

Centro de Investigaciones en Óptica A. C.



*Fabricación y estudio de celdas fotovoltaicas basadas en  
polímeros y moléculas orgánicas*

**T E S I S**

que para obtener el grado de:

*Maestro en Ciencias (Óptica)*

Presenta:

Fís. José Francisco Salinas Torres

León, Gto.

Agosto 2009

**Fabricación y estudio de celdas  
fotovoltaicas basadas en polímeros y  
moléculas orgánicas**

Salinas Torres José Francisco

30 de septiembre de 2009

## Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a algunas personas a las cuales quiero agradecer:

- Primero que nada quiero agradecer al CONACyT por el apoyo en efectivo que me permitió sostener mis estudios de maestría.
- Al Centro de Investigaciones en Óptica por sus instalaciones y por el espacio brindado para el desarrollo de mi trabajo de maestría.
- A mi asesor José Luis Maldonado Rivera por su supervisión, sus ideas y sus consejos. También quiero agradecer su apoyo en la compra de equipo para la caracterización de las celdas, equipo que esencialmente solo es de utilidad para mí y que se compró pensando en los resultados de mi tesis.
- A Mario Rodríguez por las valiosas moléculas orgánicas que aportó y que permitieron obtener algunos de los resultados más interesantes de este trabajo.
- A Marco Antonio Meneses Nava que aportó nanopartículas de SeCd que permitieron hacer pruebas con celdas híbridas inorgánico/orgánico con MEH-PPV.
- A Gabriel Ramos Ortíz por sus cuestionamientos sobre el funcionamiento interno de las celdas, por sus indicaciones sobre mis fallos usando el espectrómetro Ocean Optics y sus comentarios humorísticos que hacían mas afable la estancia en el laboratorio.
- Al equipo de la doctora Ivana Moggio por su apoyo cuando intentamos medir los niveles de energía HOMO y LUMO de nuestras moléculas, así como por la ayuda que nos han brindado para obtener imagenes de cortes transversales de nuestras películas orgánicas por SEM.
- Al laboratorio de películas delgadas del CIO que ayudaron a la aplicación de aluminio como cátodo en algunas de nuestras celdas.
- A Martín Olmos López por su asistencia técnica en el laboratorio.

- A mis padres, mis hermanas y mi sobrina por su apoyo y fe en mí. A mis amigos y amigas que hacían agradable la estancia en el laboratorio y a todos aquellos que por olvido fueron omitidos pero que contribuyeron en alguna forma a completar este trabajo, gracias.

## Resumen

La búsqueda de fuentes de energía limpias, económicas y renovables es uno de los mayores retos que la humanidad enfrenta en la actualidad. Recientemente existe un notable interés por el desarrollo de la tecnología orgánica fotovoltaica (OPVs) como fuente de energía renovable ya que combina bajo costo y fácil fabricación. En este trabajo de tesis, se fabricaron y probaron celdas solares orgánicas (OPVs) usando el concepto de hetero-unión de bulto. Las celdas se prepararon mezclando 6-Nitro-3-(E)-3-(4-dimethylaminophenyl)allylidene)-2,3 dihydrobenzo[d][1,3,2]-oxazaborole (C-III) y (E)-3-(4-Dimethylaminophenyl)allylidene)-2,3-dihydrobenzo[d]-[1,3,2]-oxazaborole (C-VIII), que son moléculas conjugadas de bajo peso molecular preparadas por colaboradores del CIO, con el bien conocido polímero fotoconductor MEH-PPV; se usó fullereno PC<sub>61</sub>BM como sensibilizador. Se analizó la morfología de películas delgadas poliméricas preparadas por la técnica de centrifugación usando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para los contactos eléctricos, óxido de indio estaño (ITO) comercial depositado sobre sustratos de vidrio se usó como ánodo y una aleación metálica de Pb/Bi/Cd/Sn conocida comercialmente como Woods metal con punto de fusión a 75 °C se depositó como cátodo sobre las películas poliméricas. Voltajes de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de  $\sim 700$  mV y corrientes de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de  $\sim 0.75$  mA/cm<sup>2</sup> fueron medidos para muestras basadas en MEH-PPV o M1 bajo iluminación solar (AM1.5). Para las celdas OPVs basadas en mezclas de M1 y MEH-PPV o M2 y MEH-PPV hubo una gran optimización eléctrica mostrando  $V_{oc} \sim 700$  mV y  $J_{sc} \sim 2.0$  mA/cm<sup>2</sup>. Las celdas OPVs fueron probadas también bajo una fuente de Xenón. Las mediciones de curvas I-V mostraron eficiencias eléctricas cercanas al 1 %.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Estado del arte . . . . .	2
1.2. Celdas Solares Orgánicas . . . . .	4
1.2.1. Principio de funcionamiento . . . . .	8
1.3. Niveles de energía . . . . .	9
1.4. Diseños de celdas . . . . .	13
1.5. Materiales de las celdas solares orgánicas . . . . .	15
1.6. Microscopía AFM . . . . .	18
1.7. Optimizando las celdas . . . . .	19
1.8. Caracterización de una celda solar . . . . .	21
1.9. Estimación de la potencia de una lámpara de Xenón . . . . .	24
1.9.1. Comentarios adicionales respecto al cálculo de la potencia . . . . .	27
<b>2. Diseño de las celdas</b>	<b>29</b>
<b>3. Fabricación y resultados</b>	<b>33</b>
3.1. Celdas de MEH-PPV:C <sub>60</sub> . . . . .	33
3.2. Celdas de MEH-PPV:PCBM . . . . .	34
3.3. Moléculas nuevas . . . . .	38
3.3.1. Celdas de C-III y C-VIII con PCBM . . . . .	39
3.3.2. Celdas de C-III y C-VIII con PCBM en combinación con MEH-PPV . . . . .	42
3.3.3. Celdas de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno y MEH-PPV:C-III:C- VIII:PCBM . . . . .	46
<b>4. Curvas J-V y eficiencias</b>	<b>48</b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>Referencias</b>	<b>60</b>

# Capítulo 1

## Introducción

En años recientes el aumento en la demanda de la energía combinado con la cada vez mas patente escasez de nuestra principal fuente (el petróleo) ha derivado en un renovado interés por el estudio de fuentes de energía renovables y limpias. En vista de que la mayoría de las fuentes de energía de este tipo proceden del sol (a excepción de la energía geotérmica) o son formas de energía cuyo motor es el sol (energía eólica, energía térmica del mar, energía calorífica derivada del sol, etc.), la forma mas adecuada de aprovechar esta energía es la conversión directa de la energía solar a la forma final de aprovechamiento (energía eléctrica). Los métodos convencionales suelen hacer uso de varios pasos previos entre el tipo de energía original y el tipo de energía final, lo que provoca importante perdidas en los procesos de interconversión de energía.

Uno de los procedimientos de generación de energía que mejor representan los aspectos descritos son las celdas fotoeléctricas. Este método cumple con los requisitos de funcionamiento mínimos para ser considerado eficiente, sin embargo presenta un punto débil importante y es que en la actualidad, la fabricación de celdas fotovoltaicas (basadas en semiconductores inorgánicos) no es un proceso sencillo ni mucho menos barato. De esto se deriva que estos sistemas no puedan usarse como fuente primaria de energía a menos que se encuentren métodos de fabricación de celdas que sean mucho mas económicos y fáciles de implementar en comparación a los existentes en la actualidad.

### 1.1. Estado del arte

Las celdas solares generan energía eléctrica convirtiendo fotones del sol en electricidad a través de un mecanismo llamado “efecto fotovoltaico”. El efecto fotovoltaico

fué observado por primera vez en 1839 en una celda electroquímica, pero fué hasta 1876 que el primer dispositivo de estado sólido fué desarrollado. A pesar de su temprano descubrimiento, la industria fotovoltaica tal y como ahora la conocemos comenzó hasta 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron exitosamente una celda solar de silicio en estado sólido que convertía 5% de la energía luminosa captada en 5 mW de potencia eléctrica. En 1956 las celdas desarrolladas de silicio costaban aproximadamente \$300 (dolares) por watt de electricidad producido, y entonces \$30 por kilowatt-hora. Durante los últimos 20 años la producción anual de celdas solares ha crecido en un 25% anualmente alcanzando ventas de \$3 billones en 2005 y \$9 billones en 2005. Actualmente, celdas como las fabricadas en 1956 (conocidas como celdas de primera generación) han bajado sus costos a aproximadamente \$3.50 por watt o 35-50¢ por kilowatt-hora, precio que, a pesar de su considerable reducción, continúa siendo alto si se compara con el pagado actualmente por el consumidor típico en los Estados Unidos, 8.5 ¢ por kilowatt-hora [1]. Adicionalmente, las celdas de silicio se degradan al aumentar las temperaturas, por ello, para la operación a largo plazo y a gran escala, se requiere de un sistema de enfriamiento para mantener el sistema en funcionamiento.

