



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

**UNIDAD ZACATENCO**

***DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA***

**SECCIÓN DE ELECTRONICA DEL ESTADO SÓLIDO**

**“Estudio de degradación de celdas solares orgánicas con diferentes  
capas de transporte”**

**T E S I S**

Que presenta

**ANGEL SACRAMENTO ORDUÑO**

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA  
ELÉCTRICA**

Directores de la Tesis:

**DRA. MAGALI ESTRADA DEL CUETO**

**DR. VICTOR S. BALDERRAMA VÁZQUEZ**

Ciudad de México

MARZO, 2022



## Agradecimientos

Expreso mi gratitud a mis asesores, la Dra. Magali Estrada y el Dr. Victor S. Balderrama, por sus invaluable enseñanzas, consejos, orientación, dedicación, confianza y apoyo para realizar este trabajo.

Agradezco al Dr. Lluís F. Marsal por brindarme la oportunidad de colaborar con el grupo de investigación (Nephos) que lidera en la Universitat Rovira I Virgili en España. De igual forma, agradezco al Dr. Josep Pallarès por sus sugerencias, discusiones y revisiones sobre el trabajo realizado. Así mismo, agradezco al Dr. José G. Sánchez por brindarme una amistad y compartirme su invaluable conocimiento. Agradezco a la Dra. Magaly Ramírez, por todo el conocimiento de laboratorio transmitido durante el proceso de aprendizaje, fue fundamental para la realización de este trabajo de investigación, así mismo agradezco la amistad brindada.

A mis sinodales, el Dr. Gabriel Romero, el Dr. Yasuhiro Matsumoto, el Dr. Mauricio Ortega y el Dr. Luis Reséndiz. por aceptar ser parte de mi jurado y contribuir en el enriquecimiento del contenido de este trabajo.

Agradezco al equipo de trabajo en la SEES, por la amistad y apoyo brindado en todo momento, Dr. Ivan, Dr. Antonio, Dr. Gonzalo, Dr. Fernando. Dr. Yoanlys, Dr. Isai, Dr. Cesar, MC. Jorge, Ing. Samuel, MC. Josué y el Ing. Enrique. Así mismo, agradezco a los chicos de servicio social por su asistencia técnica durante la realización de esta tesis, los ingenieros Cesar Villeda, Brayan Arredondo y José A. Hernández, así como al Ing. Luis Abad, técnico de los laboratorios, por su apoyo en todo momento y amistad brindada. Agradezco también a los miembros del equipo de trabajo en Nephos, Laura, Alfonsina, Pili, Karen, Pilar, Harold y Lindsay, por brindarme una sincera amistad.

Agradezco de forma especial a mi familia, mis padres; Amalio Sacramento y Magdalena Orduño, por siempre creer en mí y nunca dejar de alentarme, apoyándose en todas mis decisiones. A mis hermanos; Martín, Aniceto, Hugo, Luis, Jorge y Cecilia, por nunca dejar de creer en mí y siempre motivarme. A mi abuelita Carmen (Q.E.P.D.) por enseñarme a siempre seguir adelante y nunca rendirse ante las adversidades.

Agradezco especialmente a mi novia Viri, por apoyarme en todo momento, hacer mis días felices durante la etapa final de este proceso. Gracias por ser mi compañera de aventuras y por complementar mi vida de una manera increíble.

A mis compañeros de generación y amigos de la SEES, Benito, Chuy, Morales, Alfredo, Yesenia, Lau, Victoria y Fer, con los cuales compartí muchas experiencias. A todos mis amigos, aunque hace mucho no los veo, en cada oportunidad que nos saludamos, sigue intacta esa amistad; Toño, Diana, Susi, Luz, Uxmal, Caro, Isabel, Pillo, Edgar, Yazmin, Mare, Nacho, Pi y Marili, por siempre alentarme a seguir echándole ganas, de una u otra manera han contribuido en la realización de este trabajo.

Agradezco a Yesenia Cervantes, secretaria de la coordinación académica, por su apoyo en la realización de todos los trámites necesarios durante toda mi estancia en la sección. Así mismo, agradezco a Mónica Davar, secretaria de la jefatura, por su sincera amistad y apoyo incondicional brindado durante esta etapa.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de maestría y doctorado otorgada bajo el número de becario 295606 y adjudicada al número de CVU 553956. Agradezco a CINVESTAV por todos los apoyos recibidos, tanto para realizar mis estancias de investigación y congresos, así como para la obtención de grado.

Este trabajo fue 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. Así mismo, 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.

## Índice general

Agradecimientos .....	i
Índice general .....	iii
Índice de figuras .....	vii
Índice de Tablas .....	xi
Lista de abreviaturas .....	xii
Resumen .....	xvi
Abstract .....	xvii
Introducción .....	1
Antecedentes .....	1
Desarrollo de las celdas solares.....	2
Estado del arte de las celdas solares orgánicas. ....	3
Objetivos .....	5
Estructura de la tesis.....	6
Capítulo 1 .....	7
Fundamentos teóricos básicos de una celda solar orgánica .....	7
1.1    Materiales semiconductores orgánicos.....	7
Hibridación del carbono .....	8
Hibridaciones sp, sp <sup>2</sup> y sp <sup>3</sup> .....	8
1.2    Principios básicos de funcionamiento de una celda solar orgánica.....	11
Generación, difusión y disociación del excitón, transporte y colección de carga....	11
Mecanismos que limitan la extracción de carga en las CSOs.....	13
1.3    Arquitectura de las celdas solares orgánicas .....	14
Celda solar orgánica de una sola capa.....	14
Celda solar orgánica de heterounión bicapa.....	15
Celda solar orgánica de heterounión de volumen .....	16
1.4    Capas transportadoras o capas buffer .....	17
Celda solar orgánica convencional y con arquitectura invertida .....	19
1.5    Parámetros de desempeño de las celdas solares orgánicas.....	20

Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ).....	21
Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).....	21
Eficiencia de conversión de potencia.....	22
1.6 Circuito equivalente de una celda solar orgánica.....	23
1.6.1 Modelo estándar de un diodo.....	24
1.6.2 Modelo de tres diodos.....	25
1.7 Resistencia en serie ( $R_s$ ) y en paralelo ( $R_{sh}$ ).....	26
1.8 Resumen.....	27
Capítulo 2.....	28
Proceso de fabricación, caracterización y protocolo de degradación de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos.....	28
2.1 Materiales.....	28
2.1.1 Capas de transporte o capas buffer.....	28
2.1.2 Capa activa.....	33
2.2 Técnicas de depósito de los materiales orgánicos e inorgánicos.....	34
2.2.1 Recubrimiento por rotación.....	34
2.2.2 Impresión por inyección de tinta (IJP).....	36
2.2.3 Evaporación térmica (TE).....	37
2.3 Proceso de fabricación de las CSOs.....	38
2.3.1 Limpieza de sustratos (con y sin solventes).....	39
2.3.2 Tratamiento en UV.....	39
2.3.3 Depósito de la capa transportadora de electrones (ETL).....	40
2.3.4 Depósito de la capa activa.....	42
2.3.5 Depósito de la capa transportadora de huecos (HTL).....	43
2.3.6 Depósito del contacto superior.....	43
2.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos.....	43
2.4.1 Eficiencia cuántica externa (EQE).....	44
2.4.2 Espectroscopia de impedancia.....	45
2.4.3 Caracterización eléctrica (J-V).....	48
2.5 Protocolo de degradación ISOS-D-1.....	49

2.6 Resumen.....	52
Capítulo 3.....	53
Análisis del desempeño de celdas solares orgánicas invertidas fabricadas con diferentes capas de transporte .....	53
3.1 Celdas fabricadas en ambiente de nitrógeno (N <sub>2</sub> ).....	54
3.1.1 Celdas fabricadas con PFN como ETL, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , NiO y sus apilamientos como HTL.....	54
3.1.2 Celdas fabricadas con TiO <sub>x</sub> como ETL y V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> y sus apilamientos como HTL.....	55
3.2 Celdas fabricadas parcialmente en aire.....	56
3.2.1 Celdas fabricadas utilizando ZnO depositado mediante impresión por inyección de tinta.....	56
3.3 Caracterización eléctrica .....	58
3.4 Caracterización óptica .....	64
3.5 Espectroscopia de impedancia.....	66
3.6 Resumen .....	72
Capítulo 4.....	73
Análisis de degradación de celdas con diferentes capas de transporte en diferentes ambientes.....	73
4.1 Análisis de degradación de celdas sin encapsular en ambientes de aire y N <sub>2</sub> .....	74
4.1.1 Degradación de celdas sin encapsular y bajo atmósfera en aire .....	74
4.1.2 Degradación de celdas sin encapsular en N <sub>2</sub> .....	80
4.2 Análisis del efecto de los materiales de las capas HTL en la degradación de las celdas.....	84
4.2.1 Análisis del efecto de las capas HTL en la degradación de celdas totalmente fabricadas en N <sub>2</sub> .....	84
4.2.2 Análisis del efecto de las capas de HTL en la degradación de celdas fabricadas parcialmente en aire .....	91
4.2.3 Análisis de degradación mediante IS de celdas encapsuladas fabricadas en N <sub>2</sub> .....	93
4.3 Modelado de la curva característica J-V .....	97

4.4 Simulación de la curva característica J-V .....	99
4.5 Resumen .....	104
Conclusiones generales .....	107
Trabajo a futuro .....	110
Lista de contribuciones .....	111
Referencias .....	113



## Índice de figuras

Figura 1. a) Estimación de la producción mundial de electricidad, finales de 2019, b) Capacidad global de energía solar fotovoltaica, por país y región, 2009-2019. ....	1
Figura 2. Eficiencias récord de los diferentes tipos de celdas solares a través de los años. ....	3
Figura 1.1. Configuración electrónica y forma geométrica de los tipos de hibridación del C: a) Configuración electrónica del carbono antes y después de ser excitado, b) Hibridación $sp^3$ , c) Hibridación $sp^2$ y d) Hibridación $sp$ .....	9
Figura 1.2. Representación esquemática de los enlaces entre átomos de carbono en moléculas con hibridación $sp^2$ con enlaces $\pi$ y $\sigma$ .....	10
Figura 1.3. Niveles de energía de los orbitales de una molécula orgánica conjugada. ....	10
Figura 1.4. a) Diagrama de bandas y b) mecanismo de generación de fotocorriente en una CSO. ....	13
Figura 1.5. a) Arquitectura de capa simple, b) diagrama de bandas de una SL. ....	15
Figura 1.6. a) Arquitectura bicapa, b) diagrama de bandas de una BL. ....	16
Figura 1.7. Estructura de una arquitectura BHJ. ....	17
Figura 1.8. Estructura de una CSO de heterounión, a) estándar y b) invertida. Diagramas de las bandas de energía de una CSO de heterounión c) estándar y d) invertida.....	20
Figura 1.9. Curvas características J-V en oscuridad y bajo iluminación. ....	23
Figura 1.10. Modelo estándar de un diodo.....	24
Figura 1.11. Modelo circuital de 3 diodos. ....	26
Figura 2.1. Estructura química del PFN.....	30
Figura 2.2. Estructura química del PTB7, PTB7-Th y el $PC_{70}BM$ .....	34
Figura 2.3. Técnica de depósito de recubrimiento por rotación.....	35
Figura 2.4. Técnica de depósito de impresión por inyección de tinta. ....	36
Figura 2.5. Técnica de depósito mediante evaporación térmica. ....	38
Figura 2.6. Limpieza de sustratos de vidrio con ITO.....	39
Figura 2.7. Tratamiento en UV. ....	40

Figura 2.8. a) Gráfico de Nyquist del espectro de impedancia de un circuito RC. b) Diagrama de un circuito RC.....	46
Figura 2.9. Analizador de impedancia HP-4192A y circuito equivalente. ....	48
Figura 2.10. Equipos utilizados para realizar la caracterización J-V; a) fuente Keithley 2450, b) simulador solar y c) CSOi montadas en holder. ....	49
Figura 2.11. Parámetros en la curva PCE vs tiempo acorde con el protocolo ISOS D-1.51	
Figura 3.1. Ilustración esquemática de la estructura de los dispositivos fabricados. ....	53
Figura 3.2. Curvas características J-V de cada grupo de dispositivos (Tipo A, Tipo B y Tipo C) recién fabricados, medidos (a) a 1 sol y (b) en obscuridad. ....	58
Figura 3.3. Curvas características J-V de cada grupo de dispositivos (Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4) recién fabricados, medidos (a) a 1 sol y (b) en obscuridad. ....	60
Figura 3.4. Curvas características J-V de los dispositivos Tipo E-1 y Tipo E-2 recién fabricados, medidos (a) a 1 sol y (b) en obscuridad.....	62
Figura 3.5. Micrografía óptica del patrón impreso con la tinta de ZnO para un espacio entre gotas de 15 $\mu\text{m}$ . ....	63
Figura 3.6. Espectros de EQE de los dispositivos Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3. Valores de densidad de corriente de corto circuito ( $J_{\text{SC}}$ ) integrada, para los cuatro Tipos de celdas. ....	65
Figura 3.7. Espectros de EQE de los dispositivos Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3, y Tipo D-4. Valores de densidad de corriente de corto circuito ( $J_{\text{SC}}$ ) integrada, para los cuatro Tipos de celdas. ....	66
Figura 3.8. Respuesta espectral IS experimental (símbolos) y ajustes (líneas) para las CSOi (a) Tipo A1, (b) Tipo B1, (c) Tipo B2 y (d) Tipo B3. Mediciones realizadas bajo condiciones de iluminación (espectro AM 1.5G a 1 sol) para diferentes valores de voltaje de polarización: 0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V. ....	68
Figura 3.9. Respuesta espectral IS experimental (símbolos) y ajustes (líneas) para las CSOi (a) Tipo D-1, (b) Tipo D-2, (c) Tipo D-3 y (d) Tipo D-4. Mediciones realizadas bajo condiciones de iluminación (espectro AM 1.5G a 1 sol) para diferentes valores de voltaje de polarización: 0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V. ....	69
Figura 3.10. Valores de (a) Resistencia y (b) capacitancia extraídos del ajuste de las curvas IS para CSOi de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3 .....	70

Figura 3.11. Valores de (a) Resistencia y (b) capacitancia extraídos del ajuste de las curvas IS para CSOi de Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4.....	71
Figura 4.1. Parámetros de rendimiento normalizados a lo largo del tiempo para las CSOi de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V. (a) Eficiencia de conversión de energía (PCE), (b) densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ), (c) factor de llenado (FF) y (d) voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ). .....	77
Figura 4.2. Resistencia normalizada (a) en serie ( $R_S$ ) y (b) en paralelo ( $R_{SH}$ ) de CSOi sin encapsular de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V, degradados bajo atmósfera de aire.....	79
Figura 4.3. Parámetros de rendimiento normalizados a lo largo del tiempo para las CSOi de Tipo E-1 y Tipo E-2 degradadas en $N_2$ . (a) Eficiencia de conversión de energía (PCE), (b) densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ), (c) factor de llenado (FF) y (d) voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ). .....	81
Figura 4.4. Resistencia normalizada en función del tiempo (a) en serie ( $R_S$ ) y (b) en paralelo ( $R_{SH}$ ) de CSOi sin encapsular de Tipo E-1 y Tipo E-2 degradadas en $N_2$ . .....	82
Figura 4.5. Parámetros de desempeño normalizados en función del tiempo para las CSOi de Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2. (a) Eficiencia de conversión de energía (PCE), (b) Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), (c) Factor de llenado (FF) y (d) Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). .....	87
Figura 4.6. Variación normalizada de (a) Resistencia en serie ( $R_S$ ) y (b) Resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) en función del tiempo para CSOi Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2. ....	88
Figura 4.7. (a) Curvas J-V bajo iluminación a diferentes tiempos para CSOi de Tipo A-3* y (b) Variación normalizada de los parámetros de rendimiento en función del tiempo. .	93
Figura 4.8. Respuesta espectral IS en función del tiempo experimental (símbolos) y ajustes (líneas) para las CSOi (a) Tipo A-1, (b) Tipo B-1, (c) Tipo B-2 y (d) Tipo B-3. Mediciones realizadas bajo condiciones de iluminación (1 sol bajo el espectro AM 1.5G) y voltaje de polarización de 0.79 V. ....	95
Figura 4.9. Valores de (a) capacitancia y (b) Resistencia normalizada en función del tiempo, extraídos del ajuste de las curvas IS para CSOi de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3. ....	95

Figura 4.10. Constantes de tiempo ( $\tau=R*C$ ) vs. tiempo de (a) Capa activa, (b) PFN y (c) HTL; obtenidas de los parámetros de ajuste de las curvas IS experimentales medidas bajo luz de las estructuras Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3.....96

Figura 4.11. Curvas J-V en luz a diferentes tiempos para CSOI encapsuladas de (a) Tipo A-1 y (b) Tipo A-3. Los símbolos son datos experimentales, mientras que las líneas son los ajustes. ....97

Figura 4.12. Simulación de curvas J-V en luz a diferentes tiempos para CSOI encapsuladas de (a) Tipo A-1 y (b) Tipo A-3. Los símbolos son datos experimentales, mientras que las líneas son las curvas simuladas. .... 101

Figura 4.13. (a) Función de trabajo equivalente del ánodo en función del tiempo y (b) movilidad de electrones en función del tiempo..... 102

## Índice de Tablas

Tabla 2.1 Parámetros del protocolo ISOS-D-1 .....	50
Tabla 3.1 Valores de los niveles de energía (tomados de la literatura [66, 68, 87]).....	57
Tabla 3.2 Parámetros de desempeño de CSOi fabricadas con PFN como ETL y diferentes arreglos de HTL ( $V_2O_5$ , NiO, $MoO_3$ , $V_2O_5/MoO_3$ ( $\neq$ espesores) y $V_2O_5/NiO$ ( $\neq$ espesores)), medidos bajo el espectro AM 1.5G a $100\text{ mW/cm}^2$ de intensidad. Todos los parámetros fueron promediados de 12 dispositivos.....	60
Tabla 3.3 Parámetros de desempeño de CSOi fabricadas con $TiO_x$ como ETL y diferentes arreglos de HTL ( $V_2O_5$ y $V_2O_5/MoO_3$ ( $\neq$ espesores)), medidos bajo el espectro AM 1.5G a $100\text{ mW/cm}^2$ de intensidad. Todos los parámetros fueron promediados de 12 dispositivos.....	61
Tabla 3.4 Parámetros de desempeño de CSOi fabricadas con PTB7:PC <sub>70</sub> BM en la capa activa, ZnO y PFN como ETL y $V_2O_5$ como HTL, medidos bajo el espectro AM 1.5G a $100\text{ mW/cm}^2$ de intensidad. Todos los parámetros fueron promediados de 12 dispositivos. ....	63
Tabla 3.5 Constante dieléctrica, espesor y capacitancia calculada para cada capa.....	68
Tabla 4.1 Resumen de los tiempos de vida de celdas sin encapsular de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V almacenadas en aire.     78	78
Tabla 4.2 Tiempos de vida de CSOi sin encapsular de Tipo E-1 y E-2 degradadas en N <sub>2</sub> .....	82
Tabla 4.3 Variación de $R_S$ y $R_{SH}$ en función del tiempo para las celdas de los Tipos A-1, A-3, B-1, B-2, B-3, C-1 y C-2. ....	89
Tabla 4.4 Tiempos de vida de CSOi encapsuladas de Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2 en relación a la eficiencia de conversión.....	90
Tabla 4.5 Parámetros obtenidos del modelo circuital de 3 diodos para CSOi encapsuladas de Tipo A-1 y Tipo A-3. ....	98
Tabla 4.6 Lista de parámetros usados en las simulaciones .....	101

## Lista de abreviaturas

A	Aceptor
AC	corriente alterna
Ag	Plata
AM	Masa de aire
a.singlet	Distancia de separación del electrón y el hueco
a-Si	Silicio amorfo
b1	Factor de escala de la velocidad de fotogeneración
BHJ	Heterounión de volumen
BC	Banda de conducción
BL	Doble capa
Bulk	Volumen
BV	Banda de Valencia
C	Carbono
CdTe	Telurio de cadmio
CIGS	Cobre, indio, galio y selenio
CSO	Celda solar orgánica
CSOi	Celda solar orgánica invertida
D	obscuridad
EA	Afinidad electrónica
Eg	Energía del ancho de banda
EQE	Eficiencia cuántica externa
ETL	Capa transportadora de electrones
eV	Electrón volt
FF	Factor de llenado
H <sub>2</sub> O	Agua
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
H.R.	Humedad relativa
HTL	Capa transportadora de huecos

I	Corriente
IJP	Impresión por inyección de tinta
$I_0$	Corriente de saturación del diodo
$I_L$	Corriente fotogenerada
IP	Potencial de ionización
IS	Espectroscopía de impedancia
ISOS	Cumbre Internacional de Estabilidad Fotovoltaica Orgánica
ITO	Oxido de indio estaño
$J_{max}$	Densidad de corriente máxima
$J_{SC}$	Densidad de corriente de corto circuito
J-V	Densidad de corriente vs. Voltaje
k	Constante de Boltzmann
knrs.exciton	Velocidad de decaimiento no radiativo del singlete
LiF	Fluoruro de litio
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
$\mu$	Movilidad
$\mu_e$	Movilidad de electrones
$\mu_h$	Movilidad de huecos
MIM	Modelo Metal-Insulator-Metal
$MoO_3$	Óxido de molibdeno
$n_0$	PCE inicial
$n$	Factor de idealidad
$\eta_A$	Eficiencia de absorción
$\eta_{CC}$	Eficiencia de colección de carga
$\eta_{CS}$	Eficiencia de separación del excitón
$\eta_{ED}$	Eficiencia de disociación del excitón
$N_2$	Nitrógeno
$N_C$	Densidad efectiva de estados en la banda de conducción
NiO	Óxido de níquel
NPs	Nanopartículas
NREL	Laboratorio Nacional de Energía Renovable

$N_V$	Densidad efectiva de estados en la banda de valencia
O	Outdoor
O <sub>2</sub>	Oxígeno
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PC <sub>70</sub> BM	[6,6] éster metílico del ácido fenil-C71-butírico
PCE	Eficiencia de conversión energía
PFN	Poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]
Pin	Potencia de entrada
$P_{max}$	Potencia máxima
PM	Peso molecular
PEDOT:PSS	Poli [(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato)]
PTB7	Poli [[4,8-bis [(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-tilhexil)carbonil] tieno[3,4-b]tiofenodiilo]]
PTB7-Th	Poli([2,6'-4,8-di[5-etilhexiltienil]benzo[1,2-b;3,3-b]ditiófeno][3-fluoro-2[(2-etilhexil) carbonil]tieno [3,4-b]tiofenodiilo])
PV	Fotovoltaica
q	Carga del electrón
R2R	Roll to roll
RC	Resistencia-capacitancia
R <sub>S</sub>	Resistencia en Serie
R <sub>SH</sub>	Resistencia en paralelo
s.binding	Energía de enlace del excitón singlete
SC	Recubrimiento por rotación
Si	Silicio
$\sigma$	Sigma
SL	Capa simple
$\tau$	Espesor de la capa activa
T	Temperatura
TE	Evaporación térmica
TiO <sub>x</sub>	Óxido de titanio



$V_2O_5$	Óxido de vanadio
V	Voltaje
$V_{max}$	Voltaje Máximo
$V_{OC}$	Voltaje de circuito abierto
$V_2O_5$	Óxido de vanadio
WF	Función de trabajo
$WF_{eq}$	Función de trabajo equivalente
$WO_3$	Óxido de tungsteno
ZnO	Óxido de zinc

## Resumen

En este trabajo de tesis se describe el proceso de fabricación y el análisis del desempeño de celdas solares orgánicas de heterounión de volumen con estructura invertida (CSOi), utilizando PTB7 y PTB7-Th como material donador y PC<sub>70</sub>BM como material aceptor en la capa activa. Como capa de transporte de electrones se analizan capas de PFN, ZnO y TiO<sub>x</sub>. Como capa transportadora de huecos se analizan capas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO y MoO<sub>3</sub>. Se estudia el efecto de variar los materiales utilizados en las capas de transporte tanto de huecos como de electrones, sobre los parámetros de desempeño de las celdas recién fabricadas. Para ello se realiza un análisis de la caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos. También, utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia, se realiza un análisis de los mecanismos de transporte de carga que ocurren en el dispositivo, así como qué capa es la que determina el comportamiento observado en los dispositivos recién fabricados.

Finalmente, se presenta un análisis de estabilidad-degradación de las CSOi en ambiente de N<sub>2</sub>, en aire, así como encapsuladas, para lo cual se aplicaron los protocolos de ISOS-D-1. El periodo de degradación más grande estudiado fue de 19600 h y fue aplicado a CSOi encapsuladas. Se realizó un análisis del comportamiento a través del tiempo de los parámetros de desempeño, eficiencia de conversión de energía (PCE), densidad de corriente-voltaje (J-V), voltaje de circuito abierto (V<sub>OC</sub>), factor de llenado (FF), resistencia en serie (R<sub>S</sub>) y resistencia en paralelo (R<sub>SH</sub>) de las celdas a través del tiempo. Los mejores resultados de estabilidad y degradación se obtuvieron en los dispositivos fabricados con 10 nm de MoO<sub>3</sub> como capa transportadora de huecos, los cuales mantuvieron el 51% de su eficiencia inicial después de 19600 h. Adicionalmente, se logró el ajuste de curvas J-V modeladas y simuladas con las experimentales para diferentes tiempos de almacenamiento, utilizando el modelo circuital de 3 diodos y mediante la implementación del modelo Metal-Insulator-Metal (MIM) en el simulador de dispositivos Silvaco-ATLAS, respectivamente. Esto permitió observar, que en el logro de una mayor estabilidad en las CSOi influye no solo que el material utilizado en la capa HTL frene la penetración de los agentes oxidantes hacia la capa activa, sino que además, las características de la interfaz HTL/capa activa juegan un papel importante.

## Abstract

This thesis presents in detail the fabrication process and the performance analysis of bulk heterojunction organic solar cells with an inverted structure (iOSCs), based on PTB7 and PTB7-Th as donor material and PC<sub>70</sub>BM as acceptor material in the active layer. The PFN, ZnO, and TiO<sub>x</sub> layers are studied as electron transport layers, as well as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, and MoO<sub>3</sub> as hole transport layers. The performance analysis of the different fabricated structures is presented, as well as the effect, on the performance parameters, of varying the materials used as electron and hole transport layers. For the above mentioned, an analysis of the electrical and optical characterization of the devices is carried out. Also, the impedance spectroscopy technique was used to determine the charge transport mechanisms taking place in the different layers, and which of them is the one determining the observed behavior of the fabricated devices.

A stability-degradation analysis of iOSCs is presented in which ISOS-D-1 protocols under different degradation environments; N<sub>2</sub>, air, and encapsulated were applied. Encapsulated iOSCs were studied until 19600 h. The behavior of the performance parameters (PCE, J<sub>SC</sub>, V<sub>OC</sub> and FF), series resistance (R<sub>S</sub>) and parallel resistance (R<sub>SH</sub>) of the cells is also studied over time, determining that devices fabricated with a 10 nm thick MoO<sub>3</sub> layer as the hole transport layer, showed the best stability and degradation results, maintaining 51% of its initial efficiency after 19600 h. Additionally, modeling and simulation fitting of the measured J-V curves as a function of time was done for the reference cells and the cells that presented the best stability. Modeling was done using the 3-diode circuit, and the simulations, implementing the Metal-Insulator-Metal (MIM) model in Silvaco-ATLAS devices simulator. Results indicated that increased stability is achieved not only by keeping the active layer protected. The interfaces with the hole and electron transport layers are also of vital importance, where the HTL/active layer interface is the most important.

# Introducción

## Antecedentes

La demanda de energía eléctrica ha estado en constante crecimiento en los últimos años. Gran parte de esta energía proviene de fuentes de energía tales como, el carbón, el petróleo y sus derivados, el gas natural e incluso elementos radiactivos (ver figura 1a) [1]. Sin embargo, el intenso uso de estos materiales está reduciendo significativamente las reservas existentes, además de que durante el proceso de producción de la energía eléctrica, dan lugar a productos altamente contaminantes que contribuyen de manera importante al deterioro del medio ambiente. Por ello, ha sido necesario explorar diferentes fuentes de energía alternativas, tales como: eólica, hidráulica, geotérmica, mareomotriz, biomasa y solar. La energía solar se puede utilizar de diferentes maneras; calentamiento y enfriamiento solar térmico, energía solar de concentración y energía solar fotovoltaica (PV). Entre estas, la tecnología de energía más desarrollada es la fotovoltaica, que a base de celdas solares convierte la energía de la luz solar (fotones) en electricidad haciendo uso del efecto fotovoltaico. En las últimas décadas, este ha sido un campo muy investigado, lo que se ha reflejado en el aumento a nivel mundial, de la energía eléctrica producida a partir del efecto fotovoltaico, y en donde China es el principal contribuyente al desarrollo de esta tecnología (ver figura 1b) [1].

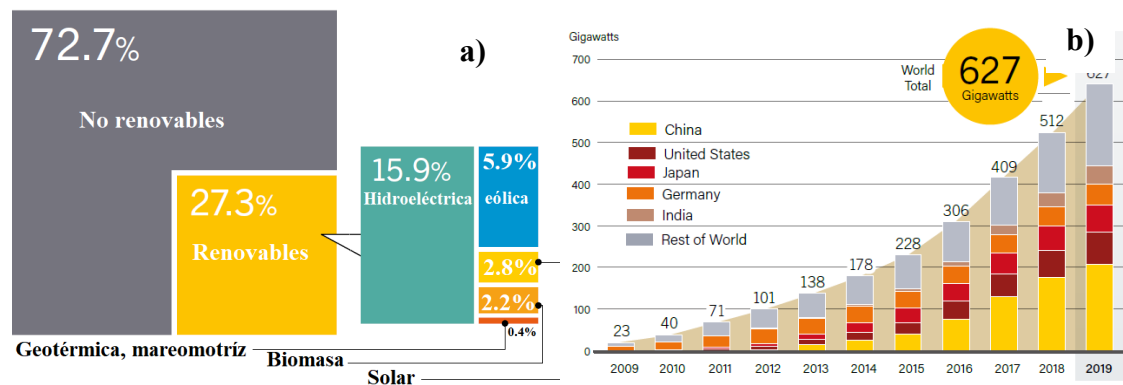


Figura 1. a) Estimación de la producción mundial de electricidad, finales de 2019, b) Capacidad global de energía solar fotovoltaica, por país y región, 2009-2019.

## Desarrollo de las celdas solares

El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en 1839 por Henry Becquerel [2], quién al iluminar dos electrodos de platino recubiertos con bromuro/cloruro de plata y sumergidos en una solución acuosa, observó que se generaba una fotocorriente.

La industria fotovoltaica inició a partir del año 1954, cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron exitosamente una celda solar de silicio con una eficiencia de conversión del 6 % [3, 4]. Tan solo cuatro años después de la invención de la celda solar de silicio, fue usado el primer módulo solar en el espacio, con una eficiencia del 10% [5] y en la década de los 60, módulos comerciales estaban disponibles para uso terrestre y mostraban eficiencias de conversión del 14% [6].

El desarrollo de la tecnología fotovoltaica se ha clasificado principalmente en tres generaciones de celdas solares. Las celdas solares de primera generación se basan en tecnología de obleas de silicio (Si) con un rendimiento record de 26.7% [7]. Esta tecnología presenta como ventajas principales un alto rendimiento, excelente estabilidad y tiempo de vida. Sin embargo, la obtención del silicio de alta pureza utilizado en la fabricación de este tipo de celdas solares es costoso y aunque en menor grado, también es contaminante, con emisiones de CO<sub>2</sub> y productos químicos como el SiCl<sub>4</sub>. Aunque su tiempo de vida útil es mayor a 25 años, lo cual es mucho mayor que el tiempo de 2 a 4 años que necesita operar para recuperar la energía usada en su fabricación, no está claro aún qué hacer con los paneles una vez que termine su vida útil [8, 9].

Debido a esto, ha sido necesario explorar otros tipos de celdas solares, desarrollándose así las celdas solares de segunda generación, que pueden estar basadas en silicio amorfo (a-Si), en telurio de cadmio (CdTe) o en seleniuro de cobre, indio, galio (CIGS), que utilizan la tecnología de película delgada. A pesar de que el costo de producción es 23% menor en comparación con las de primera generación [10] y que han alcanzado una eficiencia récord de 23.5%, los procesos en vacío en la fabricación y post-tratamiento a altas temperaturas (> 600 °C) [11] siguen limitando el costo de fabricación de estas celdas.

Para reducir aún más los costos, se comenzó a investigar en las celdas solares de tercera generación, enfocadas en dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia a un costo de producción más bajo y que requieran, de ser posible, tiempos menores a 2 años para recuperar la energía usada en su fabricación y funcionamiento [10]. Entre ellas se encuentran las celdas de perovskita (23.4%) [12], las sensibilizadas por colorante (13%) [13], las de puntos cuánticos (11.3%) [14] y las orgánicas (18%) [15]. En la Figura 2 se muestran las eficiencias récord alcanzadas a través de los años por las diferentes tecnologías de celdas solares [16].

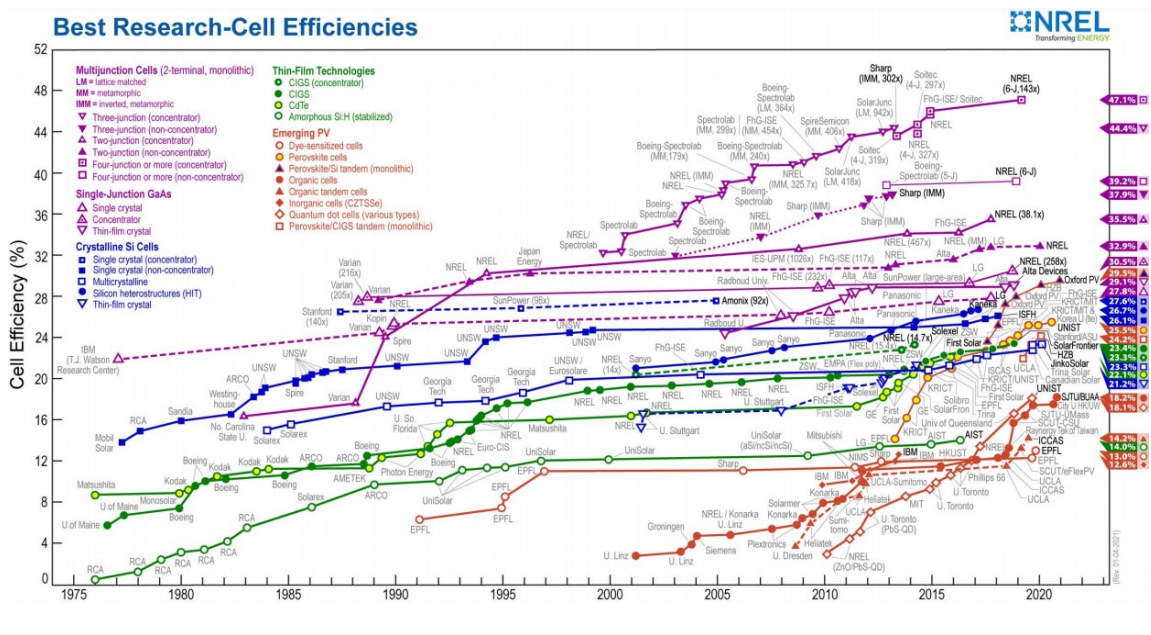


Figura 2. Eficiencias récord de los diferentes tipos de celdas solares a través de los años.

### Estado del arte de las celdas solares orgánicas.

Históricamente, las primeras observaciones sobre la naturaleza fotovoltaica de moléculas orgánicas sucedieron en los años 70's cuando se usaron moléculas orgánicas similares a las presentes en los vegetales (como el caso de la clorofila) con el propósito de captar la energía solar y usarla en una forma aprovechable. Sin embargo, las eficiencias de conversión obtenidas fueron demasiado bajas, alrededor del 0.001% [17]. En años posteriores se siguió con el estudio del comportamiento semiconductor de algunos materiales orgánicos, lo que permitió desarrollar celdas solares orgánicas (CSO) con una

capa donadora y otra aceptora de electrones, estructuralmente similares a las celdas de semiconductor inorgánico, que ya habían sido bien desarrolladas hasta ese momento. Las eficiencias de estas celdas aumentaron considerablemente, alrededor del 1%, respecto a las primeras CSO desarrolladas. El principal avance en el desarrollo de las CSO se tuvo en 1995, cuando se reportó la configuración de heterounión de volumen (Bulk heterojunction, BHJ) [18]. En esta configuración, el material donador de electrones (generalmente un polímero) se mezcla con un material aceptor de electrones (fulereno), lo cual se describirá a detalle en la sección 1.3. A partir del año 2001, la investigación en la tecnología orgánica tomó relevancia y su eficiencia ha ido en aumento. Uno de los polímeros ampliamente utilizado ha sido el P3HT (Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)). Este material ha sido usado con una estructura ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/AL teniendo una configuración BHJ el cual reportó una eficiencia del 5% en 2005 [19]. En 2010 se reportó la primera CSO con un valor de eficiencia superior al 7%, utilizando el polímero poli [[4,8-bis [(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-tilhexil)carbonil] tieno[3,4-b]tiefenodiilo]] PTB7 y el fullereno PC<sub>70</sub>BM [20]. La eficiencia récord para CSOs fabricadas con esta capa activa fue de 9.2%, teniendo una estructura ITO/PFN/PTB7:PC<sub>70</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al [21]. El PTB7 es un polímero basado en unidades alteradas del tieno [3, 4-b]-tiefeno y benzoditiefeno con un ancho de banda prohibida relativamente bajo de 1.6 eV. Este polímero es el resultado de un progreso de optimización estructural pertenecientes a la familia de polímeros PTB. Actualmente, uno de los polímeros más eficientes de la familia PTB es el llamado PTB7-Th, el cual tiene un ancho de banda bajo de 1.59 eV y una amplia absorción hasta 780 nm. La eficiencia récord reportada para celdas con PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM con una configuración BHJ y estructura invertida en donde además se añadieron nanopartículas de oro en la capa transportadora de electrones (revisar sección 1.4) siendo el apilamiento ITO/ZnO: Au NPs/PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag fue de 11.8% [22]. Como se mencionó previamente, la eficiencia récord de las CSO es de 18.03%, para una CSO con arquitectura BHJ, y una mezcla ternaria en la capa activa (PM6:BTP-eC9:PC<sub>70</sub>BM) [15]. A pesar de que actualmente ya se han logrado eficiencias cercanas al 20%, resulta indispensable no dejar de lado el estudio de degradación de estas celdas. La mayoría de los esfuerzos se han enfocado en mejorar la eficiencia, pero resulta muy necesario estudiar diferentes materiales como

capas de transporte/buffer y diferentes encapsulados que protejan la capa activa de la celda. Generalmente, los estudios de degradación que se han reportado son por tiempos inferiores a las 1000 h [23-25], siendo pocos los trabajos en los que se ha realizado un estudio de degradación para tiempos mayores a 5000 h [26-28].

Tomando en cuenta lo anterior, en esta tesis se proponen los siguientes objetivos.

## Objetivos

Depósito, estudio y análisis de capas de transporte de diferentes materiales para mejorar la estabilidad y durabilidad de celdas solares orgánicas invertidas.

Como objetivos específicos, se proponen:

- Diseño y fabricación de Celdas Solares Orgánicas (CSO) de estructura invertida utilizando como materiales donadores orgánicos poliméricos el PTB7 y PTB7-Th, el fullereno PC<sub>70</sub>BM usado como material aceptor y finalmente diferentes capas de transporte.
- Fabricación de CSO con capas de transporte de huecos usando el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO y MoO<sub>3</sub> y como capas de transporte de electrones usando el TiOx, ZnO y PFN.
- Caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos fabricados.
- Estudio de estabilidad-degradación aplicando protocolos ISOS-D-1 bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, aire y dispositivos encapsulados.
- Modelado de la curva de densidad de corriente-voltaje (J-V) a través del tiempo de las CSO fabricadas, empleando modelos circuitales eléctricos.
- Interpretación de los resultados del modelado, así como de la simulación de CSO usando el software ATLAS-SILVACO donde se analizan los aspectos físicos presentes a medida que la celda se degrada.



