalent circuit model, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 122 (2014) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.018>.
- [158] A. Sundqvist, O.J. Sandberg, M. Nyman, J.-H. Småtå, R. Österbacka, Origin of the S-Shaped JV Curve and the Light-Soaking Issue in Inverted Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502265. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502265>.

- [159] B. Romero, G. Pozo, B. Arredondo, J.P. Reinhardt, M. Sessler, Circuitual Model Validation for S-Shaped Organic Solar Cells by Means of Impedance Spectroscopy, *5* (2015) 234–237.
- [160] B. Lechêne, J. Leroy, O. Tosoni, R. de Bettignies, G. Perrier, Origin of the S-Shape upon Aging in Standard Organic Solar Cells with Zinc Oxide as Transport Layer, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 20132–20136. <https://doi.org/10.1021/jp5051518>.
- [161] A. Gusain, S. Singh, A.K. Chauhan, V. Saxena, P. Jha, P. Veerender, A. Singh, P. V. Varde, S. Basu, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Electron density profile at the interfaces of bulk heterojunction solar cells and its implication on the S-kink characteristics, *Chem. Phys. Lett.* 646 (2016) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.055>.
- [162] F. García-Sánchez, B. Romero, D. Lugo-Muñoz, P. Del, B. Arredondo, J. Liou, A. Ortiz-Conde, Modelling solar cell S-shaped I-V characteristics with DC lumped-parameter equivalent circuits a review, *Facta Univ. - Ser. Electron. Energ.* 30 (2017) 327–350. <https://doi.org/10.2298/FUEE1703327G>.
- [163] M. Ramírez-Como, V.S. Balderrama, A. Sacramento, L.F. Marsal, G. Lastra, M. Estrada, Fabrication and characterization of inverted organic PTB7:PC70BM solar cells using Hf-In-ZnO as electron transport layer, *Sol. Energy*. 181 (2019) 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.015>.
- [164] T. Kirchartz, F. Deledalle, P.S. Tuladhar, J.R. Durrant, J. Nelson, On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer:Fullerene Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2371–2376. <https://doi.org/10.1021/jz4012146>.
- [165] J.C.H. Phang, D.S.H. Chan, J.R. Phillips, Accurate analytical method for the extraction of solar cell model parameters, *Electron. Lett.* 20 (1984) 406. <https://doi.org/10.1049/el:19840281>.
- [166] C. Waldauf, M.C. Scharber, P. Schilinsky, J.A. Hauch, C.J. Brabec, Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 104503. <https://doi.org/10.1063/1.2198930>.

- [167] A. Kumar, R. Devine, C. Mayberry, B. Lei, G. Li, Y. Yang, Origin of Radiation-Induced Degradation in Polymer Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 2729–2736. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000374>.
- [168] M. Jørgensen, K. Norrman, S.A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F.C. Krebs, Stability of Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.* 24 (2012) 580–612. <https://doi.org/10.1002/adma.201104187>.
- [169] M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, Stability/degradation of polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 686–714. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>.
- [170] R. Roesch, T. Faber, E. Von Hauff, T.M. Brown, M. Lira-Cantu, H. Hoppe, Procedures and practices for evaluating thin-film solar cell stability, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1–24. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501407>.
- [171] M. Manceau, E. Bundgaard, J.E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Søndergaard, M. Jørgensen, F.C. Krebs, Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: A rule of thumb, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4132–4141. <https://doi.org/10.1039/c0jm03105d>.
- [172] W.R. Mateker, M.D. McGehee, Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201603940>.
- [173] T. Heumueller, W.R. Mateker, A. Distler, U.F. Fritze, R. Cheacharoen, W.H. Nguyen, M. Biele, M. Salvador, M. von Delius, H.-J. Egelhaaf, M.D. McGehee, C.J. Brabec, Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 247–256. <https://doi.org/10.1039/C5EE02912K>.
- [174] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, Electronic memory effects in diodes of zinc oxide nanoparticles in a matrix of polystyrene or poly(3-hexylthiophene), *J. Appl. Phys.* 102 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2794475>.
- [175] GLOSARIO DE ILUMINACIÓN, (2020) 1–7. <https://www.lamparadirecta.es/glosario-iluminacion> (accessed September 21,

2020).

- [176] R. Steim, T. Ameri, P. Schilinsky, C. Waldauf, G. Dennler, M. Scharber, C.J. Brabec, Organic photovoltaics for low light applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 3256–3261. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.07.011>.
- [177] Y. Yang, Y. Zhang, G. Fan, D. Wang, X. Li, Energy distribution design on the photovoltaic cell array of the SSPS-OMEGA concept, *Acta Astronaut*. 134 (2017) 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.01.034>.
- [178] F. De Rossi, T. Pontecorvo, T.M. Brown, Characterization of photovoltaic devices for indoor light harvesting and customization of flexible dye solar cells to deliver superior efficiency under artificial lighting, *Appl. Energy*. 156 (2015) 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.031>.