Cabe mencionar que las celdas solares de silicio presentan el mayor impacto comercial en la actualidad en todo el mundo, debido principalmente al impulso que esta tecnología recibió por parte de la industria de circuitos integrados. La investigación constante de la que el silicio ha sido objeto ha permitido comprender muchas de sus propiedades químicas y electrónicas, ha desarrollado métodos de crecimiento que permiten obtener cristales de la pureza deseada así como desarrollar equipo adecuado para efectuar los pasos de fabricación. La industria fotovoltaica se vio beneficiada por el amplio conocimiento del silicio obtenido como resultado de la tecnología de circuitos integrados, llevando a una preponderancia de este material frente a tecnologías fotovoltaicas basadas en otros materiales.

A pesar de las evidentes ventajas de su utilización, el silicio no es el material más idóneo para el desarrollo de esta tecnología. Entre sus desventajas se encuentran las siguientes: (i) los cristales son demasiado caros, (ii) lentitud en el crecimiento de los cristales, (iii) debido a sus propiedades ópticas requiere cristales mas gruesos (al menos 10 veces) en comparación a lo requerido con otros semiconductores inorgánicos también viables para la foto-producción de electricidad [2]. Actualmente aún en el área de semiconductores inorgánicos existe una amplia investigación a fin de mejorar las eficiencias y disminuir los precios de celdas fabricadas con materiales distintos del silicio.

Como alternativas a las celdas convencionales, se han propuesto varios tipos de



celda solar entre las que se encuentran: celdas orgánicas, celdas híbridas y fotoelectroquímicas (sensibilizadas con colorantes). Las celdas solares orgánicas consisten fundamentalmente en dos materiales orgánicos, uno donador de electrones y el otro aceptor de electrones cuyas estructuras se encuentran interpenetradas permitiendo la transferencia de carga a través de las redes formadas por las fases de materiales donador y aceptor.

La celda solar híbrida consiste en la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos, lo que permite la combinación de las propiedades únicas de los semiconductores inorgánicos con las excelentes propiedades para formación de películas de polímeros conjugados. Los materiales orgánicos son baratos, fáciles de procesar y sus propiedades pueden ser adaptadas por diseño molecular. Por otro lado, los materiales inorgánicos pueden ser producidos como nanopartículas inorgánicas semiconductoras que tienen la ventaja de poseer altos coeficientes de absorción. Además, modificando el tamaño de las nanopartículas, el bandgap (y entonces el rango de absorción) puede ser modificado.

Las celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas con colorante son el resultado de la combinación de diversas sustancias, cada una de las cuales ejecuta una acción específica dentro del esquema de funcionamiento de la celda para la transformación de la luz solar en electricidad. A pesar de que se han reportado eficiencias de 11 %, la aplicación de esta tecnología ha sido obstaculizado por problemas con la fuga y evaporación de la solución electrolítica. Para solventar este problema, recientes esfuerzos en el área de celdas solares de colorante se enfocan en el remplazo de la solución electrolítica por un material sólido, lo que eliminaría los actuales problemas con el sellado. Una celda de este tipo, presenta una estructura similar a una celda electroquímica, con la diferencia del remplazo del electrolito líquido con un semiconductor tipo p en estado sólido. El remplazo de la solución electrolítica por materiales poliméricos es de interés debido a que este tipo de materiales son baratos y, con ayuda del diseño molecular, sus propiedades pueden ser adaptadas para un amplio rango de propósitos. A pesar de esto, las investigaciones actuales, haciendo uso de polímeros en sustitución del electrolito continúan mostrando eficiencias menores a las desarrolladas por celdas fotoelectroquímicas convencionales [3].

## 1.2. Celdas Solares Orgánicas

En años recientes se han propuesto varias alternativas a las tecnologías convencionales que permitan disminuir los precios de fabricación de las celdas solares.

Una de las alternativas más prometedoras en este campo son las “Celdas Fotovoltaicas Orgánicas” (OPV por sus siglas en inglés). Las diferencias económicamente relevantes entre ambos tipos de celdas (orgánicas e inorgánicas) se relacionan con sus métodos de fabricación. Mientras que una celda fotovoltaica inorgánica necesita condiciones muy especializadas para la fabricación de cristales semiconductores, las celdas orgánicas fotovoltaicas pueden fabricarse bajo condiciones ambientales que son usuales en laboratorios no muy especializados. Adicionalmente, las técnicas de fabricación de películas delgadas orgánicas están bien desarrolladas en la industria de plásticos, por lo que la fabricación a gran escala de ese tipo de celdas no requiere del desarrollo de nuevas técnicas de fabricación.

Históricamente, las primeras observaciones sobre la naturaleza fotovoltaica de moléculas orgánicas sucedieron en los años 70 cuando se usaron moléculas orgánicas similares a las presentes en vegetales (como es 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 en ese tiempo fueron demasiado bajas (alrededor de 0.001 %) [4]. En años posteriores se observó el comportamiento semiconductor de algunos materiales orgánicos, esto permitió desarrollar celdas orgánicas 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 %) [5] respecto a las primeras celdas orgánicas desarrolladas. A pesar de que este aumento aún era insuficiente para competir con la tecnología inorgánica (cuyas eficiencias de conversión típicas se hallan entre el 20 % y el 30 %), impulsó el interés de la comunidad científica por la tecnología semiconductor inorgánica. En años posteriores el desarrollo de la técnica de *hetero-unión de bulto* permitió continuar incrementando la eficiencia de conversión. Actualmente, las más eficientes celdas orgánicas se desarrollan usando esta técnica observándose eficiencias de conversión de entre 5 - 5.9 % [6, 7].

A pesar del importante desarrollo observado por las celdas orgánicas, aún será necesario aumentar bastante las eficiencias de conversión antes de que sea posible competir con otros tipos de energía. Adicionalmente resulta indispensable trabajar en otro aspecto clave que es el tiempo de degradación de las celdas. La mayoría de las moléculas orgánicas usadas en esta clase de dispositivos presentan una fuerte absorción en el UV lo cual provoca una rápida degradación bajo exposición solar. Actualmente casi todos los esfuerzos se enfocan en mejorar la eficiencia. En el futuro será necesario trabajar en materiales protectores (como otros plásticos) que eliminen la radiación dañina y permitan el paso de la radiación útil.

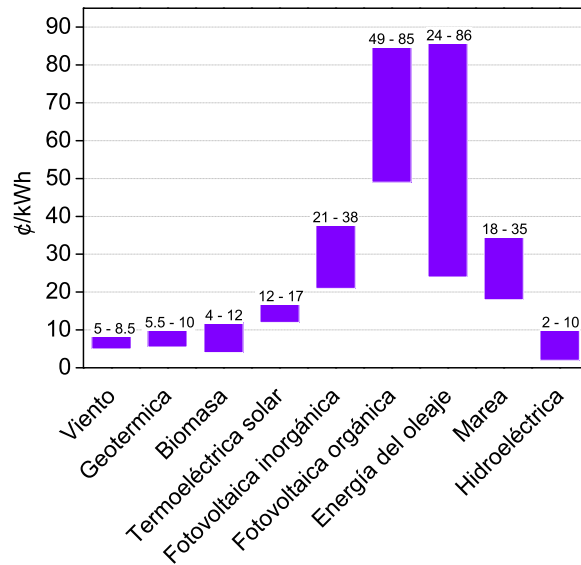


Figura 1.1: Rango de precios de producción para varios tipos de energía renovable en dolares estadounidenses. En el caso de celdas solares orgánicas, el precio es una estimación dado que actualmente no existen sistemas comerciales en operación [8,9].

Debido a las bajas eficiencias de la tecnología solar orgánica, se necesitan de un número mayor de paneles solares orgánicos para obtener la corriente que un único panel inorgánico desarrolla, sin embargo, el costo de producción de un panel inorgánico es mucho mayor al de un orgánico, permitiendo la producción de varios paneles orgánicos por el mismo precio. En este sentido, la relación costo-beneficio hará de la tecnología orgánica una alternativa viable en un futuro no muy lejano. La figura 1.1 ilustra gráficamente una comparación de precios de producción para varios tipos de energía renovable que se plantean en la actualidad. La notable diferencia en precio de las celdas solares convencionales y celdas de tipo orgánico pone de manifiesto el importante crecimiento que debe realizarse en este ámbito. Por otro lado, el gran precio de producción de la tecnología fotovoltaica en general impide que compita con formas mas baratas de energía que actualmente se encuentran en operación (figura 1.2), es por ello que deben buscarse alternativas que reduzcan el costo. Se estima que deberán lograrse eficiencias en dispositivos orgánicos del orden de 15% y tiempos de vida entre 15-20 años para hacer de esta tecnología un tipo de energía competitivo [9].