## Estructura de la tesis

En el capítulo 1 se presenta una introducción de los materiales semiconductores orgánicos. Adicionalmente, se presenta una breve descripción de las diferentes arquitecturas de las CSO que existen. Así mismo, se describen los parámetros de desempeño de la CSO que se obtienen a partir de la curva característica de densidad de corriente-voltaje (J-V) de la celda solar. También, se describen los diferentes modelos circuitales empleados para representar una CSO.

En el capítulo 2 se presentan las características de los materiales donadores y el material aceptor utilizados en la capa activa, así como los diferentes materiales empleados como capas de transporte de carga. También se describe el proceso de fabricación y caracterización de los dispositivos fotovoltaicos. Diferentes técnicas de depósito de materiales son descritas en este trabajo.

En el capítulo 3 se realiza el análisis y discusión del desempeño de las celdas solares fabricadas con diferentes materiales como capas de transporte, así como diferentes materiales donadores en la capa activa. Posteriormente, se les hace caracterización óptica y eléctrica inmediatamente después de haberse fabricados.

En el capítulo 4 se presentan los estudios de degradación y estabilidad realizados bajo diferentes atmósferas ( $N_2$ , aire) y dispuestos bajo encapsulado siguiendo los protocolos ISOS –D-1.

Finalmente, se presentan las conclusiones generales a las que se llegaron después de la realización de este trabajo. Así mismo se hacen propuestas para continuar con el estudio de estos dispositivos y el cual quedan como trabajo a futuro.

# Capítulo 1

## Fundamentos teóricos básicos de una celda solar orgánica

En este capítulo se presenta una introducción de los conceptos básicos y principios de operación de una celda solar orgánica (CSO). Se hace una breve descripción de la estructura química de los materiales semiconductores orgánicos, y se da una clasificación con base a su tamaño. En el desarrollo del capítulo, se presenta una breve descripción de las diferentes arquitecturas de las CSO, haciendo énfasis en la de heterounión de volumen (Bulk heterojunction, BHJ), utilizada en los dispositivos fabricados para esta tesis. Después, se describen los parámetros de desempeño de la CSO que se obtienen a partir de la curva característica de densidad de corriente-voltaje (J-V) de la celda solar, tales como, voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), factor de llenado (fill factor, FF) y eficiencia de conversión de potencia (PCE). Finalmente, se describen los diferentes modelos circuitales empleados para representar una CSO.

### 1.1 Materiales semiconductores orgánicos

Los materiales semiconductores orgánicos están compuestos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, además de contener átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes, los cuales se clasifican en dos diferentes tipos de enlaces, estos pueden ser enlaces fuertes por superposición frontal entre carbonos (**enlace tipo  $\sigma$** ) o un enlace más débil, por superposición lateral (**enlace tipo  $\pi$** ). Los enlaces  $\sigma$  son enlaces entre orbitales  $s$  y se asocian con electrones localizados, donde solo intervienen un par de electrones. Por otro lado, en los enlaces  $\pi$  puede existir un enlace doble o uno triple, entre orbitales  $p$ . Las propiedades semiconductoras de los materiales orgánicos radican en la alternancia entre enlaces carbono simple y doble. Es decir que se tiene un compuesto orgánico altamente conjugado, por lo que, dentro de la estructura del material, existen electrones libres de orbitales  $p$ , lo que permite tener enlaces deslocalizados (es decir, cuando uno o varios electrones pueden distribuirse o moverse

entre varios átomos en una molécula). Lo anterior es posible gracias a la hibridación  $sp^2$  del carbono, que a continuación se describe.

### Hibridación del carbono

Se le llama así al reacomodo de orbitales atómicos dando lugar a nuevos orbitales que se conocen como orbitales híbridos. Estos orbitales nos dan información de la manera en que se disponen los electrones en la formación de los enlaces y se encargan de definir la geometría molecular del material.

La configuración del carbono (C) es  $1s^2, 2s^2$  y  $2p^2$  en cada orbital, en los orbitales  $1s^2$  y  $2s^2$  hay 2 electrones de espín contrario. En el último orbital  $2p$ , se tienen 2 electrones ( $2p_x$  y  $2p_y$ ) y el orbital  $2p_z$  se encuentra vacío (Figura 1.1 a) [29]. En esta configuración el carbono sólo puede admitir 2 enlaces, sin embargo, cuando se excita el átomo de carbono, un electrón pasa del nivel energético  $2s$  al nivel  $2p_z$ , con esta configuración el carbono puede formar 4 enlaces covalentes (Figura 1.1a).

### Hibridaciones $sp$ , $sp^2$ y $sp^3$

Existen tres tipos diferentes de hibridaciones: hibridación  $sp^3$ , hibridación  $sp^2$  e hibridación  $sp$ .

La hibridación  $sp^3$  consta de cuatro orbitales híbridos, permitiendo cuatro enlaces (Figura 1.1 b). Se obtiene una estructura tetraédrica. El ángulo entre cada orbital híbrido es de  $109.5^\circ$ . Si se enlaza de manera covalente con cuatro átomos de hidrógeno, se formará entre cada H y C un enlace  $\sigma$  (Figura 1.2). Los materiales con este tipo de hibridación no pueden tener propiedades semiconductoras, ya que, la energía requerida para promover un electrón de orbitales enlazantes a orbitales anti-enlazantes es de alrededor 6 eV.

En la hibridación  $sp^2$  se combinan los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$  para formar tres orbitales híbridos  $sp^2$ . La forma geométrica de la molécula es triangular plana y el ángulo entre cada orbital híbrido es de  $120^\circ$  (Figura 1.1 c). Si se enlazan dos átomos de C con

esta hibridación y cuatro átomos de H, se forma entre los átomos de C un enlace doble, compuesto por un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . Materiales con este tipo de hibridación son llamados conjugados, debido a que posee enlaces dobles alternos. Los semiconductores orgánicos con hibridación  $sp^2$  son los óptimos para trabajar por su forma, geometría y los electrones  $\pi$  deslocalizados [29].

La hibridación  $sp$  es la combinación de un orbital  $s$  y uno  $p$  para formar dos orbitales híbridos. Su geometría es lineal (Figura 1.1 d). Si se enlazan dos átomos con la misma hibridación habrá triples enlaces entre C (como los alquinos), dos enlaces  $\pi$  y un enlace  $\sigma$ .

En la Figura 1.2 se muestran los dos tipos de enlace, uno de los enlaces  $sp$  se une al H y el otro forma un enlace tipo  $\sigma$  con el otro C, mientras cada orbital tipo  $p$  de cada C se traslapa lateralmente con el correspondiente orbital tipo  $p$  del otro C para formar dos enlaces tipo  $\pi$ , es decir, los dos C se unen por un enlace tipo  $\sigma$  y dos de tipo  $\pi$ .

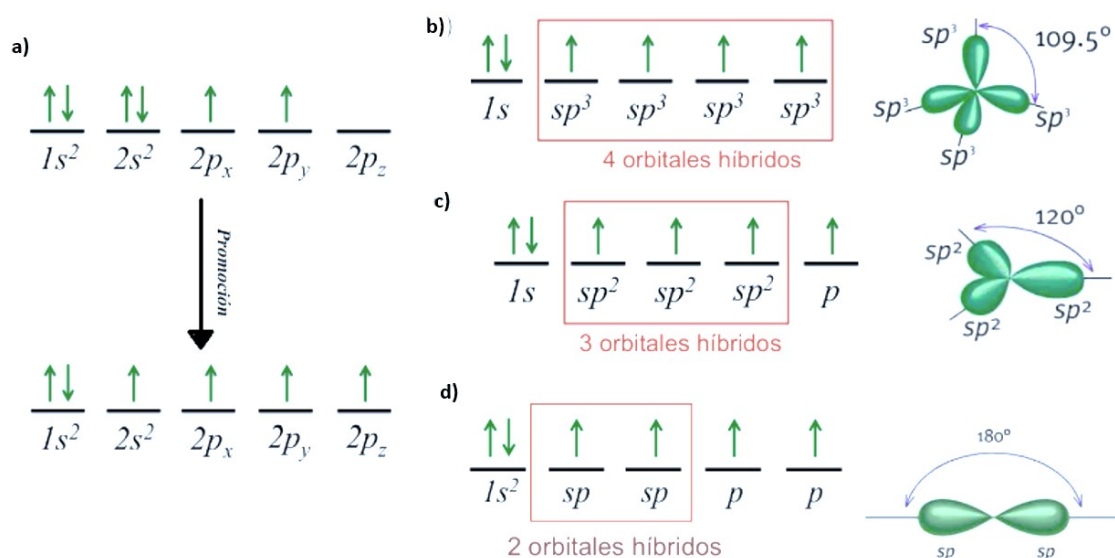


Figura 1.1. Configuración electrónica y forma geométrica de los tipos de hibridación del C: a) Configuración electrónica del carbono antes y después de ser excitado, b) Hibridación  $sp^3$ , c) Hibridación  $sp^2$  y d) Hibridación  $sp$ .

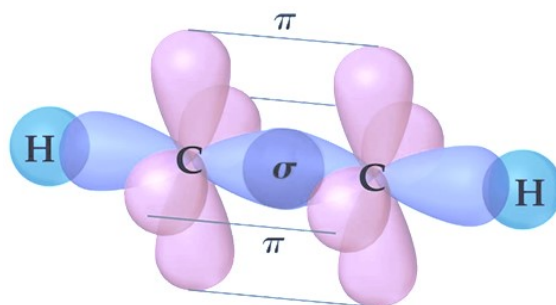


Figura 1.2. Representación esquemática de los enlaces entre átomos de carbono en moléculas con hibridación  $sp^2$  con enlaces  $\pi$  y  $\sigma$ .

Cuando se superponen los orbitales  $sp^2$  y los orbitales  $p_z$  de dos átomos de C, se forma un estado denominado enlace y un estado anti-enlace. Estos son los encargados de formar las bandas electrónicas fronterizas, con un ancho de banda,  $E_g(\pi) < E_g(\sigma)$ , lo cual proporciona al material la capacidad de absorber fotones. El estado  $\pi$  lleno, forma el nivel de energía equivalente a la banda de valencia, conocido como orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el estado  $\pi^*$  vacío, forma un nivel de energía equivalente a la banda de conducción, llamado orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) [30]. La diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO es denominado como el ancho de banda de energía ( $E_g$ ) del material orgánico [31]. Dichos niveles de energía determinan las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores orgánicos. La Figura 1.3 muestra los niveles de energía que resultan de los orbitales en una molécula conjugada.

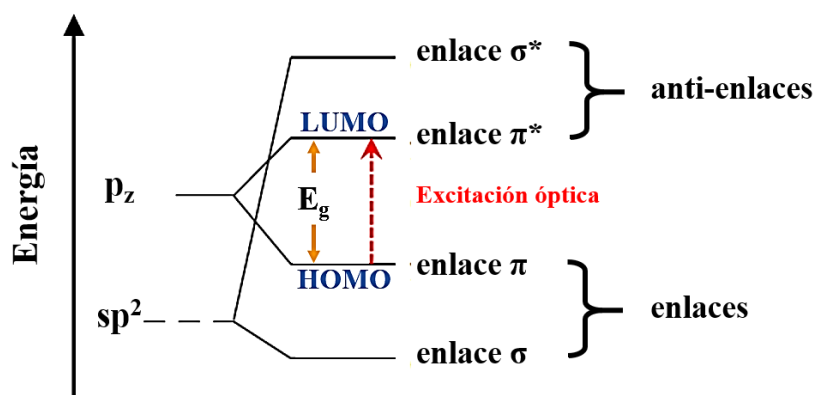


Figura 1.3. Niveles de energía de los orbitales de una molécula orgánica conjugada.

Generalmente, la banda prohibida ( $E_g$ ) de los semiconductores orgánicos oscila entre 1 y 4 eV [31]. En los materiales orgánicos, el nivel de LUMO determina el potencial de ionización (IP), mientras que el nivel de HOMO, la afinidad electrónica (EA) de estos materiales [32]. Es importante recordar, que estas dos propiedades definen la capacidad del material de donar o aceptar electrones. Por lo tanto, los semiconductores orgánicos con niveles más altos de HOMO generalmente funcionan como un material donador de electrones (semiconductores tipo P), mientras que, materiales con niveles de LUMO más bajos pueden actuar como aceptores de electrones (semiconductores tipo N).

Dependiendo de su peso molecular se dividen en: *polímeros*, que son moléculas conjugadas de gran tamaño, formadas por la unión de varios *monómeros* (más de 20) y *moléculas pequeñas (oligómeros)* que son moléculas conjugadas con un número finito de monómeros (menos de 20).

Los materiales donadores, generalmente tienen alta pureza y una fuerte organización molecular dentro de la estructura ordenada que conducen a una alta movilidad de los portadores de carga. Debido a esto, son los materiales tipo p comúnmente utilizados ya que presentan una mayor facilidad para ser procesados en solución. La buena solubilidad en solventes de estos materiales radica en sus cadenas laterales, es decir, los materiales con cadenas laterales ramificadas, exhiben una mayor solubilidad que aquellos con cadenas laterales lineales de igual longitud y número de átomos de carbono [33, 34]. Los derivados del fullereno son los materiales aceptores comunes en la fabricación de una CSO. Las movilidades típicas de los materiales orgánicos se encuentran entre  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [35].

## 1.2 Principios básicos de funcionamiento de una celda solar orgánica

### Generación, difusión y disociación del excitón, transporte y colección de carga

Las celdas solares orgánicas operan según el siguiente principio (Figura 1.4) [36, 37], los fotones inciden en el electrodo transparente, atravesando este material y la capa buffer hasta llegar a la capa activa, produciendo la foto excitación. Esta capa orgánica, en su forma más simple, consiste en una sola capa de polímero semiconductor, aunque a

menudo se compone de una mezcla de dos o más polímeros semiconductores. El primero de estos polímeros es un material de tipo p, que actúa como un donador de electrones (D) y el segundo es un material de tipo n que actúa como aceptor de electrones (A).

- Los fotones incidentes crean excitones en la capa activa, donde el excitón está formado por un polarón electrón y un polarón hueco que están unidos entre sí por la fuerza electrostática de Coulomb (Figura 1.4a, 1 y 1'). Dependiendo del radio de separación que presentan, se dividen en excitones de Frenkel (separación menor de 0.5 nm) y excitones de Wannier-Mott (separación entre 4-10 nm), los primeros presentan una fuerte atracción en la unión electrón-hueco, del orden de 0.5 eV, mientras que los excitones de Wannier-Mott presentan una interacción de Coulomb débil [38]. El tipo de excitón depende de la constante dieléctrica del material semiconductor. En materiales semiconductores orgánicos se presentan los excitones de Frenkel debido a la baja constante dieléctrica ( $\sim 4$ ), mientras que los excitones de Wannier-Mott se presentan en materiales semiconductores con una mayor constante dieléctrica, como los materiales inorgánicos [39, 40].
- Para disociar el excitón en un polarón electrón y un polarón hueco, se requiere una energía de 500 meV o más, por lo que el excitón debe difundirse hasta la interfaz donde se forma la heterounión entre los materiales D y A (3 y 3'). Este proceso lleva un intervalo de tiempo ultracorto (*aprox. 100 fs*) [35], y depende del tipo de polímeros semiconductores utilizados. La longitud de difusión del excitón es muy corta (entre 10 y 20 nm) [36, 38]. Para lograr exitosamente la disociación del excitón, la diferencia de energía entre el IP del material donador y la EA del material aceptor debe ser mayor que la energía de unión del excitón ( $\text{HOMO}_D - \text{LUMO}_A > 0.5 \text{ eV}$ ) [30].

Una vez separados en portadores de carga libre, estos se desplazan a través de los materiales aceptor y donador (5 y 5'), respectivamente, hasta que lleguen a los electrodos donde deben ser recolectados (cátodo y ánodo (6 y 6'), respectivamente).

Los portadores de carga son recolectados en los electrodos; los huecos en el ánodo y electrones en el cátodo (6 y 6').

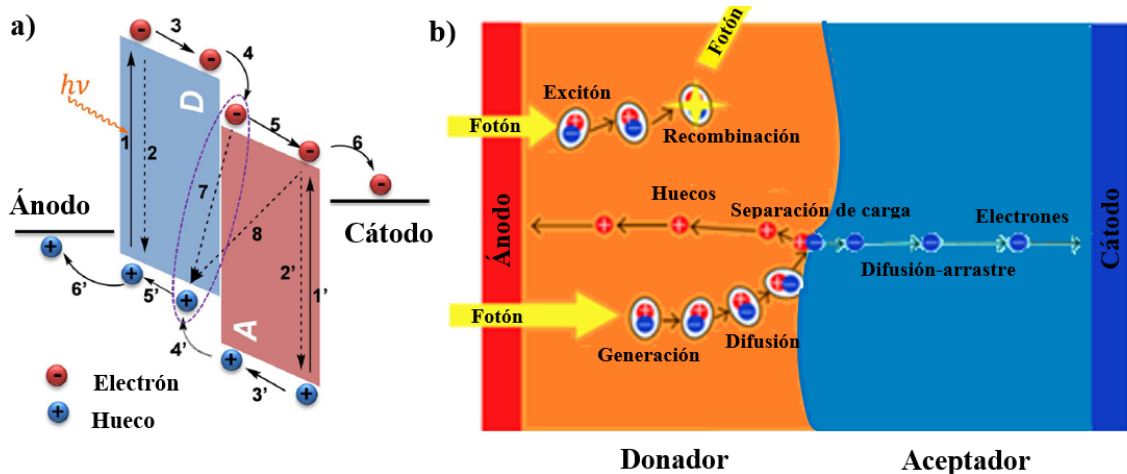


Figura 1.4. a) Diagrama de bandas y b) mecanismo de generación de fotocorriente en una CSO.

### Mecanismos que limitan la extracción de carga en las CSOs

Durante el proceso de generación de portadores de carga en las CSOs, existen mecanismos de pérdida de carga, denominadas recombinación geminada y no geminada. La primera, también conocida como recombinación mono molecular, es la que se presenta antes de la disociación del excitón (2 y 2'), es decir, si el excitón generado no se disocia, este se recombina geminadamente (vuelve a su estado base). Debido a que este proceso en parte es radiativo, se emite fotoluminiscencia. Por lo tanto, la recombinación geminada es el principal mecanismo que limita la generación de portadores de carga libres. Este tipo de recombinación puede ser descrita mediante el modelo de Braun-Onsanger, el cual 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 [30, 41]. Por otra parte, 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 (7 y 8). Este tipo de recombinación es principalmente de tipo Langevin [42], la cual generalmente se utiliza para describir la recombinación bimolecular en materiales con baja movilidad de portadores de carga ( $\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ).



### 1.3 Arquitectura de las celdas solares orgánicas

Básicamente, la arquitectura de una CSO consta de una capa activa de materiales orgánicos colocada entre dos electrodos (ánodo y cátodo) con diferente valor en su función de trabajo. Para que la luz incidente pueda alcanzar el material orgánico fotoactivo, uno de los electrodos (contacto frontal) debe ser ópticamente semitransparente y así lograr una máxima absorción de luz, por ello suelen utilizarse substratos que constan de películas de óxidos semiconductores transparentes depositados sobre vidrio o substratos flexibles, tales como el óxido de estaño dopado con flúor y el óxido de indio dopado con estaño (FTO e ITO, por sus siglas en inglés). El ITO es el mayormente empleado en la fabricación de CSOs, dado a que no sólo posee una elevada transparencia, sino que también posee una gran conductividad eléctrica [43]. Generalmente, como contacto posterior es utilizado un metal altamente reflectante, con el fin de redirigir la luz no absorbida en primera instancia por los materiales orgánicos en la capa activa.

La arquitectura de una CSO tiene un rol muy importante en la disociación de excitones y en el transporte de portadores de carga, debido a que, lograr una disociación eficiente del excitón depende del campo eléctrico formado por la diferencia de la 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). Las arquitecturas más básicas utilizadas en la fabricación de CSOs son capa única, bicapa y heterounión de volumen. A excepción de la arquitectura de una sola capa, las demás arquitecturas se basan en capas activas compuestas por dos materiales (Donador/Aceptor) [32].

#### Celda solar orgánica de una sola capa

Una CSO con arquitectura de una sola capa o capa única, por sus siglas en inglés (single layer, SL), es la más simple y consta de una película única como material orgánico fotoactivo (generalmente tipo P) colocado entre dos electrodos con diferentes funciones

de trabajo (Figura 1.5). En esta arquitectura, un contacto óhmico es formado entre el semiconductor orgánico y el electrodo con función de trabajo más alto, mientras, una barrera Schottky es formada entre el material semiconductor orgánico y el electrodo con función de trabajo pequeña [32]. Un campo eléctrico es creado en la capa orgánica debido a la diferencia de funciones de trabajo entre los dos electrodos, el cual causa una flexión en las bandas de HOMO y LUMO, formando una región de agotamiento (W) de la barrera Schottky cerca del electrodo de función de trabajo pequeña, en la cual se pueden disociar los excitones generados. Debido a que la longitud de difusión del excitón para la mayoría de los materiales orgánicos es inferior a los 20 nm, la mayoría de los excitones generados se recombinan antes de alcanzar dicha región de agotamiento. Por lo que, el rendimiento de este tipo de estructura no es bueno [44].

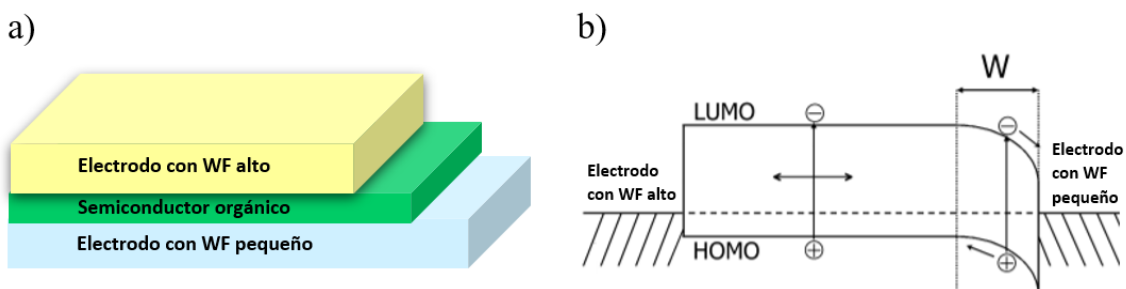


Figura 1.5. a) Arquitectura de capa simple, b) diagrama de bandas de una SL.

### Celda solar orgánica de heterounión bicapa

Una CSO con arquitectura de heterounión bicapa, por sus siglas en inglés (Bilayer, BL), está constituida por un material donador y un aceptor formando una interfaz plana. La bicapa orgánica se encuentra entre los dos electrodos de contacto de diferentes funciones de trabajo (WF), Figura 1.6a. En este tipo de arquitecturas, la disociación del excitón ocurre en la interfaz plana formada por los materiales donador y aceptor, por efecto de la diferencia de potenciales entre los dos materiales. Los dos materiales tienen diferentes afinidades electrónicas (EA) y potencial de ionización (IP), por lo tanto, la diferencia entre el IP y la EA de los materiales, permite la separación del electrón y el hueco de su potencial de Coulomb de unión, Figura 1.6b. Estos materiales son

seleccionados para formar campos eléctricos locales lo suficientemente grandes para lograr la disociación de los excitones. La capa con mayor EA y IP es el material aceptor de electrones, mientras que la otra es la capa donadora de electrones [36]. Aunque la arquitectura bicapa mejora la separación de carga en la interfaz de los materiales donador y aceptor, se tiene la limitante de que los excitones generados más allá de la longitud de difusión del excitón no lograrán llegar a la interfaz de los materiales (donador y aceptor) y se recombinan [45].

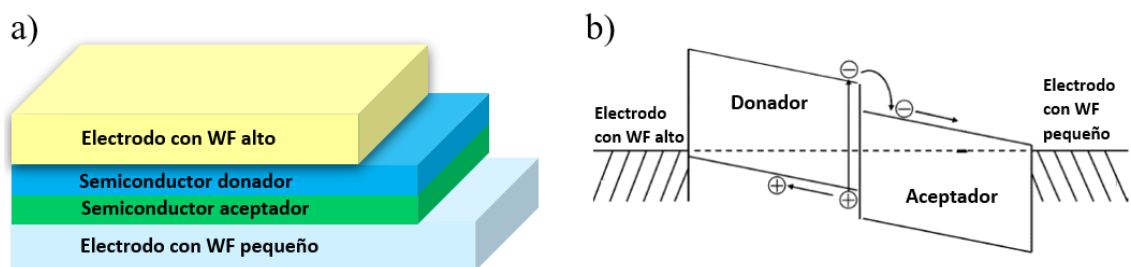


Figura 1.6. a) Arquitectura bicapa, b) diagrama de bandas de una BL.

### Celda solar orgánica de heterounión de volumen

La arquitectura de una CSO de heterounión de volumen (Bulk heterojunction, BHJ), la capa activa está compuesta por una mezcla de dos materiales, un material donador (generalmente un polímero) y un material aceptor (generalmente un derivado de fullereno), Figura 1.7. Dicha mezcla se obtiene de la combinación de los dos materiales disueltos en un solvente en común, cuya solución resultante es depositada generalmente mediante recubrimiento por rotación (spin coating). Así de este modo es obteniendo una película delgada con dominios de los dos materiales en escala nanométrica, logrando incrementar la superficie de las interfaces donador/aceptor comparada con la estructura bicapa, ya que se tiene una red interpenetrada debido a la segregación de fases. Esta red interpenetrada depende de las condiciones de depósito, tales como tratamiento térmico, solventes, humedad, aditivos, entre otros [30, 36]. Dado que la interfaz se encuentra a todo lo largo y ancho de la película orgánica, la distancia que tienen que viajar los excitones para alcanzar una de las interfaces entre el material donador y aceptor, es del orden de su

longitud de difusión. Por ello, la separación de cargas se incrementa considerablemente, favoreciendo el proceso de disociación del excitón y disminuyendo los procesos de recombinación, dando como resultado un incremento en la eficiencia de las celdas solares orgánicas [36].

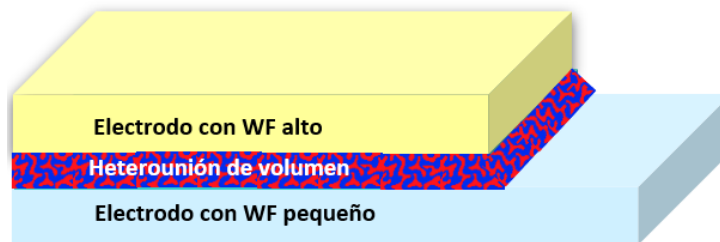


Figura 1.7. Estructura de una arquitectura BHJ.

## 1.4 Capas transportadoras o capas buffer

A pesar de tener un gran potencial, la poca estabilidad y rápida degradación, es uno de los aspectos más desafiantes relacionados con la conversión fotovoltaica orgánica en la actualidad. Durante los últimos años, se ha logrado una mayor eficiencia de conversión de la energía solar y una mejor estabilidad a largo plazo. Estos logros aún no son suficientes para tener una producción en masa de estas celdas solares orgánicas, por lo que se necesitan algunas mejoras adicionales en los materiales utilizados, la eficiencia y la estabilidad. Uno de los procesos que mejora la foto generación de corriente eléctrica en una celda solar orgánica tiene que ver con la transferencia selectiva de portadores desde la capa activa hacia los electrodos de la celda, para lo cual se requiere disminuir la recombinación asociada a estados de superficie. Esto se consigue incorporando capas intermedias (capas de transporte) entre la capa activa, el cátodo y el ánodo, respectivamente [46]. La inserción de estas capas puede mejorar la recolección y extracción de portadores de carga, ya que ayuda a mejorar la alineación de los niveles de energía entre los niveles de los semiconductores orgánicos HOMO y LUMO con las funciones de trabajo de los electrodos [47].

Las capas transportadoras, conocidas también como capas bloqueadoras, capas interfaciales o capas buffer, permiten adicionalmente una protección de la capa activa, retardando la difusión del oxígeno y agua hacia la capa activa y, por lo tanto, retardando la degradación de la celda. Además, también pueden funcionar como un espaciador óptico, ya que debido a la interferencia óptica entre la luz incidente (desde el lado del contacto semi transparente) y la luz reflejada en el contacto metálico, la intensidad de la luz es cero en el electrodo. Por lo tanto, una fracción de la capa activa se encuentra en una zona muerta en la que la fotogeneración de portadores se reduce significativamente [48]. Al añadir un espaciador óptico se logra redistribuir espacialmente la intensidad de la luz dentro del dispositivo, mejorando la fotogeneración de portadores [48-50], teniéndose una mejora en el rendimiento del dispositivo [51]. Las capas de buffers seleccionadas principalmente en función de sus niveles de energía y propiedades de transporte de carga se pueden clasificar como capas transportadoras de huecos (HTL) y capas transportadoras de electrones (ETL). La capa transportadora ideal debe permitir la transmisión de fotones, tener un transporte de carga eficiente, minimizar la barrera de extracción del portador de carga para aumentar la extracción de fotocorriente de la capa activa, ser bloqueador para la carga opuesta para evitar la recombinación, la capa debe ser estable y no debe aumentar considerablemente la resistencia en serie del dispositivo [52].

Las principales características que debe tener una HTL [53]:

- Formar un contacto óhmico con el ánodo
- Transportar huecos eficientemente
- Bloquear electrones eficientemente
- Formar un contacto Schottky con el material aceptor

El poli [(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato)] (PEDOT:PSS), óxido de níquel (NiO), óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), Óxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), y óxido de tungsteno WO<sub>3</sub> son los materiales más usados como HTL.

Por otro lado, las ETL [53]:

- Formar un contacto óhmico con el cátodo
- Transportar electrones eficientemente

- Bloquear huecos eficientemente
- Formar un contacto Schottky con el material donador.

Los materiales comúnmente usados como ETL son el óxido de titanio ( $\text{TiO}_x$ ), el poli [(9,9-bis (3'- (N, N -dimetilamino) propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7- (9,9dioctilfluoreno)] (PFN), el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), el fluoruro de litio ( $\text{LiF}$ ), entre otros.

Los métodos de depósito de los materiales usados como ETL o HTL varían de acuerdo con el tipo de material, entre los principales se encuentran, evaporación térmica, spin coating, sputtering, e impresión por inyección de tinta.

### **Celda solar orgánica convencional y con arquitectura invertida**

Existen dos estructuras básicas para CSOs, de acuerdo con la disposición de los electrodos y su relación con el ánodo y cátodo, la CSO estándar o convencional y la CSO invertida (CSOi), ver Figuras 1.8a y 1.8b, respectivamente.

En una celda solar orgánica estándar o convencional se utiliza aluminio (Al) como metal con función de trabajo pequeña en el cátodo y el ITO es usado como material con función de trabajo grande en el ánodo, el poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estireno sulfonato), PEDOT:PSS se utiliza como HTL y el calcio (Ca) como ETL. Sin embargo, debido a que el calcio puede ser fácilmente oxidado en presencia de oxígeno, además de la naturaleza higroscópica y ácida del PEDOT:PSS puede degradar el electrodo de ITO y la capa activa (generalmente una mezcla de polímero:fulereno), lo que resulta en una reducción en la estabilidad de la celda convencional [54]. Para resolver los problemas en la celda convencional, se desarrolló la celda con estructura invertida (CSOi), en la cual, la polaridad de los electrodos se invierte con base a los niveles de energía de los materiales usados como HTL, ETL y metal de contacto. Por lo que, en una CSOi, los electrones se extraen por el contacto con función de trabajo pequeña (ITO) y los huecos se extraen por electrodo con función de trabajo grande (Ag). En una CSOi, el PEDOT:PSS es remplazado por un óxido metálico de transición ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ) como HTL, debido a sus altas funciones de trabajo ( $>5$  eV) proporcionan contactos óhmicos de baja

resistencia [55] con los semiconductores utilizados. De esta manera, se evita el uso de metales que se oxidan fácilmente, sustituyendo el Ca por PFN, ZnO o  $TiO_x$ , como ETL. En las Figuras 1.8c y 1.8d se muestran los diagramas de las bandas de energía de una CSO de heterounión estándar e invertida, respectivamente.

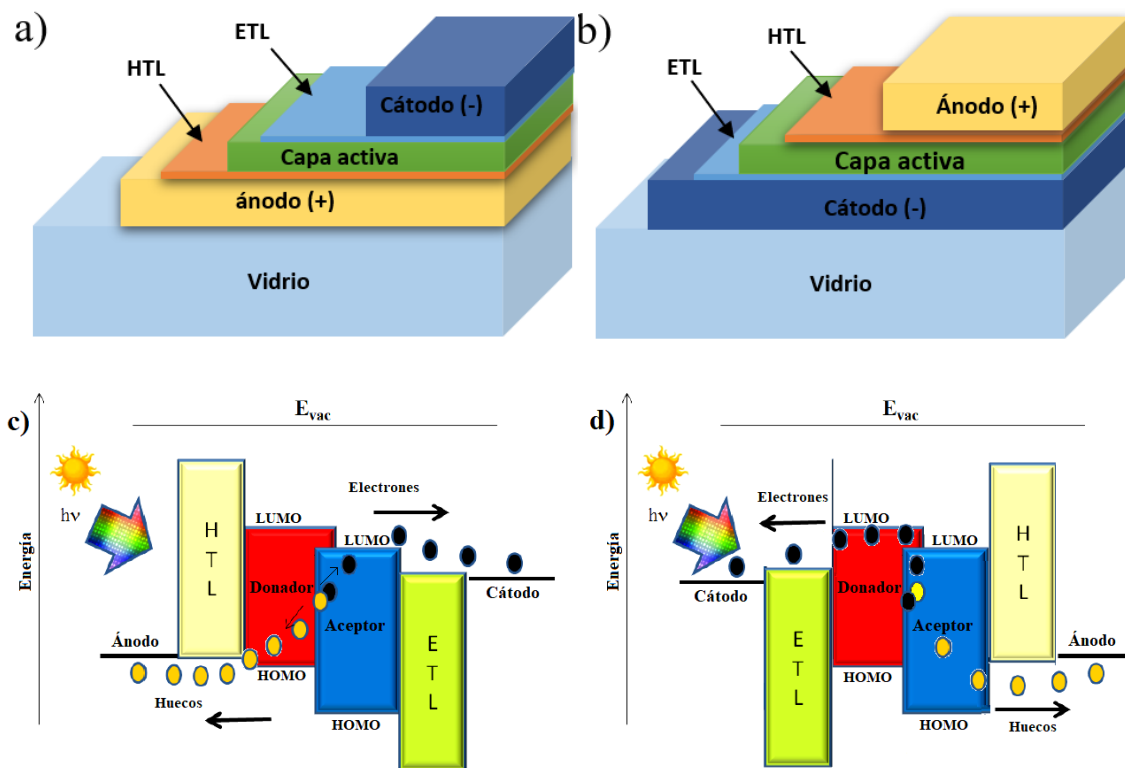


Figura 1.8. Estructura de una CSO de heterounión, a) estándar y b) invertida. Diagramas de las bandas de energía de una CSO de heterounión c) estándar y d) invertida.

En este trabajo de tesis se estudiarán CSO de heterounión de volumen con arquitectura invertida (CSOi). Los materiales utilizados en la fabricación de las celdas fueron los polímeros PTB7, PTB7-Th y el fullereno  $PC_{70}BM$  en la capa activa, así como el PFN, ZnO y  $TiO_x$  como ETL y el  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  y NiO como HTL, descritos a detalle en el capítulo 2.

## 1.5 Parámetros de desempeño de las celdas solares orgánicas

El método más común para caracterizar el desempeño y las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos es mediante la medición de la característica densidad de corriente-voltaje (curva J-V), tanto en condiciones de obscuridad como en iluminación.

Para realizar una medición más precisa, la medición J-V debe ser realizada bajo condiciones de iluminación estándar (Espectro e irradiación de  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5) y una temperatura definida, en este caso a temperatura ambiente ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La Figura 1.9 muestra las curvas J-V de una celda solar bajo condiciones de luz y en oscuridad, así como, los parámetros básicos para determinar su desempeño, tales como: voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), factor de llenado o fill factor (FF) y eficiencia de conversión de potencia (PCE). Esta técnica de caracterización es la más utilizada para darle seguimiento a los dispositivos fotovoltaicos, tanto recién fabricados como para analizar el comportamiento de los parámetros de desempeño a lo largo del tiempo, es decir, conforme se degradan las celdas bajo diferentes condiciones, como se analizará en el capítulo 4.

### Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ )

La  $J_{SC}$  es la densidad de fotocorriente máxima generada a un potencial aplicado cero volts (en condición de corto circuito), este parámetro representa el número de portadores de carga generados y que finalmente son recolectados en sus respectivos electrodos a un potencial aplicado de cero volts. La  $J_{SC}$  está determinada principalmente por la irradiación de luz, el número de fotones absorbidos, la eficiencia de la generación pares electrón-hueco y el transporte de los portadores de carga [56]. También está relacionada con las capas buffer, la morfología de la capa activa, el espesor de esta, movilidad de los portadores, entre otros. Finalmente, se ha reportado que para obtener un valor alto de  $J_{SC}$  es necesario tener una baja resistencia en serie ( $R_S$ ) y un alto valor de resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) [45].

### Voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ )

El  $V_{OC}$  se define como el voltaje al cual la salida de corriente neta de la CSO es cero, obtenido bajo condiciones de iluminación. En una CSO con arquitectura de BHJ, el  $V_{OC}$  se define de manera proporcional a la diferencia de los niveles de energía  $HOMO_D$  y



el LUMO<sub>A</sub>. Aunque también puede ser afectado por las funciones de trabajo de los electrodos de contacto. Sin embargo, la morfología de la capa activa, así como la recombinación no geminada puede contribuir en el V<sub>OC</sub> [32].

De manera ideal el V<sub>OC</sub> está dado por la expresión:

$$V_{OC,max} = \frac{E_g}{q} = \left[ \frac{LUMO_{acceptor} - HOMO_{donor}}{q} \right] \quad (1.1)$$

### Factor de llenado (FF)

El factor de llenado es una medida de la calidad de la CSO en términos de potencia. Es decir, es la medida de la cantidad de potencia disponible para ser extraída del dispositivo.

El FF se define como:

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{A_1}{A_2} \quad (1.2)$$

donde  $V_{max}$  y  $J_{max}$  son el voltaje y la densidad de corriente en el punto de máxima potencia de salida ( $P_{max}$ ) producida por el dispositivo, respectivamente. La representación gráfica del FF se puede observar en la Figura 1.9, donde se muestran el área  $A_1$  (amarillo) producida por el producto de  $V_{max}$  y  $J_{max}$ ; y el área  $A_2$  (cian) originada por el producto de  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ . Para el caso de una celda ideal, el factor de llenado depende de la característica J-V de un diodo ideal con factor de idealidad igual a uno, ya que idealmente no es posible obtener una respuesta abrupta ( $A_1=A_2$ ). En los dispositivos reales, el valor es siempre menor que 1, debido a que es influenciado por el valor de  $R_s$  y  $R_{SH}$ , así como la difusión (la cual depende de la movilidad) y la recombinación de portadores de carga principalmente [30, 32].

### Eficiencia de conversión de potencia

La eficiencia de conversión de potencia (PCE) es el parámetro más importante de las CSO, el cual evalúa el rendimiento del dispositivo, definido como la relación entre la

potencia de salida y la intensidad de la luz incidente sobre la celda. Por lo tanto, la PCE es directamente asociada a la eficiencia de la generación y disociación del excitón, así como a la eficiencia de extracción de carga. La PCE puede determinarse a partir de la expresión:

$$PCE = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \quad (1.3)$$

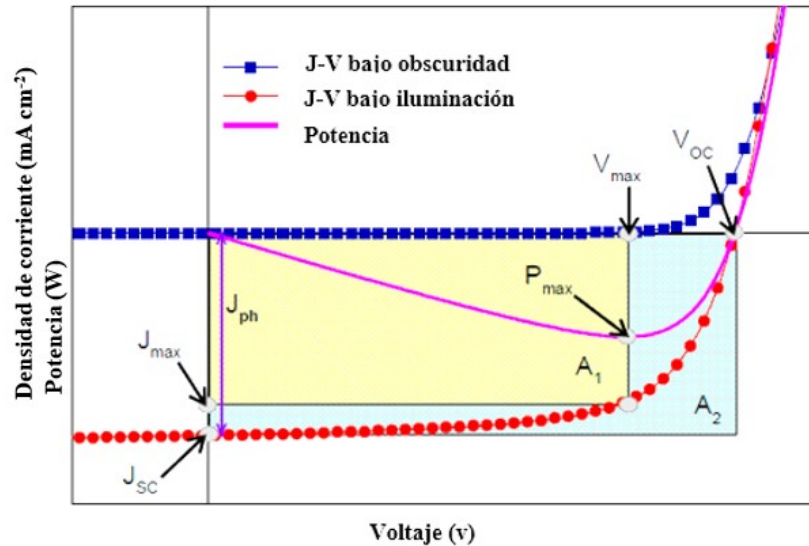


Figura 1.9. Curvas características J-V en oscuridad y bajo iluminación.

## 1.6 Circuito equivalente de una celda solar orgánica

Para todo dispositivo es necesario conocer cómo es su comportamiento desde el punto de vista eléctrico. Para ello se utilizan modelos circuitales que emulan el comportamiento eléctrico de los dispositivos a partir de elementos eléctricos básicos como, diodos, resistencias, fuentes de corriente, fuentes de voltaje, etc. También, nos puede proporcionar información detallada de los procesos físicos que tienen lugar en el interior del dispositivo.

### 1.6.1 Modelo estándar de un diodo

El modelo más sencillo utilizado para reproducir el comportamiento eléctrico de celdas solares consta de un diodo (que representa el comportamiento de la heterounión) en paralelo con una fuente de corriente continua que simula la corriente fotogenerada ( $I_L$ ). Adicionalmente, se contempla una resistencia en serie ( $R_S$ ) que tiene en cuenta el comportamiento no ideal de los contactos e interfaces y una resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) que modela las fugas de corriente debidas a recombinación en la capa activa o defectos del dispositivo. El circuito equivalente se muestra en la Figura 1.10 [57].

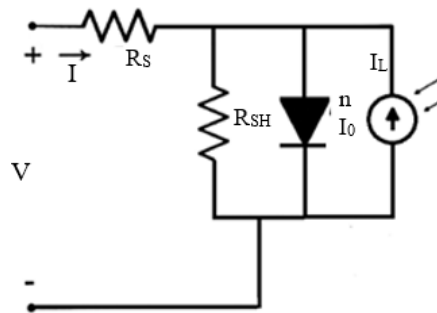


Figura 1.10. Modelo estándar de un diodo.

Aplicando la Ley de Kirchoff para corrientes sobre el circuito y posteriormente aplicando la Ley de Ohm, se llega a la ecuación que relaciona el valor de  $I$ :

$$I = I_0 \left( e^{\frac{q(V-I R_S)}{n k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - I R_S}{R_{SH}} - I_L \quad (1.4)$$

donde  $n$  es el factor de idealidad del diodo,  $I_0$  es la corriente de saturación,  $T$  es la temperatura en kelvin y  $k$  es la constante de Boltzmann. El factor de idealidad  $n$  refleja el mecanismo de transporte de carga dominante en la capa activa. Si  $n = 1$ , el mecanismo de transporte en la capa activa es por difusión. Para  $n = 2$ , el mecanismo de transporte es por recombinación. Si  $1 < n < 2$ , el mecanismo de transporte es una combinación entre difusión y recombinación. Si  $n > 2$  puede asociarse con la presencia de trampas profundas y poco profundas en la mayor parte de la capa activa, teniéndose así un mecanismo de conducción por saltos (hopping) o bien por tuneo [58]. Este modelo se utiliza para realizar el ajuste de las curvas  $J$ - $V$  de celdas recién fabricadas.

Cuando se tienen celdas solares que presentan una deformación en la curva J-V, conocida como “forma S” (descrito a detalle en la sección 4.2.2) este modelo deja de ser válido, por lo tanto, es necesario realizar una modificación al modelo de 1 diodo.

### 1.6.2 Modelo de tres diodos

García-Sánchez y Ortiz-Conde et al. propusieron una modificación al modelo de 1 diodo [57, 59]. El cual incluye dos diodos extras (Figura 1.11) que permiten describir el comportamiento que algunas CSO presentan, generalmente un aumento exponencial de la corriente para voltajes mayores al  $V_{OC}$ . Con esta modificación se permite modelar adecuadamente todas las regiones de la curva J-V. Los diodos  $D_2$  y  $D_3$ , son asociados a las interfaces entre las capas buffer (ETL y HTL) y los contactos metálicos.

La corriente que fluye por los subcircuitos conectados en serie viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$I = I_{01} \left( e^{\left( \frac{qV_1}{n_1 kT} \right)} - 1 \right) + \frac{V_1}{R_{SH}} - I_L \quad (1.5)$$

$$I = I_{03} \left( e^{\left( \frac{qV_2}{n_3 kT} \right)} - 1 \right) - I_{02} \left( e^{\left( \frac{-qV_2}{n_2 kT} \right)} - 1 \right) \quad (1.6)$$

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.

Este modelo se utiliza para realizar el ajuste de las curvas  $J-V$  cuando los dispositivos comienzan a degradarse y dichas curvas presentan la forma de S, descrita en la sección 4.3.

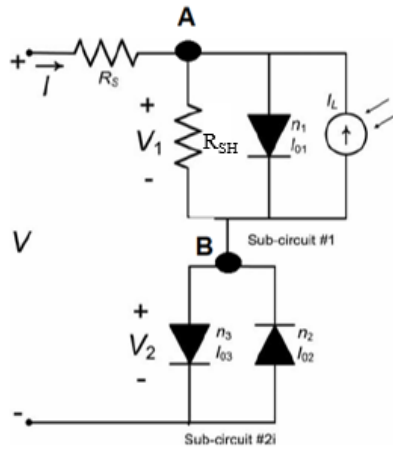


Figura 1.11. Modelo circuital de 3 diodos.

## 1.7 Resistencia en serie ( $R_S$ ) y en paralelo ( $R_{SH}$ )

La resistencia en serie ( $R_S$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) describen la pérdida de corriente durante el proceso de colección de carga. La  $R_S$  describe la resistencia debida a los contactos, capas buffer y capa activa. El parámetro más afectado debido a una alta  $R_S$  es el FF, afectando directamente en la disminución de eficiencia de la celda. Por otra parte, la  $R_{SH}$  describe la pérdida de carga debido a la recombinación de los portadores. La cual es asociada a las corrientes de fuga del dispositivo o por defectos localizados que se crean durante el proceso de fabricación. Un bajo valor de  $R_{SH}$  implica que la corriente a través de la heterounión se redujo, por lo tanto, el  $V_{OC}$  y FF también decrecen, afectando directamente a la eficiencia de la CSO.

Generalmente, una aproximación del valor de  $R_S$  puede ser calculado del inverso de la pendiente de la curva J-V en la región de voltaje mayor al  $V_{OC}$ . Mientras que la aproximación de  $R_{SH}$ , es generalmente calculada del inverso de la pendiente de la curva en la región de corriente de corto circuito.

## 1.8 Resumen

En el capítulo 1 se presentó una introducción de los materiales semiconductores orgánicos, así como las diferentes arquitecturas de las CSO que se han utilizado, haciendo énfasis en la estructura con capa activa de heterounión de volumen, así como en las características y uso de las capas transportadoras de huecos o electrones. Se presentan y describen los parámetros de desempeño de la CSO, obtenidos a partir de la curva característica de densidad de corriente-voltaje (J-V) de la celda solar. También, se describen diferentes modelos circuitales empleados para representar una CSO.

## Capítulo 2

### Proceso de fabricación, caracterización y protocolo de degradación de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos

En este capítulo, son descritas las características de los materiales utilizados en la fabricación de las CSO para este trabajo de tesis, los polímeros PTB7, PTB7-Th y el fulereno PC<sub>70</sub>BM, usados en la capa activa, así como los materiales utilizados como ETL (PFN, ZnO y TiO<sub>x</sub>) y HTL (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> y NiO). También se hace una breve descripción de los métodos de depósito de película delgada utilizados en este trabajo de tesis. Se describe a detalle todo el proceso seguido para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos. Se hace una breve descripción de los métodos de caracterización utilizados para los dispositivos fabricados (caracterización eléctrica y óptica). Finalmente, se describen los protocolos de degradación aplicados (ISOS-D-1) para el estudio de degradación de las celdas.

#### 2.1 Materiales

##### 2.1.1 Capas de transporte o capas buffer

Como se describió en la sección 1.4, las capas de transporte son colocadas entre la capa activa y los electrodos. Estas capas mejoran el alineamiento de los niveles de energía en las interfaces capa activa/electrodos, y reducen la barrera de la interfaz formada por el contacto directo de la capa activa y los contactos metálicos. Esto hace que haya una mejor colección de carga y reducción en la recombinación superficial. Las mismas capas buffer actúan como protección, retardando así la difusión de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> hacia la capa activa, lo que se refleja en una mayor estabilidad y una lenta degradación del dispositivo fotovoltaico. Las capas de transporte son seleccionadas, principalmente, en función de sus niveles de energía y propiedades de transporte de carga. Se pueden clasificar como capa transportadora de huecos (HTL) y capa transportadora de electrones (ETL).

### 2.1.1.1 Capa transportadora de electrones (ETL)

En esta sección se describen las características de los diferentes materiales que se utilizaron como ETL en la fabricación de las CSOs para la realización de este trabajo, PFN, ZnO y TiO<sub>x</sub>.

#### ➤ PFN

El PFN es un polímero, poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN, adquirido de One-material Company), con peso molecular (PM) ~ 44.5 kg/mol. Es un material soluble en agua/alcohol y se puede utilizar como ETL en CSO con estructura invertida (CSOi) debido a sus propiedades de inyección/transporte de electrones altamente eficiente [60]. Sus niveles de energía HOMO y LUMO son de -5.6 eV y -2.1 eV, respectivamente. En el trabajo realizado por He et al [21], han demostrado que el PFN puede modificar la función de trabajo (WF) del ITO, que se reduce de -4,7 eV a -4,1 eV, contribuyendo a la formación de un buen contacto óhmico en la interfaz ITO/capa activa del dispositivo. Tomando en cuenta lo anterior, se elige utilizarlo como ETL en las celdas de referencia fabricadas, para comparar los parámetros de rendimiento con dispositivos fabricados con ZnO y TiO<sub>x</sub>. En este trabajo, el PFN se disolvió en metanol (99.8% anhidro) a una concentración de 1.84 mg/ml, usando como aditivo una pequeña cantidad de ácido acético glacial (pureza de 99.7%) a una concentración de 1.84 µl/ml, ambos adquiridos de Sigma-Aldrich, el depósito de PFN se realizó mediante la técnica de recubrimiento por rotación (Spin coating) sobre el ITO, obteniéndose una película delgada de PFN (del orden de 10 nm). En la Figura 2.1 se muestra la estructura química del PFN.



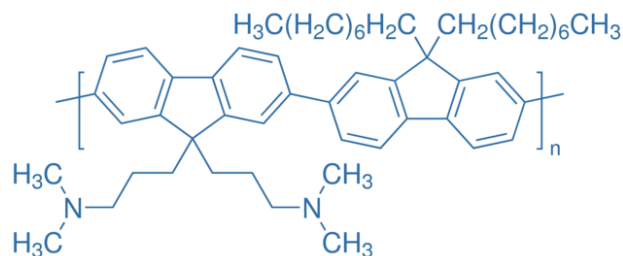


Figura 2.1. Estructura química del PFN.

## ➤ ZnO

El óxido de zinc (ZnO), es un óxido metálico altamente transparente (80%), que se ha estudiado muy ampliamente para la fabricación de dispositivos debido a las propiedades que ofrece, como una energía de banda prohibida directa de 3.37 eV y una movilidad de electrones de  $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [61-63]. Por estas características que presenta el ZnO, se elige como ETL para la fabricación de CSO en este trabajo. Otra característica que presenta el ZnO es un material que puede ser procesado fácilmente en forma de solución y ser depositado sobre sustratos como el ITO a temperatura ambiente mediante varios métodos de depósito. Los métodos de depósito pueden ser: recubrimiento por rocío químico, recubrimiento por inmersión y recubrimiento por rotación. Este último, es uno de los métodos más utilizados, ya que, es posible obtener películas con una uniformidad relativamente alta y control del espesor por igual. Sin embargo, no es un método compatible con el proceso continuo a gran escala, como el procesamiento de rollo a rollo (roll-to-roll, R2R). Por otro lado, la técnica de impresión por inyección de tinta (IJP), también es muy prometedora para la producción a gran escala y comercialización de CSO<sub>i</sub>, debido a su compatibilidad con el proceso R2R. La posibilidad de obtener un patrón de un diseño sin ningún proceso químico, es decir, sin ningún proceso de fotolitografía y también una reducción del desperdicio de solución del material, son algunas de las ventajas que ofrece esta técnica. En este trabajo de tesis, el ZnO fue depositado mediante la técnica de impresión por inyección de tinta (IJP). La tinta de ZnO utilizada (adquirida de Sigma Aldrich con una concentración en peso de 2.5%), consistió de nanopartículas (NPs) cristalinas de ZnO con un tamaño de  $12 \pm 4 \text{ nm}$ , que están dispersas en isopropanol y propilenglicol [64, 65].

### ➤ $\text{TiO}_x$

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_x$ ) es un material que ha sido investigado ampliamente como ETL en la fabricación de CSO<sub>i</sub>, debido a su alta movilidad de electrones y buena transparencia. Se reporta que el  $\text{TiO}_x$  además de ser un buen conductor de electrones, también puede actuar como un espaciador óptico en CSOs. Debido a estas características, se seleccionó para estudiar su impacto en las CSO fabricadas y poder compararlas con las CSO fabricadas con PFN como ETL (ver sección 3.2). En este trabajo el  $\text{TiO}_x$  fue depositado por la técnica de recubrimiento por rotación y fue preparado mediante el método sol-gel, en el que se disolvió isopropóxido de titanio (precursor del titanio, pureza de 99.999%) en 2-metoxietanol (pureza de 99.9%) con etanolamina (pureza de 99%) que actúa como estabilizador. Todos los materiales utilizados para obtener el  $\text{TiO}_x$  fueron adquiridos de Sigma-Aldrich.

#### **2.1.1.2 Capa transportadora de huecos (HTL)**

En esta sección se describen las características de los diferentes materiales que se utilizaron como HTL en la fabricación de las CSO para la realización de este trabajo,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ .

### ➤ $\text{V}_2\text{O}_5$

El óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) es uno de los óxidos metálicos más utilizados como HTL, debido a que posee un ancho de banda prohibida de 2.8 eV y una función de trabajo de  $-7.0$  eV (valores reportados usando evaporación térmica de alto vacío a una presión  $\leq 1 \times 10^{-6}$  mbar) [66]. Debido a que ofrece un excelente contacto óhmico con los materiales orgánicos donadores de la capa activa que se utilizaron en este trabajo (PTB7 y PTB7-Th) se eligió como HTL para las CSO fabricadas en este trabajo. Se depositó mediante la técnica de evaporación térmica en condiciones de alto vacío. El material fue comprado en Sigma-Aldrich con una pureza de 99.9%.

### ➤ MoO<sub>3</sub>

El óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) es un óxido metálico que ha llamado mucho la atención debido a su alta función de trabajo (6.9 eV) [67, 68] y debido a que puede actuar como una barrera de difusión de los iones metálicos y oxígeno hacia la capa activa, previniendo de esta manera una rápida degradación del dispositivo [68]. En celdas solares orgánicas puede utilizarse como HTL tanto en la estructura invertida como en la estándar. Por las características antes mencionadas se eligió como material HTL para dispositivos fabricados en este trabajo y así poder compararlos con dispositivos que tienen como HTL V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO y apilamientos V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MoO<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NiO (diferentes espesores). En este trabajo el MoO<sub>3</sub> (adquirido de Sigma-Aldrich, pureza de 99.97%) se depositó mediante evaporación térmica en condiciones de alto vacío (a una presión  $\leq 1 \times 10^{-6}$  mbar) para la fabricación de CSOi.

### ➤ NiO

El óxido de níquel (NiO) es un material que tiene una función de trabajo de  $\sim -4.7$  eV [66], un ancho de banda prohibida amplio (3.6 eV) y una transparencia óptica de  $\sim 85\%$  [69] que lo hacen una opción viable para su uso como HTL. Yu et al. exploró el efecto de variar el espesor de NiO sobre el rendimiento de la CSO con una estructura invertida, encontrando que un espesor de 2 nm es suficiente para evitar el contacto directo del ánodo con la capa activa, logrando bloquear electrones de manera eficiente, teniendo un contacto óhmico y mejorando el transporte de huecos [70]. A pesar de que no se tienen mejores eficiencias que al utilizar V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o MoO<sub>3</sub>, en este trabajo se eligió utilizarlo como HTL en un apilamiento encima del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y poder analizar el rendimiento y su estabilidad (ver secciones 3.1 y 4.2). En esta investigación el NiO se depositó mediante la técnica de evaporación térmica en condiciones de vacío a una presión  $\leq 1 \times 10^{-6}$  mbar. El NiO fue comprado de Sigma-Aldrich, pureza de 99.97%.

### 2.1.2 Capa activa

La capa activa de las CSO<sub>i</sub> fabricadas para este trabajo de tesis se basaron en dos materiales poliméricos donadores, los polímeros Poli([4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tiofenodiilo) (PTB7) y el poli([2,6'-4,8-di[5-etilhexiltienil]benzo[1,2-b;3,3-b]ditiófeno)[3-fluoro-2[(2-etilhexil) carbonil]tieno [3,4-b]tiofenodiilo) (PTB7-Th). Como material aceptor se utilizó el [6,6] éster metílico del ácido fenil-C71-butírico (PC<sub>70</sub>BM).

#### 2.1.2.1 Polímero donador (PTB7 y PTB7-Th)

El PTB7 es un polímero tipo P de ancho de banda prohibido pequeño (1.6 eV), cuyos niveles de energía HOMO y LUMO son de -5.15 eV y -3.31 eV, respectivamente [71]. Posee un valor de movilidad de  $5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y un coeficiente de absorción de  $\sim 9.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  en el rango del visible de 550 nm a 750 nm, con picos de absorción en 624 nm y 682 nm [72]. Tiene un peso molecular de 128 kg/mol y un índice de polidispersidad de 2.1 [32].

El PTB7-Th, también conocido como PCE10, PBDTTT-EFT, es una variante mejorada de la familia PTB, con valores de energía HOMO y LUMO de -5.22 eV y -3.63 eV, respectivamente y un ancho de banda prohibida de 1.59 eV [72]. Posee un valor de movilidad de  $2.83 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , la cual es mayor que la del PTB7. Tiene picos de absorción en 720 nm y 785 nm [73]. Por las buenas características anteriormente descritas que ofrecen estos polímeros, fueron elegidas para el desarrollo de este trabajo de tesis.

#### 2.1.2.2 Material aceptor (PC<sub>70</sub>BM)

El PC<sub>70</sub>BM es un material orgánico derivado del fullereno, con niveles de energía HOMO y LUMO de -5.9 eV y -3.9 eV, respectivamente, así como un ancho de banda prohibida de 1.8 eV y picos de absorción en 375 nm y 480 nm [71]. En este trabajo de tesis se utilizó sólo el PC<sub>70</sub>BM como material aceptor en todos los dispositivos fabricados,

debido a su fuerte absorción en el rango del visible, así como una movilidad de  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [74, 75].

En la Figura 2.2 se muestra la estructura química de los polímeros PTB7, PTB7-Th y el fulereno PC<sub>70</sub>BM.

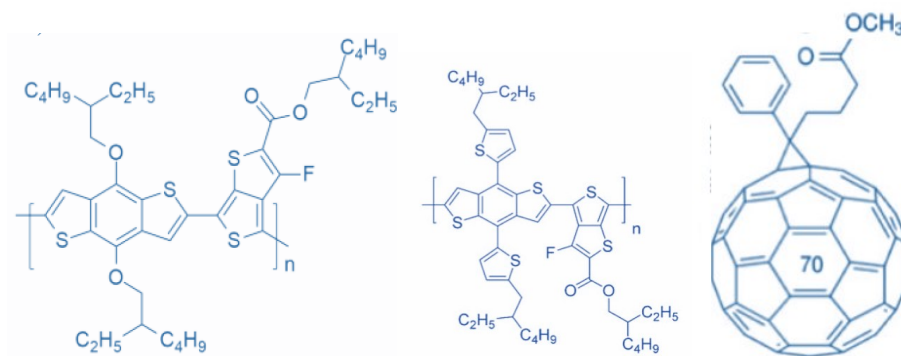


Figura 2.2. Estructura química del PTB7, PTB7-Th y el PC<sub>70</sub>BM.

## 2.2 Técnicas de depósito de los materiales orgánicos e inorgánicos

En este trabajo de tesis se fabricaron CSOi con diferentes materiales tanto en la capa activa, así como diferentes materiales de ETL y HTL. Fueron usadas diferentes técnicas de depósito de materiales, tales como: recubrimiento por rotación (spin coating, SC), impresión por inyección de tinta (ink jet printing, IJP) y evaporación térmica (TE), que a continuación se describen.

### 2.2.1 Recubrimiento por rotación

El método de recubrimiento por rotación, por sus siglas en inglés, spin coating (SC) es la técnica más importante a nivel de laboratorio para el desarrollo de las celdas solares a base de materiales orgánicos. La técnica de depósito también es conocida como de películas delgadas, debido a que genera una alta uniformidad estructural y repetibilidad de la capa [76]. El proceso de SC se basa en la aplicación de una solución sobre un

substrato que se fija por un efecto de vacío, el cual está sobre un soporte horizontal que gira. Posteriormente, se aplica una velocidad de giro, controlada a ciertas revoluciones por minuto y por la acción de la fuerza centrífuga creada, la solución se dispersa sobre el substrato formando una película delgada, y en ese instante se presenta también la evaporación del disolvente y por lo tanto, dejando una película homogénea y sólida del material diluido [76].

Esta técnica ofrece cierto control sobre los parámetros de depósito tales como velocidad, aceleración y tiempo de rotación de forma relativamente sencilla. El espesor de la película depende del valor de velocidad de giro controlado, aceleración, tiempo total de centrifugado, cantidad de solución inicialmente depositada sobre el substrato, viscosidad y concentración de la solución. Las desventajas de este método son las grandes pérdidas de material ( $> 90\%$ ) y que es un método que no se puede utilizar en un proceso continuo a gran escala, como el R2R [77]. Los equipos utilizados para este trabajo fueron los modelos WS-400B-6NPP/LITE y WS-650MZ-23NPP/LITE, ambos de la marca Laurell Technologies Corporation. Los materiales depositados mediante esta técnica fueron las ETL (PFN y  $TiO_x$ ), y las soluciones de la capa activa (PTB7:PC<sub>70</sub>BM y PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM). Este proceso se puede visualizar en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Técnica de depósito de recubrimiento por rotación.

### 2.2.2 Impresión por inyección de tinta (IJP)

Es una técnica relativamente nueva, muy prometedora para la producción y comercialización de CSO a gran escala. Entre sus ventajas se encuentran la compatibilidad con el proceso R2R y la reducción del desperdicio de material. Es una técnica que ayuda a evitar procesos de fotolitografía y el uso de mascarillas para la obtención de patrones. Su funcionamiento se basa en una cantidad fija de tinta (gotas) que se expulsa de una boquilla mediante una membrana piezoeléctrica, la cual se controla mediante la aplicación de un voltaje al piezoinyector para ejercer una presión y contraer la cámara. De esta manera, el cartucho se llena de tinta y al superar el umbral de presión en la boquilla se expulsa una gota. El espesor, al igual que la resolución de la película depositada dependen de la velocidad de impresión, la tensión superficial, la viscosidad de la tinta, la distancia entre gotas y del voltaje aplicado [77, 78]. En este trabajo de tesis, se demuestra que se puede aplicar con éxito el método de IJP para el depósito ZnO como ETL para la fabricación de CSO con estructura invertida. La película del material ZnO fue depositada utilizando una impresora Fujifilm DIMATIX DMP-2800. En la Figura 2.4 se muestra la impresora utilizada y el principio de funcionamiento de la técnica de IJP.

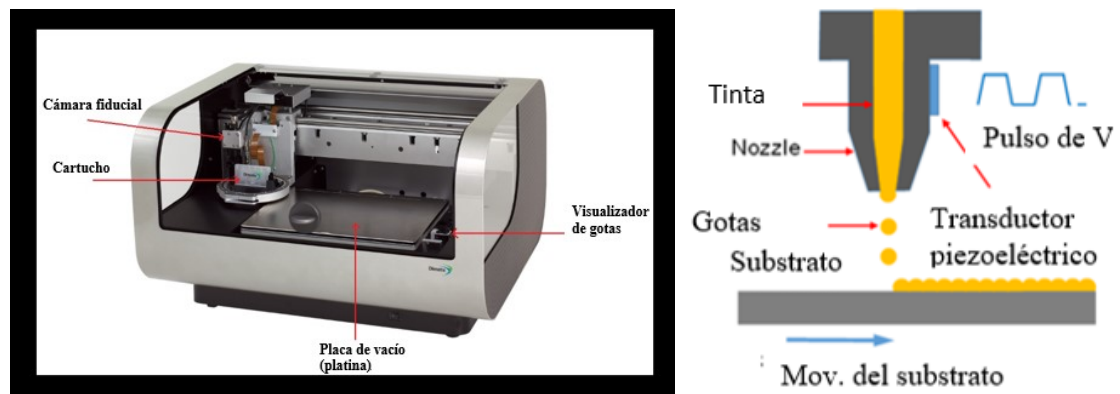


Figura 2.4. Técnica de depósito de impresión por inyección de tinta.

### 2.2.3 Evaporación térmica (TE)

La técnica de evaporación térmica es una de las técnicas más usadas para depositar películas delgadas mediante vacío. La técnica se ha utilizado principalmente para depositar metales, no metales o aleaciones de metales, óxidos metálicos y materiales orgánicos.

El proceso de TE implica varios pasos secuenciales: el material a depositar se coloca en un recipiente de tungsteno o molibdeno (bote o filamento) ubicado, generalmente, en la parte inferior del equipo de vacío. Mientras que el sustrato es colocado en la parte superior de la cámara de vacío. Enseguida, se procede a realizar vacío en la cámara. Una vez alcanzada una presión del orden de  $1 \times 10^{-6}$  Torr, se procede con la evaporación y depósito del material según sea el proceso. El material colocado en el bote o filamento se calienta mediante un flujo de corriente eléctrica que se hace pasar a través de éste. Alcanzada una temperatura suficientemente alta (llegando a la temperatura de fusión) empieza a fundirse y después pasa al estado gaseoso donde empieza la evaporación. Algunos materiales no pasan por el estado líquido, sino que van directo del estado sólido al gaseoso, se subliman. El material evaporado se desplaza desde el filamento en todas las direcciones accesibles en línea recta dentro de la cámara, hasta que se alcanza un obstáculo, por ejemplo, el sustrato o cualquier otra superficie en la cámara de vacío y este se deposita sobre aquella superficie. Si un sustrato se coloca apropiadamente detrás de una máscara de sombra, entonces el material se condensa en la superficie del sustrato en un área definida por la mascarilla [76, 77].

Tomando en cuenta las buenas características que ofrece este método de depósito, este proceso descrito aquí se utilizó para el depósito de los óxidos metálicos ( $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  y  $NiO$ ) y el metal Ag como contacto. El equipo de evaporación utilizado fue el modelo MB20/MB200 de MBRAUN. La Figura 2.5 muestra el esquema del equipo de evaporación térmica utilizado y el principio de operación de la técnica.



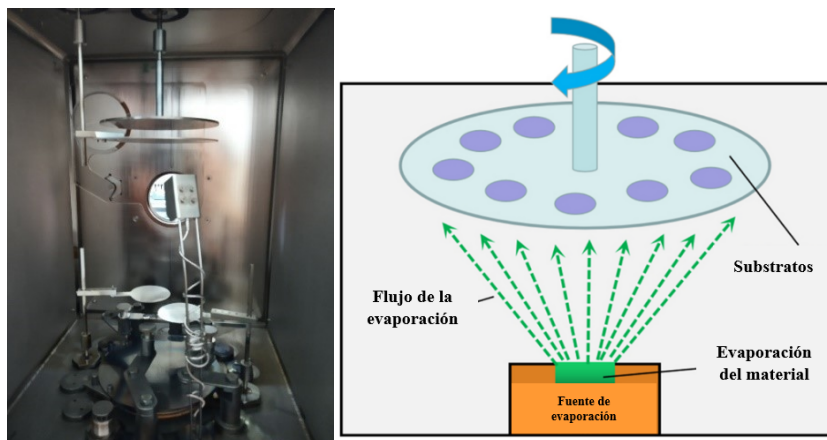


Figura 2.5. Técnica de depósito mediante evaporación térmica.

### 2.3 Proceso de fabricación de las CSOs

La fabricación de una CSO no requiere condiciones controladas de altas temperaturas o ultra alto vacío, lo que en principio hace a esta tecnología económicamente más accesible. Sin embargo, por la serie de dificultades asociadas a la degradación y eficiencia de conversión, debido a la facilidad con la que los materiales orgánicos reaccionan químicamente con elementos que están comúnmente presentes en el medio ambiente, tales como el  $O_2$  o moléculas de  $H_2O$ , se producen cambios graduales en sus propiedades eléctricas y ópticas que reducen el tiempo de vida de estos dispositivos. En este trabajo todas las CSO con estructura invertida fueron fabricadas sobre sustrato de vidrio (15 mm x 15 mm) con el patrón de ITO ya definido (resistencia nominal de hoja de  $10 \Omega/sq$ ) para conformar el cátodo, adquiridos de PsiOTec Ltd. Posterior a un proceso de limpieza y tratamiento en UV de los sustratos, se llevó a cabo el proceso de depósito secuencial de la ETL, la capa activa, la HTL y el contacto de plata (ánodo). A continuación, se describe a detalle cada paso del proceso.

### 2.3.1 Limpieza de sustratos (con y sin solventes)

Los sustratos de vidrio con capa de ITO se lavan con detergente (alconox o extran) diluido en agua desionizada, tallando suavemente la superficie de ITO con una tela o esponja con la finalidad de no rayar la superficie de ITO. Posteriormente se enjuagan con agua desionizada, se secan uno a uno con N<sub>2</sub> de alta pureza y se colocan en un soporte. A continuación se introducen en acetona y se aplica ultrasonido durante 10 min; posteriormente se cambian a metanol y finalmente a isopropanol, aplicando ultrasonido por 10 min en cada etapa. Después de esto, se secan con un flujo de N<sub>2</sub> de alta pureza y posteriormente se secan a 120 °C en un horno de convección durante 20 min. A partir de este paso ya se tienen limpios los sustratos, listos para darles un tratamiento en UV. La Figura 2.6 muestra el esquema del proceso de limpieza de sustratos.



Figura 2.6. Limpieza de sustratos de vidrio con ITO.

### 2.3.2 Tratamiento en UV

Este tratamiento se realiza con la finalidad de eliminar todos los posibles residuos orgánicos de la superficie del ITO y tener una superficie más hidrofílica para una mejor adherencia de depósito del material ETL. El tratamiento con UV aplicado es de 15 min. En la Figura 2.7 se presenta el esquema del proceso de limpieza con UV.



Figura 2.7. Tratamiento en UV.

### 2.3.3 Depósito de la capa transportadora de electrones (ETL)

Debido a que los dispositivos fabricados son con una estructura invertida, la capa transportadora de electrones se depositó encima de la capa de ITO. Como ya se mencionó previamente, las ETL depositadas fueron ZnO, PFN y TiO<sub>x</sub>. A continuación, se detallan los parámetros para la preparación y depósito de las capas.

#### ➤ ZnO

Se utilizó una tinta comercial de ZnO (adquirida de Sigma Aldrich) en forma de nanopartículas (NPs) de tamaño  $12 \pm 4$  nm. Las NPs de ZnO están dispersas al 2,5% en peso en isopropanol y propilenglicol, presentando una viscosidad de  $11 \pm 3$  mPa·s. La tinta ZnO NPs se sometió a ultrasonido durante 10 min y se filtró a través de un filtro de PTFE de 0.2  $\mu$ m. Usando la impresora de inyección de tinta por el método piezoeléctrico DIMATIX DMP-2800, se imprimió un patrón cuadrado de ZnO de 11 x 11 mm<sup>2</sup> sobre el substrato de vidrio con ITO. Se calentó un único piezodispensador de 1 pL de volumen de gota a la misma temperatura de la platina de la impresora ( $\sim 30$  °C), durante todo el proceso de inyección de gotas para optimizar la uniformidad de la capa impresa de ZnO. Al fijar el espaciado de las gotas a 15  $\mu$ m, la frecuencia de inyección máxima a 4 kHz y controlar la velocidad de caída de las gotas a 15 m/s para obtener una resolución de 1695 dpi, se imprimió con éxito un patrón de ZnO continuo y apropiado como ETL en un ambiente de aire. Posteriormente, las muestras se sinterizaron en un horno convencional a 200 °C  $\pm 1$  °C, durante 10 min en ambiente de N<sub>2</sub>. El espesor final de ZnO obtenido mediante esta técnica fue de 45 nm [64, 65].

### ➤ TiO<sub>x</sub>

La solución de TiO<sub>x</sub> utilizada en este trabajo fue preparada por el método de sol-gel. La solución madre consiste en mezclar 2 ml de isopropóxido de titanio (99.999% de pureza), 10 ml de 2-metoxietanol (99.9% de pureza) y 1 ml de etanolamina (99% de pureza), todos adquiridos todos de Sigma-Aldrich. Los reactivos se mezclaron en un vial ámbar de vidrio dentro de una caja de guantes en una atmósfera de N<sub>2</sub> de grado semiconductor, pureza de 99.999%. La mezcla se agitó durante 3 h a 120 °C para obtener una solución de TiO<sub>x</sub> que posteriormente se diluyó en metanol (99.8%, adquirido de Sigma-Aldrich) en una relación en volumen de 1:6. Posteriormente, la solución diluida se agitó durante 1 h y se filtró a través de un filtro de PTFE de 0.2 μm. A continuación, se realizó el depósito por SC, tomando 70 μl de solución de TiO<sub>x</sub> y depositándolo sobre cada substrato con ITO a 6000 rpm durante 45 s bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>, obteniendo finalmente una capa de TiO<sub>x</sub> de 15 nm de espesor. Con la finalidad de convertir el precursor en TiO<sub>x</sub> por hidrólisis, a las muestras se le dio un tratamiento térmico a 400 °C en condiciones de aire ambiental por 1 h. La temperatura se incrementó con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min [27, 32].

### ➤ PFN

La solución de PFN fue preparada disolviendo 5.5 mg de PFN (adquirido de One-material Company) en 3 ml de metanol (99.8% anhídrido) y 5.5 μl de ácido acético glacial (99.7 %), ambos adquiridos de Sigma Aldrich). Después de preparar la solución de PFN se agitó y calentó a 40 °C durante 18 h. Posteriormente, se filtró la solución a través de un filtro de PTFE de 0.2 μm, finalmente, se depositó 70 μl de solución de PFN en un ambiente de N<sub>2</sub> mediante la técnica de SC a 4000 rpm por 60 s, obteniendo un espesor de 10 nm. Posteriormente, se realiza un secado de todas las muestras en una cámara de vacío durante 3 h, debido a que, la lenta de evaporación del solvente es un factor importante para la obtención de una película orgánica delgada más uniforme [79].

### 2.3.4 Depósito de la capa activa

Después de obtener el correcto depósito de la capa de ETL, se procede a realizar el depósito de la capa activa, PTB7:PC<sub>70</sub>BM o PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM. La preparación de las soluciones y las condiciones de depósito se describen a continuación.

#### ➤ PTB7:PC<sub>70</sub>BM

La solución de la capa activa de PTB7:PC<sub>70</sub>BM se preparó en una relación en peso de 1:1.5, disuelto en clorobenceno (99.8% anhidro) y 1,8-diiodoctano (98% estabilizado con cobre), ambos de Sigma-Aldrich, con una relación de volumen de 97:3. La concentración de la solución PTB7:PC<sub>70</sub>BM fue de 25 mg/ml. Después de preparada la solución, se dejó agitando por 18 h a 40 °C, con la finalidad de mejorar la morfología de la capa activa al momento del depósito, y además se le dio un envejecimiento a la solución por 48 h bajo oscuridad. Posteriormente, previo al depósito mediante la técnica de SC, la solución se filtró usando un filtro de PTFE de 0.2 µm. Finalmente, se realizó el depósito sobre cada substrato encima de la ETL previamente depositada. La cantidad de solución fue de 70 µl depositada y se giró a 750 rpm durante 30 s, obteniéndose un espesor de 100 nm. El PTB7 fue adquirido de One-material Company, mientras el PC<sub>70</sub>BM fue adquirido de Ossila.

#### ➤ PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM

La capa activa de PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM fue depositada bajo los mismos parámetros de depósito que la capa de PTB7:PC<sub>70</sub>BM, es decir; mismos solventes, aditivo, concentración de la solución, tiempo de agitación, envejecimiento y mismas condiciones de depósito. El depósito de la capa activa en ambas soluciones fue dentro de una caja de guantes, en atmósfera de N<sub>2</sub>. Posteriormente, todos los substratos se secan en una cámara de vacío para después depositar la capa de HTL y finalmente el contacto superior.

### 2.3.5 Depósito de la capa transportadora de huecos (HTL)

Para una CSO de estructura invertida, encima de la capa activa se deposita el material de HTL. Para este trabajo se depositaron 3 materiales distintos,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  y  $NiO$  y diferentes configuraciones de apilamientos ( $V_2O_5/MoO_3$  y  $V_2O_5/NiO$ ). Los 3 materiales se depositaron por la técnica de evaporación térmica (TE) en condiciones de alto vacío a una presión  $\leq 1 \times 10^{-6}$  mbar, haciendo uso de una máscara de sombra para definir el área activa de las CSOi. Los 3 materiales fueron evaporados a una velocidad de depósito de  $\sim 0.01$  nm/s. Todos los materiales fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Se fabricaron diferentes estructuras, que posteriormente se describirán a detalle (ver capítulo 3), se depositaron diferentes espesores de los materiales:  $V_2O_5$  (3 nm),  $MoO_3$  (1 nm, 2 nm, 5 nm y 10 nm) y  $NiO$  (0.5 nm, 1 nm y 2 nm).

### 2.3.6 Depósito del contacto superior

Después de evaporar los materiales de HTL, uno a uno, se procedió a evaporar el material de contacto en la parte superior del arreglo de HTL. El ánodo, para este trabajo se utilizó plata (Ag, de 99.99% de pureza, adquirida de Testbourne Ltd.) para todas las estructuras fabricadas. La velocidad de depósito para la Ag osciló entre 0.01 nm/s y 0.05 nm/s. El espesor de Ag depositado fue de 100 nm. Se eligió la plata debido a que presenta un buen contacto óhmico con los materiales utilizados de la capa activa y los materiales de HTL.

## 2.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

En esta sección se hace una breve descripción de los métodos de caracterización (eléctrica y óptica) utilizados en los dispositivos, tanto recién fabricados, como durante el proceso de degradación. La caracterización eléctrica consistió en las técnicas de medición de corriente-voltaje y espectroscopía de impedancia, mientras que la caracterización

óptica se llevó a cabo midiendo la eficiencia cuántica externa de los dispositivos recién fabricados. Dado que, después de terminado el proceso de fabricación de las CSO<sub>i</sub>, es necesario realizar inmediatamente la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos, antes de que comiencen a degradarse durante las primeras horas debido al efecto de “Burn-in”, el cual se describe a detalle en la sección 4.2.1. La caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos se realiza en un ambiente de N<sub>2</sub> fuera de la caja de guantes, para ello los substratos se colocan en un porta muestras sellado (holder), dichas muestras son montadas en el holder dentro de la caja de guantes, por lo que permanecen en el mismo ambiente, aunque se saquen de la caja de guantes, Figura 2.10c. Es importante mencionar que después de la caracterización de los dispositivos recién fabricados, se realizaron estudios de degradación de las celdas bajo diferentes condiciones; encapsuladas y en ambientes de aire y N<sub>2</sub>. Dicho monitoreo de las celdas consistió en la caracterización eléctrica (I-V y espectroscopía de impedancia) a diferentes tiempos, acorde con los protocolos ISOS-D-1 para analizar su estabilidad y degradación (ver capítulo 4).