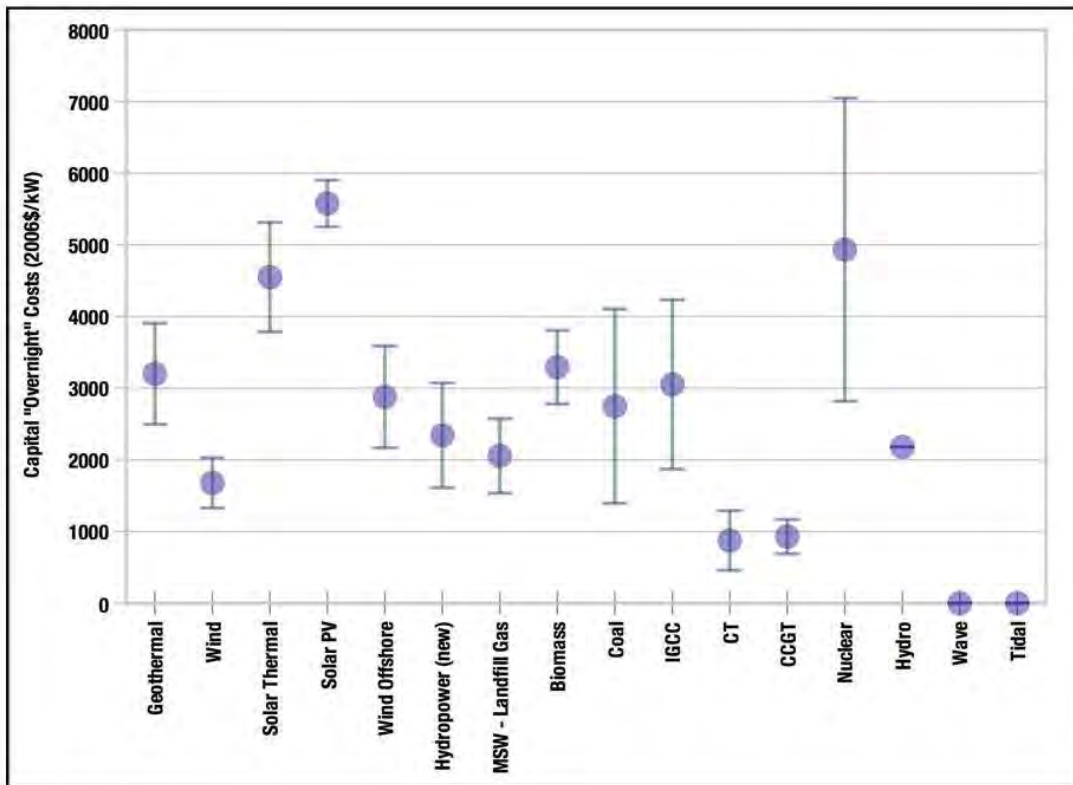


Figura 1.2: Rango de precios de producción para varios tipos de energía en dolares estadounidenses [10]. Se entiende por “Overnight” el costo de construcción de un proyecto en ausencia de interés durante el tiempo de construcción, es decir, como si el proyecto fuese completado en una noche.

### 1.2.1. Principio de funcionamiento

Cuando un fotón incide sobre un material orgánico y si la frecuencia del fotón es la adecuada, es posible que la energía del fotón sea absorbida por uno de los electrones del material alcanzando un estado excitado. Si bien en este estado el electrón no se encuentra completamente libre de la influencia del material, si tiene la suficiente energía como para moverse con cierta libertad en el interior del medio. Desde una perspectiva mas amplia, podemos entender esto como la formación de un par de cargas (electrón y hueco) en el interior del material a partir de la energía del fotón incidente. Debido a la similitud de carga entre el electrón y el hueco (ambas  $e$ ), la atracción Coulombiana mantiene ligadas a ambas en forma similar a lo que ocurre en un átomo de hidrógeno. El estado ligado del electrón y el hueco recibe el nombre de excitón.

Los excitones no son estados estables por lo que únicamente existen por pequeños periodos de tiempo antes de decaer (recombinarse) y liberar la energía absorbida en forma de otro fotón o por termalización (recombinación no radiativa). Si bien lo típico es que las cargas se recombinen, la naturaleza del medio en que los excitones se forman puede conducir a una separación definitiva de las cargas en el excitón, por ejemplo, por medio de un campo eléctrico mayor a la energía de enlace del excitón, energía que para semiconductores orgánicos suele hallarse entre 0.1 y 1eV [11]. En este sentido, una celda solar orgánica es un medio que absorbe la mayor parte de la radiación incidente para formar excitones, y en donde las características estructurales de la celda promueven que una buena parte de estos excitones se separen, permitiendo aprovechar las cargas en la alimentación de un circuito externo. La figura 1.3 representa el funcionamiento general de un sistema en donde uno de los medios activos (el donador) interactúa con luz incidente formando excitones. La naturaleza aceptora o donadora de los materiales semiconductores induce un campo eléctrico en la interfase de los medios activos que se debe a las diferencias en los potenciales de ionización y afinidades electrónicas. Los excitones que penetran en la zona de acción del campo eléctrico se separan por la influencia del mismo, liberando cargas que son conducidas por los medios respectivos hacia un cátodo en el caso de los electrones o un ánodo en el caso de los huecos.

Buscando regresar a un estado de mínima energía, las cargas (electrones y huecos) tratarán de recombinarse. La conexión de un circuito externo entre los electrodos proporciona un camino para la recombinación. El flujo de carga en el circuito (corriente eléctrica) puede aprovecharse para la realización de un trabajo.

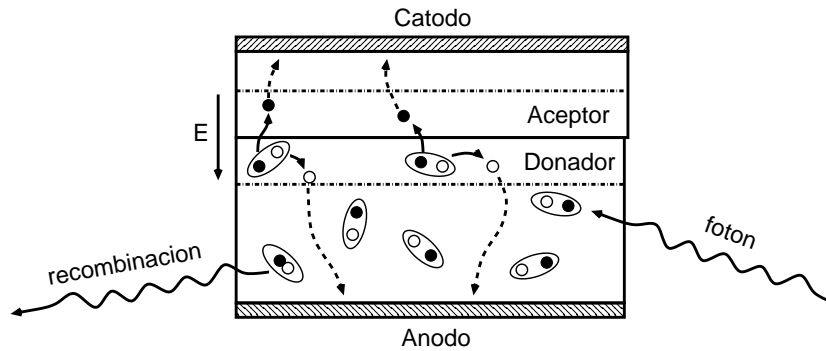


Figura 1.3: Modelo de celda. La luz estimula un medio activo generando excitones. Aquellos que se encuentran próximos a la interfase se separan en electrones (círculos negros) y huecos (círculos blancos). Las líneas punteadas indican la región en donde la intensidad del campo eléctrico interfacial puede separar los excitones en cargas libres. Las cargas separadas son conducidas a los electrodos correspondientes. Los excitones que no son separados se recombinan liberando energía.

### 1.3. Niveles de energía

Existen ciertas convenciones sobre los niveles de energía de los materiales que son útiles cuando se plantea la descripción de una celda o de un sistema de celdas. A continuación se presentarán algunas de las definiciones que serán de utilidad para la comprensión del texto.

- **Función de trabajo:** Es la energía mínima necesaria para llevar a un electrón desde el nivel de Fermi de un sólido hasta el vacío.
- **Nivel de Fermi:** Es el mas alto nivel de energía ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero. Puede decirse que el nivel de Fermi divide los estados electrónicos ocupados de los que permanecen libres.
- **Bandas de valencia y conducción:** En átomos individuales cada uno de los niveles de energía electrónicos se encuentran separados por brechas energéticas. Cuando los átomos se combinan para formar un sólido cristalino, los niveles de energía electrónicos se combinan creando subniveles que aumentan en número conforme aumenta el número de átomos. Para agrupaciones de átomos del orden del número de Avogadro (es decir, a una escala macroscópica) la diferencia entre los niveles de energía es tan pequeña que bien puede considerarse la existencia de un solo nivel que cubre en forma continua un intervalo de energías. Un intervalo continuamente cubierto por niveles de energía en un sólido es lo que se conoce como “banda de energía”. Si bien la agrupación de átomos contribuye a cerrar la diferencia energética en algunas zonas, existen otras zonas energéticas que no son ocupadas por los niveles de energía de los átomos. Las

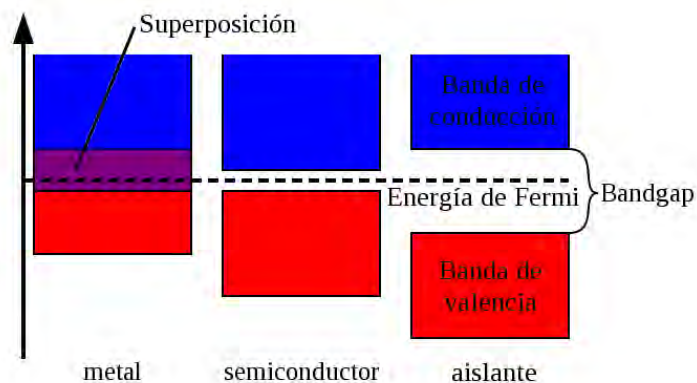


Figura 1.4: Diagrama de niveles de energía en metales, semiconductores y aislantes. La flecha indica la dirección en que aumenta la energía electrónica.

brechas energéticas que separan las bandas de energía del material se conocen como bandas prohibidas o band-gap. Usando el nivel de Fermi como parámetro para definir los niveles de energía ligados de los libres, la figura 1.4 ilustra el comportamiento de las bandas de energía en un sólido.