#### 2.4.1 Eficiencia cuántica externa (EQE)

La eficiencia cuántica externa (EQE), es definida como el porcentaje de fotones incidentes que finalmente dan lugar a la generación de portadores de carga, que logran ser colectados en los contactos de la CSO. El valor de EQE depende de la absorción de luz de ciertas longitudes de onda dependiendo del material, del transporte y de la recombinación de los portadores de carga de la siguiente manera [80]:

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

donde:

$\eta_A$  es la eficiencia de absorción,

$\eta_{ED}$  es la eficiencia de disociación del excitón,

$\eta_{CS}$  es la eficiencia de separación del excitón

$\eta_{CC}$  es la eficiencia de colección de carga

En este trabajo, la EQE fue medida haciendo uso de un sistema IPCE-DC de la marca Lasing, que consta de una lámpara Oriol de Xenón (150 W), un monocromador motorizado, un medidor de potencia y una unidad de fuente digital Keithley 2400. El monocromador se utiliza para separar fotones de una longitud de onda en particular mediante el uso de una estructura de rejillas internas. El sistema se calibró utilizando una celda de referencia 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. La técnica EQE se utiliza para analizar las diferencias que se presentan en los espectros de EQE asociadas a las diferentes configuraciones de HTL y ETL que se tienen en las CSO<sub>i</sub> fabricadas, que se describen detalladamente en la sección 3.2.

#### 2.4.2 Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia (IS), es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de los mecanismos de transporte y pérdida que están involucrados en la extracción de carga en una CSO. En este trabajo de tesis, esta técnica se utilizó para estudiar el efecto que se tiene en las propiedades del transporte de carga que tiene lugar en las interfaces capa activa/ETL y capa activa/HTL cuando se usan diferentes materiales en la HTL y ETL.

Este método consiste en aplicar a la CSO una pequeña señal de corriente alterna (AC) sobre un voltaje de polarización en corriente directa (DC), se hace un barrido en la frecuencia de la señal de AC y se registra la respuesta de la impedancia ( $Z$ ). Si se grafica el negativo de la parte imaginaria de la impedancia ( $-Z_{\text{imaginario}}$ ) con respecto a la parte real de la impedancia ( $Z_{\text{real}}$ ) se genera uno o más semicírculos, que son típicos en CSO, los cuales son asociados con la transferencia de carga en las interfaces capa activa/electrodos [27, 81]. El análisis de los datos de impedancia en CSO generalmente se realiza a partir del gráfico de Nyquist ( $Z_{\text{real}}$  vs  $-Z_{\text{imaginario}}$ ), donde a partir de modelos circuitales eléctricos equivalentes se puede describir el la respuesta global del dispositivo al cuantificar las contribuciones resistiva y capacitiva al espectro de impedancia en todo el rango de frecuencia de la medición.



Los espectros de impedancia pueden ser representados en términos de elementos resistivos/capacitivos (RC) para describir los procesos internos de las CSO, Figura 2.8b. En la Figura 2.8a se muestra el espectro de impedancia ( $Z_{RC}$ ) en el plano complejo de un subcircuito RC, como se mencionó, resulta en un espectro en forma de semicírculo, expresada en términos individuales de sus componentes real e imaginario de  $Z_{RC}$ , dada por la expresión [81]:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad 2.2$$

En el límite de baja frecuencia  $Z_{RC} = R$  y en límite de alta frecuencia  $Z_{RC} = \frac{1}{i\omega C} = Z_C$ . El punto máximo del semicírculo es dado por  $\omega_p \tau = 1$ , donde  $\omega_p = 2\pi f_p$  es el pico de frecuencia y  $\tau$  es la constante de tiempo del subcircuito RC, que indica su velocidad de respuesta. Hay que notar que conforme aumenta la frecuencia, el gráfico tiende hacia el origen, como se indica en las flechas de la Figura 2.8a.

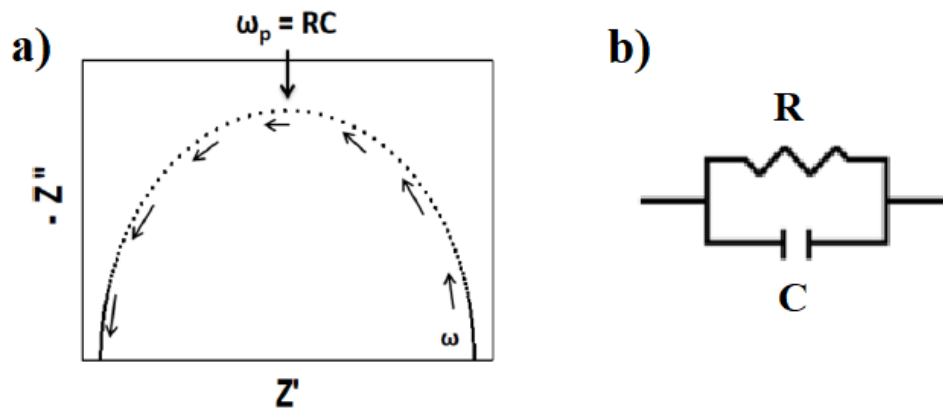


Figura 2.8. a) Gráfico de Nyquist del espectro de impedancia de un circuito RC. b) Diagrama de un circuito RC.

Para este trabajo, los espectros de impedancia obtenidos de manera experimental se ajustaron haciendo uso del software IviumSoft, utilizando un modelo eléctrico equivalente con tres subcircuitos de resistencia/capacitancia (RC) en serie (Figura 2.9). Cada elemento RC del circuito equivalente se asocia con la resistencia y capacitancia de las capas que conforman la CSO<sub>i</sub>. Al momento de realizar el ajuste, es necesario añadir una resistencia en serie ( $R_s$ ) relacionada con la resistencia de contacto y efectos del

cableado. En el presente trabajo se relaciona cada subcircuito RC con el material utilizado como ETL, capa activa y HTL, descrito a detalle en la sección 3.5. Las mediciones de IS se realizaron para voltajes de polarización de 0 V, 0.25 V, 0.79 V, 1 V en condiciones de iluminación a un sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , usando el espectro AM 1.5G), haciendo un barrido de frecuencias desde 5 Hz y 1 MHz, con una amplitud de la señal de AC de 20 mV.

Una característica común observada es que los radios de los semicírculos disminuyen a medida que el voltaje aplicado aumenta, ya que la extracción de carga se vuelve más eficiente. Por lo que se realizan mediciones a varios valores de voltaje aplicados para observar cómo es comportamiento de los valores de resistencia y capacitancia. Para los diferentes dispositivos fabricados donde se varía el material de ETL y HTL, se puede obtener información de cómo afecta al transporte y extracción de carga en las CSO, haciéndolo más o menos eficiente. También, a partir de los valores de R y C se puede determinar que capa de material es la que determina el rendimiento del dispositivo.

Mediante mediciones de IS, se puede monitorear la degradación de CSO, analizando el comportamiento de las curvas de impedancia en función del tiempo, donde es de esperarse un incremento en los radios de los semicírculos, ya que se espera una disminución en la extracción de carga en los electrodos, debido al aumento de los valores de resistencia y variación de los valores de capacitancia. Esto podría darnos información muy interesante, mostrándonos un panorama más amplio de cual capa es la que se degrada más rápido en función del tiempo observando cómo es la variación de la constante de tiempo  $\tau$  de cada subcircuito RC, por lo tanto, determinar cuál capa de material es la que está afectando a las propiedades de los mecanismos de transporte en la extracción de carga.

En la Figura 2.9 se muestra el equipo utilizado en la caracterización de IS (analizador de impedancia HP-4192A) y el circuito equivalente utilizado para el ajuste de las curvas IS.

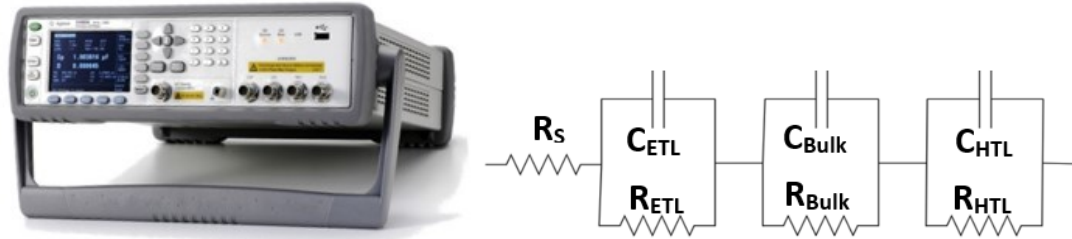


Figura 2.9. Analizador de impedancia HP-4192A y circuito equivalente.

### 2.4.3 Caracterización eléctrica (J-V)

Una de las características principales que mejor describen una celda solar es la relación densidad de corriente-voltaje (J-V), la cual se obtiene mediante la caracterización eléctrica de la celda, que consiste en determinar su eficiencia de conversión bajo condiciones de iluminación AM 1.5 (Air Mass 1.5). Éste es el estándar del espectro solar a nivel del mar cuando el ángulo cenit del sol es aproximadamente  $48^\circ$ . Es decir, la condición Air Mass se define como la razón del camino óptico recorrido a través de la atmósfera de un haz de luz solar entre el camino óptico recorrido cuando el sol se encuentra directamente en el cenit (a nivel del mar) [82].

La caracterización eléctrica J-V de las CSOs fabricadas, se realizó en condiciones de iluminación ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM 1.5G equivalente a 1 sol) y obscuridad, haciendo uso de un medidor-fuente Keithley 2400. Se usó un simulador solar Abet Technologies modelo 11000 clase tipo A con arco de Xenón para reproducir las condiciones de 1 sol. La intensidad de la luz se calibró utilizando una celda solar de silicio monocristalino certificado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL, por sus siglas en inglés).

Se realizaron las mediciones J-V de todas las celdas, tanto en luz como en obscuridad recién fabricadas y posteriormente cuando se les monitoreó en condiciones de degradación bajo diferentes atmósferas. Las mediciones bajo degradación de las CSOs se realizaron bajo los protocolos de la Cumbre Internacional de la Estabilidad Fotovoltaica Orgánica (ISOS, por sus siglas en inglés), la cual se revisa a detalle en la sección 2.5. La

Figura 2.10 muestra el arreglo de los equipos para realizar la caracterización J-V. La discusión detallada se presenta en el capítulo 4.

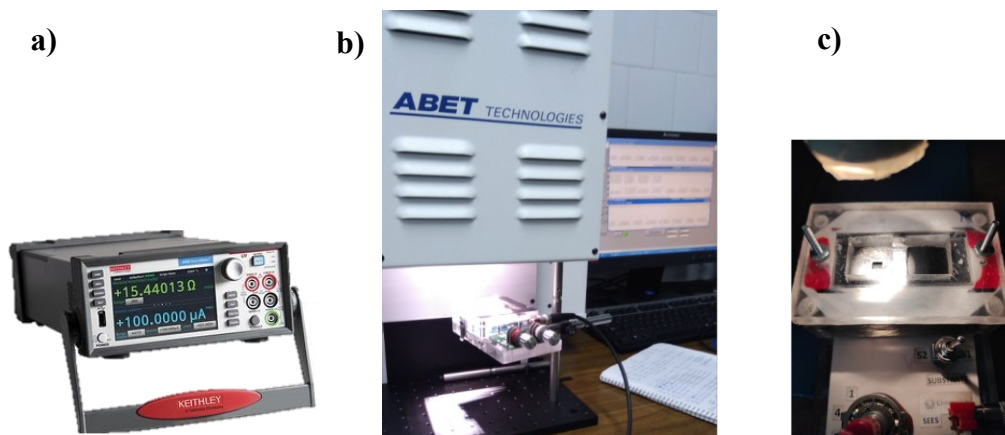


Figura 2.10. Equipos utilizados para realizar la caracterización J-V; a) fuente Keithley 2450, b) simulador solar y c) CSOi montadas en holder.

## 2.5 Protocolo de degradación ISOS-D-1

Después de realizar la caracterización de las CSOs justo después de ser fabricadas, se procedió a realizar estudios de degradación bajo diferentes condiciones para cada estructura fabricada, para ello se monitoreo mediante mediciones J-V en función del tiempo. Algunas estructuras de CSOi fabricadas se encapsularon, otras se dejaron en ambiente de  $N_2$  y otras se sacaron al aire sin ninguna protección.

Esta caracterización J-V en función del tiempo se realizó siguiendo los protocolos regidos por la Cumbre Internacional de la Estabilidad Fotovoltaica Orgánica (ISOS, por sus siglas en inglés), las cuales incluyen estudios bajo luz constante o almacenados en oscuridad y si el estudio se lleva a cabo en el interior o el exterior. Dentro de estos protocolos se tienen 3 niveles, 1, 2 y 3, básico, intermedio y avanzado, respectivamente. Adicionalmente, estos protocolos contemplan letras que indican el tipo de prueba que se va a realizar, es decir, O (outdoor), para estudios realizados en muestras expuestas al aire libre, I (Indoor), estudios realizados en condiciones de laboratorio, D (Dark), para el análisis realizado con las muestras almacenadas en oscuridad, sólo expuestas a luz

durante la medición J-V (menos de 1 min en cada medición). Para este trabajo, los estudios de degradación se llevaron a cabo siguiendo los protocolos ISOS-D-1, es decir, un estudio básico de dispositivos almacenados en obscuridad, bajo diferentes condiciones de degradación (encapsulado, aire y N<sub>2</sub>), el análisis detallado se presenta en el capítulo 4. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los parámetros que estipula el protocolo ISOS-D-1 [83].

Para tener un análisis detallado del proceso de degradación de las CSOs, los protocolos de ISOS, indica que es necesario determinar cuatro pares de valores, para describir con precisión el patrón de decaimiento de al menos un parámetro de desempeño de una CSO. Comúnmente se analiza el parámetro de PCE, pero se le puede dar seguimiento a los otros tres parámetros de desempeño restantes ( $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  y FF).

El primer par de parámetros a seguir, usando el protocolo ISOS, son  $E_0$  y  $T_0$ . El primer parámetro representa la variable a medir (por ejemplo la PCE) recién fabricada y el segundo parámetro el tiempo en que fue medido (es decir el tiempo de referencia a 0 h), respectivamente.

El segundo par de valores son  $E_{80}$  y  $T_{80}$ , que representan el valor de desempeño del dispositivo después de que haya decaído un 20% de su PCE inicial y el tiempo en que tarda en alcanzar este valor, respectivamente.

Tabla 2.1 Parámetros del protocolo ISOS-D-1

Tipo de medición	Temperatura	Humedad relativa (R.H.)	Almacenamiento	Fuente de iluminación
Obscuridad	22±1°C	50±5%	Caja	AM1.5G

El tercer par de valores son  $E_S$  y  $T_S$ , que representan el valor de desempeño del dispositivo después de que ocurre una caída de PCE y se estabiliza en un cierto intervalo su valor, es decir, esto se utiliza cuando el dispositivo fotovoltaico no se analiza inmediatamente bajo las condiciones de prueba de estabilidad. El parámetro  $E_S$  corresponde a un valor de PCE

definido arbitrariamente por el usuario en algún tiempo  $T_s$ , el cual sería el nuevo tiempo de referencia ( $T_s = 0$  h).

Finalmente, el cuarto par de valores es  $E_{S80}$  y  $T_{S80}$ , que representan el valor de desempeño del dispositivo después de que haya decaído un 20% a partir de la medición  $E_s$ , que ocurre en el tiempo  $T_{S80}$ . En la Figura 2.11 se muestran los parámetros anteriormente descritos [83].

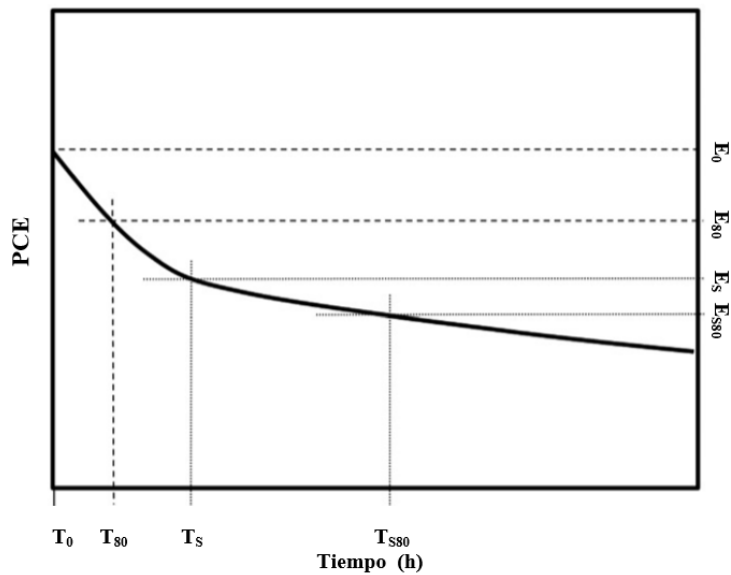


Figura 2.11. Parámetros en la curva PCE vs tiempo acorde con el protocolo ISOS D-1.

## 2.6 Resumen

En este capítulo, se describieron las características de los materiales utilizados en la fabricación de las CSOi, tanto materiales orgánicos utilizados en la capa activa, así como, los óxidos metálicos utilizados como ETL y HTL. También se hizo una descripción de los métodos de depósito de película delgada utilizados en este trabajo de tesis, que incluyó el uso de una impresora de inyección de tinta por el método piezoeléctrico, para el depósito de la capa de ZnO utilizada como ETL en CSOs con estructura invertida. Se describe a detalle el proceso de la fabricación de los dispositivos, así como todas las condiciones de preparación de las soluciones y depósito de cada capa según la estructura a analizar.

El capítulo también contiene una descripción de los métodos de caracterización utilizados para los dispositivos fotovoltaicos, tanto recién fabricados, como durante el proceso de degradación, cuyos resultados se analizan en el capítulo 3.

Finalmente, se describen los protocolos de degradación seguidos en este trabajo para el estudio de estabilidad y degradación de las diferentes estructuras fabricadas. Estos protocolos fueron establecidos por la Cumbre Internacional de la Estabilidad Fotovoltaica Orgánica (ISOS-D-1) y fueron seguidos para analizar el comportamiento de los parámetros de desempeño a través del tiempo de las diferentes estructuras fabricadas.

## Capítulo 3

### Análisis del desempeño de celdas solares orgánicas invertidas fabricadas con diferentes capas de transporte

En este capítulo se describe y analiza el desempeño de CSOi de heterounión de volumen basadas en PTB7 y PTB7-Th como material donador y PC<sub>70</sub>BM como material aceptor en la capa activa. Para la fabricación de estos dispositivos se utilizaron PFN, ZnO y TiO<sub>x</sub> como ETL. Así mismo, se utilizaron V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub> y diferentes combinaciones de apilamientos de estos materiales como HTL. En el contacto superior (ánodo) se utiliza Ag y como contacto inferior (cátodo) se utiliza el ITO. Las condiciones y métodos de depósito empleados para la fabricación de estos dispositivos se describen a detalle en las secciones 2.3.3-2.3.6.

En la Figura 3.1 se ilustra la estructura invertida de las celdas solares de heterounión de volumen utilizada en este trabajo de tesis, en la cual, como se ha estado indicando, se variaron los materiales que cumplen la función de capas de transporte (ETL y HTL), así como el material donador en la capa activa, descritos a detalle en las secciones 3.1 y 3.2.

Posteriormente, se presenta un análisis del desempeño de las diferentes estructuras recién fabricadas, en la cual se analiza el efecto de variar los materiales y arreglos de estos en las capas de transporte ETL y HTL. Para ello se realiza un análisis de la caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos. Mediante la técnica de Espectroscopía de impedancia (IS) se realiza un análisis del efecto que se tiene en las propiedades de los mecanismos de transporte de carga que predominan en el dispositivo y cual capa de material es la que determina su funcionamiento.

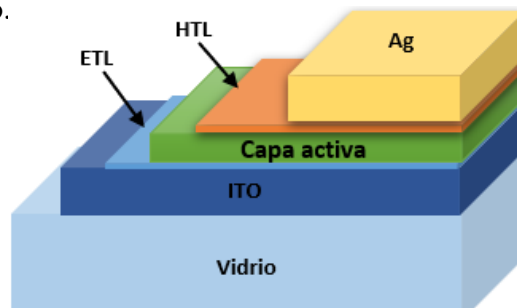


Figura 3.1. Ilustración esquemática de la estructura de los dispositivos fabricados.



### 3.1 Celdas fabricadas en ambiente de nitrógeno (N<sub>2</sub>)

En esta sección se describen y clasifican los diferentes grupos de CSO<sub>i</sub> que se fabricaron en una atmósfera de N<sub>2</sub>. La preparación de las soluciones, el depósito de las capas a base de estas soluciones (PFN, TiO<sub>x</sub> y capa activa) y las evaporaciones térmicas de (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO y Ag) fueron realizados dentro de una caja de guantes, ya que cuenta con el equipo de evaporación dentro de ella, en condiciones de H<sub>2</sub>O < 0.1 ppm y O<sub>2</sub> < 0.1 ppm, respectivamente.

#### 3.1.1 Celdas fabricadas con PFN como ETL, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO y sus apilamientos como HTL.

En la primera clasificación se utilizó como ETL al PFN, la capa activa fue la mezcla de PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM y diferentes HTLs. En las celdas solares orgánicas del Tipo A-1, Tipo A-2 y Tipo A-3, se utilizó un solo material como HTL, siendo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO y MoO<sub>3</sub>, respectivamente. En las celdas Tipo B se utilizó un arreglo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y encima de éste una delgada capa de MoO<sub>3</sub>. Los espesores de MoO<sub>3</sub> para los dispositivos Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3 fueron 1 nm, 2 nm y 5 nm, respectivamente. Para las celdas de Tipo C, se utilizó un arreglo similar de dos materiales, depositando primero V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y encima de éste una delgada capa de NiO. Los espesores de NiO para las CSO<sub>i</sub> de Tipo C-1, Tipo C-2 y Tipo C-3 fueron 0.5 nm, 1 nm y 2 nm. Cabe destacar que las CSO<sub>i</sub> de Tipo A-1 son las que se utilizan como referencia en este trabajo de tesis, por lo tanto, las comparaciones se llevarán a cabo con respecto a este grupo de dispositivos. Debido a que la única variante que se tiene respecto entre los grupos de CSO<sub>i</sub> es el arreglo de materiales en la HTL, las variaciones que se tengan en el rendimiento de conversión de las celdas serán asociadas a este cambio.

A continuación, se muestra la clasificación de las estructuras fabricadas:

Tipo A-1	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/Ag
Tipo A-2	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/NiO (2 nm)/Ag
Tipo A-3	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/MoO <sub>3</sub> (10 nm)/Ag
Tipo B-1	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/MoO <sub>3</sub> (1 nm)/Ag
Tipo B-2	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/MoO <sub>3</sub> (2 nm)/Ag
Tipo B-3	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/MoO <sub>3</sub> (5 nm)/Ag
Tipo C-1	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/NiO (0.5 nm)/Ag
Tipo C-2	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/NiO (1 nm)/Ag
Tipo C-3	ITO/PFN/PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3 nm)/NiO (2 nm)/Ag

### 3.1.2 Celdas fabricadas con TiO<sub>x</sub> como ETL y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> y sus apilamientos como HTL

En una segunda clasificación de celdas se utilizó el TiO<sub>x</sub> como ETL, la mezcla de PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM como capa activa y fueron usados diferentes arreglos de HTL. Para las CSOi de Tipo D-1 se tiene únicamente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como HTL, mientras que para las de Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D4, se tiene un arreglo de 2 materiales, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y diferentes espesores de MoO<sub>3</sub>, 1 nm, 2 nm y 5 nm, respectivamente. Las celdas de Tipo D-1 son las que se utilizan como referencia. En esta segunda clasificación, la única variante también es el arreglo de capas que se utiliza como HTL y se analiza el efecto que se tiene al variar los materiales utilizados como ETL, ahora utilizando TiO<sub>x</sub> en lugar de PFN.

Se fabricaron las siguientes estructuras:

- Tipo D-1 ITO/TiO<sub>x</sub>/PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3 nm)/Ag
- Tipo D-2 ITO/TiO<sub>x</sub>/PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3 nm)/MoO<sub>3</sub> (1 nm)/Ag
- Tipo D-3 ITO/TiO<sub>x</sub>/PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3 nm)/MoO<sub>3</sub> (2 nm)/Ag
- Tipo D-4 ITO/TiO<sub>x</sub>/PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3 nm)/MoO<sub>3</sub> (5 nm)/Ag

## 3.2 Celdas fabricadas parcialmente en aire

En esta sección, se describen los grupos de CSOi que se fabricaron en un ambiente parcialmente en aire. Es decir, la preparación de las soluciones, el depósito de las capas a base de estas soluciones, PFN y capa activa (mezcla de PTB7:PC<sub>70</sub>BM), se realizaron en una atmósfera de N<sub>2</sub> dentro de una caja de guantes, mientras que, el depósito de ZnO mediante la técnica de IJP y el depósito de HTL y Ag se realizó por evaporación térmica, donde el equipo se encuentra fuera de la caja de guantes. El tiempo que las estructuras fueron expuestas a la atmósfera de aire con la capa activa ya depositada, solo correspondió al tiempo que tomó en colocar las muestras en el evaporador para depositar el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y de cambiar el bote por un filamento de tungsteno para evaporar Ag, que servirá para los contactos, éste fue de 8 min, aproximadamente.

### 3.2.1 Celdas fabricadas utilizando ZnO depositado mediante impresión por inyección de tinta

Finalmente, se fabricaron dos grupos más de dispositivos, los de tipo E-1 (celdas de referencia) y las de Tipo E-2, en las cuales, se utilizó la mezcla PTB7:PC<sub>70</sub>BM como capa activa, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como HTL y la variante fue el depósito de ZnO como ETL mediante una técnica relativamente poco explorada en aplicaciones fotovoltaicas, como lo es la técnica de impresión por inyección de tinta (IJP), aunque algunos autores han reportado

la fabricación de transistores de película delgada [84], micro fotodetectores [85] y CSOi [65, 86]. Las condiciones de depósito de esta capa se encuentran descritas a detalle en las secciones 2.2.2 y 2.3.3.

Se fabricaron las siguientes dos estructuras:

Tipo E-1      ITO/PFN/PTB7:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag

Tipo E-2      ITO/ZnO/PTB7:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag

En la Tabla 3.1 se muestran los valores reportados de HOMO, LUMO y función de trabajo de los materiales utilizados en las diversas estructuras fabricadas para este trabajo [66, 67, 87].

Tabla 3.1 Valores de los niveles de energía (tomados de la literatura [66, 67, 87])

de los materiales utilizados en la fabricación de todos los grupos de CSOi.

Descripción del dispositivo	HOMO o BV* [eV]	LUMO o BC* [eV]	E <sub>F</sub> [eV]
ITO	----	----	-4.7
Ag	----	----	-4.3
PFN	-5.6	-2.1	----
ZnO	-7.3	-3.95	----
TiO <sub>x</sub>	-4.4	-6.1	----
PTB7	-5.15	-3.31	----
PTB7- Th	-5.67	-3.81	----
PC <sub>70</sub> BM	-6.1	-4.3	----
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-9.5	-6.7	----
MoO <sub>3</sub>	-9.7	-6.8	----

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

### 3.3 Caracterización eléctrica

La característica densidad de corriente – voltaje (J-V) de los diferentes grupos de CSOi recién fabricadas, fueron medidas en ambiente de N<sub>2</sub> bajo obscuridad y luz (espectro AM 1.5G) a una intensidad de 100 mW/cm<sup>2</sup>. En la Figura 3.2a se muestra la característica J-V de los diferentes grupos de dispositivos (Tipo A, Tipo B y Tipo C) bajo iluminación. Así mismo, en la Figura 3.2b se muestra la característica J-V de los dispositivos fotovoltaicos bajo obscuridad.

En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de los parámetros de desempeño de las CSOi recién fabricadas, tales como J<sub>SC</sub>, V<sub>OC</sub>, FF, PCE, R<sub>s</sub> y R<sub>SH</sub> en función de las diferentes configuraciones de HTL de los dispositivos. Para una comparación más confiable, los valores promedio y la desviación estándar fueron obtenidos de 12 dispositivos de cada grupo de CSOi analizados.

Las CSOi de Tipo B-1, celdas con el apilamiento V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3 nm)/MoO<sub>3</sub> (1 nm), son las que mostraron el valor más alto de PCE, con un valor de 10.58% y un valor promedio de 10.30±0.24. Este mismo grupo mostró el valor más alto de J<sub>SC</sub> y FF, con un valor de J<sub>SC</sub> máximo de 18.4 mA cm<sup>-2</sup> y un valor promedio de 18.09±0.30 mA cm<sup>-2</sup>, un valor de FF máximo de 72.75% y con un valor promedio de 72.27±0.50%.

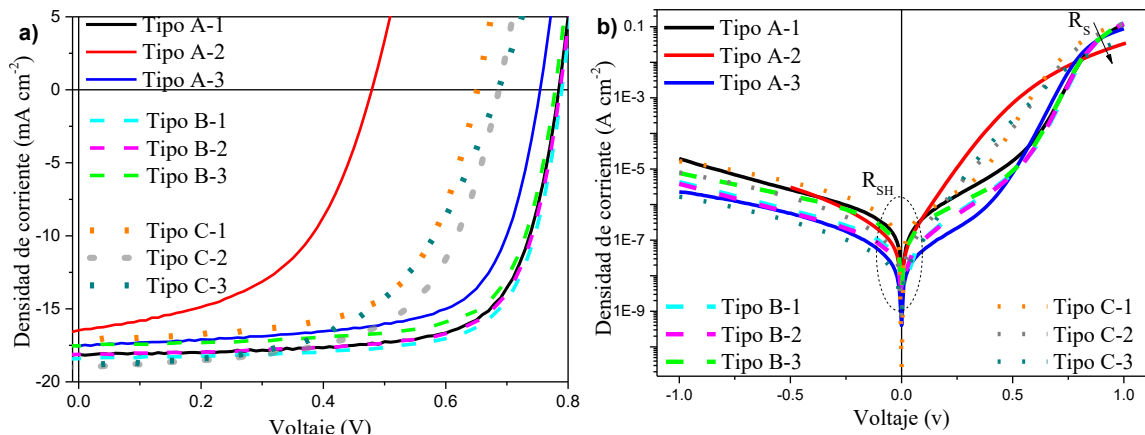


Figura 3.2. Curvas características J-V de cada grupo de dispositivos (Tipo A, Tipo B y Tipo C) recién fabricados, medidos (a) a 1 sol y (b) en obscuridad.

En cuanto a los valores de  $V_{OC}$ , los valores medios más altos fueron de alrededor de 790 mV, obtenidos por los dispositivos Tipo B-2 ( $V_2O_5/MoO_3$ : 3 nm /2 nm). Resulta trascendente e interesante que todos los dispositivos con arreglo de apilamiento  $V_2O_5/MoO_3$  muestran valores de  $V_{OC}$  más altos que los dispositivos con una sola capa de HTL, ya sea  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  o  $NiO$ . Sin embargo, las CSO<sub>i</sub> con una sola capa de  $NiO$  (Tipo A-2) exhibieron el valor de  $V_{OC}$  más bajo ( $479 \pm 3.50$  mV).

Se ha observado anteriormente que cuando la película de material depositado es muy fina ( $<3$  nm), la cobertura de  $MoO_3$  sobre la superficie puede no ser completa. Sin embargo, cuando el espesor de la película aumenta, la película que se deposita es uniforme y continua, disminuyendo la altura de la barrera y de esta forma obteniendo una mejor extracción de carga, lo que conlleva a un aumento de PCE, como lo reporta Yoosuf, et al. y Matsushima et al. [88, 89]. Las capas más delgadas de  $MoO_3$  (1 y 2 nm) pueden no garantizar una cobertura de superficie homogénea y por esta razón, el comportamiento del HTL está dominado por la capa subyacente de  $V_2O_5$  de 3 nm de espesor. En este sentido, se observa un ligero aumento de  $J_{sc}$ , debido al probable tunelamiento de los portadores de carga a través de una capa muy fina de  $MoO_3$ , lo que se refleja en un ligero aumento de PCE respecto a la celda de referencia, Tipo A-1. Esto mismo podría estar ocurriendo con las celdas de Tipo C-1, Tipo C-2 y Tipo C-3, en las cuales se logra ver un ligero aumento de eficiencia respecto a las celdas de Tipo A-2, donde solo se utiliza  $NiO$  (grupo de celdas con rendimiento más bajo, PCE máximo de 4.04%). Sin embargo, cuando se coloca primero una capa de  $V_2O_5$  y después una delgada capa de  $NiO$ , la eficiencia logra aumentar hasta 8.10% (Tipo C-2), como se puede observar en la Tabla 3.2. A pesar de que los valores de  $R_s$  de las de Tipo C no son demasiado altos respecto a las de Tipo A, se tiene una muy baja  $R_{SH}$  (Tipo A-2). A pesar de que este valor aumenta cuando se tiene el apilamiento  $V_2O_5/NiO$ , se sigue teniendo mucha fuga de corriente, lo cual puede ser atribuido a una mala interfaz creada entre la capa activa y la HTL, ya que, por lo que indican los bajos valores en  $R_{SH}$ , cuando se tiene  $NiO$ , se afecta directamente al desempeño del dispositivo.

En la Figura 3.3a se muestra la característica J-V de los diferentes grupos de dispositivos (Tipo D-1 a Tipo D-4) bajo iluminación. Así mismo, en la Figura 3.3b se muestra la característica J-V de los dispositivos fotovoltaicos bajo oscuridad.

Tabla 3.2 Parámetros de desempeño de CSOi fabricadas con PFN como ETL y diferentes arreglos de HTL ( $V_2O_5$ , NiO,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5/MoO_3$  ( $\neq$  espesores) y  $V_2O_5/NiO$  ( $\neq$  espesores)), medidos bajo el espectro AM 1.5G a  $100 \text{ mW/cm}^2$  de intensidad. Todos los parámetros fueron promediados de 12 dispositivos.

Descripción del dispositivo	$J_{SCavg}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$V_{OCavg}$ [mV]	$FF_{avg}$ [%]	$PCE_{avg}$ [%]	$PCE_{max}$ [%]	$R_{Savg}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$R_{Shavg}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]
Tipo A-1	17.78±0.38	781±3.50	71.63±0.70	9.95±0.21	<b>10.25</b>	1.37±0.08	1350±321
Tipo A-2	16.47±0.25	479±3.50	51.3±0.60	3.85±0.09	<b>4.04</b>	1.75±0.04	179±35
Tipo A-3	17.01±0.32	753±5.00	68.90±0.30	8.95±0.09	<b>9.10</b>	1.75±0.07	1780±230
Tipo B-1	18.09±0.30	787±4.60	72.27±0.50	10.30±0.24	<b>10.58</b>	1.22±0.03	1356±226
Tipo B-2	17.94±0.17	790±1.00	71.82±0.90	10.18±0.12	<b>10.34</b>	1.33±0.06	1295±274
Tipo B-3	17.33±0.20	783±4.60	71.80±0.70	9.74±0.09	<b>9.83</b>	1.35±0.08	1336±230
Tipo C-1	17.09±0.26	650±4.10	63.96±0.61	7.02±0.17	<b>7.20</b>	2.08±0.24	771±54
Tipo C-2	18.94±0.20	690±4.60	61.69±0.56	7.85±0.21	<b>8.10</b>	2.23±0.24	570±95
Tipo C-3	18.88±0.20	690±4.50	52.30±0.55	7.05±0.18	<b>7.20</b>	2.30±0.32	619±48

avg indica el valor promedio de cada parámetro sobre 12 dispositivos.

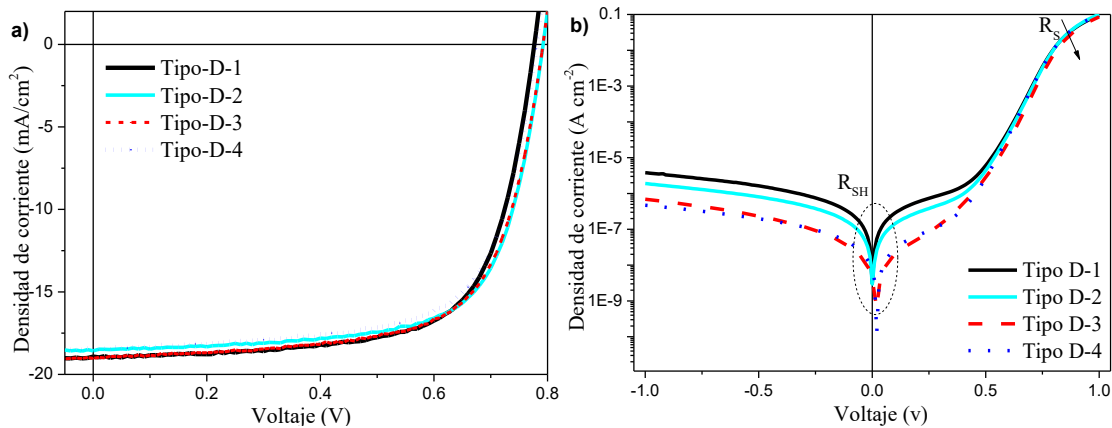


Figura 3.3. Curvas características J-V de cada grupo de dispositivos (Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4) recién fabricados, medidos (a) a 1 sol y (b) en oscuridad.

En la Tabla 3.3 se muestra el resumen de los parámetros de desempeño de las CSOi recién fabricadas, para CSOi con  $\text{TiO}_x$  como ETL y diferentes configuraciones de HTL de los dispositivos.

Las CSOi de Tipo D-2 y Tipo D-3, celdas con apilamientos  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  (3 nm/1 nm y 3 nm/2 nm), son las que mostraron los valores de PCE más cercanos a los mostrados por la celda de referencia (Tipo D-1). La diferencia fue muy pequeña y se podría afirmar que no hubo un cambio significativo. Esto se puede atribuir a la ligera disminución de  $J_{SC}$  cuando se tiene el apilamiento  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ , lo cual se compensa con el ligero aumento en el  $V_{OC}$ . Por lo tanto, los valores de eficiencia se mantienen muy cercanos a los valores de la celda de referencia (Tipo D-1).

En la Figura 3.4 se muestra la característica J-V de los dos grupos de dispositivos (Tipo E-1 y Tipo E-2) bajo iluminación. Así mismo, en la Figura 3.4b se muestra la característica J-V de los dispositivos fotovoltaicos bajo oscuridad.

Tabla 3.3 Parámetros de desempeño de CSOi fabricadas con  $\text{TiO}_x$  como ETL y diferentes arreglos de HTL ( $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  ( $\neq$  espesores)), medidos bajo el espectro AM 1.5G a  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  de intensidad. Todos los parámetros fueron promediados de 12 dispositivos.

Descripción del dispositivo	$J_{SCavg}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$V_{OCavg}$ [mV]	$FF_{avg}$ [%]	$PCE_{avg}$ [%]	$PCE_{max}$ [%]	$R_{Savg}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$R_{Shavg}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]
Tipo D-1	18.86±0.20	776±2.00	68.99±0.30	9.96±0.17	<b>10.21</b>	2.07±0.03	864±166
Tipo D-2	18.34±0.23	787±4.60	69.50±0.30	10.04±0.12	<b>10.20</b>	2.03±0.05	1029±161
Tipo D-3	18.54±0.30	788±3.50	68.70±0.60	10.05±0.16	<b>10.19</b>	2.11±0.07	885±153
Tipo D-4	18.09±0.30	781±3.50	68.60±0.40	9.70±0.13	<b>9.85</b>	2.08±0.04	812±149

avg indica el valor promedio de cada parámetro sobre 12 dispositivos.



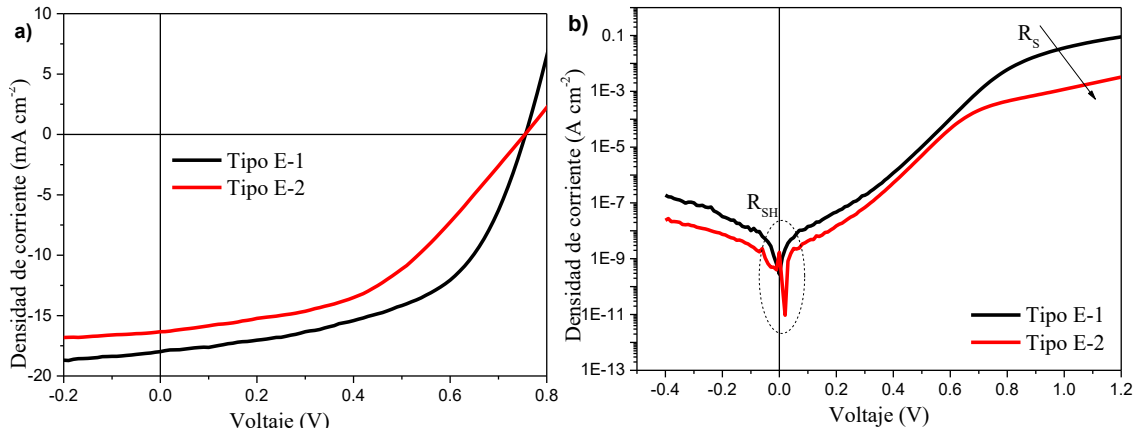


Figura 3.4. Curvas características J-V de los dispositivos Tipo E-1 y Tipo E-2 recién fabricados, medidos (a) a 1 sol y (b) en obscuridad.

En la Tabla 3.4 se muestra el resumen de los parámetros de desempeño de las CSOi recién fabricadas, para CSOi con PFN (Tipo E-1) y ZnO (Tipo E-2) como ETL y  $V_2O_5$  como HTL. Para estos grupos de celdas, en la capa activa se utilizó la mezcla PTB7:PC<sub>70</sub>BM. Como ya se mencionó previamente (revisar sección 3.2 y 3.2.1), este proceso de fabricación fue realizado parcialmente en atmósfera de aire. Las CSOi de Tipo E-2 estuvieron más tiempo al aire, ya que el depósito de ZnO mediante IJP se realiza al aire. Se puede observar en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.4a, que el valor de  $V_{OC}$  es prácticamente similar, mientras el valor de  $J_{SC}$  es menor para la celda de Tipo E-2. Esto puede ser debido a la no óptima homogeneidad de la capa de ZnO depositada por IJP, tal como se indica en el trabajo realizado por Sánchez et al. [65], donde, demostraron que las capas de ZnO depositadas por IJP se pueden aplicar con éxito en la fabricación a baja temperatura de CSOi. Investigaron el efecto de la capa de ZnO como ETL sobre el rendimiento de CSOi basados en PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM como capa activa. La capa de ZnO fue depositada por diferentes técnicas, entre ellas IJP, donde obtuvieron una eficiencia máxima de 7.47%, por lo que, los valores de PCE obtenidos en este trabajo de tesis son comparables con los obtenidos en [65], considerando que nuestras celdas fueron fabricadas parcialmente en aire y con PTB7 como polímero donador, el cual muestra una menor absorción que el PTB7-Th, por lo cual es de esperarse valores menores de PCE. También, se obtuvieron valores de  $J_{SC}$  y FF menores que en la celda de referencia (Tipo

E-1), lo cual puede ser atribuido a los altos valores de  $R_s$  observados, ocasionados por la poca uniformidad en la película de ZnO (ver Figura 3.5), así como por la interfaz con la capa activa.

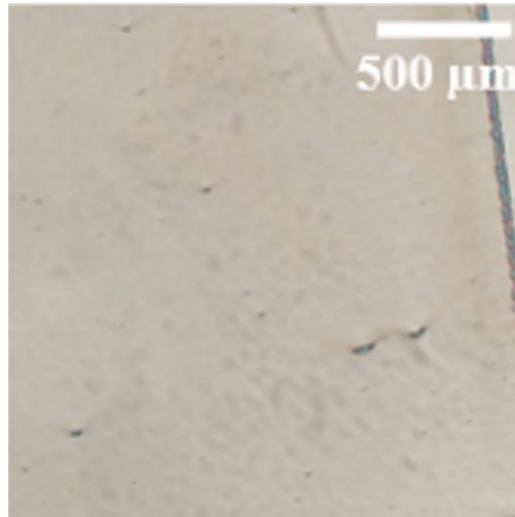


Figura 3.5. Micrografía óptica del patrón impreso con la tinta de ZnO para un espacio entre gotas de 15  $\mu\text{m}$ .

Tabla 3.4 Parámetros de desempeño de CSOi fabricadas con PTB7:PC<sub>70</sub>BM en la capa activa, ZnO y PFN como ETL y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como HTL, medidos bajo el espectro AM 1.5G a 100 mW/cm<sup>2</sup> de intensidad. Todos los parámetros fueron promediados de 12 dispositivos.

Descripción del dispositivo	$J_{SCavg}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$V_{OCavg}$ [mV]	$FF_{avg}$ [%]	$PCE_{avg}$ [%]	$PCE_{max}$ [%]	$R_{Savg}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_{Shavg}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
Tipo E-1	17.95±0.29	756±3.50	54.05±2.30	7.18±0.21	<b>7.34</b>	2.97±0.24	171±45
Tipo E-2	16.45±0.27	755±4.30	45.4±1.30	5.38±0.35	<b>5.64</b>	11.25±0.55	252±55

avg indica el valor promedio de cada parámetro sobre 12 dispositivos.

### 3.4 Caracterización óptica

Las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las CSO<sub>i</sub> de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3, se muestran en la Figura 3.6. Todos los Tipos de CSO<sub>i</sub> exhibieron una forma espectral similar entre 300 nm y 800 nm. Esto es de esperarse, debido a que ambos grupos de celdas tienen la misma capa activa. Se observan pequeñas diferencias en el espectro en la región de longitud de onda entre 350 nm y 420 nm, donde está claro que los dispositivos de Tipo B-1 y Tipo B-2 presentaron un ligero incremento en la respuesta espectral, con respecto a las celdas de Tipo A-1. Las celdas de Tipo B-3 también tienen un comportamiento similar, con un ligero incremento del 3%, en el pico ubicado en 350 nm. En la región de longitud de onda entre 430 nm y 650 nm, se observa una reducción en EQE para los dispositivos de Tipo B-2 y Tipo B-3 en relación con las celdas de Tipo A-1, mientras que las celdas de Tipo B-1 presentaron valores superiores hasta 550 nm, para, posteriormente, arriba de 550 nm, tener valores inferiores a los observados para las celdas de Tipo A-1. Estas ligeras diferencias en los espectros EQE se pueden asociar con la configuración del HTL.

Los dispositivos con capas de MoO<sub>3</sub> más delgadas (1 y 2 nm) mostraron los valores de EQE más altos alrededor de 375 nm de longitud de onda. Por otro lado, los valores de EQE fueron más bajos para dispositivos con una capa más gruesa de MoO<sub>3</sub> (5 nm), para la misma longitud de onda. Es bien sabido que el EQE relaciona la eficiencia de absorción, separación, transporte y recolección de carga dentro del dispositivo [80]. El ligero aumento en los valores de EQE exhibido por las CSO<sub>i</sub> de Tipo B-1 y Tipo B-2 con respecto a las de Tipo A-1, se puede atribuir a un mayor equilibrio en la colección de portadores de carga, lo que puede ser el resultado de una mejor interfaz HTL/Ag, obteniéndose así un mejor contacto óhmico en el ánodo [90]. Esto también se refleja en los valores de R<sub>s</sub> obtenidos, que son menores cuando se añade la película de MoO<sub>3</sub> sobre el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> previamente depositado. Esto justifica cualitativamente el ligero aumento de J<sub>SC</sub> para las Tipo B-1 y B-2 y disminución para las Tipo B-3, como se muestra en la Tabla 3.2.

A partir de la Figura 3.6, los valores de  $J_{SC}$  calculados para las celdas de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3 dieron como resultado  $18.09 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $18.19 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $17.80 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $17.58 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. Estos valores concuerdan bien con los valores extraídos de las características J-V medidas y mostradas en la Tabla 3.2.

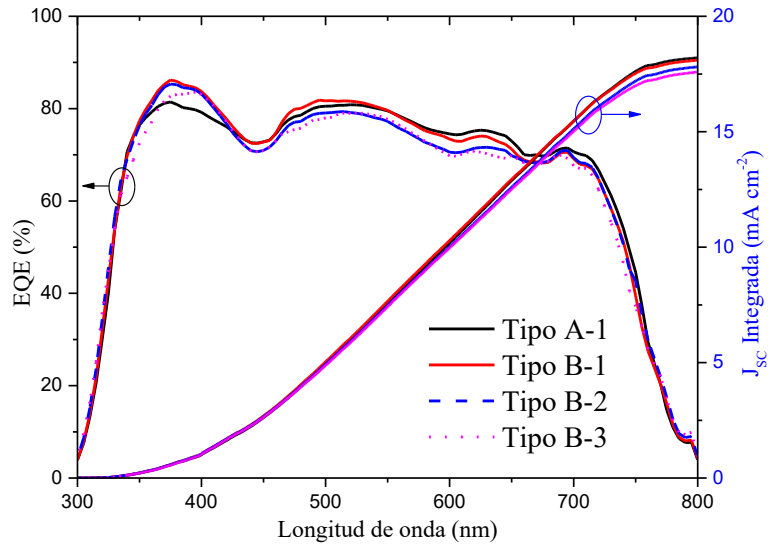


Figura 3.6. Espectros de EQE de los dispositivos Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3. Valores de densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ) integrada, para los cuatro Tipos de celdas.

Las curvas de EQE de las CSOi de Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4, se muestran en la Figura 3.7. De igual manera que en la Figura 3.6, todos los Tipos de CSOi exhibieron una forma espectral similar de 300 nm a 800 nm, ya que de igual forma los cuatro Tipos de celdas tienen la misma capa activa. Se muestran pequeñas diferencias en la región de longitud de onda de 350 nm a 750 nm, donde en algunas regiones presentan valores de EQE mayores y en otras decaen ligeramente, por lo cual no se tiene un cambio apreciable en la PCE cuando se varía la configuración de HTL. Por ello, se puede considerar que el rendimiento general del dispositivo es afectado directamente por la capa de  $\text{TiO}_x$  y en un menor grado por el arreglo en HTL. Esto se podrá confirmar con el análisis por Espectroscopia de Impedancia que se detalla en la sección 3.5.

A partir de la Figura 3.7, los valores de  $J_{SC}$  calculados para las celdas de Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4 dieron como resultado  $18.24 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $17.85 \text{ mA cm}^{-2}$ ,

18.10 mA cm<sup>-2</sup> y 18.21 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Estos valores concuerdan bien con los valores extraídos de las características J-V medidas y mostradas en la Tabla 3.3.

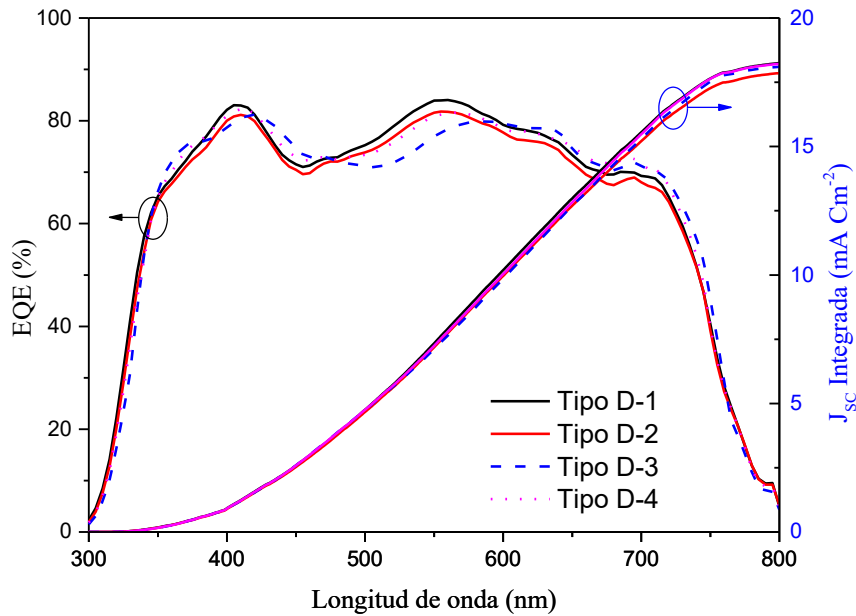


Figura 3.7. Espectros de EQE de los dispositivos Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3, y Tipo D-4. Valores de densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) integrada, para los cuatro Tipos de celdas.

### 3.5 Espectroscopia de impedancia

Con la finalidad de analizar el efecto sobre las propiedades de transporte de carga en las CSOI fabricadas, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia (IS) a los dispositivos, cuando se varían las capas de ETL (PFN y TiO<sub>x</sub>), así como cuando se tiene diferentes arreglos en el HTL (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> y sus apilamientos). Las mediciones fueron realizadas a diferentes voltajes de polarización (0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V) bajo iluminación en el espectro AM 1.5G.

Los gráficos de Nyquist muestran un semicírculo para cada uno de los voltajes aplicados, que es el comportamiento característico de las celdas solares de heterounión de volumen, asociado con la transferencia de carga en la interfaz electrodo/capa activa [65, 91]. Una característica común observada es que los radios de los arcos disminuyen a

medida que el voltaje aplicado aumenta, ya que la extracción de carga se vuelve más eficiente [92].

Los espectros de impedancia experimentales se ajustaron utilizando un circuito eléctrico equivalente que se muestra en el recuadro de la Figura 3.8a y Figura 3.9a [27, 93-95]. La resistencia en serie ( $R_S$ ) está relacionada con la resistencia óhmica de contacto y los efectos del cable, que están relacionados principalmente con la capa ITO [28, 93, 96]. Uno de los circuitos RC está relacionado con la capacitancia y resistencia del ETL, el segundo circuito RC está asociado con la capa activa de heterounión de volumen y el tercero con el HTL. Es decir,  $R_{ETL}$  y  $C_{ETL}$  corresponden a los valores de resistencia y capacitancia de las películas usadas como ETL siendo el PFN y  $TiO_x$  para las CSOi analizadas en la Figura 3.8 y Figura 3.9, respectivamente.  $R_{Bulk}$  y  $C_{Bulk}$  están asociadas a la capa activa de heterounión de volumen (PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM), que es la misma para todas las celdas analizadas. Finalmente,  $R_{HTL}$  y  $C_{HTL}$  están asociados a las películas utilizadas como HTL. La capacitancia geométrica de cada capa se puede calcular teóricamente como  $C_g = \epsilon_{layer} \epsilon_0 A / L$ , donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica de vacío,  $\epsilon_{layer}$  es la permitividad dieléctrica relativa de la capa, A es el área del dispositivo y L es el espesor de la capa. La Tabla 3.5 muestra los valores de capacitancia calculados para cada capa en las estructuras analizadas [27, 96, 97].

En la Figura 3.8 y Figura 3.9 se muestran los espectros de impedancia experimentales y los ajustes para cada Tipo de CSOi. En la Figura 3.8a se muestran los espectros IS correspondientes a la celda de referencia Tipo A-1, mientras que en la Figura 3.8b, Figura 3.8c y Figura 3.8d, se muestran los espectros de impedancia correspondientes a las estructuras de Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3, respectivamente. Se observan 4 curvas, cada una correspondiente a cada voltaje de polarización (0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V).

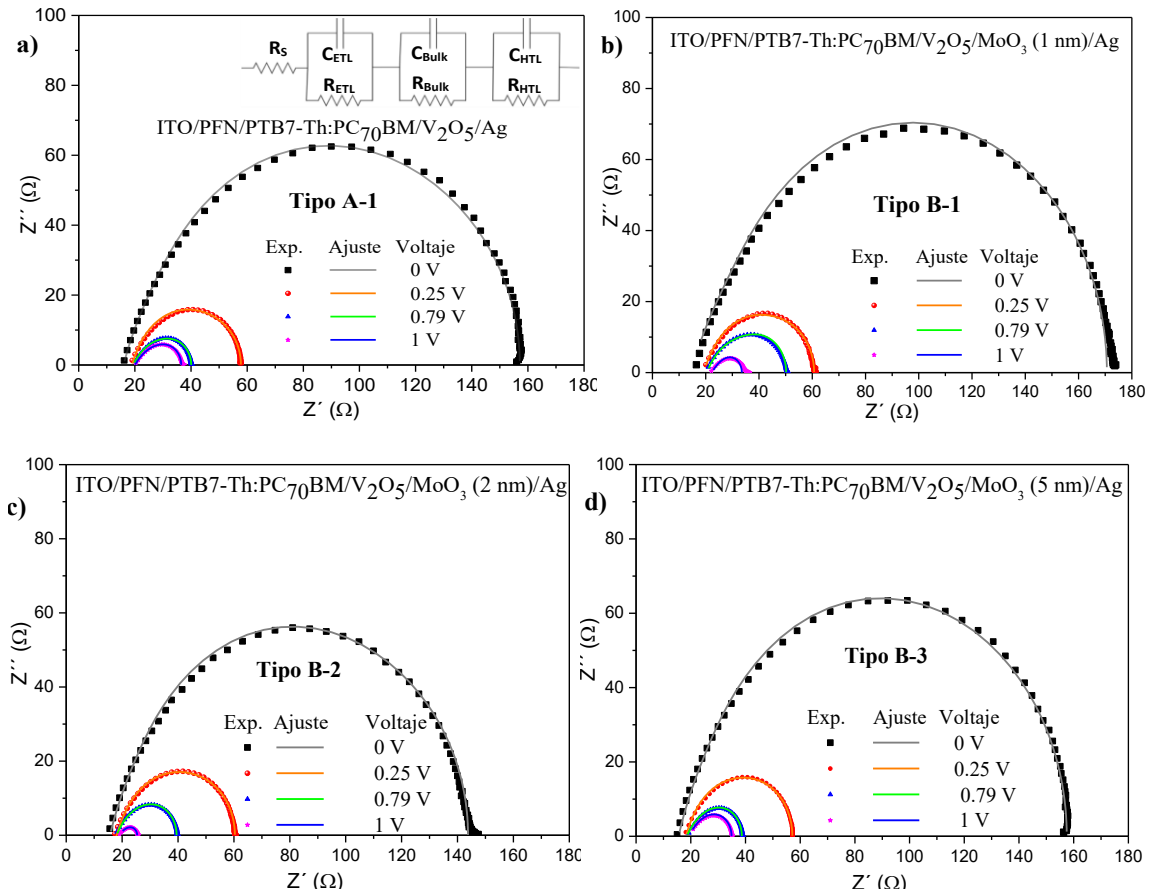


Figura 3.8. Respuesta espectral IS experimental (símbolos) y ajustes (líneas) para las CSOi (a) Tipo A1, (b) Tipo B1, (c) Tipo B2 y (d) Tipo B3. Mediciones realizadas bajo condiciones de iluminación (espectro AM 1.5G a 1 sol) para diferentes valores de voltaje de polarización: 0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V.

Tabla 3.5 Constante dieléctrica, espesor y capacitancia calculada para cada capa.

Capa	$\epsilon_{layer}$	L (nm)	Capacitancia (nF)
PFN	3.5	10	28
TiO <sub>x</sub>	50	15	200
PTB7-Th:PC <sub>70</sub> BM	3.9	100	3.1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.0	3	133
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MoO <sub>3</sub> (1 nm)	5/5.7	3/1	103
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MoO <sub>3</sub> (2 nm)	5/>5.7	3/2	>84
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MoO <sub>3</sub> (5 nm)	5/>5.7	3/5	>54

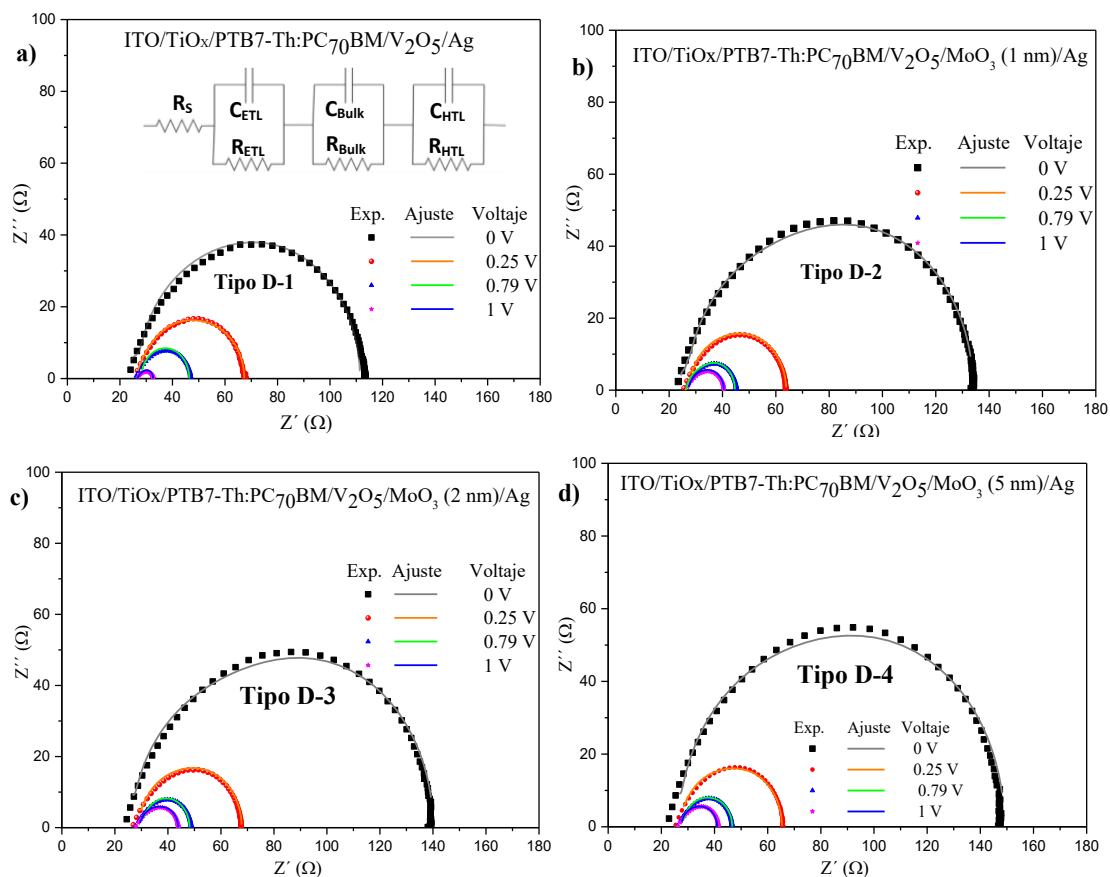


Figura 3.9. Respuesta espectral IS experimental (símbolos) y ajustes (líneas) para las CSOi (a) Tipo D-1, (b) Tipo D-2, (c) Tipo D-3 y (d) Tipo D-4. Mediciones realizadas bajo condiciones de iluminación (espectro AM 1.5G a 1 sol) para diferentes valores de voltaje de polarización: 0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V.

En la Figura 3.9a se muestran los espectros de impedancia correspondientes a la celda de referencia Tipo D-1, mientras que en las Figura 3.9b, Figura 3.9c y Figura 3.9d, se muestran los espectros de impedancia correspondientes a las estructuras de Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4, respectivamente. De igual forma que en la Figura 3.8, en cada gráfico se muestran 4 curvas de IS, cada una correspondiente a un voltaje de polarización (0 V, 0.25 V, 0.79 V y 1 V).

Los valores de resistencia y capacitancia extraídos de los circuitos RC equivalentes para cada Tipo de CSOi, se grafican en función del voltaje de polarización aplicado en las Figura 3.10 y Figura 3.11. Dado que la ETL y los materiales de la capa activa son idénticos para los grupos de celdas de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B3, en la Figura 3.10a



se muestra el valor de R promedio y la desviación estándar para PFN y la capa Bulk (correspondiente a la capa activa), así como los valores de R para cada apilamiento de HTL. Como era de esperar, la resistencia disminuye a medida que se aumenta el voltaje aplicado, debido a que la extracción de carga es más eficiente. También, en la misma figura se observa que la resistencia dominante está asociada con la capa PFN, ya que es la que mayores valores presenta. Se puede observar que cuando se agregó la capa de MoO<sub>3</sub>, la resistencia asociada al arreglo de HTL aumentó conforme se aumentó el espesor de MoO<sub>3</sub>, tal como se esperaba.

Los valores de capacitancia se muestran en la Figura 3.10b. De igual forma que con los valores de R, se muestra el valor promedio y la desviación estándar de la capacitancia correspondiente al PFN y a la capa activa. Se observa una reducción de la capacitancia a medida que aumenta el espesor de MoO<sub>3</sub>, lo cual es de esperarse de acuerdo con la dependencia de la capacitancia con el espesor. Los valores obtenidos están acordes a los calculados (ver Tabla 3.5). También se puede observar que la capacitancia dominante corresponde a la capa de HTL.

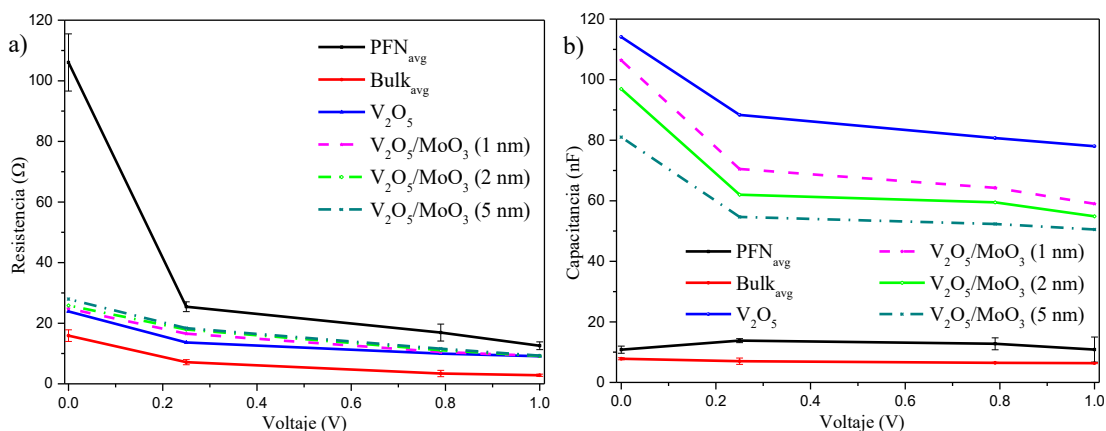


Figura 3.10. Valores de (a) Resistencia y (b) capacitancia extraídos del ajuste de las curvas IS para CSOi de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3

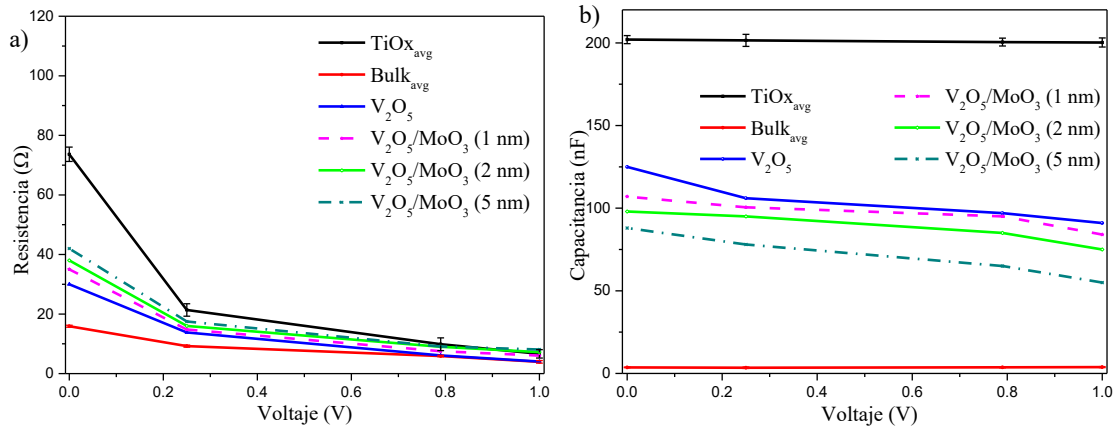


Figura 3.11. Valores de (a) Resistencia y (b) capacitancia extraídos del ajuste de las curvas IS para CSOi de Tipo D-1, Tipo D-2, Tipo D-3 y Tipo D-4.

De la Figura 3.11a y Figura 3.11b se puede observar, a diferencia de la Figura 3.10a y Figura 3.10b, que el valor de capacitancia dominante ya no es el correspondiente al arreglo de HTL, sino que ahora está asociado totalmente a la capacitancia del TiO<sub>x</sub>. Por lo tanto, el rendimiento de los dispositivos va a estar regido por las propiedades del TiO<sub>x</sub>, sin importar tanto las variaciones que se tengan en las HTL. Estos resultados explican porque cuando se tiene PFN, se tiene una ligera mejora cuando se añade una delgada capa de MoO<sub>3</sub> encima del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lo cual no se observa con el TiO<sub>x</sub>. En el caso del PFN, como se puede observar en la Figura 3.10b, los valores de capacitancia dominantes son las correspondientes al arreglo de HTL.

Lo anterior podrá reafirmarse en el capítulo 4, donde se hace un estudio de degradación y se analizan los resultados de las mediciones de IS de los diferentes Tipos de CSOi estudiados en esta sección. Esto podría darnos información muy interesante, mostrándonos un panorama más amplio de cual capa se degrada más rápido en función del tiempo y, por lo tanto, determinar cuál de ellas está afectando las propiedades de los mecanismos de transporte en la extracción de carga.

### 3.6 Resumen

En este capítulo, se describió y analizó el desempeño de las CSOi de heterounión de volumen basadas en PTB7, PTB7-Th y PC<sub>70</sub>BM como materiales en la capa activa. Se analizaron las diferentes estructuras fabricadas utilizando PFN, ZnO y TiO<sub>x</sub> como ETL, así mismo, utilizando V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub> y diferentes combinaciones de apilamientos de estos materiales como HTL.

Se presentó un análisis del desempeño de las diferentes estructuras recién fabricadas, en el cual se estudió el efecto en los parámetros de desempeño al variar los materiales y arreglos de estos en las capas de transporte ETL y HTL. Para ello se realizó un análisis de la caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos, observándose un ligero aumento (4%) en PCE cuando se añade un pequeño espesor de MoO<sub>3</sub> (1 nm) sobre la capa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sin embargo, si la capa que se añade es de NiO (1 nm), el valor de PCE disminuye hasta 40% comparado con la celda de referencia.

De igual manera se estudió lo que ocurre al utilizar TiO<sub>x</sub> como ETL en lugar de PFN, observándose que el valor de PCE se mantuvo prácticamente igual que en la celda de referencia, cercana al 10 % en valor promedio.

Finalmente, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia (IS) se realizó un análisis del efecto de las capas de transporte ETL y HTL sobre las propiedades de transporte en el dispositivo y así determinar que capa de material es la que determina su rendimiento. Se pudo observar que cuando se tiene PFN como ETL, se afecta el rendimiento de las CSOi a medida que se varía el arreglo de HTL, este arreglo es el que domina el rendimiento del dispositivo, debido a que presenta los valores más altos de C, teniéndose valores menores de Tau a medida que disminuye el espesor de MoO<sub>3</sub> con respecto a la celda de referencia. Sin embargo, esto no ocurre cuando se tiene TiO<sub>x</sub>, ya que, de acuerdo con el análisis de IS, la película de TiO<sub>x</sub> llega a ser la capa dominante, ya que presentó valores mayores de R y C, sin afectar en el rendimiento las variaciones en HTL.

## Capítulo 4

### Análisis de degradación de celdas con diferentes capas de transporte en diferentes ambientes

En este capítulo se presenta el análisis de estabilidad-degradación realizado a las CSOi descritas en el capítulo 3. El estudio se llevó a cabo aplicando los protocolos ISOS-D-1 bajo ambientes de degradación en  $N_2$ , aire y encapsulado. El período de degradación más largo que se llevó a cabo para CSOi encapsuladas, fue de 19600 h. Con el objetivo de realizar un análisis más completo, se estudió el comportamiento de los parámetros de desempeño ( $PCE$ ,  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  y  $FF$ ), resistencia en serie ( $R_S$ ) y resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) de las celdas a través del tiempo. Con la finalidad de entender qué factores causan la degradación de la celda, fueron analizadas las mediciones IS realizadas a celdas después de diferentes tiempos de almacenamiento, que permitieron comparar el efecto a la degradación de diferentes materiales actuando como HTL, así como la estabilidad que se obtiene con los diferentes materiales utilizados. A partir de los valores extraídos ( $R$  y  $C$ ) del ajuste de curvas IS en el tiempo, se determinó qué capa de material es la que se está degradando más rápidamente a lo largo del tiempo, afectando directamente el desempeño del dispositivo.

También se presentan los ajustes de las curvas J-V en función del tiempo, realizados utilizando el modelo circuital de 3 diodos (descrito en la sección 1.6.2). Este ajuste se realiza para celdas almacenadas en aire,  $N_2$  y encapsuladas, permitiendo ver como varían los parámetros extraídos del modelo, a medida que se degradan las celdas.

Finalmente, se discuten los resultados, así como el comportamiento de los fenómenos físicos presentes en los dispositivos, a medida que la celda se degrada, haciendo uso también del software de simulación ATLAS-SILVACO. Este análisis se realizó para las celdas que mayor estabilidad presentaron, así como para la celda de referencia.

## 4.1 Análisis de degradación de celdas sin encapsular en ambientes de aire y N<sub>2</sub>

Con la finalidad de observar el impacto en la durabilidad y estabilidad de las celdas al utilizar diferentes materiales como ETL, se llevaron a cabo 2 estudios de degradación de CSOi sin encapsular, uno en ambiente de nitrógeno (N<sub>2</sub>) y otro en atmósfera de aire. Para el primero, se seleccionaron las celdas de Tipo E-1 y Tipo E-2, cuya estructura y proceso de fabricación se explican a detalle en 2.3 y 3.2.1. Para el segundo, se seleccionaron celdas fabricadas con diferentes materiales como ETL, que a continuación se describe.

### 4.1.1 Degradación de celdas sin encapsular y bajo atmósfera en aire

En esta sección se describe y analiza un primer estudio de degradación realizado a CSOi fabricadas en nuestro grupo de trabajo bajo las condiciones descritas en [98, 99]. El estudio de degradación se realizó aplicando los protocolos ISOS-D-1 (descritos en la sección 2.5) a CSOi sin encapsular en un ambiente de aire ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$  y humedad relativa (H.R.) de  $50 \pm 5\%$ ).

Se analizaron 5 grupos de dispositivos, en los cuales se tenía la misma capa activa, HTL, ánodo y cátodo, variando solamente el material de ETL, tal como a continuación se describe.

ITO/ETL/PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag

Para las celdas de Tipo I se utilizó PFN como ETL (celda de referencia), mientras que para las celdas de Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V se utilizó PFN/LiF, LiF/PFN, sin ETL y únicamente con LiF como ETL, respectivamente.

Se analizaron los parámetros de desempeño a través del tiempo de los diferentes grupos de CSOi, que inicialmente se tuvieron almacenadas dentro de una caja de guantes durante 1700 h (tiempo de estabilización) en oscuridad y ambiente de N<sub>2</sub> a  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  y

H.R. de  $23 \pm 3\%$ , cuyos parámetros de rendimiento (recién fabricados) se reportaron en [98]. Posteriormente, se volvieron a medir las características J-V de cada grupo de dispositivos después de un tiempo de estabilización de 1700 h, acorde como lo indica el protocolo ISOS-D-1 (sección 2.5), donde la medición después del periodo de estabilización se tomó como nuevo tiempo de referencia ( $T_s=0$  h) y su valor de eficiencia se denominó  $\eta_s$ . El tiempo total del estudio de degradación para las celdas de Tipo I, Tipo II y Tipo III fue de 7110 h, mientras que para las celdas de Tipo IV y Tipo V fue de 1016 h.

En la Figura 4.1 se muestra la evolución de los parámetros de desempeño normalizados (PCE,  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  y FF) en función del tiempo para los diferentes Tipos de CSOi sin encapsular, expuestas a un ambiente de aire después del tiempo almacenados en  $N_2$ . Estos parámetros de desempeño fueron obtenidos a partir de las mediciones J-V realizadas en función del tiempo.

En la Figura 4.1a se muestra el comportamiento de la PCE normalizada en función del tiempo de los 5 grupos de dispositivos analizados. Como se observa, la degradación sigue una ley de decaimiento exponencial para todos los Tipos de celdas, con el rápido decaimiento inicial de la eficiencia conocido como “Burn-in” [100, 101]. Este comportamiento es atribuido a la reacción fotoquímica entre las diferentes capas de material en la celda [102]. A continuación, se observa un decaimiento lineal más lento. Este comportamiento se modela mediante la superposición de dos funciones exponenciales con diferentes constantes de tiempo, como se ha reportado anteriormente en [102, 103] para otras muestras y como se reportó también para estos grupos de celdas en [99].

La Figura 4.1b muestra la degradación normalizada de  $J_{SC}$  para los 5 tipos de dispositivos. En ella se puede observar que la degradación de  $J_{SC}$  fue lenta durante las primeras 30 h para todos los grupos de CSOi. Posteriormente, hasta las 1000 h, las de Tipo I, Tipo II y Tipo III se degradan rápidamente. Mientras las de Tipo IV y Tipo V muestran una degradación abrupta de  $J_{SC}$  desde las 30 h hasta las 225 h de operación. Después de 7110 h, el  $J_{SC}$  del Tipo II se redujo al 64% de su valor inicial, mientras las de Tipo I y

Tipo III cayeron al 54% y 51%, respectivamente. Los Tipos IV y V mostraron la mayor caída, hasta el 20% de su valor inicial después de 1016 h.

Las variaciones de FF en el tiempo para todos los Tipos de dispositivos se muestran en la Figura 4.1c. Todos los grupos de dispositivos fotovoltaicos presentaron una tendencia exponencial de degradación similar. Después de 7110 h, las de Tipo III, Tipo I y Tipo II mostraron una caída del 37%, 49% y 61%, respectivamente. Después de 1016 h las Tipo IV y Tipo V se redujeron en 35% y 40%, respectivamente. Las celdas de Tipo II presentaron la mayor reducción en FF a lo largo del tiempo.

La Figura 4.1d muestra el comportamiento de  $V_{OC}$  a lo largo del tiempo de todos los grupos de dispositivos. Las celdas del Tipo I muestran una reducción de  $V_{OC}$  del 23% después de 7110 h. Mientras para las del Tipo II y Tipo III, el  $V_{OC}$  se mantiene cercano al 100 % en el mismo tiempo. Las de Tipo IV y Tipo V cayeron un 46% y un 39%, respectivamente, en 1016 h.

El ligero aumento observado en  $J_{SC}$  durante las primeras horas de operación de todos los Tipos de celdas, puede deberse al incremento en la conductividad del polímero, generada por el aumento en la concentración de dopaje del material polimérico, debido a la exposición en aire de las celdas [102, 104]. Por lo tanto, la absorción de  $H_2O$  y  $O_2$  en la capa activa, combinada con reacciones químicas foto inducidas durante las mediciones, son algunos de los mecanismos de transformación química de las moléculas en la capa activa. Algunos reportes han demostrado este efecto sobre los materiales poliméricos [104, 105]. Por otro lado, el ligero aumento de  $V_{OC}$  observada en los Tipos III, IV y V, es ocasionado por una menor tasa de recombinación de tipo Langevin debido a la disminución de la movilidad. Una mayor densidad de portadores de carga, así como su distribución más uniforme tienden a reducir el campo eléctrico interno y, por lo tanto, a aumentar el voltaje de circuito abierto [94, 104].

Es bien sabido que el FF puede verse fuertemente afectado por la resistencia en serie ( $R_s$ ), que está relacionada con la resistencia de contacto entre el cátodo y la capa activa. Un buen contacto eléctrico conduce a bajas  $R_s$  [106]. En este sentido, las  $R_s$  grandes tienden a reducir el FF, por lo que, el ligero incremento en el FF durante las

primeras horas de operación para los Tipos III, IV y V, se puede explicar por una ligera reducción en  $R_s$  en este mismo periodo de operación como se puede observar en la Figura 4.2a.