Se entiende por banda de valencia a aquella que se encuentra debajo del nivel de Fermi del sólido. Los electrones en esta banda se encuentran fuertemente ligados a sus átomos respectivos y no pueden ser manipulados bajo la influencia de un campo eléctrico externo (es decir, no contribuyen a una corriente eléctrica). Por el contrario la banda de conducción se encuentra por encima del nivel de Fermi del sólido, los electrones en esta banda (a pesar de no ser electrones libres) no se hallan fuertemente ligados a sus átomos respectivos por lo que pueden saltar de un átomo a otro de la red bajo la influencia de un campo eléctrico externo (estos electrones pueden contribuir a una corriente eléctrica en el interior del material). En este sentido, todo electrón que participe activamente como corriente eléctrica debe ser excitado hacia la banda de conducción antes de poder desplazarse a través del material.

En el caso de los metales las bandas de valencia y conducción se hallan superpuestas, la posición del nivel de Fermi asegura que siempre exista algún número de electrones en la banda de conducción del material. Con esto, un flujo de electrones puede iniciarse con cualquier campo eléctrico externo, sin necesidad de excitar los electrones previamente hacia niveles más elevados.

- Niveles de energía HOMO y LUMO: Los materiales orgánicos no suelen formar estructuras cristalinas como lo hacen los materiales inorgánicos, por esta causa las soluciones aplicadas para la descripción de materiales sólidos cristalinos no

pueden ser aplicadas como tal para la descripción de un medio continuo orgánico amorfo. Para solventar esta falta de conocimiento del comportamiento de un material amorfo, en química orgánica se definen los niveles de energía “Highest Occupied Molecular Orbital” y “Lowest Unoccupied Molecular Orbital” designados comúnmente por sus acrónimos HOMO y LUMO respectivamente. Dentro del área de celdas solares orgánicas HOMO es el equivalente al nivel superior de la banda de valencia en semiconductores inorgánicos y LUMO es el equivalente al nivel inferior de la banda de conducción en semiconductores inorgánicos.

Se consideran diferentes de las bandas de conducción y de valencia porque para materiales amorfos no existen soluciones explícitas del comportamiento de las funciones de onda de los electrones en los materiales. En este sentido los niveles HOMO y LUMO se obtienen experimentalmente. Se sabe que un material orgánico es semiconductor porque experimentalmente puede medirse la existencia de un band-gap entre una zona en donde el material se comporta como aislante y otra en donde se comporta como conductor.

En general el conocimiento sobre semiconductores orgánicos es producto de observaciones experimentales sobre su comportamiento y no de un análisis teórico de sus propiedades.

Las descripciones anteriores son útiles para la comprensión del comportamiento de materiales aislados, sin embargo, la unión de materiales de diversos tipos genera modificaciones en los niveles de energía y por supuesto en las posiciones de los niveles HOMO y LUMO (cuando se trata de materiales orgánicos).

Bajo condiciones de equilibrio térmico, los niveles de Fermi de materiales en contacto estrecho son iguales. Al unir dos materiales cuyos niveles de Fermi son diferentes, se origina un flujo de carga desde el material cuyo nivel de Fermi es mayor al material cuyo nivel de Fermi es menor. El flujo de carga termina cuando ambos niveles de Fermi se alinean entre sí. La alineación de los niveles produce un exceso o defecto de electrones en el material que recibe o cede los electrones respectivamente provocando un potencial de contacto. En una unión metal-semiconductor el exceso (o defecto) de carga se distribuye en la superficie del metal, por el contrario, en el semiconductor, debido a la relativamente baja concentración de portadores de carga libres, el exceso (o defecto) de carga se distribuye sobre una región cercana a la interfase metal-semiconductor. La variación de la carga provoca una variación de la energía potencial en el semiconductor que modifica las bandas de conducción



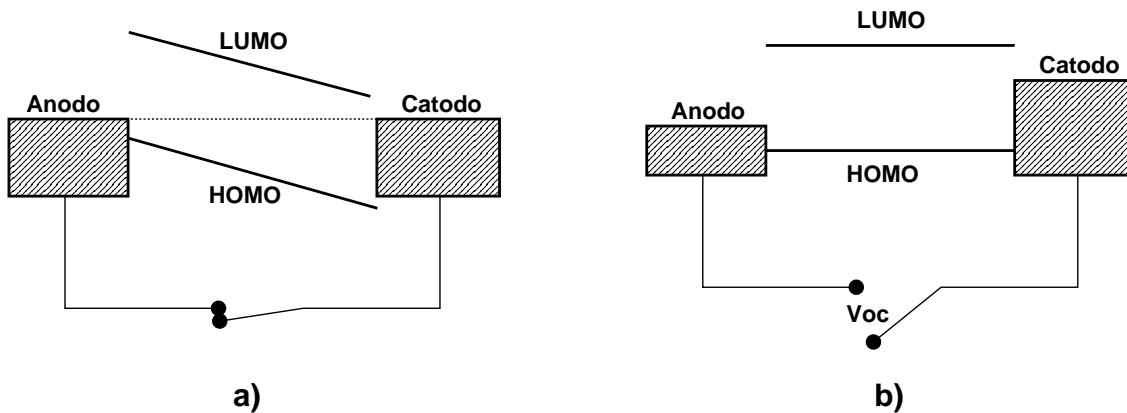


Figura 1.5: Comportamiento de los niveles de Fermi (en los electrodos) y de los niveles HOMO y LUMO (en la película orgánica) bajo condiciones: circuito cerrado a), de circuito abierto b). La línea punteada indica la posición del nivel de Fermi cuando los electrodos se hallan en contacto directo.)

y valencia del mismo. En el caso de materiales orgánicos, esto corresponde a la modificación de los niveles HOMO y LUMO.

El caso de un semiconductor encerrado entre dos metales de diferente función de trabajo se describe en forma similar de acuerdo al modelo MIM (metal-aislante-metal) [12]. El equilibrio térmico provoca el alineamiento de los niveles de Fermi en los tres materiales. El exceso o defecto de carga en los metales induce una variación de carga en el semiconductor que depende de la distancia a los metales. La variación de la energía potencial induce una modificación en las bandas de energía del semiconductor. La figura 1.5 a) hace referencia a este estado. En esta condición, un electrón que sea excitado desde el HOMO hacia el LUMO del semiconductor orgánico, se desplazará en forma natural hacia el cátodo, mientras que el hueco dejado en el HOMO se desplazará libremente hacia el ánodo. Si el mecanismo de excitación del electrón es luz, el dispositivo estará trabajando como una celda solar. Este estado es conocido como la condición de corto circuito (o “short circuit”).

La condición ilustrada en la figura 1.5 b) refiere a lo que se conoce como circuito abierto (u “open circuit”). En esta condición, un voltaje externo de la misma magnitud que la diferencia entre las funciones de trabajo de los metales es aplicado y balancea el campo intrínseco de la unión. Esta condición también es conocida como la “condición de banda plana”. En este estado, no existe fuerza que desplace electrones a través del semiconductor por lo que toda corriente es cero.

Ambos estados (circuito abierto y corto circuito) son herramientas útiles para la caracterización de una celda solar como se verá en las secciones siguientes.

## 1.4. Diseños de celdas

Existen cuatro diseños principales en la tecnología de OPVs para el diseño de celdas que son la *capa simple*, la *hetero-uniión de bicapa*, las *celdas multijuntura* y la *hetero-uniión de bulto*.

La capa simple fue la primer tecnología desarrollada para la fabricación de celdas orgánicas. Se trata de una capa de material orgánico ensandwichado entre dos electrodos metálicos de diferente función de trabajo. Este tipo de celda funciona mediante el modelo MIM para semiconductores no dopados o mediante la formación de una barrera Schottky [12] entre el electrodo con la función de trabajo mas baja y un material orgánico tipo p (donante de electrones) para semiconductores dopados. La modificación de los niveles de energía producto de la barrera Schottky induce un campo eléctrico en las proximidades del electrodo donde los excitones pueden ser disociados.

La hetero-uniión de bicapa consiste en la uniión de dos películas semiconductoras orgánicas, una de las cuales presenta tendencia a donar electrones mientras que la otra presenta la tendencia de aceptar electrones. El campo eléctrico generado en la interfase separa los excitones que se internan en ella. Las cargas separadas son conducidas al electrodo correspondiente generándose así una corriente eléctrica. El diseño de una celda de este tipo es idéntico al mostrado en la figura 1.3. Debido a la existencia de dos tipos de medio, las cargas son separadas físicamente en la interfase, lo que minimiza la posibilidad de recombinación de las cargas durante el traslado a los electrodos. Las eficiencias desarrolladas por este tipo de dispositivo son en general mayores a las alcanzadas por los dispositivos de capa simple. Cabe mencionar la existencia de dispositivos de más de dos capas conocidas como celdas multijuntura o celdas en tandem consistentes en una serie de celdas de una sola juntura apiladas de forma tal que cada capa absorbe en una región distinta del espectro, proporcionando una mejor cobertura de la radiación solar y por tanto una mayor densidad de corriente.

Las tecnologías de capa simple y hetero-uniión de bicapa presentan el inconveniente de que los excitones que pueden ser separados exitosamente deben haberse originado necesariamente en las cercanías de la interfase puesto que el tiempo de vida del excitón sólo le permite recorrer una distancia limitada conocida como “longitud de difusión del excitón” ( $\simeq 20\text{nm}$  para la mayoría de los materiales de celdas solares orgánicas [11]) antes de recombinarse. Así, la mayor parte de la película orgánica no contribuye en forma real a la generación de corriente puesto que los excitones originados mas allá de la longitud de difusión se recombinan antes de alcanzar la

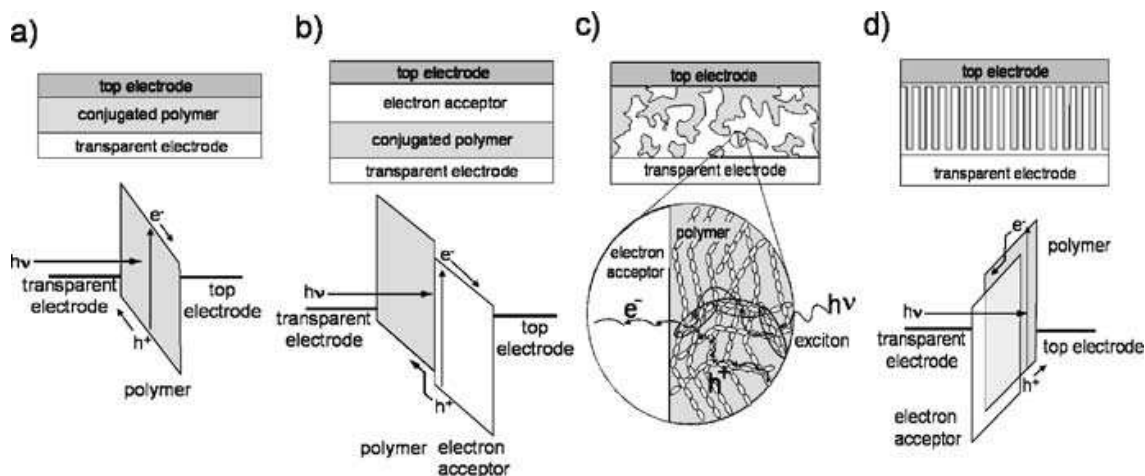


Figura 1.6: Ejemplos de arquitectura y diagramas de energía correspondientes para celdas solares orgánicas, a) dispositivo de una capa, b) hetero-uni3n de bicapa, c) hetero-uni3n de bulto y d) hetero-uni3n de bulto ordenada. Se consideran los niveles de Fermi en el caso de los electrodos metálicos y los niveles HOMO, LUMO en el caso de las pel3culas orgánicas.

interfase.

Posteriormente, la tecnolog3a de hetero-uni3n de bulto trat3 de enfrentar el problema de la peque1a zona activa de la celda. Bajo esta modalidad, el donador y aceptor de electrones se encuentran mezclados formando una sola capa de pel3cula orgánica. En este sentido, la pel3cula orgánica se encuentra formada por fases donadoras mezcladas con fasesceptoras de electrones, esto crea una superficie de interfase mucho mayor a la que se obtiene usando capas separadas de donador y aceptor (hetero-uni3n de bicapa). Adicionalmente, dado que la interfase se encuentra a todo lo largo y ancho de la pel3cula orgánica, la distancia que tienen que viajar los excitones para alcanzar una de las interfaces es del orden de lo que su longitud de difusi3n les permite, por lo que la separaci3n de cargas se incrementa considerablemente.

Para que se efectúe un buen transporte de cargas es necesario que las fases donadora y aceptoras formen una red bien interpenetrada que permita que los electrones alcancen el cátodo y que los huecos alcancen el ánodo sin la necesidad de tener que cambiar de una fase a otra. El salto de un electr3n hacia una fase rica en huecos o de un hueco hacia una fase rica en electrones provoca la recombinaci3n y la perdida de las cargas libres. En este sentido la hetero-uni3n de bulto es muy sensible a la morfolog3a a escala nanosc3pica de la mezcla donadora-aceptora. Si bien aú n es necesario trabajar bastante para lograr optimizar la interpenetraci3n de las fases, las eficiencias logradas a la fecha con la tecnolog3a de hetero-uni3n de bulto son bastante mayores a las logradas por medio de la hetero-uni3n de bicapa y hacen de ella la

técnica mas prometedora a futuro en lo que a celdas solares orgánicas se refiere.

En la figura 1.6 se muestran ejemplos de las arquitecturas mencionadas anteriormente. También se muestra un ejemplo de lo que se conoce como *hetero-unión de bulto ordenada* y que representa la configuración ideal de una celda de hetero-unión de bulto en donde las trayectorias a seguir por las cargas son rectas y bien definidas para optimizar el transporte y minimizar la recombinación.

## 1.5. Materiales de las celdas solares orgánicas

Si bien existen diversas aproximaciones a la tecnología de celdas solares, las características semiconductoras de los materiales orgánicos e inorgánicos han sido y siguen siendo la propiedad mas exitosamente explotada en este ámbito. Cabe mencionar que el desarrollo de celdas solares orgánicas fue una de las primeras aplicaciones propuestas tras el descubrimiento de los primeros polímeros semiconductores.

La habilidad de los semiconductores orgánicos para transporte de carga y absorción de radiación luminosa en la región del visible-UV se debe a la hibridización  $sp^2$  que ocurre en los átomos de carbono. En polímeros conductores el electrón en el orbital  $p_z$  de cada átomo de carbono hibridizado  $sp^2$  forma enlaces  $\pi$  con los electrones  $p_z$  de átomos vecinos formando cadenas lineales de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ , alternando enlaces simples y dobles en la estructura de la cadena (también conocidos como enlaces  $\pi$  conjugados). Debido a la naturaleza deslocalizada de los electrones  $\pi$ , este tipo de enlace proporciona a la molécula una alta polarizabilidad electrónica, característica que facilita la interacción con la radiación luminosa.

Uno de los descubrimientos que mas ha impulsado el desarrollo de la tecnología de celdas solares orgánicas fue la transferencia de carga fotoinducida que se presenta entre el polímero MEH-PPV y el buckminsterfullereno ( $C_{60}$ ) [13], proceso que ocurre cuando es energéticamente favorable la transferencia de un electrón en el estado excitado  $S_1$  del polímero hacia el altamente electronegativo fullereno  $C_{60}$ . El uso del buckminsterfullereno como aceptor de electrones permitió elevar las eficiencias en celdas solares orgánicas alcanzadas hasta ese momento.

Debido a la dificultad para conseguir valores altos de corriente en las celdas de buckminsterfullereno (debido a su baja solubilidad que solamente permitió incorporarlo en cantidades de alrededor del 2% en peso en las celdas), pronto se comenzó a buscar una alternativa para mejorar el desempeño. En 1995 J. C. Hummelen et al. en la universidad de California [14] sintetizaron y caracterizaron algunos derivados

solubles del  $C_{60}$ . Dichos derivados se fabricaron agregando un grupo funcional a la estructura original del  $C_{60}$  a fin de conservar las propiedades originales del fullereno. Investigaciones de esta naturaleza llevaron a la síntesis de lo que hoy conocemos como  $PC_{61}BM$ , molécula cuyas propiedadesceptoras de electrones son muy similares a las del  $C_{60}$  original pero con la ventaja de que puede incorporarse en las celdas en cantidades mucho mayores a las permitidas por la molécula de  $C_{60}$ . Proporciones de 70% en peso de  $PC_{61}BM$  son fácilmente alcanzadas en celdas de este material.