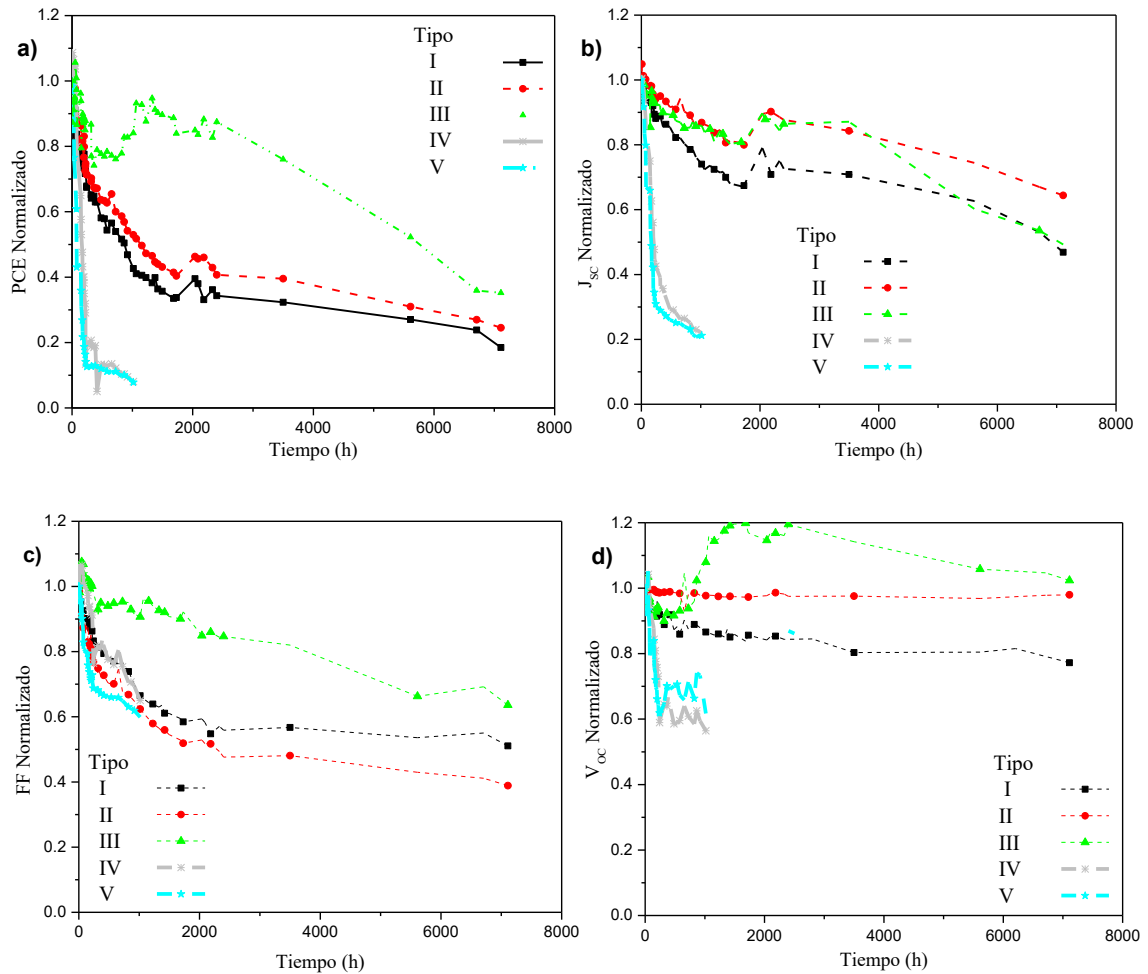


Figura 4.1. Parámetros de rendimiento normalizados a lo largo del tiempo para las CSOi de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V. (a) Eficiencia de conversión de energía (PCE), (b) densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), (c) factor de llenado (FF) y (d) voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).

En la Tabla 4.1 se muestra la PCE inicial ( $\eta_s$ ) a las 0 h, de 7.2%, 8.1%, 3.9%, 2.1% y 2.7%, para las celdas de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V, respectivamente. Esta misma Tabla también muestra el tiempo de caída  $T_{S80}$ ,  $T_{S50}$ ,  $T_{S30}$  y  $T_{S10}$  (es decir, el tiempo en el que la PCE cae un 20%, 50%, 70% y 90% de su valor inicial,



respectivamente) para todos los grupos de dispositivos, definidos por los protocolos ISOS D-1 (ver sección 2.5) [83].

El  $T_{S80}$  más alto lo presentó el Tipo II de CSOi con el apilamiento PFN/LiF correspondiente a 201 h, seguido de las de Tipo I y Tipo III con 153 h y 144 h, respectivamente. Las de Tipo IV y Tipo V su  $T_{S80}$  fueron inferiores a las 100 h. Por otro lado, el  $T_{S50}$  más alto fue de 5357 h, lo presentó el Tipo III, que consta del apilamiento LiF/PFN como ETL. Mientras que para el apilamiento PFN/LiF y PFN (Tipo II y Tipo I, respectivamente), mostraron  $T_{S50}$  de 1157 h y 864 h, respectivamente. Para el resto de los grupos de dispositivos, el  $T_{S50}$  fue inferior a 200 h. El  $T_{S30}$  para el Tipo III fue el más alto de todos, mayor a 7110 h. Las de Tipo I y Tipo II presentaron valores de 3783 y 6641 h, respectivamente. Finalmente, los valores de  $T_{S10}$  para las celdas de Tipo I, Tipo II y Tipo III de dispositivos fueron superiores a 7110 h, mientras que para las de Tipo IV y Tipo V fueron inferiores a 823 h.

Tabla 4.1 Resumen de los tiempos de vida de celdas sin encapsular de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V almacenadas en aire.

Tipo	(%)	$T_{S80}$ (h)	$T_{S50}$ (h)	$T_{S30}$ (h)	$T_{S10}$ (h)
I	7.2	144	864	3783	>7110
II	8.1	201	1157	6641	>7110
III	3.9	153	5357	>7110	>7110
IV	2.1	79	153	223	823
V	2.7	32	75	153	656

→ PCE después del periodo de estabilización (1700 h) en  $N_2$ .

En general, la degradación del PCE fue menor para los grupos II y III que para el grupo I. La combinación del material PFN con LiF hace más estables las celdas fotovoltaicas, pero depende de la posición de estos materiales, es decir, cuando se coloca primero el PFN y después el LiF, la celda muestra mayor estabilidad.

Los valores de  $R_S$  y  $R_{SH}$  bajo iluminación fueron extraídos de las mediciones J-V de cada grupo de dispositivos y son mostrados en la Figura 4.2.

En general, todos los Tipos de dispositivos presentan un incremento de  $R_S$  en función del tiempo. Para las celdas de Tipo I, Tipo II y Tipo III, El incremento de  $R_S$  después de 7110 h fue de  $3.28 \Omega\text{-cm}^2$  a  $21.73 \Omega\text{-cm}^2$ ,  $2.12 \Omega\text{-cm}^2$  a  $15.9 \Omega\text{-cm}^2$  y  $5.73 \Omega\text{-cm}^2$  a  $9.07 \Omega\text{-cm}^2$ , respectivamente. Mientras para los grupos IV y V, después de 1016 h fue de  $5.25 \Omega\text{-cm}^2$  a  $25.36 \Omega\text{-cm}^2$  y  $4 \Omega\text{-cm}^2$  a  $29.4 \Omega\text{-cm}^2$ , respectivamente. Ver Figura 4.2a.

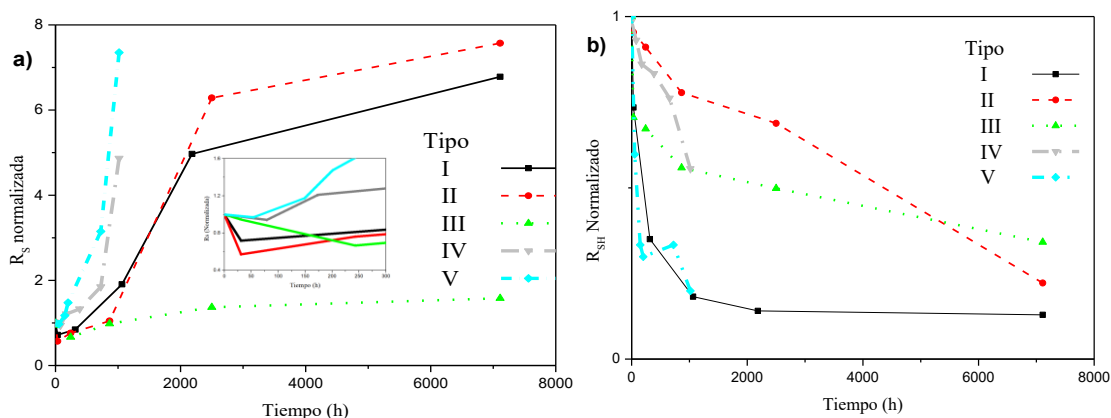


Figura 4.2. Resistencia normalizada (a) en serie ( $R_S$ ) y (b) en paralelo ( $R_{SH}$ ) de CSOi sin encapsular de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V, degradados bajo atmósfera de aire.

Por otro lado, como se esperaba,  $R_{SH}$  para las celdas de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V de CSOi, mostraron un decremento de  $697 \Omega\text{-cm}^2$  a  $90 \Omega\text{-cm}^2$ ,  $369 \Omega\text{-cm}^2$  a  $82 \Omega\text{-cm}^2$ ,  $314 \Omega\text{-cm}^2$  a  $114 \Omega\text{-cm}^2$ ,  $71 \Omega\text{-cm}^2$  a  $40 \Omega\text{-cm}^2$  y  $261 \Omega\text{-cm}^2$  a  $52 \Omega\text{-cm}^2$ , respectivamente, ver Figura 4.2b, donde se muestran los gráficos de los valores normalizados de  $R_{SH}$ . Es bien sabido que, cuando las CSO se dejan en condiciones ambientales, las moléculas de oxígeno y agua tienden a difundirse hasta la capa activa del dispositivo y estas comienzan a degradarse.

En general, el aumento de  $R_S$  para los dispositivos en ambiente de aire se puede atribuir a muchos factores, tales como: la degradación de la capa activa de las CSOi debido a la reacción con oxígeno o agua después de que los dispositivos fueron expuestos al aire; reacción electroquímica del ETL con el ITO o la reacción química entre el HTL y la Ag, debido a la luz ultravioleta cuando se expusieron a la luz durante las mediciones, entre otros [102].

En resumen, las eficiencias de los dispositivos disminuyen debido a la degradación del polímero y de la interfaz electrodo-polímero, generando un aumento en las resistencias en serie. Se estudiaron diferentes apilamientos como ETL para comparar la estabilidad con el tiempo de las CSOi. La celda fabricada con el apilamiento PFN/LiF (Tipo II) mostró la mejor estabilidad. La estabilidad de las celdas que usan el apilamiento LiF/PFN como ETL (Tipo III) también fue buena, pero en estas se redujo el voltaje de operación de las celdas, ya que presentan mayor sensibilidad a los cambios de voltaje al momento de polarizar la celda para realizar las mediciones J-V.

#### **4.1.2 Degradación de celdas sin encapsular en N<sub>2</sub>**

Se realizó un estudio de degradación en ambiente de N<sub>2</sub> de CSOi sin encapsular, fabricadas bajo las condiciones descritas en las secciones 2.3, 3.2 y 3.2.1, también reportado en [64, 107], donde se estudiaron 2 grupos de dispositivos: los de Tipo E-1 (celdas de referencia), que son celdas fabricadas con PFN como ETL y los de Tipo E-2, cuyo material de ETL es ZnO depositado por la técnica de impresión por inyección de tinta (IJP), en condiciones ambientales. Las condiciones de depósito de esta capa se encuentran descritos a detalle en las secciones 2.2.2 y 2.3.3.

Las variaciones de los parámetros de desempeño PCE, J<sub>sc</sub>, FF y V<sub>oc</sub>, (normalizados con respecto a sus valores iniciales) de las celdas a lo largo del tiempo, se obtuvieron a partir de las mediciones experimentales de J-V y se muestran en las Figuras 4.3a, 4.3b, 4.3c y 4.3d, respectivamente.

La PCE de las celdas Tipo E-2 con ZnO como ETL, se degradó menos que el de las celdas Tipo E-1, con PFN. Al igual que las celdas analizadas en la sección 4.1.1, la tendencia de degradación para estos grupos de celdas también presenta la rápida caída en la PCE durante las primeras horas debido a la denominada pérdida por “burn-in”, seguida de un decaimiento más lento. Este decaimiento se modeló mediante la superposición de dos funciones exponenciales con diferentes constantes de tiempo como se reportó para estos grupos de dispositivos en [64].

La degradación que se produce para ambos grupos de celdas se puede atribuir principalmente al mecanismo de degradación por reacción química entre los materiales poliméricos y metálicos y no por el efecto de la reacción con el H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, ya que en el N<sub>2</sub> utilizado dentro de la caja de guantes, el contenido de estos reactivos es menor de 0.1%.

La Figura 4.3b muestra la degradación normalizada de J<sub>SC</sub> para los 2 Tipos de dispositivos, observándose que con ZnO como ETL, se tiene una menor caída de J<sub>SC</sub> a través del tiempo.

Las variaciones de FF en función del tiempo de los 2 Tipos de dispositivos se muestran en la Figura 4.3c, donde de nuevo las celdas con ZnO como ETL son más estables que las de PFN.

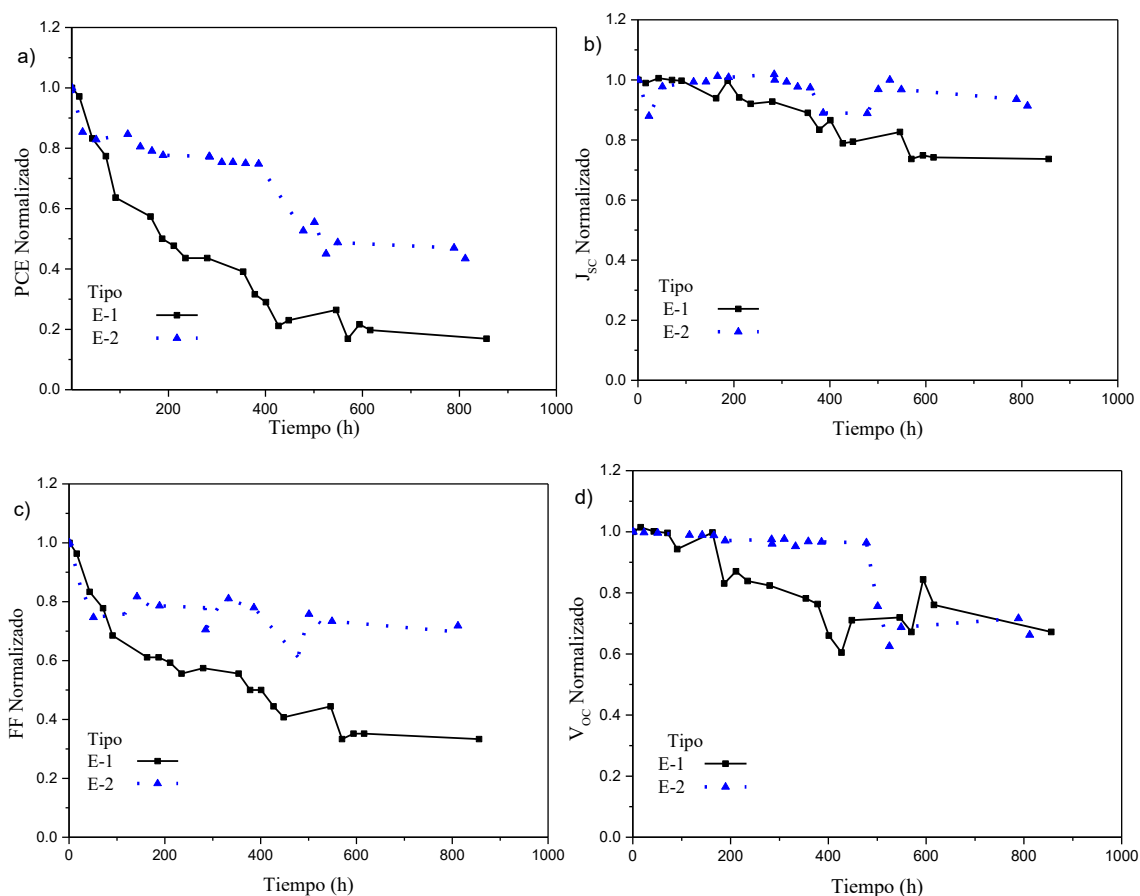


Figura 4.3. Parámetros de rendimiento normalizados a lo largo del tiempo para las CSOi de Tipo E-1 y Tipo E-2 degradadas en N<sub>2</sub>. (a) Eficiencia de conversión de energía (PCE), (b) densidad de corriente de cortocircuito (J<sub>sc</sub>), (c) factor de llenado (FF) y (d) voltaje de circuito abierto (V<sub>oc</sub>).

La Figura 4.3d muestra el comportamiento de  $V_{OC}$  a lo largo del tiempo de los 2 grupos de dispositivos. Se observa que el  $V_{oc}$ , en las celdas con PFN, empieza a caer cerca de las 200 h, mientras que en las que tienen ZnO cae cerca alrededor de 500 h.

En la Tabla 4.2 se muestra un resumen de los valores de PCE iniciales ( $\eta$ ), así como los tiempos de caída  $T_{80}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{30}$  (previamente descritos en la sección 4.1.1) para los dos grupos analizados. Las celdas con ZnO como ETL presentaron los valores de  $T_{80}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{30}$  más altos, en comparación con las que tienen PFN.

La Figura 4.4a y Figura 4.4b muestran la variación de  $R_S$  y  $R_{SH}$  para los dos Tipos de dispositivos a lo largo del tiempo. Se puede observar que las CSOi con PFN muestran un mayor aumento de  $R_S$  comparado con las de ZnO, así como una mayor caída de  $R_{SH}$  conforme las celdas se degradan.

Tabla 4.2 Tiempos de vida de CSOi sin encapsular de Tipo E-1 y E-2 degradadas en  $N_2$

Tipo	(%)	$T_{80}$ (h)	$T_{50}$ (h)	$T_{30}$ (h)
E-1	7.34	57	187	390
E-2	5.64	143	510	>844

→ PCE inicial

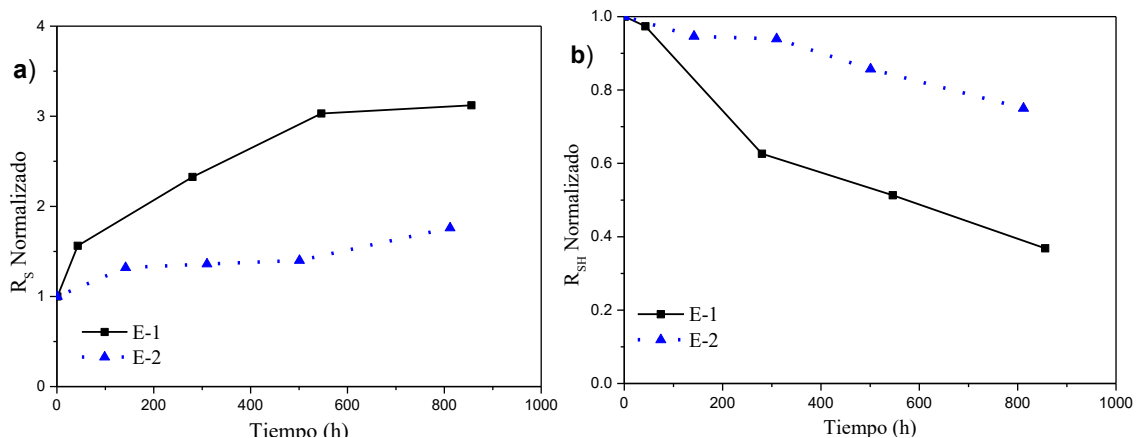


Figura 4.4. Resistencia normalizada en función del tiempo (a) en serie ( $R_S$ ) y (b) en paralelo ( $R_{SH}$ ) de CSOi sin encapsular de Tipo E-1 y Tipo E-2 degradadas en  $N_2$ .

Como puede observarse en la Figura 4.4a, el mayor incremento es presentado por las celdas de Tipo E-1, coincidiendo que este grupo de celdas es el que se degrada más rápido. Por otro lado, en la Figura 4.4b se puede visualizar que este mismo grupo de dispositivos presenta la mayor degradación en  $R_{SH}$ , contribuyendo directamente al rendimiento del dispositivo. Esta disminución de  $R_{SH}$  está asociada a la pérdida de carga debido a la recombinación de los portadores, la cual es asociada a las corrientes de fuga del dispositivo. Teniendo el mismo material de HTL para ambos tipos de celdas y como ETL, PFN y ZnO, las celdas con PFN muestran una pendiente de caída mayor de  $R_{SH}$  a medida que se degradan, afectando directamente al FF, como se observa en la Figura 4.3c.

El ZnO ha despertado también interés por sus excelentes propiedades electrónicas, una alta transparencia, cercana al 90% en la región del visible [108], estabilidad al aire y una movilidad de electrones de  $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [61, 62], entre otros. Además, el ZnO se puede procesar fácilmente en solución sobre sustratos con ITO a temperatura ambiente mediante varios métodos de depósito (recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización y recubrimiento por inmersión). Además, se ha utilizado como capa buffer con una variedad de morfologías diferentes, como nanopartículas y nanotubos [65, 109]. Consideramos que la mejora en la estabilidad de las CSOi puede atribuirse a que la capa de ZnO puede bloquear la luz ultravioleta [62] y proteger a los materiales orgánicos de la fotodegradación bajo irradiación de luz ultravioleta de manera más eficiente que la capa de PFN [110-112].

El proceso de impresión del ZnO se realizó en condiciones de aire a temperatura ambiente y con este estudio se demostró que es posible realizar la fabricación de CSOi en un ambiente parcialmente en aire, con un aumento de la estabilidad, mediante el uso de la técnica de depósito de impresión por inyección de tinta, el cual es compatible con los procesos de fabricación R2R, con la posibilidad de crear patrones sin ningún proceso químico de ataque y que se puede utilizar para la fabricación de CSOi de área grande.

## 4.2 Análisis del efecto de los materiales de las capas HTL en la degradación de las celdas

### 4.2.1 Análisis del efecto de las capas HTL en la degradación de celdas totalmente fabricadas en N<sub>2</sub>

Para este estudio, se encapsularon las CSOi inmediatamente después de realizar la primera medición eléctrica J-V. Posteriormente, se guardaron en ambiente de aire ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$  y HR de  $55 \pm 5\%$ ) en condiciones de obscuridad. El estudio se realizó con la finalidad de analizar el impacto que tiene en la durabilidad y estabilidad de las celdas, el uso de diferentes materiales como HTL. Para ello se seleccionaron las celdas de Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2, cuyas estructuras y procesos de fabricación se explican a detalle en 2.3 y 3.1, y que también se reportaron en [96, 113]. Los resultados que se muestran a continuación también se reportaron en [96, 113].

Los dispositivos fueron encapsulados usando un vidrio superior sellado al vidrio inferior mediante el pegamento adhesivo ELC-4908 y curado con luz ultravioleta de 252 nm durante 30 s. El tiempo total del estudio de las CSOi encapsuladas fue de 19600 h, siendo este el mayor tiempo de análisis de estabilidad reportado para este tipo de CSOi.

Como se describió en la sección 3.1.1, el material de contacto en el cátodo, ETL, la capa activa y el material de contacto en el ánodo, fueron los mismos para todos los grupos de dispositivos, por lo que, las diferencias observadas en la degradación de las CSOi pueden ser atribuidas solo al efecto de los materiales usados como HTL.

Los parámetros de rendimiento normalizados PCE,  $J_{sc}$ , FF y  $V_{oc}$  de las CSOi de Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2, fueron obtenidos de las mediciones experimentales de J-V y son mostradas en las Figuras 4.5a, 4.5b, 4.5c y 4.5d, respectivamente. Las celdas de Tipo A-1 son usadas como referencia y los parámetros de desempeño a lo largo del tiempo se comparan con los de otros grupos de dispositivos analizados.

La Figura 4.5a muestra la degradación de la PCE normalizada a través del tiempo de los 7 grupos de dispositivos anteriormente descritos. De igual manera que las celdas analizadas en las secciones 4.1.1 y 4.1.2, la curva de degradación de PCE presenta la rápida caída inicial, seguida por una más lenta, que puede ser modelada por la superposición de dos funciones exponenciales. Esto se reporta en [96] para los grupos de CSO<sub>i</sub> analizados en este acápite. Como se puede observar, las celdas de Tipo A-1 (referencia) son las que se degradan más rápido de todos los grupos de dispositivos estudiados, seguido de las de Tipo C-2, Tipo B-1, Tipo C-1, Tipo B-2, Tipo B-3 y las que mayor estabilidad y menor degradación presentaron fueron las de Tipo A-3. La rápida caída de la PCE denominada “Burn-in”, típica especialmente en los dispositivos fotovoltaicos orgánicos, fue observada para todos los tipos de dispositivos durante las primeras 84 h de operación. Greenbank et al. Señalaron que la difusión entre el óxido metálico (HTL) y el electrodo superior de Ag (ánodo) juega un papel importante en esta degradación inicial de los parámetros de rendimiento de las celdas [114, 115], por lo que, mitigar este efecto desde un inicio, es un punto muy importante. En la Figura 4.5a se puede observar, que si bien para las celdas de Tipo A-1 la caída de PCE es muy marcada, las celdas de Tipo A-3 muestran una mínima caída durante las primeras horas de operación. Es decir, durante el “Burn-in” el PCE de las celdas de Tipo A-1 se redujo a 75% de su valor inicial, mientras que para las celdas de Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo C-2, el valor de PCE solo cayó a 89%, 89% y 86%, respectivamente. Para los Tipos A-3, Tipo B-3 y Tipo C-1 la PCE solo cayó al 97%, 96% y 95% de su eficiencia inicial, respectivamente. Este resultado sugiere que usar una capa delgada de MoO<sub>3</sub> o de NiO en contacto con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ayuda a disminuir la difusión de Ag a través del HTL, comparado con usar solo una capa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como HTL, sin embargo, no ocurre así al incrementar el espesor de la capa de NiO o de MoO<sub>3</sub>.

La dependencia de la densidad de la corriente de corto circuito  $J_{SC}$  con el tiempo se muestra en la Figura 4.5b, observando que todos los grupos de dispositivos muestran un pequeño incremento en  $J_{SC}$  durante las primeras 800 h. Posteriormente, las celdas Tipo A-3 mostraron muy pequeñas variaciones hasta las 12336 h, cayendo luego hasta el 93 % de su valor a las 19600 h. Para las celdas de Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3, hasta las 10872 h, la  $J_{SC}$  permanece muy similar a la de las Tipo A-3. A partir de ese tiempo, la  $J_{SC}$



comienza a caer más rápidamente hasta alcanzar valores del 60 %, 78 % y 80 % de su valor inicial, respectivamente, en 13704 h. La  $J_{SC}$  de las celdas Tipo C-2 se degrada de manera similar a las celdas de referencia. En ambos casos  $J_{SC}$  se degrada más rápidamente que en las otras celdas, siguiendo una tendencia lineal hasta alrededor del 71 % de su valor inicial a 10192 h.

La Figura 4.5c muestra que la variación en FF en el tiempo para todos los dispositivos es muy similar a la que presenta la curva de degradación de la PCE. Durante 13704 h, la menor caída se observa para las celdas de Tipo A-3, hasta 53 % del valor inicial, mientras la mayor corresponde a las celdas de referencia A-1 que alcanzaron el 25 %.

Los valores de FF alcanzados a las mismas 13704 h para las celdas Tipo B-3, Tipo B-2 y Tipo C-1 fue de 38 %, mientras para las Tipo B-1 y Tipo A-1 fue de 25 %.

Finalmente, para las celdas de Tipo A-3 se siguió el análisis hasta las 19600 h, manteniendo prácticamente el mismo valor, casi 6000 h después.

La caída de FF está relacionada con la variación de la resistencia en serie ( $R_S$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) [106]. Idealmente,  $R_S$  y  $R_{SH}$  deberían ser lo más bajos y lo más altos posible, respectivamente. Si  $R_S$  sube o  $R_{SH}$  cae, el FF disminuirá. Esto puede confirmarse observando el comportamiento de  $R_S$  y  $R_{SH}$  a lo largo del tiempo en las Figura 4.6a y Figura 4.6b.

De las mediciones de J-V hechas a lo largo del tiempo a todos los grupos de dispositivos, se calcularon los valores de resistencia en serie ( $R_S$ ) y resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ), que se muestran en la Figura 4.6a y Figura 4.6b, respectivamente. La Figura 4.6a muestra la comparación de  $R_S$  normalizada a lo largo del tiempo para los siete tipos de CSOi encapsuladas.

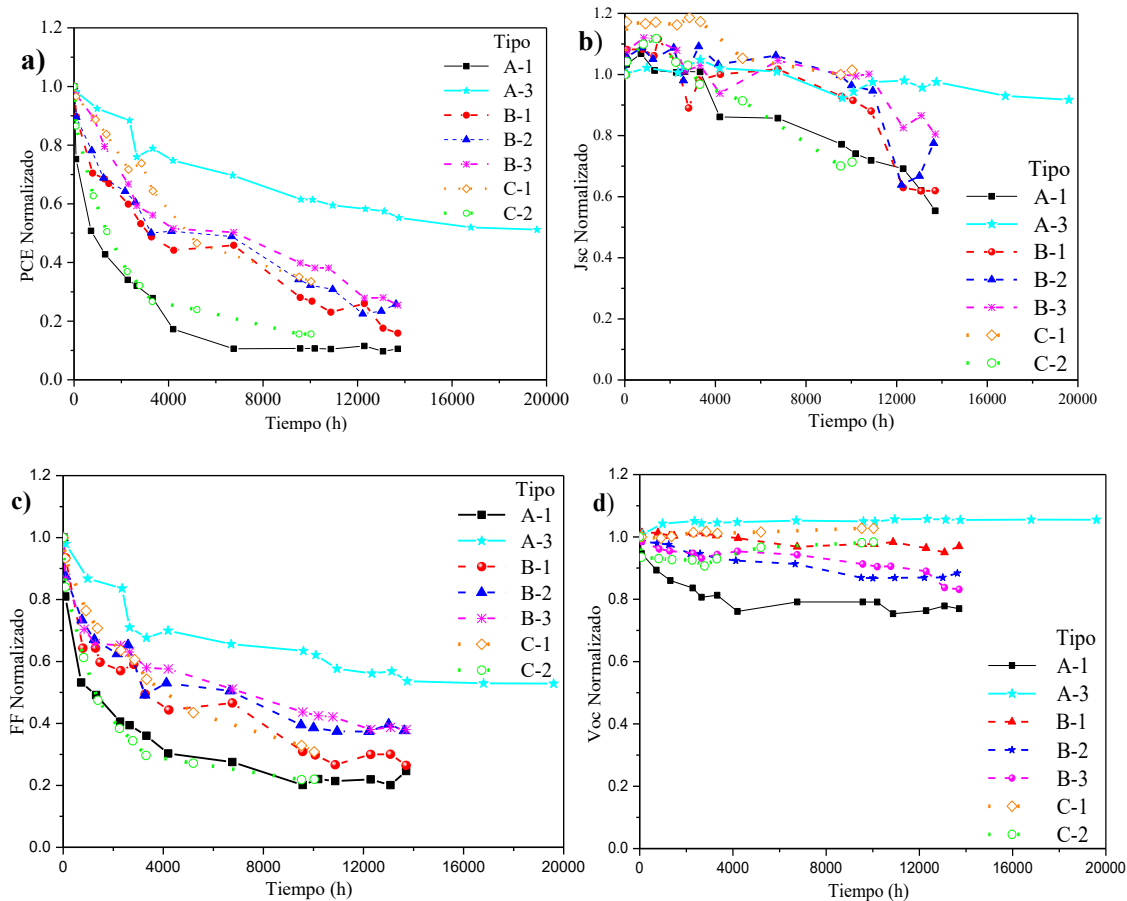


Figura 4.5. Parámetros de desempeño normalizados en función del tiempo para las CSOi de Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2. (a) Eficiencia de conversión de energía (PCE), (b) Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), (c) Factor de llenado (FF) y (d) Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).

Se observa que  $R_s$  aumentó linealmente para todos los tipos de CSOi. Esto sugiere que la variación de  $R_s$  no depende del espesor de  $MoO_3$  ni de  $NiO$  en los apilamientos  $V_2O_5/MoO_3$  y  $V_2O_5/NiO$  de la HTL, sino que está determinada por la capa de  $V_2O_5$ , debido a que se observa una tendencia lineal similar en las curvas para el Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2, como se observa en la Figura 4.6a, las cuales tienen una capa de  $V_2O_5$ . Mientras que para las celdas Tipo A-3, la  $R_s$  varía con el tiempo con una pendiente mucho menor, la cual tiene una capa de  $MoO_3$  como HTL en contacto con la capa activa en lugar de  $V_2O_5$ .

La Figura 4.6b muestra el comportamiento de la  $R_{SH}$  normalizada a lo largo del tiempo para los siete tipos de CSOi. Como era de esperarse, se observa una reducción de la  $R_{SH}$  a lo largo del tiempo, sin embargo, no todos los grupos siguieron la misma velocidad de decaimiento. La  $R_{SH}$  disminuyó mostrando una tasa de decaimiento más baja a medida que aumenta el espesor de  $MoO_3$  para cada tipo de dispositivos, mientras que se observa el efecto contrario a medida que aumenta el espesor de  $NiO$ . La menor reducción de  $R_{SH}$  se observa para las celdas de Tipo A-3, que disminuyeron solo un 35 % de su valor inicial después de 19600 h. Para el resto de los dispositivos,  $R_{SH}$  disminuyó a valores inferiores al 35 %, después de 13700 h. En la Tabla 4.3 se muestran los valores iniciales y finales (después del periodo de degradación) de  $R_S$  y  $R_{SH}$  para los 7 tipos de celdas.

El incremento de  $R_S$  a través del tiempo puede ser atribuido a varios factores; como la creación de una capa aislante entre la capa activa y el contacto metálico, formando una barrera que ocasiona que la colección de portadores de carga se reduzca. Otra causa podría producirse debido a la reducción de densidad de portadores de carga libre y la movilidad, asociada a la creación de trampas tanto profundas como poco profundas, debidas a la interacción entre el  $O_2$  y  $H_2O$  con el polímero de la capa activa [94, 99, 102].

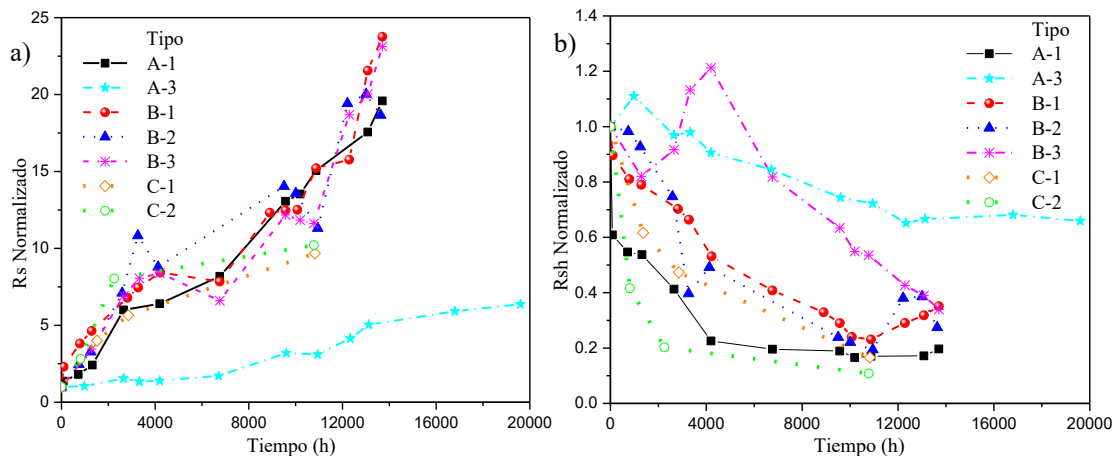


Figura 4.6. Variación normalizada de (a) Resistencia en serie ( $R_S$ ) y (b) Resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ) en función del tiempo para CSOi Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2.

Tabla 4.3 Variación de  $R_S$  y  $R_{SH}$  en función del tiempo para las celdas de los Tipos A-1, A-3, B-1, B-2, B-3, C-1 y C-2.

Tipo	Variación $R_S$ $\Omega\text{-cm}^2$		Variación $R_{SH}$ $\Omega\text{-cm}^2$		Tiempo h
	Inicial	Final	Inicial	Final	
A-1	2.95	57.78	1711	337	13700
A-3	2.71	17.27	2536	1672	19600
B-1	2.49	59.16	1862	654	13700
B-2	1.99	37.13	2833	778	13700
B-3	1.82	42.08	1397	475	13700
C-1	1.53	30.13	765	150	10824
C-2	1.79	29.45	561	73	10824

Por otro lado, la reducción de  $R_{SH}$  puede estar relacionada con la recombinación de portadores de carga cerca de la interfaz donador/aceptor de la capa activa [116], como se mencionó anteriormente, la variación lenta de  $R_S$  y  $R_{SH}$  a lo largo del tiempo, mostrado por las celdas de Tipo A-3, se refleja en la mejor estabilidad observada de  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF y PCE.

La Figura 4.5d muestra la variación de  $V_{OC}$  en el tiempo para todos los grupos de dispositivos, siendo el parámetro más estable en el tiempo. De nuevo, las CSOi de Tipo A-1 muestran la mayor caída durante las primeras 4200 h de almacenamiento, manteniéndose estable el resto de tiempo, aproximadamente en 77 % de su valor inicial. Para las celdas de Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2, la caída es menor, alcanzando el 96%, 88%, 83%, 98% y 99% de su valor inicial, respectivamente, después de 13700 h.

Para las celdas de Tipo A-3 el  $V_{OC}$  presentó un ligero aumento del 5 % durante las primeras 1000 h de almacenamiento en oscuridad, lo que puede estar asociado con el ligero aumento observado en  $R_{SH}$ . Posteriormente, decae lentamente, permaneciendo prácticamente en 100 % de su valor inicial después de 19600 h. El ligero incremento en  $V_{OC}$  también puede ser causado por una menor tasa de recombinación de tipo Langevin debido a la disminución de la movilidad. En general, el aumento de la concentración de

portadores de carga y su distribución más equilibrada tienden a reducir el campo eléctrico interno, y por lo tanto podrían ser también causas de un aumento del  $V_{OC}$  [94, 104].

Finalmente, en la Tabla 4.4 se muestra la PCE inicial ( $\eta_0$ ) a las 0 h para todos los Tipos de CSOi. También se muestran los tiempos de caída de este parámetro,  $T_{80}$ ,  $T_{50}$ , y  $T_{30}$ , para todos los grupos de dispositivos.

Tabla 4.4 Tiempos de vida de CSOi encapsuladas de Tipo A-1, Tipo A-3, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2 en relación a la eficiencia de conversión.

Tipo	$\eta_0$ (%)	$T_{80}$ (h)	$T_{50}$ (h)	$T_{30}$ (h)
A-1	10.25	69	775	2996
A-3	9.10	2556	>19600	>19600
B-1	10.58	446	3140	9253
B-2	10.34	644	4865	11060
B-3	9.83	1265	6808	11958
C-1	7.09	1567	4764	>10030
C-2	7.94	305	1400	2896

$\eta_0 \rightarrow$  PCE inicial

Acorde con lo explicado hasta el momento, el  $T_{80}$  más alto, de 2556 h, lo presentaron las celdas del Tipo A-3, fabricadas con 10 nm de  $\text{MoO}_3$  como HTL. Le siguieron las celdas de Tipos C-1 y Tipo B-3 con 1567 h y 1265 h, respectivamente. El  $T_{80}$  para las celdas Tipos A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo C-2 fueron inferiores a las 644 h. Siendo el  $T_{80}$  para el Tipo A-1, el más bajo con solo 69 h.

En este sentido se puede concluir que con la adición de un segundo material por encima de la delgada capa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se logra reducir en cierto grado la pérdida de PCE por “Burn-in”, obteniéndose valores de  $T_{80}$  por arriba de 1000 h para celdas fabricadas con los apilamientos  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NiO}$  (0.5 nm),  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  (5 nm) y  $\text{MoO}_3$  (10 nm) como materiales en la HTL, correspondiendo a las celdas de Tipo C-1, Tipo B-3, y Tipo A-3, respectivamente. Por otro lado, el  $T_{50}$  más alto lo presentó el Tipo A-3, ya que después de 19600 h, el valor de PCE fue del 51% de su valor inicial. Mientras para los Tipos A-1, Tipo B-1, Tipo B-2, Tipo B-3, Tipo C-1 y Tipo C-2 el  $T_{50}$  fue de 775 h, 3140 h, 4865 h,

6808 h, 4764 h y 1400 h, respectivamente. Como se puede apreciar en la Tabla 4.3, a medida que aumenta el espesor de  $\text{MoO}_3$ , se obtienen tiempos de vida cada vez mayores.

#### **4.2.2 Análisis del efecto de las capas de HTL en la degradación de celdas fabricadas parcialmente en aire**

De los resultados obtenidos en el estudio de la sección 4.2.1, se observó que para celdas fabricadas en un ambiente totalmente de  $\text{N}_2$  y encapsuladas inmediatamente después de realizar la primera medición J-V, se tiene una degradación más lenta cuando se utiliza  $\text{MoO}_3$  con espesor de 10 nm como HTL. A partir de estos resultados y tomando en cuenta que los procesos de fabricación a gran escala en este tipo de dispositivos son en un ambiente de aire, se consideró necesario estudiar el impacto en los parámetros de desempeño, estabilidad y degradación de CSO<sub>i</sub> fabricadas parcialmente en aire.

Se volvió a fabricar la estructura Tipo A-3, pero esta vez bajo las condiciones tal como se describen en la sección 3.2 (en un ambiente parcialmente en aire), denominándole celdas de Tipo A-3\*. Bajo estas condiciones se obtuvo una PCE menor, con un valor máximo de 7.3% y un valor promedio de  $7.16 \pm 0.18\%$ , obtenido de 12 dispositivos fabricados.

Después de realizar la primera medición eléctrica J-V, se procedió a encapsular los dispositivos utilizando el mismo procedimiento como el caso de las celdas de Tipo A-3. El estudio se realizó durante 5112 h.

En la Figura 4.7a se muestran las curvas J-V de mediciones hechas a las CSO<sub>i</sub> encapsuladas bajo iluminación a un sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) a diferentes tiempos, recién fabricadas (0 h), y después de 75, 800 h y 5112 h.

Como se puede observar en la Figura 4.7a, a medida que la celda se degrada, la curva característica J-V comienza a presentar una deformación, denominada “forma de S”, que es un mecanismo de degradación muy común en CSO (también analizado en la sección 4.3 y 4.4). Esta deformación en la curva J-V consiste en el desplazamiento hacia

el origen, a través del tiempo, del punto de máxima potencia en el cuarto cuadrante de la curva J-V, afectando directamente al valor de FF.

Varios mecanismos han sido propuestos en la literatura tratando de explicar las causas que originan este fenómeno. Wagenpfahl et al. encontraron que debido a la formación de carga espacial ocasionada por la acumulación de cargas, la velocidad en los procesos de transferencia de carga en la interfaz HTL/capa activa disminuye y se hace menos eficiente la extracción de huecos, dando lugar a la forma de “S” [117], cuestión que también reportó Tress et al., enfatizando el papel crucial de las barreras de inyección entre el material donador y el material como HTL [118]. Por otro lado, Wagner et. al demostró, además, la importancia que tienen los estados de trampa dentro de la capa activa en la forma de S, que actúan como centros de recombinación, y que pueden ser inducidos por la difusión del electrodo superior hacia la capa activa, así como por otras impurezas presentes en la capa activa [119]. El efecto también ha sido asociado a la acumulación de carga en la superficie del electrodo, debido a que las cargas se transportan más rápido de lo que pueden ser extraídas, por lo tanto, se creará un campo eléctrico adicional al dispositivo o a la presencia de dipolos interfaciales [95, 120-125], los cuales se crean al poner en contacto un material orgánico con un metal, donde los portadores de carga comenzarán a fluir desde el material orgánico hacia el metal o viceversa, según sea el caso. A medida que este flujo continua, las moléculas orgánicas en la interfaz se cargan cada vez más negativamente (positivamente) y el metal se carga más positivamente (negativamente), creando el dipolo interfacial [126, 127].

En la Figura 4.7b se muestra la variación de los parámetros de desempeño a través del tiempo para las celdas de Tipo A-3\*, donde se puede observar que la tendencia de degradación de los parámetros es similar a la que se observó en las celdas de Tipo A-3. Al igual que para el Tipo A-3, el parámetro que define la degradación del PCE es el FF, presentando ambos la misma tendencia de caída (ver Figura 4.7b). Los parámetros  $J_{SC}$  y  $V_{OC}$  permanecen por encima del 90 % después 5112 h. El  $T_{80}$  fue de 500 h, mientras que el  $T_{50}$  es mayor a 5112 h, ya que, en este tiempo, la PCE se redujo hasta el 63% de su eficiencia inicial.

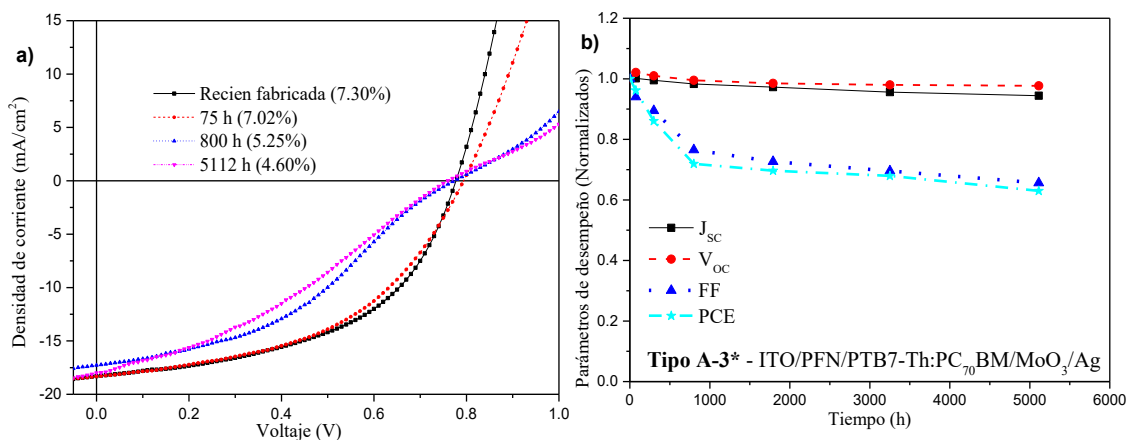


Figura 4.7. (a) Curvas J-V bajo iluminación a diferentes tiempos para CSOi de Tipo A-3\* y (b) Variación normalizada de los parámetros de rendimiento en función del tiempo.

### 4.2.3 Análisis de degradación mediante IS de celdas encapsuladas fabricadas en N<sub>2</sub>

Se realizó un análisis de degradación de CSOi encapsuladas a partir de mediciones de IS, con la finalidad de obtener información de las interfaces que se tienen con la capa activa en las CSOi, así como el comportamiento de éstas a medida que se degradan las celdas y determinar cuál capa de los materiales utilizados está afectando más significativamente en el rendimiento general del dispositivo a través del tiempo. Las mediciones de IS se llevaron a cabo para celdas encapsuladas de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3, durante 388 h. Las mediciones fueron realizadas a un voltaje de polarización de 0.79 V, bajo el espectro de iluminación AM 1.5G.

Los espectros de impedancia experimentales se ajustaron utilizando un circuito eléctrico equivalente que se muestra en el recuadro de la Figura 4.8a (descrito previamente en la sección 3.5).

En la Figura 4.8 se muestran los espectros de impedancia experimentales y los modelados a medida que se degradan los diferentes tipos de celdas. En la Figura 4.8a se muestran los espectros IS para diferentes tiempos de almacenamiento correspondientes a las celdas de Tipo A-1 (referencia), mientras que en la Figura 4.8b, Figura 4.8c y Figura 4.8d, se muestran los espectros de impedancia para diferentes tiempos de almacenamiento



de las estructuras de Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3, respectivamente. Se muestran 3 curvas IS en cada gráfico, cada una correspondiente a tiempos de 0 h, 118 h, y 388 h. Como se puede apreciar en los gráficos, a medida que aumenta el tiempo de degradación, los radios de las curvas IS aumentan, siendo las celdas de Tipo A-1 las que mayor aumento presentan, mientras que las celdas de Tipo B-3, son las que presentan un aumento más pequeño.

En la Figura 4.9a se observan tres curvas de capacitancia vs. tiempo para cada grupo de celdas, correspondientes al ETL (PFN), a la capa activa (Bulk) y al HTL con los diferentes materiales usados en cada caso. Los valores de capacitancia de la capa de PFN y de la capa activa aumentan ligeramente a lo largo del tiempo. Por otro lado, los valores de capacitancia de las capas de HTL a lo largo del tiempo tienen una ligera disminución.

En la Figura 4.9b se grafican los valores normalizados de resistencia. Es importante resaltar que la resistencia de la capa activa para todos los tipos de celdas aumentó con el tiempo, pero la presencia del  $\text{MoO}_3$  en la HTL redujo su incremento relativo. Cuanta más gruesa fue la capa de  $\text{MoO}_3$ , menor fue este incremento. Así mismo, se observó que el incremento más importante de la resistencia entre todas las capas fue para la capa activa (ver Figura 4.9b). Es decir, la degradación general de la celda se debió, fundamentalmente, a la degradación de la capa activa. A su vez, como ya se indicó, la capa de 10 nm de  $\text{MoO}_3$ , proporcionó la mejor protección contra la degradación de la capa activa.

Las Figuras 4.10a, 4.10b y 4.10c muestran los valores normalizados de la constante de tiempo ( $\text{Tau}=\text{R}*\text{C}$ ) a lo largo del tiempo para la capa activa, el PFN y el HTL, respectivamente. A partir del cálculo de los valores de Tau a lo largo del tiempo para cada capa, se observa, como se esperaba, que la mayor variación de Tau a lo largo del tiempo se presentó para la capa activa. Es importante notar que, aunque la Tau para la capa activa de todos los tipos de celdas aumentó con el tiempo, cuanto más gruesa fue la capa de  $\text{MoO}_3$  en la HTL, menor fue su incremento relativo (Figura 4.10a).

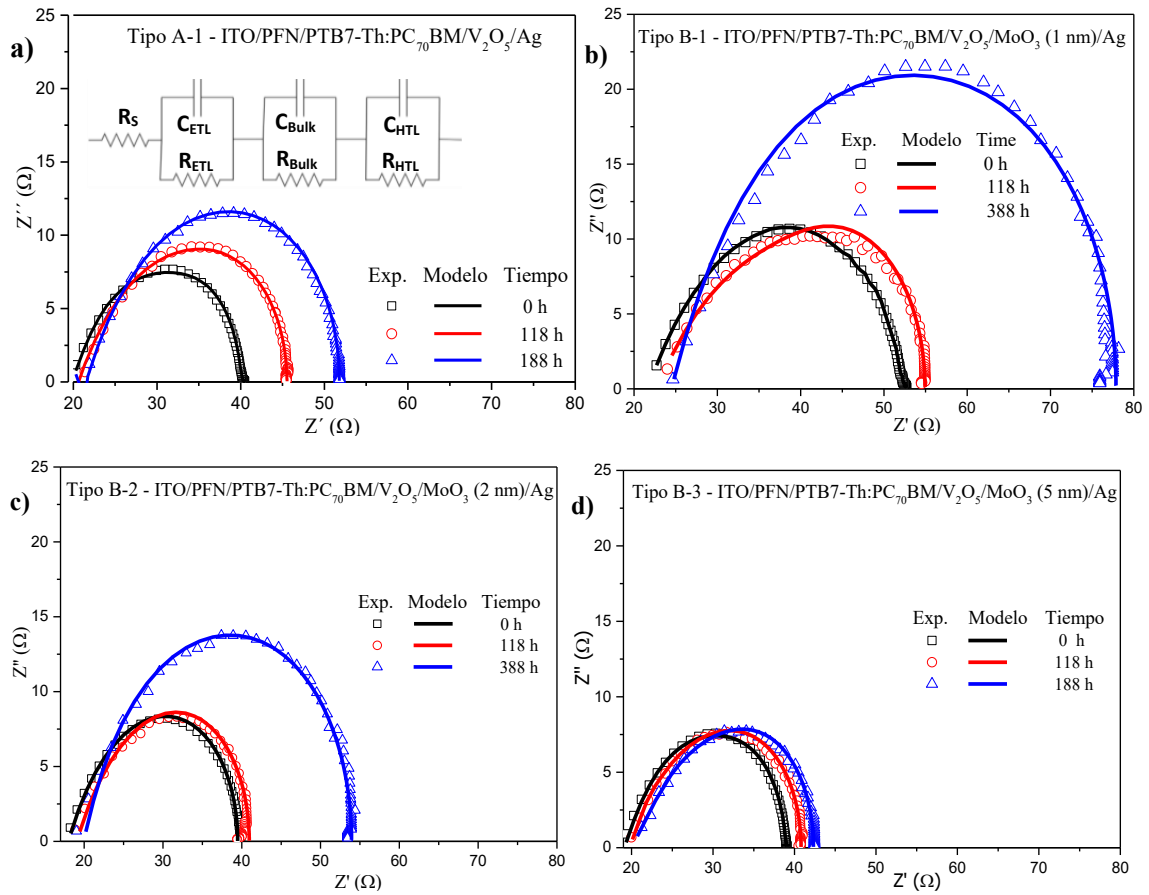


Figura 4.8. Respuesta espectral IS en función del tiempo experimental (símbolos) y ajustes (líneas) para las CSOi (a) Tipo A-1, (b) Tipo B-1, (c) Tipo B-2 y (d) Tipo B-3. Mediciones realizadas bajo condiciones de iluminación (1 sol bajo el espectro AM 1.5G) y voltaje de polarización de 0.79 V.

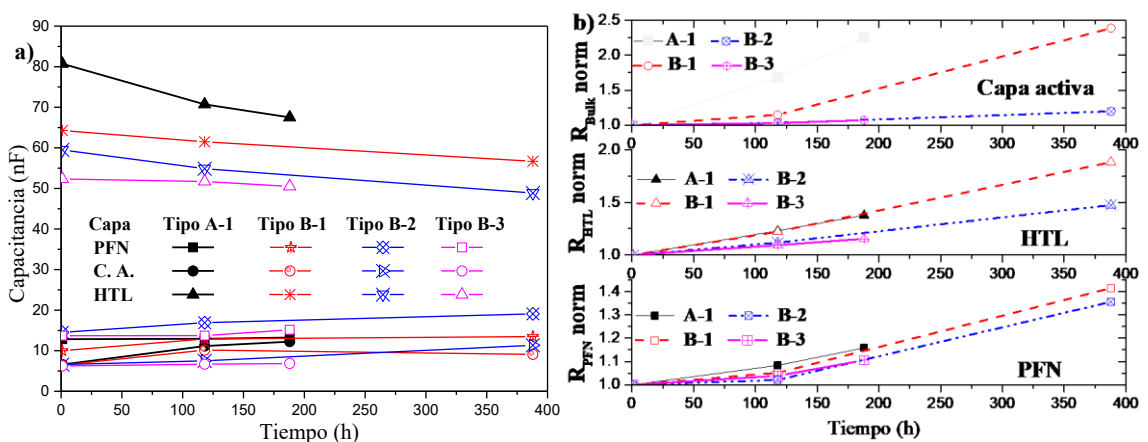


Figura 4.9. Valores de (a) capacitancia y (b) Resistencia normalizada en función del tiempo, extraídos del ajuste de las curvas IS para CSOi de Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3.

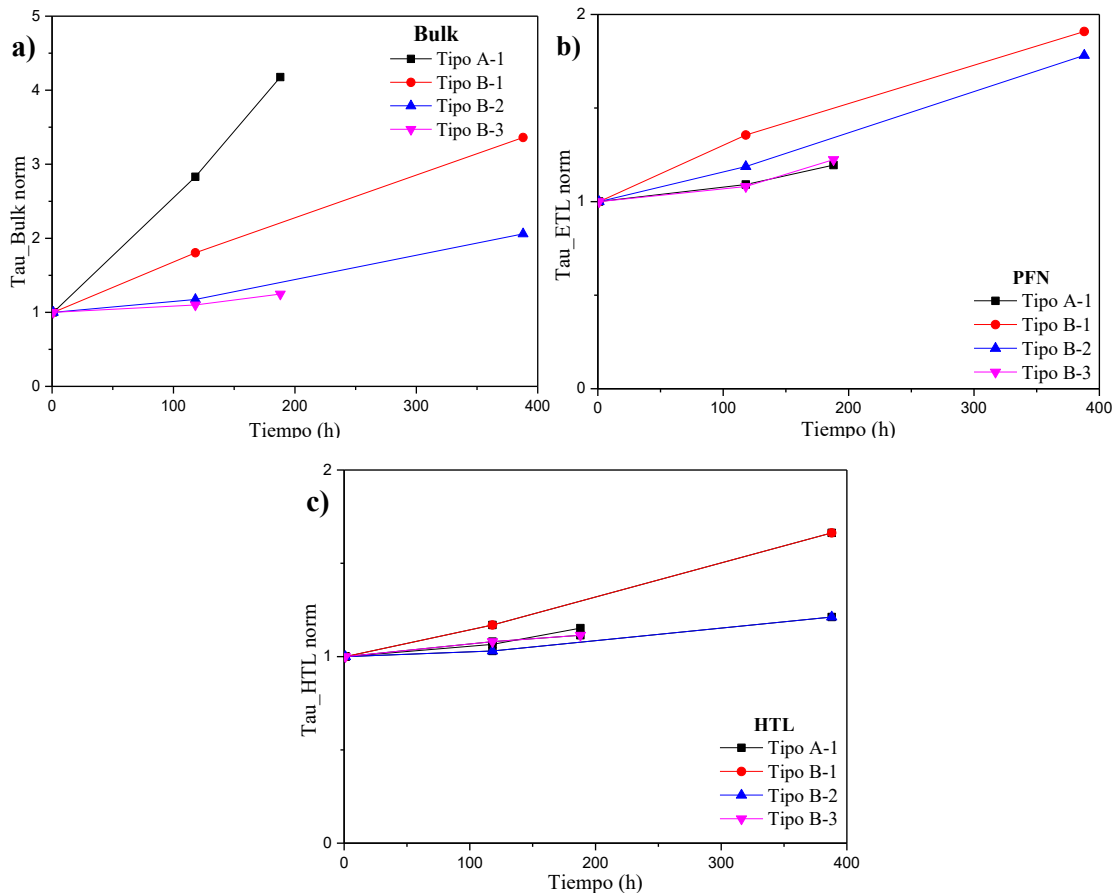


Figura 4.10. Constantes de tiempo ( $\tau=R \cdot C$ ) vs. tiempo de (a) Capa activa, (b) PFN y (c) HTL; obtenidas de los parámetros de ajuste de las curvas IS experimentales medidas bajo luz de las estructuras Tipo A-1, Tipo B-1, Tipo B-2 y Tipo B-3.

Dado que la HTL es la capa de transporte superior, ubicada más cerca del material de encapsulado, el aumento de estabilidad cuando se usa  $\text{MoO}_3$  como HTL se puede atribuir a que este material contribuye en la prevención de la difusión de agentes oxidantes hacia la capa activa. También actúa como protección ante la difusión de Ag hacia capas subyacentes.

### 4.3 Modelado de la curva característica J-V

El modelado de las curvas J-V se realizó utilizando el circuito equivalente de tres diodos (descrito en la sección 1.6.2). Se seleccionaron dos grupos de celdas encapsuladas para modelar sus curvas J-V a través del tiempo, las de Tipo A-1 y Tipo A-3. Ya que fueron las celdas que más rápido se degradaron y las que mejor estabilidad presentaron a través del tiempo, respectivamente. Esto con la finalidad de poder analizar y comparar los parámetros extraídos del modelo.

En la Figura 4.11a y Figura 4.11b se muestran las curvas J-V (experimentales y modeladas) en iluminación a través del tiempo para las celdas de Tipo A-1 y Tipo A-3, respectivamente.

En la Tabla 4.5 se muestran los parámetros extraídos del modelo; el factor de idealidad ( $n$ ) y la densidad de corriente de saturación ( $J_0$ ) de los diodos 1, 2 y 3, así como, la PCE en cada tiempo en que se realizó la medición J-V. La densidad de fotocorriente generada ( $J_L$ ) fue determinada a partir de los parámetros de desempeño obtenidos de las curvas J-V a través del tiempo, tal como se reporta en [64, 99, 128].

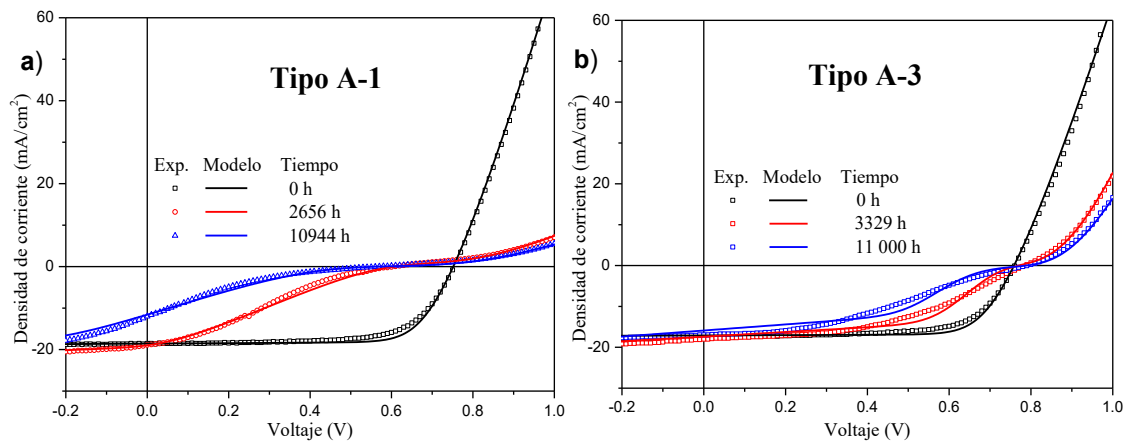


Figura 4.11. Curvas J-V en luz a diferentes tiempos para CSO<sub>i</sub> encapsuladas de (a) Tipo A-1 y (b) Tipo A-3. Los símbolos son datos experimentales, mientras que las líneas son los ajustes.

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos del modelo circuital de 3 diodos para CSOI encapsuladas de Tipo A-1 y Tipo A-3.

Tipo	Tiempo (h)	PCE <sup>a</sup> (%)	$J_L^b$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$n_1^c$	$J_{01}^d$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$n_2^c$	$J_{02}^d$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$n_3^c$	$J_{03}^d$ (mA·cm <sup>-2</sup> )
Tipo A-1	0	9.45	18.58	1.33	6.04E-9	----	----	----	----
	720	4.80	21.42	1.36	1.04E-7	1.48	0.795	1.4	0.147
	2656	3.03	21.30	1.38	8.08E-7	1.65	0.749	2.2	0.084
	10872	1.15	19.44	1.46	5.78E-6	2.35	0.173	2.5	0.049
Tipo A-3	0	8.91	17.08	1.33	4.97E-9	----	----	----	----
	3329	7.03	18.02	1.37	5.21E-9	1.28	0.609	1.15	0.325
	10944	5.3	17.92	1.42	5.79E-9	1.68	0.141	1.17	0.313

<sup>a</sup> Eficiencia de conversión de energía. <sup>b</sup> Densidad de corriente fotogenerada. <sup>c</sup> Factor de idealidad de los diodos 1, 2 y 3.

<sup>d</sup> Densidad de corriente de saturación de los diodos 1, 2 y 3.

Los valores de  $n_1$  y  $J_{01}$  en función del tiempo fueron mayores para las celdas de Tipo A-1, mostrando un incremento de  $n_1$  y  $J_{01}$  de 1.33 a 1.46 y de  $6.04 \times 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup> a  $5.78 \times 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, después de 11000 h. Mientras que para las celdas de Tipo A-3 el incremento fue de 1.33 a 1.42 y de  $4.97 \times 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup> a  $5.79 \times 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup> respectivamente en el mismo periodo de tiempo.

Es establecido que, si el mecanismo de transporte predominante en la capa activa es por difusión, el valor de  $n_1=1$ , mientras que, si el mecanismo de transporte dominante es por recombinación, el valor de  $n_1=2$ , mientras que, si el valor de  $n_1$  se encuentra entre 1 y 2, el mecanismo de transporte es una combinación entre difusión y recombinación. Finalmente, si el valor de  $n_1$  es mayor a 2, el mecanismo de transporte predominante es una combinación entre difusión, recombinación y por saltos (hopping) [104, 106, 129]. Por otro lado, la corriente de saturación en CSO es asociada con el número de cargas capaces de superar la barrera de energía. Representa la densidad de carga minoritaria cerca de la interfaz Donador/Aceptor en CSO de heterounión de volumen (BJH), en este sentido, cuanto mayor es  $J_{01}$ , mayor es la recombinación en la capa activa [30, 104, 130].

Los valores de los parámetros extraídos del modelo, correspondientes a los diodos 2 y 3, son asociados a las interfaces ETL/capa activa y capa activa/HTL, respectivamente. Se observa como los valores de  $n_2$  y  $n_3$  van incrementando a medida que la celda se

degrada, presentando un mayor incremento a medida que la forma “S” es más pronunciada en la curva J-V, indicando que se tienen un aumento en la densidad de trampas, haciendo que aumente la recombinación asistida por trampas [131], señalada previamente como una de las causas que originan la forma “S” (ver sección 4.2.2). Tal como ocurre para las celdas de Tipo A-1, con un incremento de  $n_2$  y  $n_3$  de 1.48 a 2.35 y 1.28 a 1.68, respectivamente. Mientras que, para las celdas de Tipo A-3, el incremento de  $n_2$  y  $n_3$  fue menor, de 1.28 a 1.68 y 1.15 a 1.17, respectivamente.

En este sentido, se puede establecer, que la mejor estabilidad se consigue, no sólo manteniendo las propiedades en la capa activa, sino también en las interfaces que se tienen con la HTL y ETL, siendo la interfaz HTL/capa activa la más importante o crítica. Se observó que cuando la HTL se degrada rápido (celdas de Tipo A-1) debido al paso de agentes oxidantes a la capa activa, en general la degradación de la celda es más rápida e influyen directamente en la eficiencia general del dispositivo. Por otro lado, teniendo un material que limite el paso tanto de agentes reactivos ( $H_2O$  y  $O_2$ ) y la difusión de Ag hacia la capa activa, se logra mejorar de gran manera la estabilidad y se obtiene una degradación más lenta del dispositivo a través del tiempo (celdas de Tipo A-3).

También se realizó el modelado para las curvas J-V en función del tiempo, correspondientes a las celdas sin encapsular almacenadas en aire y  $N_2$  (Celdas de Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV, Tipo V, Tipo E-1 y Tipo E-2). Los valores de los parámetros extraídos del modelo se reportaron en [64, 99].

#### **4.4 Simulación de la curva característica J-V**

Para completar el estudio de la degradación de las celdas encapsuladas, se seleccionaron los grupos de celdas Tipo A-1 y Tipo A-3, que fueron las que se degradaron más rápido y las que mostraron mejor estabilidad a lo largo del tiempo, respectivamente. Para ello se simularon las características J-V a través del tiempo, utilizando el modelo Metal-Insulator-Metal (MIM) propuesto por Koster, ajustado a las celdas solares con estructura invertida [132]. El programa de simulación utilizado fue el ATLAS, de la Silvaco. El programa de simulación se basa en la solución de las ecuaciones de Poisson, de continuidad y de

transporte de electrones y huecos, tal como se explica en [133]. Se considera tanto el mecanismo de difusión como el de arrastre. El modelo considera que la tasa de generación de pares electrón-hueco es homogénea en todo el dispositivo. También se considera el efecto de la carga espacial sobre el campo eléctrico en el dispositivo.

Este modelo considera que la función de trabajo tanto en la región del ánodo como en la del cátodo, es una función de trabajo equivalente ( $WF_{eq}$ ), que incluye el metal y ETL o HTL. Ambos contactos se comportan como barreras Schottky. La capa activa también se representa como un material efectivo [132]. El modelo es explicado en más detalle en [133], donde se simulaban las curvas J-V de las celdas Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV y Tipo V, cuando se varió el material del ETL.

En [134] se simulaban por primera vez curvas J-V con el efecto de la “S”. En ese trabajo se analizaron, tanto la degradación en el lado del cátodo como en el ánodo en 2 estructuras con diferentes ETL y capa activa, sin encapsular y expuestas al aire. Se demostró, que la principal degradación ocurrió en ambos casos en el lado del ánodo.

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros usados en las simulaciones de las CSO<sub>i</sub> Tipo A-1 y A-3. Los valores del índice de refracción y el coeficiente de extinción para PTB7-Th:PC<sub>70</sub>BM fueron tomados de la literatura [135]. Los valores como el espesor y energía de la banda prohibida fueron obtenidos de datos de mediciones experimentales.

La Figura 4.12 muestra las curvas J-V (experimentales y simuladas) medidas a diferentes tiempos de degradación de los dispositivos de Tipo A-1 (Figura 4.12a) y Tipo A-3 (Figura 4.12b).

Como los dispositivos estaban encapsulados, se consideró que el mecanismo de degradación debía ser el mismo pero más lento, por lo cual se partió de los valores de los parámetros obtenidos en [134], y se ajustaron decreciendo el valor de  $WF_{eq}$  del  $V_2O_5/Ag$  y  $MoO_3/Ag$  para las celdas de Tipo A-1 y Tipo A-3, respectivamente. De igual forma, se decreció la movilidad de electrones para ambos tipos de dispositivos. El valor de  $WF_{eq}$  del ITO/PFN y el resto de los parámetros se mantuvieron sin modificar (ver Tabla 4.6).

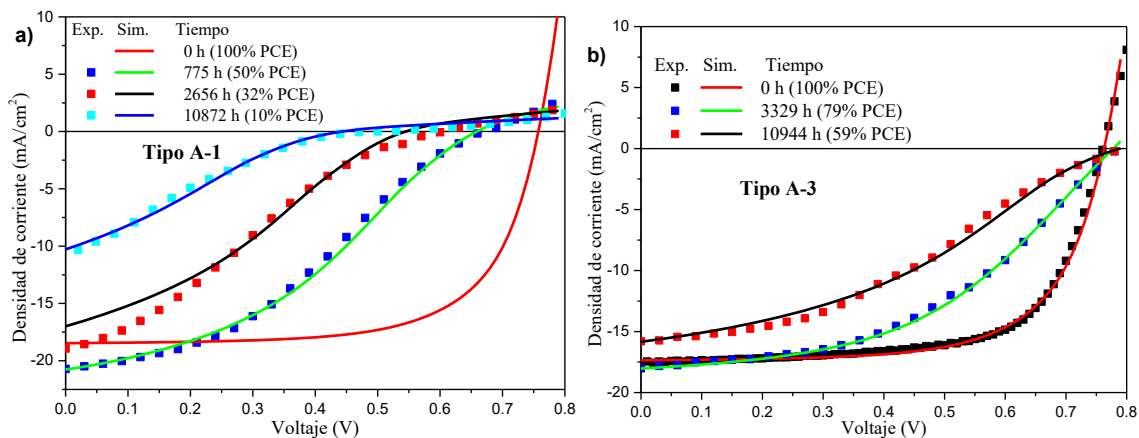


Figura 4.12. Simulación de curvas J-V en luz a diferentes tiempos para CSO*i* encapsuladas de (a) Tipo A-1 y (b) Tipo A-3. Los símbolos son datos experimentales, mientras que las líneas son las curvas simuladas.

Tabla 4.6 Lista de parámetros usados en las simulaciones

Parámetros	Tipo A-1				Tipo A-3		
	0 h	720 h	2656 h	10872 h	0 h	3329 h	10944 h
$\tau$ (nm)	100	100	100	100	100	100	100
$E_{gap}$ (eV)	1.376	1.376	1.376	1.376	1.376	1.376	1.376
Ag $WF_{eq}$ (eV)	5.40	5.09	4.93	4.81	5.395	5.33	5.23
ITO $WF_{eq}$ (eV)	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08
$N_C$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$
$N_V$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$	$1.77 \times 10^{21}$
$knrs$ . Exciton	1.22E6	1.22E6	1.22E6	1.22E6	1.22E6	1.22E6	1.22E6
$a$ . singlet (nm)	0.728	0.728	0.728	0.728	0.728	0.728	0.728
$s$ . binding (eV)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.29	0.30
$b_1$	0.75	0.92	0.99	0.99	0.72	0.79	0.70
$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> *(V-s) <sup>-1</sup> )	$1.1 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-7}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-6}$
$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> *(V-s) <sup>-1</sup> )	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$

$\tau$  - espesor de la capa activa;  $N_C$  - densidad efectiva de estados en la banda de conducción;  $N_V$  - densidad efectiva de estados en la banda de valencia;  $knrs$ . exciton - velocidad de decaimiento no radiativo del singlete;  $a$ . singlet - distancia de separación del electrón y el hueco;  $s$ . binding - energía de enlace del excitón singlete;  $b_1$  - factor de escala de la velocidad de fotogeneración;  $\mu_e$  - la movilidad de electrones;  $\mu_h$  - movilidad de huecos.



En la Figura 4.13a se muestra la variación de  $WF_{eq}$  de la Ag para ambos tipos de dispositivos. Se puede apreciar que, recién fabricadas las CSOi, tanto las celdas de Tipo A-1 como la Tipo A-3 presentan un valor similar de 5.40 eV y 5.395 eV, respectivamente. Dichos valores son muy cercanos a los medidos experimentalmente en [98], 5.32 eV y en [136, 137] de 5.3 eV, respectivamente. A medida que pasa el tiempo y la celda se va degradando, dichos valores comienzan a disminuir. En el caso de las celdas Tipo A-3, la disminución del trabajo de extracción de la Ag, que está en contacto con el  $MoO_3$  es mucho menor que en las celdas Tipo A-1, cuando la plata está en contacto con el  $V_2O_5$ .

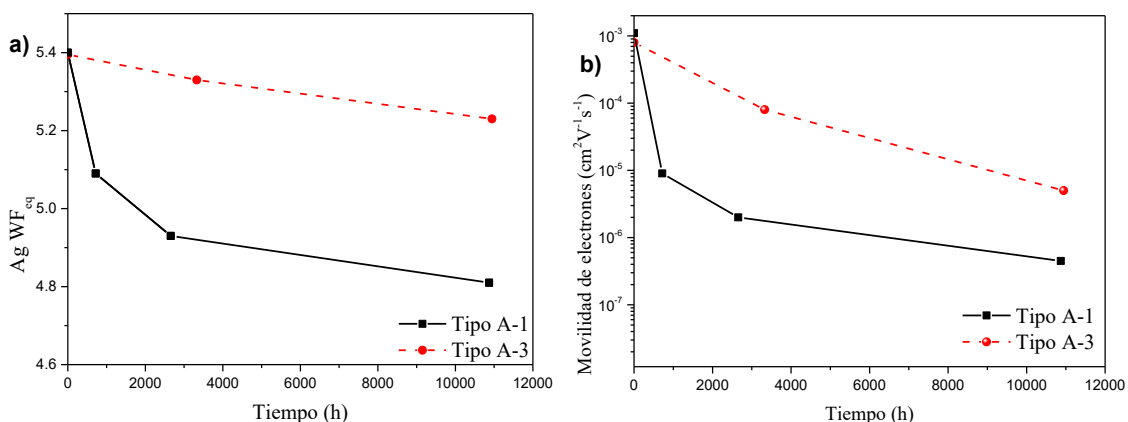


Figura 4.13. (a) Función de trabajo equivalente del ánodo en función del tiempo y (b) movilidad de electrones en función del tiempo.

En la Figura 4.13b se puede observar el comportamiento de la movilidad de electrones a medida que se degrada la celda. El valor inicial de  $\mu_e$  fue de  $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  y  $8.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  para las CSOi recién fabricadas de Tipo A-1 y Tipo A-3, respectivamente. Después de casi 11 000 h,  $\mu_e$  cayó a  $4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  y  $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ , respectivamente para ambos tipos de celdas. Estos resultados indican que, al degradarse la celda, disminuye la movilidad de electrones, aunque dicha disminución es menor cuando la capa HTL consiste en 10 nm de  $MoO_3$ .

Recordando, la única diferencia entre las celdas de Tipo A-1 y Tipo A-3 es el material usado como HTL, que fue  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ , respectivamente. Se observó que el material utilizado como HTL influye tanto en la eficiencia de la celda acabada de fabricar

como en su estabilidad en el tiempo y que el mayor tiempo de vida se observa cuando se usa  $\text{MoO}_3$ . También se observó la importancia del encapsulado en alargar la vida útil de la celda, aunque siempre se observa una degradación en el tiempo.

En la celda con estructura invertida, la capa HTL se encuentra ubicada más cerca del material encapsulante, luego la degradación en este caso se debe a que, a pesar del encapsulado, no se logra prevenir por completo la difusión de los agentes oxidantes del medio ambiente  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  hacia la capa activa. También puede ocurrir que las moléculas de oxígeno y agua presentes en el material resina encapsulante pueden volverse activos y difundirse también hacia la capa activa [102]. La simulación confirmó que el mecanismo de degradación es el mismo para los dos materiales  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$  utilizados como HTL, sin embargo, en este último material, el coeficiente de difusión del  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  es menor [138].

De acuerdo con la simulación, también se observó que la  $\text{WF}_{\text{eq}}$  del ánodo disminuyó con el tiempo. Este efecto ha sido reportado anteriormente [118, 139, 140] y atribuido a la absorción de humedad. Cuando la  $\text{WF}_{\text{eq}}$  del ánodo es menor que el LUMO del material donador, se forma una barrera energética para la colección de huecos, la cual tiende a aumentar la recombinación de portadores, causando una caída en el  $V_{\text{OC}}$ ,  $J_{\text{SC}}$  y FF, y por consiguiente una caída en la PCE [141], tal como se logra observar para las celdas de Tipo A-1 (ver Figura 4.14a). En [139, 142] se reporta también, que la función de trabajo del  $\text{MoO}_3$  disminuye de 6.7 a 5.7 eV después de ser expuesta al aire, lo que sigue siendo suficiente para formar un buen contacto óhmico con materiales orgánicos. Por otro lado, la función de trabajo del  $\text{V}_2\text{O}_5$  es de 7 eV y tras la exposición al aire cae significativamente a 5.3 eV, además de una reducción significativa en la afinidad electrónica y el incremento de estados en la banda prohibida, aumentando la recombinación de portadores [142, 143]. Lo anterior justifica a que es debida la menor caída en la  $\text{WF}_{\text{eq}}$  del ánodo vs. tiempo observada para las celdas de Tipo A-3.

## 4.5 Resumen

En este capítulo se presentó el análisis de estabilidad-degradación realizado a CSOi sin encapsular en condiciones de degradación en aire y en  $N_2$ , así como en celdas encapsuladas. Para ello se aplicaron los protocolos ISOS-D-1. Para celdas sin encapsular el mayor tiempo analizado fue de 7110 h, mientras que, para las celdas encapsuladas, el tiempo de análisis de degradación más largo fue de 19600 h. Manteniendo el mismo material como capa activa y la misma capa HTL, se comparó el comportamiento de celdas con capas ETL usando PFN, LiF y sus combinaciones en capas apiladas. Por otro lado, manteniendo el mismo material como capa activa y la misma capa ETL se comparó el comportamiento de celdas con capas de HTL usando  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  y capas apiladas de diferente espesor de estos materiales.

En las celdas donde se varió la capa ETL, medidas al aire, la menor degradación se observó cuando se utilizó una capa apilada de PFN/LiF como ETL, 7% más lenta que la celda de referencia, aunque la estabilidad es incluso 9% mayor cuando el LiF se deposita sobre el PFN.

Para las celdas con ZnO como ETL se observó una degradación más lenta de la PCE, que con PFN, lo cual se debe a un menor aumento de la  $R_S$  y menor caída de la  $R_{SH}$  con el tiempo, que las celdas con PFN. Por lo tanto, teniéndose menores pérdidas de carga debido a la recombinación de los portadores, y menores pérdidas por corrientes de fuga del dispositivo que en la celda de referencia.