Entre las propiedades necesarias de las moléculas componentes de una celda solar se encuentran: (i) fuerte absorción de la radiación luminosa solar, (ii) una buena capacidad de transporte de carga. Ambas propiedades suelen presentarse en materiales con sistemas  $\pi$  fuertemente deslocalizados.

Así como ocurre en celdas de silicio, es necesaria la participación de moléculas donadoras y receptoras de electrones. Phthalocyanine es un ejemplo de semiconductor de tipo p, conductor de huecos que funciona como donador de electrones. Los derivados del perylene son ejemplos de semiconductores del tipo n, conductores de electrones que funcionan a su vez como aceptores de electrones. Las propiedades de estos semiconductores pueden acentuarse mediante dopaje molecular o electroquímico. Como un ejemplo, se ha dopado el perylene exponiéndolo a hidrógeno para acentuar su naturaleza tipo n. Este tipo de efectos dopantes permiten que las interfases aceptor/donador posean portadores libres de carga que otorgan un comportamiento similar a las uniones clásicas p-n a pesar de la naturaleza originalmente aislante de los materiales orgánicos. Es de notar que el fullereno  $C_{60}$  actúa como un fuerte aceptor de electrones, sin embargo su contribución al transporte de carga únicamente se presenta bajo iluminación [15–17]. En la sombra, el transporte de carga no se beneficia con la presencia del fullereno. Esta es una consecuencia de la transferencia fotoinducida de carga y puede entenderse como “foto-dopaje”.

Algunos ejemplos de moléculas usadas como componentes de celdas fotovoltaicas orgánicas (fig. 1.7) son ZnPc (zinc-phthalocyanine), MePtcdi (N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-dicarboximide) y por supuesto el  $C_{60}$  así como su derivado  $PC_{61}BM$ . Ejemplos representativos de polímeros utilizados en celdas solares como conductores de huecos son MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinilene), P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) y PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)). Como ejemplos de conductores de electrones se encuentran los polímeros CN-MEH-PPV (poly-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene] y F8TB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)). Todos estos materiales son procesables en solución y en el caso de los polímeros muestran una fuerte foto y electro-

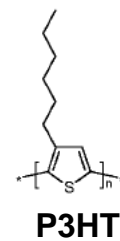
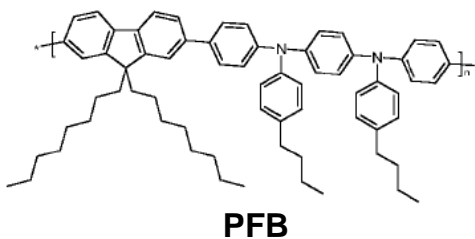
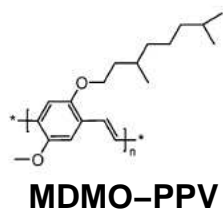
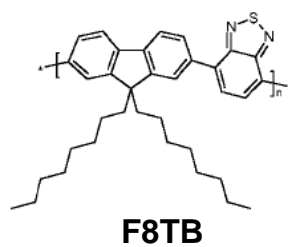
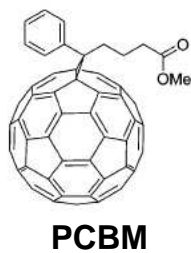
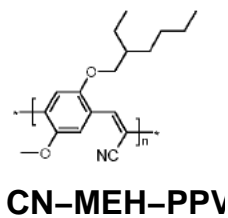
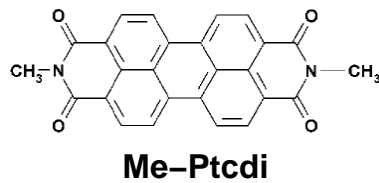
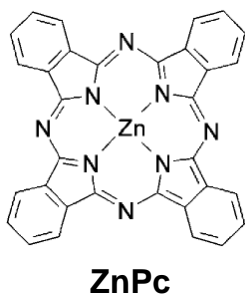
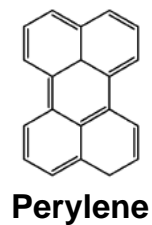
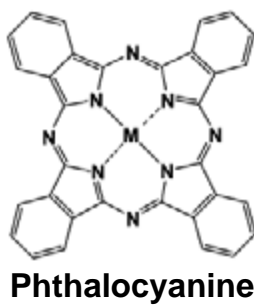
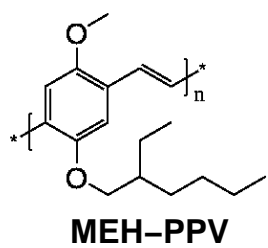


Figura 1.7: Ejemplos de moléculas usadas en la fabricación de celdas solares orgánicas.

luminiscencia.

## 1.6. Microscopía AFM

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una herramienta muy útil para el análisis de superficies. Si bien existen técnicas que permiten conocer la estructura interna de los materiales (TEM) o que permiten una mayor definición respecto a los detalles de la nanomorfología de un sistema (SEM), los detalles proporcionados por el AFM así como la relativa facilidad para la ejecución de la técnica la convierten en uno de los sistemas de microscopía mas frecuentemente usados en el área de celdas solares orgánicas.

El primer microscopio de exploración de superficies basado en una sonda (STM, Scanning Tunneling Microscope) fue desarrollado por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en la década de los 80's en el laboratorio de investigación de IBM en Rüschlikon, Suiza. Por la fabricación de este microscopio (cuya amplificación permite resolver átomos individuales) Binnig y Rohrer fueron premiados con el premio Nobel en 1986.

A pesar de su gran resolución, el funcionamiento del STM se encuentra restringido a la exploración de materiales conductores. Por este motivo, el propio Binnig junto con Calvin Quate y Christoph Gerber desarrollaron la llamada microscopía de fuerza atómica (AFM), que extiende las habilidades del STM para incluir materiales aislantes. Ambas técnicas (AFM y STM) prescinden de elementos de enfocamiento óptico, en vez de eso, se utiliza una punta muy aguda que se coloca muy cercana al material cuya superficie se busca explorar (fig. 1.8). En estos sistemas la punta está colocada al final de un cantilever. Para su operación, la punta se coloca a una distancia de la superficie a explorar tan pequeña que fuerzas repulsivas de rango atómico que se incrementan al reducir la distancia actúan entre material y punta. La deformación del cantilever permite determinar la magnitud de esta fuerza. Como retroalimentación, la deformación del cantilever puede ser usada para controlar la distancia punta-material permitiendo la exploración de toda la superficie.

La medición de las deformaciones del cantilever se efectúa mediante un sistema de deflexión láser que consiste en iluminar la superficie superior del cantilever y detectar el haz de luz reflejado mediante un detector. La desviación del haz respecto a su posición natural le indica al sistema la magnitud de la deformación y consecuentemente la magnitud de la fuerza entre la punta y el material. Una cantilever idéntico al usado por el sistema AFM con el que se efectuaron las exploraciones de



Figura 1.8: Izquierda: Cantilever de  $228 \mu\text{m}$  de longitud fabricada en silicio con punta integrada. Derecha: Sistema de detección de deformaciones y control de posición del cantilever en operación.

superficie en esta tesis, así como un diagrama de operación del sistema se muestra en la figura 1.8.

Si bien, para alcanzar resoluciones atómicas es necesario el uso de superficies planas ultra limpias preparadas bajo sistemas de alto vacío, mediciones en condiciones atmosféricas pueden proporcionar resultados útiles en el estudio de superficies que no requieren de un análisis sumamente detallado.

## 1.7. Optimizando las celdas

El comportamiento de las celdas orgánicas es determinado en gran medida por los niveles de energía de las moléculas activas. Una elección adecuada de los niveles de energía HOMO y LUMO de las moléculas usadas como donadores y aceptores de electrones permite obtener una buena separación de cargas excitónicas así como establecer una buena transferencia de carga entre la película activa y los electrodos metálicos usados para transferir la corriente. Los trabajos en este campo [18, 19] indican la posibilidad de alcanzar eficiencias de entre 10 % y 15 % para celdas basadas en PCBM efectuando una elección adecuada de los niveles de energía de la molécula donante de electrones. Por otra parte, resulta indispensable que los niveles de energía de Fermi de los electrodos permitan la transferencia de carga proveniente de los niveles HOMO y LUMO de la película activa. La extracción o inyección de carga se facilitará cuando el nivel LUMO del aceptor sea similar a la función de trabajo del cátodo y cuando el HOMO del donador sea similar a la función de trabajo del ánodo. Entre los conductores mas usados para la elaboración de los electrodos en este tipo de celdas se encuentran el óxido de indio estaño (conocido comúnmente como ITO por sus siglas en ingles) usado como ánodo y el aluminio (Al) usado como cátodo. El ITO tiene la gran cualidad de que puede aplicarse sobre substratos de vidrio en forma de películas transparentes muy delgadas ( $\simeq 100 \text{ nm}$ ), esto permite



que la cara correspondiente de la celda solar sea un libre acceso para la luz hacia el interior de la celda, que es en donde la absorción debe efectuarse a fin de generar excitones. Estudios efectuados respecto al material del cátodo [20] revelan que no existe una variación considerable en el comportamiento de la celda ante modificaciones del material. El aluminio presenta ligeras ventajas en comparación a otros materiales lo que lo hace una de las elecciones predilectas por muchos de los grupos de investigación sobre celdas solares orgánicas en todo el mundo. Aunque no todos los materiales respetan la regla, el cátodo es idealmente un metal cuya función de trabajo es inferior a la función de trabajo del ánodo.

Si bien, la naturaleza de las moléculas activas usadas para fabricar las celdas es un factor determinante en cuanto a la eficiencia que la celda puede desarrollar, se han hecho bastantes estudios que demuestran que el método empleado para la fabricación de las películas orgánicas en las celdas modifica considerablemente las eficiencias desarrolladas por las mismas.

El uso de una película de PEDOT:PSS (poly(ethylene-dioxythiophene) dopado con poliestirensulfonato) en el lado transparente de la celda (entre el ánodo de ITO y la película orgánica activa), aplicado a partir de una solución acuosa, ha demostrado mejorar la calidad de la superficie del electrodo de ITO y facilitar la extracción de huecos en la celda. Las películas de PEDOT:PSS son transparentes en la región del visible por lo que no afectan el desempeño de las celdas. El uso de una capa intermedia de fluoruro de litio (LiF) entre la película activa y el cátodo de aluminio se halla bastante generalizado. Aunque no se conoce con precisión cual es la función de esta capa intermedia, se ha observado que la función de trabajo del cátodo se reduce considerablemente tras la aplicación de esta capa [21].

Para el depósito de la película activa, los métodos mas extendidos consisten en la evaporación sobre un sustrato (típicamente con ITO) a partir de una solución orgánica en donde las moléculas foto-activas se encuentran disueltas en un disolvente común a cada uno de los componentes de la mezcla. Algunos ejemplos de técnicas de depósito que usan una solución como precursor son spin-coating, doctor blading, screen printing e inkjet printing. La elección de la técnica mas adecuada depende de los materiales que se desean aplicar y de la precisión requerida en las dimensiones de las películas orgánicas. Cabe mencionar que mientras spin-coating es un método práctico para la elaboración de películas, no se tiene un gran control sobre su grosor, sobre todo cuando es el propósito aplicar varias capas sucesivas de película para una misma celda (como por ejemplo PEDOT:PSS y la película activa). Por otra lado doctor blading permite un mayor control sobre los grosores de las películas en función de factores como la viscosidad de la solución y la distancia entre el aplicador y el

substrato, pero es una técnica mas elaborada que spin-coating. En ocasiones se hace uso de combinaciones de técnicas dependiendo de la precisión requerida para cada capa en las celdas.

El requerimiento de un íntimo intermezclado de las fases donadoras yceptoras de electrones hace de la técnica de hetero-unión de bulto especialmente sensible a la morfología a escala nanoscópica. Observaciones de las superficies de las películas orgánicas por diversas técnicas de microscopía (especialmente AFM y SEM) demuestran una clara relación entre el disolvente empleado para la elaboración de la solución y la organización alcanzada por los materiales activos dentro de la película orgánica [22, 23]. Dado que los espectros de absorción no suelen ser afectados por un cambio en el disolvente, la diferencia en el comportamiento de celdas fabricadas con diferentes disolventes solo puede asociarse a diferencias en el mezclado de donadores y aceptores de la mezcla. Se ha observado que para disolventes en donde el PCBM es mas soluble como (clorobenceno o diclorobenceno) las fases de PCBM son mas pequeñas y uniformes en comparación a lo observado con otros disolventes orgánicos en donde no es tan soluble (por ejemplo tolueno) y donde las fases son mas grandes y no bien distribuidas. Una mayor uniformidad en la película promueve una mayor área interfacial así como una menor separación entre dominios de PCBM facilitando el salto de cargas de una fase a otra y aumentando el transporte de electrones hacia el cátodo de la celda. Si bien el voltaje entregado no se modifica considerablemente en función del disolvente, la corriente aumenta notablemente al mejorar la distribución de fases en la celda, aumentando con ello la potencia de las celdas. Otros aspectos que afectan el desempeño cuando se usan técnicas que implican procesamiento en solución son: tiempo de evaporación del disolvente, interacciones de superficie y tratamientos post-fabricación por temperatura y campo eléctrico, en particular, el tratamiento por temperatura se encuentra bastante estudiado y es un procedimiento común para la optimización de las celdas [24, 25].

## 1.8. Caracterización de una celda solar

La caracterización de una celda consiste en la determinación de su eficiencia de conversión bajo condiciones de iluminación AM1.5 o Air Mass 1.5 que es el estándar de iluminación solar a nivel del mar cuando el ángulo cenit del Sol es aproximadamente 48°. Propiamente 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 (todo a

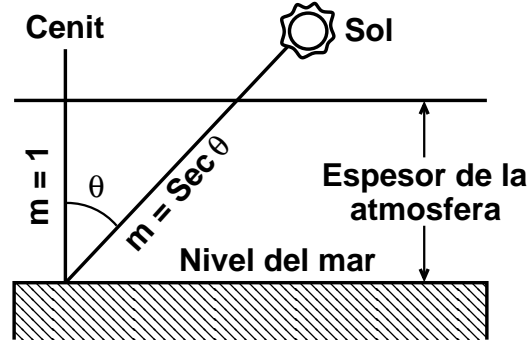


Figura 1.9: Esquema del ángulo cenit simbolizado por  $\theta$ . Se indica también la condición Air Mass simbolizada por  $m$ .

nivel del mar) [26]. De acuerdo a esta definición  $m = 1$  cuando el sol está en el cenit y  $m = 2$  cuando el ángulo cenit del Sol es  $60^\circ$  (ver fig. 1.9). Para ángulos cenit entre  $0^\circ$  y  $70^\circ$  a nivel del mar, Air Mass se define de acuerdo a la ecuación 1.1 en donde  $\theta$  es el ángulo cenit del Sol. Para ángulos mayores a  $70^\circ$ , el efecto de la curvatura de la Tierra se vuelve significativo y debe tomarse en cuenta.

$$m = \text{Sec}(\theta) \quad (1.1)$$

Si  $m = \text{Sec}(\theta) = 1.5$ , entonces el ángulo cenit del Sol en la condición AM1.5 es aproximadamente  $48^\circ$ . Cabe mencionar que en la definición, el espesor de la atmósfera se considera como una constante

Parámetros necesarios para la determinación de la eficiencia son:  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $V_{max}$ ,  $J_{max}$  y  $FF$ , que corresponden a “Voltaje de circuito abierto,” “Corriente de corto circuito”, “Voltaje en el punto de máxima potencia”, “Corriente en el punto de máxima potencia” y “Fill Factor” respectivamente. Dichos parámetros se calculan mediante la curva J-V de la celda, que es una gráfica de la corriente desarrollada por la celda solar para un cierto rango de voltajes mientras la celda se ilumina con una fuente de luz de espectro AM1.5. En el caso de celdas solares orgánicas comúnmente se fija la intensidad de la fuente de luz en  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Se entiende por punto de máxima potencia aquel en donde el producto  $P = VJ$  entregado por la celda alcanza su valor máximo. El fill factor ( $FF$ ) y la eficiencia de una celda ( $\eta$ ) se definen de acuerdo a las ecuaciones 1.2 y 1.3 [27], en donde  $P_{in}$  representa la potencia luminosa que incide en el área activa de la celda.

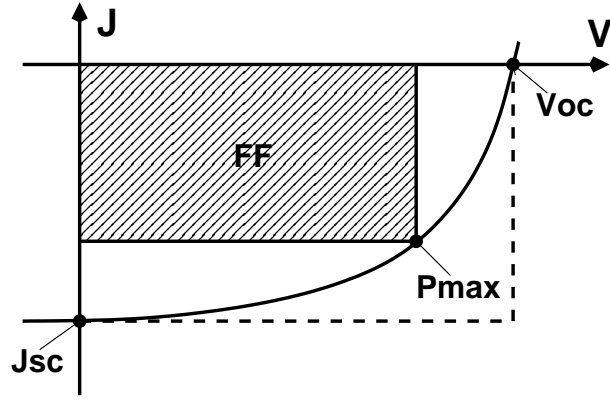


Figura 1.10: Esquema de una curva J-V. Se señalan algunos de los puntos principales de la curva como el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) y el punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ). También se indica el factor de llenado  $FF$  como el cociente del área del rectángulo pequeño (trazos diagonales) entre el área del rectángulo grande (línea punteada).