Se demostró que es posible realizar la fabricación de CSOi en un ambiente parcialmente en aire, con un aumento de la estabilidad, mediante el uso de la técnica de depósito de impresión por inyección de tinta, el cual es compatible con los procesos de fabricación R2R. Esta técnica también permite alinear patrones sin necesidad de fotolitografía, así como se puede utilizar para la fabricación de CSOi de área grande.

En las celdas encapsuladas, donde se estudió el efecto de variar el material de la capa HTL, mediante mediciones IS y su modelación, se determinó que la resistencia de la capa activa para todos los tipos de celdas aumentó con el tiempo, pero la presencia de alguna capa de  $MoO_3$  en la HTL redujo su incremento relativo. Cuanto más gruesa fue la

capa de  $\text{MoO}_3$ , menor fue este incremento. Las celdas más estables y con mayor tiempo de vida se obtuvieron utilizando una capa de 10 nm de  $\text{MoO}_3$  como HTL. Esto se puede atribuir a que este material contribuye en la prevención de la difusión de agentes oxidantes hacia la capa activa. También actúa como protección ante la difusión de la Ag hacia capas subyacentes.

También, se observó que, en todos los casos, el incremento más importante de la resistencia entre todas las capas fue el de la capa activa, indicando que la degradación general de la celda se debió, fundamentalmente, a la degradación de la capa activa, con un incremento de 4.5 veces su valor de R inicial en 188 h en la celda de referencia, y que se redujo a un incremento de 1.2 veces su valor inicial de R en celdas una capa de  $\text{MoO}_3$  de 5 nm de espesor.

Se pudo concluir también que con la adición de un segundo material por encima de la delgada capa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se logra reducir en cierto grado la pérdida de PCE por “Burn-in”, obteniéndose valores de  $T_{80}$  por arriba de 1000 h para celdas fabricadas con los apilamientos  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NiO}$  (0.5 nm),  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  (5 nm) y  $\text{MoO}_3$  (10 nm) como materiales de HTL. Por otro lado, el  $T_{50}$  más alto lo presentó el Tipo A-3 con 10 nm de  $\text{MoO}_3$ , ya que después de 19600 h, el valor de PCE fue del 51% de su valor inicial. A medida que aumenta el espesor de  $\text{MoO}_3$  se obtienen tiempos de vida cada vez mayores, obteniéndose los mejores resultados para un espesor de 10 nm.

De la extracción de los parámetros de la curva J-V modelada se confirmó que la degradación de la celda está relacionada con un aumento en la densidad de trampas en la capa activa, haciendo que aumente la recombinación asistida por trampas, la cual a su vez es una de las causas que originan la forma “S”. También se observó que dicho incremento es menor para las celdas con la capa de 10 nm de  $\text{MoO}_3$ .

Los resultados de la simulación mostraron que a medida que pasa el tiempo el trabajo de extracción equivalente de la Ag/HTL disminuye. En el caso de las celdas Tipo A-3, la disminución del trabajo de extracción equivalente de la Ag, que está en contacto con el  $\text{MoO}_3$  es mucho menor (4%) que en las celdas tipo A-1 (11%), cuando la plata está en contacto con el  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

La simulación confirmó que el mecanismo de degradación es el mismo para los dos materiales  $V_2O_5$  y  $MoO_3$  utilizados como HTL, sin embargo, en este último material, el coeficiente de difusión del  $O_2$  y  $H_2O$  es menor.

## Conclusiones generales

En el presente trabajo de tesis se hizo el estudio y análisis de la degradación de celdas solares orgánicas invertidas (CSOi), usando  $V_2O_5$ , NiO y  $MoO_3$  para la capa transportadora de huecos, HTL, así como PFN, ZnO, LiF y  $TiO_x$  para la capa transportadora electrones, ETL. Para la capa activa se escogió la mezcla formada por el fulereno  $PC_{70}BM$  y el polímero donador PTB7 o PTB7-Th, por ser este último uno de los polímeros más eficientes reportados. Para medir el desempeño de los diferentes grupos de celdas fabricadas se caracterizaron eléctricamente mediante mediciones J-V y espectroscopía de impedancia, así como caracterización óptica (eficiencia cuántica externa), tanto recién fabricadas, como en diferentes tiempos durante el estudio de estabilidad-degradación, para el cual se aplicaron los protocolos ISOS-D-1 bajo atmósfera de  $N_2$ , aire y en dispositivos encapsulados.

El modelado del comportamiento a través del tiempo de los parámetros medidos, así como la simulación de las CSO fabricadas, fueron utilizados para analizar las causas de la degradación en los diferentes casos.

Entre los resultados más importantes se encuentran:

- En celdas con PFN como ETL, la eficiencia de las celdas depende del material o arreglo de materiales utilizados como HTL. La menor eficiencia se obtiene usando NiO (3.85%). La eficiencia más alta alcanzada para las celdas con un arreglo de  $V_2O_5/MoO_3$  (3 nm/1 nm ) como HTL fue de 10.30% en promedio.
- De la caracterización de EQE, para celdas con PFN como ETL, los dispositivos con capas de  $MoO_3$  de 1 y 2 nm de espesor, mostraron un ligero aumento (5%) en los valores de EQE con respecto a la celda de referencia, que puede ser debido a una mejor colección de portadores de carga, resultado de una mejor interfaz HTL/Ag y mejor contacto óhmico en el ánodo, reflejado en los valores de  $R_s$  obtenidos, que fueron menores cuando se añade la película de  $MoO_3$  sobre el  $V_2O_5$ . Para celdas con  $TiO_x$  como ETL, no se observaron cambios apreciables tanto en

EQE como en PCE a medida que se varía la configuración de HTL. Concluyendo que el rendimiento general del dispositivo es afectado directamente por la capa de  $\text{TiO}_x$ , el cual es demostrado mediante caracterización IS, ya que presenta valores más altos de R y C. En este caso, se observó que la eficiencia se mantuvo en el mismo orden (~10%) como la de referencia para los diferentes arreglos de materiales como HTL.

- El análisis de variar los espesores de capas apiladas de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  como HTL indicó que en todos los casos, la resistencia de la capa activa se incrementó con el tiempo, hasta 4.5 veces su valor inicial en la celda de referencia, siendo la causa fundamental de la degradación. Sin embargo, al incrementar el espesor de la capa de  $\text{MoO}_3$  (5 nm), el aumento relativo de la resistencia de la capa activa fue menor (1.2 veces su valor inicial), aumentando el tiempo de vida de las celdas, lo cual se atribuye a que la capa de  $\text{MoO}_3$  previene la difusión, tanto de los agentes oxidantes como de la Ag, hacia la capa activa.
- Manteniendo el mismo material como ETL y la misma mezcla como capa activa, la mayor estabilidad y tiempo de vida, de más de 13700 h, se observó cuando se usó una capa de 10 nm de  $\text{MoO}_3$  como capa HTL, con un incremento del 550% respecto a la de sólo  $\text{V}_2\text{O}_5$  como HTL, aunque la eficiencia inicial resulta ligeramente menor (8.95%) que si se usa la capa apilada de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  (10.30%).
- En todos los casos, el mayor incremento de resistencia en el tiempo, entre todas las capas se observó en la capa activa, indicando que es a ella que se debe en lo fundamental la degradación de la celda.
- Se demostró que es posible llevar a cabo la fabricación de CSOi en un ambiente parcialmente en aire, posteriormente realizar el encapsulado y seguir obteniendo tiempos de degradación  $T_{50}$  mayores a 5000 h.
- Se demostró que es posible utilizar la técnica de impresión por inyección de tinta para depositar el ZnO, para la capa de ETL a pesar de que este proceso hay que

realizarlo al aire, por las características del equipo. Obteniéndose eficiencias del 5.6%.

- Se realizó y publicó el estudio de degradación más largo hasta el momento, de 19600 h para celdas encapsuladas y de 7110 h para celdas sin encapsular en atmósfera de aire.
- Del estudio de degradación de celdas encapsuladas fabricadas (parcialmente en aire) con 10 nm de espesor de  $\text{MoO}_3$  como HTL, coincide en que la degradación es lenta, mostrando un valor de PCE del 63% de su valor inicial, después de 5112 h.
- Con la ayuda de la curva J-V modelada, se confirmó que la degradación de la celda está relacionada con un aumento en la densidad de trampas en la capa activa de la celda solar. Este incremento de trampas hace que la recombinación sea predominante y constituya la causa principal de la deformación de la curva J-V, originándose la forma “S”. Se observó que la degradación y el efecto “S” puede disminuirse usando una capa de 10 nm de  $\text{MoO}_3$ .
- Utilizando las simulaciones se determinó que el trabajo de extracción equivalente de la configuración HTL/Ag disminuye a medida que pasa el tiempo, siendo uno de los motivos de la degradación de las celdas. También se determinó que la disminución del trabajo de extracción equivalente de la Ag, cuando está en contacto con el  $\text{MoO}_3$ , es mucho menor que cuando está en contacto con el  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



## Trabajo a futuro

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de tesis y los que se han obtenido previamente por el grupo de trabajo se propone lo siguiente:

- Fabricación de CSO<sub>i</sub> con MoO<sub>3</sub>, depositado por la técnica de impresión por inyección de tinta (IJP), haciendo modificaciones en las condiciones de depósito del MoO<sub>3</sub>, utilizando ZnO mediante IJP, que en este trabajo se demostró, presenta mayor estabilidad en aire que el PFN.
- Hacer un estudio de los materiales resinas usado como encapsulantes , con la finalidad de mejorar la hermeticidad de las celdas fabricadas y así contribuir de mejor manera en la estabilidad y reducción de la degradación de los dispositivos.
- Fabricación de CSO<sub>i</sub> usando la molécula pequeña p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, como material donador y MoO<sub>3</sub> como HTL.
- Llevar a cabo las correspondientes simulaciones usando el software ATLAS-SILVACO para poder predecir los posibles resultados de estabilidad y degradación al usar diferentes materiales, tanto en la capa activa como en las HTL y ETL.
- Diseño y fabricación de celdas interconectadas en serie y/o en paralelo sobre sustrato rígido de 2.5 cm x 2.5 cm, con una posible transición a sustrato flexible.
- Desarrollar una aplicación de baja potencia.
- Optimizar las condiciones de depósito en la impresora para poder fabricar una celda solar orgánica con estructura invertida con todos sus materiales depositados mediante la técnica de IJP, para poder llevar a cabo un estudio de degradación y estabilidad bajo diferentes condiciones.

## Lista de contribuciones

### Publicaciones en revista

[1] **A. Sacramento**, M. Ramírez-Como, V. S. Balderrama, J. G. Sánchez, J. Pallarés, L. F. Marsal y M. Estrada. “Comparative degradation analysis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> and their stacks as hole transport layers in high-efficiency inverted polymer solar cells”. *J. Mater. Chem. C*, 9, 6518-6527, **2021**.

[2] **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”. *Solar Energy*, Vol. 198, pp. 419-426, **2020**.

[3] **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-EDS*, Vol. 8, pp. 413-420, **2020**.

[4] M. Ramírez-Como, **A. Sacramento**, V. S. Balderrama, José G. Sánchez, J. Pallarés, L. F. Marsal, G. and M. Estrada, “Small Molecule Organic Solar Cells Toward Improved Stability and Performance for Indoor Light Harvesting Application”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 230, pp. 111265, **2021**.

[5] M. Ramírez-Como, V. S. Balderrama, **A. Sacramento**, L. F. Marsal, G. Lastra and M. Estrada, “Fabrication and characterization of inverted organic PTB7: PC<sub>70</sub>BM solar cells using Hf-In-ZnO as electron transport layer”. *Solar Energy*, Vol. 181, pp. 386-395, **2019**.

[6] M. Ramírez-Como, V. S. Balderrama, José G. Sánchez, **A. Sacramento**, M. Estrada, J. Pallarés and L. F. Marsal, “Solution-Processed Small Molecule Inverted Solar Cells: Impact of Electron Transport Layers”. Enviado. *IEEE J-EDS*, **2021**.

## Conferencia o Póster

[1] **Angel Sacramento**, Victor S. Balderrama, Magaly Ramírez-Como, José G. Sánchez, Magali Estrada, and Lluís F. Marsal. “Inverted Polymer Solar Cells Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NiO as anode selective contact: Degradation Study”. *IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, San José, Costa Rica, pp. 1-4, **2020**.

[2] **Angel Sacramento**, Magaly Ramírez-Como, Victor S. Balderrama, Salvador I. Garduño, Magali Estrada, and Lluís F. Marsal, “Degradation Study of Inverted Polymer Solar Cells Using Inkjet Printed ZnO Electron Transport Layer”. *IEEE Latin American Electron Devices Conference (LAEDC)*, conferencia, Armenia, Colombia, **2019**.

[3] Magaly Ramírez-Como, **Angel Sacramento**, José G. Sánchez, Magali Estrada, Victor S. Balderrama and Lluís F. Marsal “Impact of Hole Blocking Layer on the Performance of Solution Processed Small Molecule Solar Cells”. *IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, Perú, **2021**.

[4] Magaly Ramírez-Como, **Angel Sacramento**, José G. Sánchez, and Lluís F. Marsal, Victor S. Balderrama, and Magali Estrada. “Impact of the Hafnium Oxide as Hole Blocking Layer on the Performance of Organic Solar Cells”. *IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, San José, Costa Rica, pp. 1-5, **2020**.

[5] **Angel Sacramento**, S. Ivan Garduño, M. Ramírez-Como, Victor S. Balderrama Lluís F. Marsal y Magali Estrada “Impacto del MoO<sub>3</sub> depositado mediante impresión por inyección de tinta en celdas solares orgánicas”, **V Seminario Regional de Materiales Avanzados**, Póster, Hidalgo, México, **2021**.

[6] **A. Sacramento**, S. Arias, V. S. Balderrama, M. Estrada, M. Ramírez, L. F. Marsal, “Degradation of Inverted Polymer Solar Cells using InP-doped PFN as Electron Transporting Layer”, *Graduate Students Meeting on Electronics Engineering GSMEE 2018*, Poster, Tarragona, Spain, June **2018**.

## Referencias

- [1] R. J. R. P. R. Secretariat, "Renewables 2020 global status report," 2020.
- [2] A.-E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques," *CR Acad. Sci*, vol. 9, no. 145, p. 1, 1839.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. J. J. o. A. P. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 676-677, 1954.
- [4] G. Pearson, D. Chapin, and C. J. A. P. S. Fuller, "Bell labs demonstrates the first practical silicon solar cell," *American Physical Society*, vol. 18, no. 4, 1954.
- [5] S. Kalogirou, *McEvoy's handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. Academic Press, 2017.
- [6] W. Tress, "Organic solar cells," in *Organic Solar Cells*: Springer, 2014, pp. 67-214.
- [7] K. Yoshikawa *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nature energy*, vol. 2, no. 5, pp. 1-8, 2017.
- [8] P. Wu, X. Ma, J. Ji, and Y. J. E. P. Ma, "Review on life cycle assessment of energy payback of solar photovoltaic systems and a case study," *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 68-74, 2017.
- [9] O. B. García *et al.*, "Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable," *Acta Universitaria*, vol. 22, no. 5, pp. 36-48, 2012.

- [10] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard, and M. J. A. M. Jørgensen, "25th Anniversary article: rise to power—OPV-based solar parks," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 29-39, 2014.
- [11] J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [12] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. J. I. J. o. P. Sugimoto, "Cd-free Cu (In, Ga)(Se, S) 2 thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1863-1867, 2019.
- [13] S. Mathew *et al.*, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nature chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 242-247, 2014.
- [14] M. Liu *et al.*, "Hybrid organic–inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids," *Nature materials*, vol. 16, no. 2, pp. 258-263, 2017.
- [15] Y. Lin *et al.*, "Self-assembled monolayer enables hole transport layer-free organic solar cells with 18% efficiency and improved operational stability," *ACS Energy Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 2935-2944, 2020.
- [16] N. R. E. L. (NREL). (2020). *NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart*.
- [17] C. W. Tang and A. C. J. T. J. o. c. p. Albrecht, "Photovoltaic effects of metal–chlorophyll-a–metal sandwich cells," *The Journal of chemical physics*, vol. 62, no. 6, pp. 2139-2149, 1975.
- [18] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. J. S. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789-1791, 1995.
- [19] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. J. A. f. m. Heeger, "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network

- morphology," *Advanced functional materials*, vol. 15, no. 10, pp. 1617-1622, 2005.
- [20] Y. Liang *et al.*, "For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%," *Advanced materials*, vol. 22, no. 20, pp. E135-E138, 2010.
- [21] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. J. N. p. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nature photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 591-595, 2012.
- [22] B. Usmani, R. Ranjan, S. K. Gupta, R. K. Gupta, K. S. Nalwa, and A. J. S. E. Garg, "Inverted PTB7-Th: PC71BM organic solar cells with 11.8% PCE via incorporation of gold nanoparticles in ZnO electron transport layer," *Solar Energy*, vol. 214, pp. 220-230, 2021.
- [23] P. Kumar *et al.*, "Comparing the degradation of organic photovoltaic devices under ISOS testing protocols," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 149, pp. 179-186, 2016.
- [24] D. Barreiro-Argüelles *et al.*, "Stability study in organic solar cells based on PTB7: PC71BM and the scaling effect of the active layer," *Solar Energy* vol. 163, pp. 510-518, 2018.
- [25] T. M. Abdel-Fattah, E. M. Younes, G. Namkoong, E. El-Maghraby, A. H. Elsayed, and A. A. Elazm, "Stability study of low and high band gap polymer and air stability of PTB7: PC71BM bulk heterojunction organic photovoltaic cells with encapsulation technique," *Synthetic Metals*, vol. 209, pp. 348-354, 2015.
- [26] S. A. Gevorgyan *et al.*, "Improving, characterizing and predicting the lifetime of organic photovoltaics," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 10, p. 103001, 2017.

- [27] J. Sánchez *et al.*, "Stability study of high efficiency polymer solar cells using TiOx as electron transport layer," *Solar Energy*, vol. 150, pp. 147-155, 2017.
- [28] M. Ramírez-Como *et al.*, "Small molecule organic solar cells toward improved stability and performance for Indoor Light Harvesting Application," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 230, p. 111265, 2021.
- [29] M. C. TLAPAPATL, "Caracterización de las propiedades fotoeléctricas de semiconductores orgánicos basados en mezcla de polímero: sensitizador," 2014.
- [30] M. Ramírez-Como, "Fabricación, estudio, modelado y análisis de estabilidad-degradación en celdas solares de materiales poliméricos y molécula pequeña," PHD, Cinvestav, 2020.
- [31] W. R. Salaneck, R. H. Friend, and J. L. J. P. r. Brédas, "Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling," *Physics reports*, vol. 319, no. 6, pp. 231-251, 1999.
- [32] J. G. Sánchez, "Fabrication, Characterization and Modelling of High Efficiency Inverted Polymer Solar Cells," PHD, Department of Electrical, Electronic and Automatic Engineering, Rovira I Virgili University, 2018.
- [33] R. L. Uy, S. C. Price, and W. J. M. r. c. You, "Structure-Property Optimizations in Donor Polymers via Electronics, Substituents, and Side Chains Toward High Efficiency Solar Cells," *Macromolecular rapid communications*, vol. 33, no. 14, pp. 1162-1177, 2012.
- [34] G. H. Heintges, P. J. Leenaers, and R. A. J. J. o. M. C. A. Janssen, "The effect of side-chain substitution and hot processing on diketopyrrolopyrrole-based polymers for organic solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 26, pp. 13748-13756, 2017.

- [35] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu, "Molecular understanding of organic solar cells: the challenges," *Accounts of chemical research*, vol. 42, no. 11, pp. 1691-1699, 2009.
- [36] V. S. Balderrama, "Fabrication of Bulk and Interdigitated Organic Solar Cells and Analysis of Degradation Mechanisms," PHD, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI, 2014.
- [37] K. Wang, C. Yi, C. Liu, X. Hu, S. Chuang, and X. J. S. r. Gong, "Effects of magnetic nanoparticles and external magnetostatic field on the bulk heterojunction polymer solar cells," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1-9, 2015.
- [38] J.-M. J. C. R. P. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, no. 4, pp. 523-542, 2002.
- [39] K. J. T. Hamam, "Organic Solar Cells Based on High Dielectric Constant Materials: An Approach to Increase Efficiency," 2013.
- [40] J. Simon and J.-J. Andre, *Molecular semiconductors: photoelectrical properties and solar cells*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] C. Deibel, T. Strobel, and V. J. A. m. Dyakonov, "Role of the charge transfer state in organic donor–acceptor solar cells," *Advanced materials*, vol. 22, no. 37, pp. 4097-4111, 2010.
- [42] C. M. Proctor, M. Kuik, and T.-Q. J. P. i. P. S. Nguyen, "Charge carrier recombination in organic solar cells," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 12, pp. 1941-1960, 2013.
- [43] H. Kim *et al.*, "Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices," *Journal of applied physics*, vol. 86, no. 11, pp. 6451-6461, 1999.
- [44] H. Hoppea and N. S. J. J. M. R. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res*, vol. 19, no. 7, p. 1925, 2004.



- [45] M. B. Suárez-Ramanzin, " Desarrollo de Polimeros y Superficies Electro-Ópticas," Universidad Nacional de Río Cuarto, 2018.
- [46] M. Nam *et al.*, "A multifunctional fullerene interlayer in colloidal quantum dot-based hybrid solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 19, pp. 10585-10591, 2015.
- [47] T.-H. Lai, S.-W. Tsang, J. R. Manders, S. Chen, and F. J. M. T. So, "Properties of interlayer for organic photovoltaics," *Materials Today*, vol. 16, no. 11, pp. 424-432, 2013.
- [48] J. Y. Kim *et al.*, "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer," *Advanced materials*, vol. 18, no. 5, pp. 572-576, 2006.
- [49] A. Roy *et al.*, "Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 1, p. 179, 2009.
- [50] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. A. P. L. Janssen, "The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: theoretical and experimental study," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 11, p. 113520, 2007.
- [51] W. C. Choy, *Organic solar cells: materials and device physics*. Springer, 2012.
- [52] S. B. Sapkota, "Long-term stability of organic solar cells " PHD, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2015.
- [53] S. Babu-Sapkota, "Long-term stability of organic solar cells," PHD, lbert-Ludwigs-Universität, 2015.
- [54] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. J. S. e. m. Krebs, and s. cells, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686-714, 2008.

- [55] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. J. N. m. Lu, "Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides," *Nature materials*, vol. 11, no. 1, pp. 76-81, 2012.
- [56] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. J. C. r. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1324-1338, 2007.
- [57] F. J. García-Sánchez *et al.*, "Modelling solar cell S-shaped IV characteristics with DC lumped-parameter equivalent circuits a review," *Facta Universitatis, Series: Electronics and Energetics*, vol. 30, no. 3, pp. 327-350, 2017.
- [58] M. Bashahu and P. Nkundabakura, "Review and tests of methods for the determination of the solar cell junction ideality factors," *Solar energy*, vol. 81, no. 7, pp. 856-863, 2007.
- [59] F. J. García-Sánchez, D. Lugo-Munoz, J. Muci, and A. J. I. J. o. P. Ortiz-Conde, "Lumped parameter modeling of organic solar cells' S-shaped I-V characteristics," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 330-335, 2012.
- [60] Z. He *et al.*, "Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 40, pp. 4636-4643, 2011.
- [61] C. Maragliano, S. Lilliu, M. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, and M. J. S. r. Stefancich, "Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy," *Scientific reports*, vol. 4, no. 1, pp. 1-7, 2014.
- [62] Z. Liang, Q. Zhang, L. Jiang, G. J. E. Cao, and E. Science, "ZnO cathode buffer layers for inverted polymer solar cells," *Energy Environmental Science*, vol. 8, no. 12, pp. 3442-3476, 2015.
- [63] N. A. Jayah, H. Yahaya, M. R. Mahmood, T. Terasako, K. Yasui, and A. M. J. N. r. I. Hashim, "High electron mobility and low carrier concentration of

hydrothermally grown ZnO thin films on seeded a-plane sapphire at low temperature," *Nanoscale research letters*, vol. 10, no. 1, pp. 1-10, 2015.

- [64] A. Sacramento, M. Ramírez-Como, V. S. Balderrama, S. I. Garduño, M. Estrada, and L. F. J. I. J. o. t. E. D. S. Marsal, "Inverted Polymer Solar Cells Using Inkjet Printed ZnO as Electron Transport Layer: Characterization and Degradation Study," *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, vol. 8, pp. 413-420, 2020.
- [65] J. G. Sánchez *et al.*, "Impact of inkjet printed ZnO electron transport layer on the characteristics of polymer solar cells," *RSC advances*, vol. 8, no. 24, pp. 13094-13102, 2018.
- [66] K. Wang, C. Liu, T. Meng, C. Yi, and X. J. C. S. R. Gong, "Inverted organic photovoltaic cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 10, pp. 2937-2975, 2016.
- [67] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. J. A. m. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications," *Advanced materials*, vol. 24, no. 40, pp. 5408-5427, 2012.
- [68] S. J. E. Lattante, "Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells," *Electronics*, vol. 3, no. 1, pp. 132-164, 2014.
- [69] W. Yang, Z. Yu, W. Liu, C. Z. Li, and H. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Chen, "Aqueous solution-processed NiOx anode buffer layers applicable for polymer solar cells," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 4, pp. 747-753, 2017.
- [70] W. Yu *et al.*, "Performance improvement of inverted polymer solar cells thermally evaporating nickel oxide as an anode buffer layer," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 98, pp. 212-215, 2012.
- [71] D. Huang, Y. Li, Z. Xu, S. Zhao, L. Zhao, and J. J. P. C. C. P. Zhao, "Enhanced performance and morphological evolution of PTB7: PC 71 BM polymer solar cells

- by using solvent mixtures with different additives," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 12, pp. 8053-8060, 2015.
- [72] T. Jiang *et al.*, "Random terpolymer with a cost-effective monomer and comparable efficiency to PTB7-Th for bulk-heterojunction polymer solar cells," *Polymer Chemistry*, vol. 7, no. 4, pp. 926-932, 2016.
- [73] F. Zhang *et al.*, "Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 97, pp. 71-77, 2012.
- [74] B. Ebenhoch, S. A. Thomson, K. Genevičius, G. Juška, and I. D. J. O. E. Samuel, "Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance," *Organic Electronics*, vol. 22, pp. 62-68, 2015.
- [75] A. Ko Ko Kyaw, D. Hwan Wang, H.-R. Tseng, J. Zhang, G. C. Bazan, and A. J. J. A. P. L. Heeger, "Electron and hole mobility in solution-processed small molecule-fullerene blend: Dependence on the fullerene content," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 16, p. 76, 2013.
- [76] P. Photovoltaics, "A Practical Approach, ed. FC Krebs," ed: SPIE Press Monograph, 2008.
- [77] F. C. J. S. e. m. Krebs and s. cells, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394-412, 2009.
- [78] E. Tekin, P. J. Smith, and U. S. J. S. M. Schubert, "Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles," *Soft Matter*, vol. 4, no. 4, pp. 703-713, 2008.
- [79] T. Fukuda, A. Toda, K. Takahira, D. Kuzuhara, and N. J. O. E. Yoshimoto, "Improved performance of organic photovoltaic cells with PTB7-Th: PC71 BM

- by optimized solvent evaporation time in electrospray deposition," *Organic Electronics*, vol. 48, pp. 96-105, 2017.
- [80] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas, and R. C. J. P. I. Hiorns, "Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells," *Polymer International*, vol. 66, no. 1, pp. 13-25, 2017.
- [81] E. J. T. J. o. P. C. C. Von Hauff, "Impedance spectroscopy for emerging photovoltaics," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 18, pp. 11329-11346, 2019.
- [82] J. A. Duffie and W. A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*. Wiley New York, 1980.
- [83] M. O. Reese *et al.*, "Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 95, no. 5, pp. 1253-1267, 2011.
- [84] S. C. Lim *et al.*, "Device characteristics of inkjet-printed ZnO TFTs by solution process," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 5S3, p. 05HB10, 2014.
- [85] V.-T. Tran, Y. Wei, H. Yang, Z. Zhan, and H. J. N. Du, "All-inkjet-printed flexible ZnO micro photodetector for a wearable UV monitoring device," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 9, p. 095204, 2017.
- [86] A. Singh, S. K. Gupta, and A. J. O. E. Garg, "Inverted polymer bulk heterojunction solar cells with ink-jet printed electron transport and active layers," *Organic Electronics*, vol. 35, pp. 118-127, 2016.
- [87] N. K. Elumalai, C. Vijila, R. Jose, A. Uddin, S. J. M. f. R. Ramakrishna, and S. Energy, "Metal oxide semiconducting interfacial layers for photovoltaic and photocatalytic applications," *Materials for Renewable Sustainable Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 1-25, 2015.

- [88] M. Y. Ameen, S. Pradhan, M. R. Suresh, and V. J. O. M. Reddy, "MoO<sub>3</sub> anode buffer layer for efficient and stable small molecular organic solar cells," *Optical Materials*, vol. 39, pp. 134-139, 2015.
- [89] T. Matsushima, G.-H. Jin, and H. J. J. o. A. P. Murata, "Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 5, p. 054501, 2008.
- [90] D. Zhao, P. Liu, X. Sun, S. Tan, L. Ke, and A. J. A. P. L. Kyaw, "An inverted organic solar cell with an ultrathin Ca electron-transporting layer and MoO<sub>3</sub> hole-transporting layer," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 15, p. 275, 2009.
- [91] M. J. S. E. M. Suresh and S. Cells, "Measurement of solar cell parameters using impedance spectroscopy," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 43, no. 1, pp. 21-28, 1996.
- [92] E. Osorio *et al.*, "Degradation analysis of encapsulated and nonencapsulated TiO<sub>2</sub>/PTB7: PC70BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solar cells under ambient conditions via impedance spectroscopy," *ACS omega*, vol. 2, no. 7, pp. 3091-3097, 2017.
- [93] A. A. A. Torimtubun, J. G. Sánchez, J. Pallares, L. F. J. S. E. Marsal, and Fuels, "A cathode interface engineering approach for the comprehensive study of indoor performance enhancement in organic photovoltaics," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 4, no. 7, pp. 3378-3387, 2020.
- [94] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. J. O. E. Dyakonov, "Oxygen doping of P3HT: PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance," *Organic Electronics*, vol. 11, no. 10, pp. 1693-1700, 2010.
- [95] R. MacKenzie *et al.*, "Loss mechanisms in high efficiency polymer solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 4, p. 1501742, 2016.

- [96] A. Sacramento *et al.*, "Comparative degradation analysis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> and their stacks as hole transport layers in high-efficiency inverted polymer solar cells," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9, no. 20, pp. 6518-6527, 2021.
- [97] T. Das, S. Tosoni, and G. J. C. M. S. Pacchioni, "Structural and electronic properties of bulk and ultrathin layers of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MoO<sub>3</sub>," *Computational Materials Science*, vol. 163, pp. 230-240, 2019.
- [98] V. S. Balderrama *et al.*, "High-efficiency organic solar cells based on a halide salt and polyfluorene polymer with a high alignment-level of the cathode selective contact," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 45, pp. 22534-22544, 2018.
- [99] A. Sacramento, V. Balderrama, M. Ramírez-Como, L. Marsal, and M. J. S. E. Estrada, "Degradation study under air environment of inverted polymer solar cells using polyfluorene and halide salt as electron transport layers," *Solar Energy*, vol. 198, pp. 419-426, 2020.
- [100] M. B. Upama *et al.*, "Organic solar cells with near 100% efficiency retention after initial burn-in loss and photo-degradation," *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 127-136, 2017.
- [101] C. H. Peters *et al.*, "The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 663-668, 2012.
- [102] V. Balderrama *et al.*, "Degradation of electrical properties of PTB1: PCBM solar cells under different environments," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 125, pp. 155-163, 2014.
- [103] H. B. Yang, Q. L. Song, C. Gong, C. M. J. S. E. M. Li, and S. Cells, "The degradation of indium tin oxide/pentacene/fullerene/tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum/aluminum heterojunction organic solar cells: By oxygen or moisture?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 846-849, 2010.

- [104] V. S. Balderrama *et al.*, "Organic solar cells toward the fabrication under air environment," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 6, no. 2, pp. 491-497, 2016.
- [105] I. Mejia, M. Estrada, A. Cerdeira, and B. J. E. T. Iñiguez, "Reversible electrical characteristics in PMMA on P3HT OTFTs," *ECS Transactions*, vol. 9, no. 1, p. 383, 2007.
- [106] M. Ramírez-Como, V. Balderrama, A. Sacramento, L. Marsal, G. Lastra, and M. J. S. E. Estrada, "Fabrication and characterization of inverted organic PTB7:PC70BM solar cells using Hf-In-ZnO as electron transport layer," *Solar Energy*, vol. 181, pp. 386-395, 2019.
- [107] A. Sacramento, M. Ramírez-Como, V. S. Balderrama, S. I. Garduño, M. Estrada, and L. F. Marsal, "Degradation study of inverted polymer solar cells using inkjet printed ZnO electron transport layer," in *2019 Latin American Electron Devices Conference (LAEDC)*, 2019, vol. 1, pp. 1-4: IEEE.
- [108] Y.-M. Chang and C.-Y. J. J. o. M. C. A. Leu, "Conjugated polyelectrolyte and zinc oxide stacked structure as an interlayer in highly efficient and stable organic photovoltaic cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 21, pp. 6446-6451, 2013.
- [109] A. Sharma, J. B. Franklin, B. Singh, G. G. Andersson, and D. A. J. O. E. Lewis, "Electronic and chemical properties of ZnO in inverted organic photovoltaic devices," *Organic Electronics*, vol. 24, pp. 131-136, 2015.
- [110] T. Tsuzuki, R. He, J. Wang, L. Sun, X. Wang, and R. J. I. j. o. n. Hocking, "Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications," *International journal of nanotechnology*, vol. 9, no. 10-12, pp. 1017-1029, 2012.
- [111] S. L. Schneider, H. W. J. P. Lim, photoimmunology, and photomedicine, "A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide,"



*Photodermatology, photoimmunology photomedicine*, vol. 35, no. 6, pp. 442-446, 2019.

- [112] M. S. Ghamsari, S. Alamdari, W. Han, and H.-H. J. I. j. o. n. Park, "Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection," *International journal of nanomedicine*, vol. 12, p. 207, 2017.
- [113] A. Sacramento, V. S. Balderrama, M. Ramírez-Como, J. G. Sánchez, M. Estrada, and L. F. Marsal, "Inverted Polymer Solar Cells Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NiO as anode selective contact: Degradation Study," in *2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, 2020, pp. 1-4: IEEE.
- [114] L. Duan and A. J. A. S. Uddin, "Progress in stability of organic solar cells," *Advanced Science*, vol. 7, no. 11, p. 1903259, 2020.
- [115] W. Greenbank *et al.*, "Improved mechanical adhesion and electronic stability of organic solar cells with thermal ageing: the role of diffusion at the hole extraction interface," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 6, pp. 2911-2919, 2017.
- [116] K. Wang, Y. Zheng, G. Xu, and X. J. P. i. N. S. M. I. Xu, "The inverse correlation between series resistance and parallel resistance of small molecule organic solar cells," vol. 25, no. 4, pp. 323-326, 2015.
- [117] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. J. P. R. B. Dyakonov, "S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices," *Physical Review B*, vol. 82, no. 11, p. 115306, 2010.
- [118] W. Tress, K. Leo, and M. J. A. F. M. Riede, "Influence of hole-transport layers and donor materials on open-circuit voltage and shape of I–V curves of organic solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 2140-2149, 2011.
- [119] J. Wagner *et al.*, "Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 5, p. 054509, 2012.

- [120] L. Sims *et al.*, "Investigation of the s-shape caused by the hole selective layer in bulk heterojunction solar cells," *Organic Electronics*, vol. 15, no. 11, pp. 2862-2867, 2014.
- [121] B. Lechêne, J. Leroy, O. Tosoni, R. m. de Bettignies, and G. r. J. T. J. o. P. C. C. Perrier, "Origin of the S-shape upon aging in standard organic solar cells with zinc oxide as transport layer," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 35, pp. 20132-20136, 2014.
- [122] A. Sundqvist, O. J. Sandberg, M. Nyman, J. H. Smått, and R. J. A. E. M. Österbacka, "Origin of the S-Shaped JV Curve and the Light-Soaking Issue in Inverted Organic Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 6, p. 1502265, 2016.
- [123] B. Y. Finck and B. J. J. A. P. L. Schwartz, "Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene photovoltaics from drift-diffusion simulations," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 5, p. 143\_1, 2013.
- [124] L. Zuo, J. Yao, H. Li, H. J. S. e. m. Chen, and s. cells, "Assessing the origin of the S-shaped I–V curve in organic solar cells: An improved equivalent circuit model," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 122, pp. 88-93, 2014.
- [125] A. Gusain *et al.*, "Electron density profile at the interfaces of bulk heterojunction solar cells and its implication on the S-kink characteristics," *Chemical Physics Letters*, vol. 646, pp. 6-11, 2016.
- [126] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. J. A. m. Fahlman, "Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces," *Advanced materials*, vol. 21, no. 14-15, pp. 1450-1472, 2009.
- [127] X. J. S. E. M. Crispin and S. Cells, "Interface dipole at organic/metal interfaces and organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 2-3, pp. 147-168, 2004.

- [128] J. Phang, D. Chan, and J. J. E. L. Phillips, "Accurate analytical method for the extraction of solar cell model parameters," *Electronics Letters*, vol. 20, no. 10, pp. 406-408, 1984.
- [129] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, and J. J. T. J. o. P. C. L. Nelson, "On the differences between dark and light ideality factor in polymer: fullerene solar cells," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 14, pp. 2371-2376, 2013.
- [130] C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky, J. A. Hauch, and C. J. J. J. o. a. p. Brabec, "Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications," *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 10, p. 104503, 2006.
- [131] S. R. Cowan, W. L. Leong, N. Banerji, G. Dennler, and A. J. J. A. F. M. 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," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 16, pp. 3083-3092, 2011.
- [132] L. J. Koster, E. Smits, V. Mihailetschi, and P. W. J. P. R. B. Blom, "Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *Physical Review B*, vol. 72, no. 8, p. 085205, 2005.
- [133] G. Lastra *et al.*, "High-performance inverted polymer solar cells: Study and analysis of different cathode buffer layers," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 8, no. 2, pp. 505-511, 2018.
- [134] G. Lastra *et al.*, "Air environment degradation of a high-performance inverted PTB7-Th: PC 70 BM solar cell," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, no. 2, pp. 464-468, 2019.
- [135] J. Mescher, A. Mertens, A. Egel, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, and A. J. A. A. Colmann, "Illumination angle and layer thickness influence on the photo current generation in organic solar cells: A combined simulative and experimental study," *AIP Advances*, vol. 5, no. 7, p. 077188, 2015.

- [136] L. C. Palilis *et al.*, "Inorganic and hybrid interfacial materials for organic and perovskite solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 27, p. 2000910, 2020.
- [137] A. Zampetti *et al.*, "Influence of the interface material layers and semiconductor energetic disorder on the open circuit voltage in polymer solar cells," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* vol. 53, no. 10, pp. 690-699, 2015.
- [138] S. Kundu *et al.*, "Device stability of inverted and conventional bulk heterojunction solar cells with MoO<sub>3</sub> and ZnO nanoparticles as charge transport layers," *Organic Electronics*, vol. 14, no. 11, pp. 3083-3088, 2013.
- [139] Irfan *et al.*, "Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 24, p. 116, 2010.
- [140] P. Qin, Q. He, D. Ouyang, G. Fang, W. C. Choy, and G. J. S. C. C. Li, "Transition metal oxides as hole-transporting materials in organic semiconductor and hybrid perovskite based solar cells," *Science China Chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 472-489, 2017.
- [141] Y. Cui *et al.*, "The critical role of anode work function in non-fullerene organic solar cells unveiled by counterion-size-controlled self-doping conjugated polymers," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 3, pp. 1078-1084, 2018.
- [142] M. T. Greiner and Z.-H. J. N. A. M. Lu, "Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces," *NPG Asia Materials*, vol. 5, no. 7, pp. e55-e55, 2013.
- [143] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, and F. J. J. o. M. C. So, "Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 46, pp. 24202-24212, 2012.