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (1.2)$$

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (1.3)$$

Podemos entender la eficiencia de conversión como la razón de la máxima potencia eléctrica que puede ser desarrollada por la celda sobre la potencia luminosa total incidente.

Para una buena comprensión del significado de corriente del corto circuito ( $J_{sc}$ ) y voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) en la figura 1.10 se señalan la posición de estos puntos en un diagrama de curva J-V típico. Se entiende por  $J_{sc}$  la densidad de corriente desarrollada por la celda iluminada cuando ambas terminales de la celda se hallan en corto circuito mediante un circuito externo (por ejemplo conectando los electrodos con un alambre conductor), se entiende por  $V_{oc}$  el voltaje desarrollado cuando el circuito externo que conecta los electrodos de la celda se encuentra abierto. Experimentalmente el circuito abierto se sustituye por una resistencia lo suficientemente grande como para considerarla infinita, que en la mayoría de los casos suele ser el propio multímetro usado para medir el voltaje.

Si bien  $FF$  se define en términos de los parámetros ya definidos, su significado puede entenderse gráficamente como el cociente del producto del máximo voltaje ( $V_{oc}$ ) y máxima densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) desarrollada por la celda (en forma independiente) entre la potencia máxima real de la celda. La figura 1.10 ilustra este concepto. Se entiende que entre más cuadrada sea la curva J-V, más se aproximará la

potencia máxima de la celda al producto  $V_{oc}J_{sc}$ . Idealmente se busca que el factor  $FF$  sea lo mas próximo posible a 1 (caso de una curva completamente cuadrada).

## 1.9. Estimación de la potencia de una lámpara de Xenón

Resultados definitivos respecto al comportamiento de una celda solar requieren condiciones de iluminación con potencia bien conocida (la potencia del Sol cambia de día a día en función de las condiciones atmosféricas) y de espectro bien caracterizado. Las lámparas de Xenón presentan un espectro luminoso similar al espectro solar (ver figura 1.11), contando a su vez con una potencia fija. La mayoría de las lámparas presentan datos de los fabricantes indicando la potencia de la misma, esta potencia corresponde a la potencia de consumo eléctrico y no se relaciona con la potencia luminosa de la lámpara (necesaria para el cálculo de eficiencia).

La técnica más extendida para determinar la intensidad luminosa de una fuente consiste en emplear una celda de silicio cuya respuesta al espectro solar ya se encuentra bien caracterizada en función de la potencia total incidente. En nuestro caso no contábamos con el equipo necesario para realizar dicha comparación por lo que se realizó una estimación alternativa de la potencia de la fuente de Xenón partiendo de dos datos que se conocían con precisión: el espectro de la fuente (obtenido directamente mediante un espectrómetro Ocean Optics) y el tipo de respuesta de un medidor de potencia diseñado para medir intensidad luminosa a longitudes de onda específicas (por ejemplo, el medidor se puede usar para determinar la potencia luminosa de un láser). Este último aparato consiste en una cabeza sensora conectada a un dispositivo controlador que cuenta con un menú y un display. En el menú del aparato el usuario especifica la longitud de onda de la luz que se medirá. Debido a que la respuesta del sensor es diferente en función de la longitud de onda, el controlador debe usar una curva de calibración (programada internamente en el dispositivo controlador) a fin de obtener la potencia real de la fuente de luz en función de la intensidad de la señal que la cabeza sensora indica y de la longitud de onda programada por el usuario. Si bien la curva de calibración se encuentra programada de fábrica en el controlador del aparato, los datos de la curva de calibración (específicos de nuestro sensor) fueron entregados por el fabricante junto con el aparato. Estos datos fueron usados para estimar la potencia luminosa total de la lámpara. Una gráfica de la curva de calibración (que a partir de aquí será referida como la responsividad del aparato) se presenta como la curva verde en la figura 1.12.

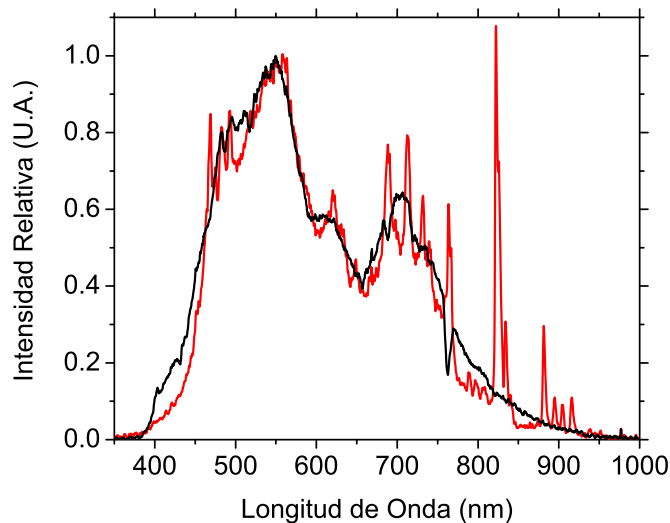


Figura 1.11: Línea negra: Espectro de emisión del Sol. Línea roja: Espectro de emisión de la fuente de Xenón usada para la determinación de la eficiencia de las celdas. Adviértase la gran similitud entre ambos espectros a excepción de los picos en la región de 700 a 900 nm.

Para calcular la luminosidad de la lámpara, primero se determinó con el medidor de potencia la intensidad de la luz, especificando en el menú del aparato una longitud de onda cualquiera dentro de la región de emisión de la fuente y de respuesta del fotodetector, tomando nota de la longitud de onda establecida. La lectura indicada por el detector no corresponde a la intensidad real de la fuente, pero puede usarse para estimar la intensidad real. Considerando que la fuente manda un espectro de radiación en varias longitudes de onda, solo una porción de la radiación detectada (la que se encuentra en las cercanías de la longitud de onda que se especificó en el menú del aparato) se interpreta correctamente por el aparato, el resto (debido en este caso a que la responsividad es una función creciente en el intervalo de interés) se sobreestima o se subestima en función de si la longitud de onda es mayor o menor a la establecida en el menú del aparato. La curva roja en la figura 1.12 ilustra en forma gráfica lo que se está planteando. Se está considerando (por dar un ejemplo) que el detector fue configurado a 600 nm, por lo que ésta es la única longitud de onda estimada correctamente por el detector, longitudes de onda mayores a 600 nm son estimadas con una intensidad mayor a la real mientras que longitudes de onda menores a 600 nm se captan con una intensidad menor. En otras palabras, la curva roja representa la forma en que el detector ve el espectro de la lámpara de Xenón. Debido a que el detector no puede discriminar por sí mismo la longitud o longitudes de onda que sobre él inciden, la señal que manda el detector está relacionada con

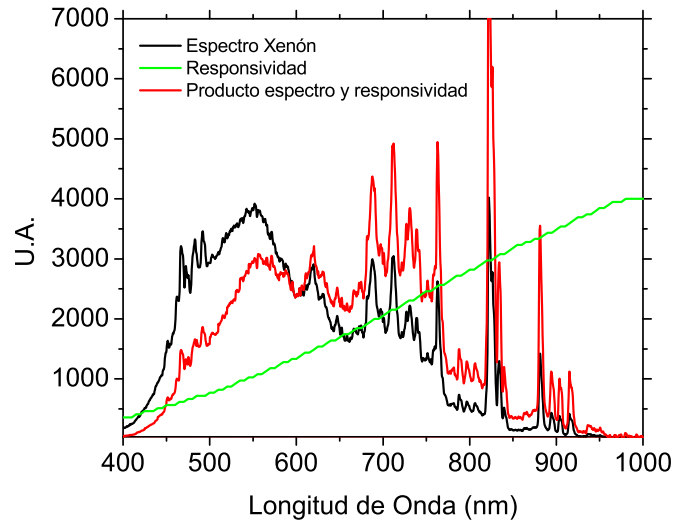


Figura 1.12: Línea negra: Espectro de emisión del Xenón. Línea verde: Responsividad del detector en función de la longitud de onda. Línea roja: Producto del espectro y de la responsividad del detector. Las unidades de graficación son arbitrarias.

todas las longitudes de onda incidentes y de hecho puede calcularse usando el área debajo de la curva roja de la figura 1.12, siempre y cuando se efectúe una normalización adecuada de la gráfica. Ya que la curva es simplemente el producto de la curva de responsividad y de la curva espectral (cuya intensidad es arbitraria), la gráfica tal y como se presenta en la figura no representa cuantitativamente lo que el detector observa, pero si representa la distribución de intensidades que el detector observa. Para efectuar la renormalización correcta, solo hay que considerar que la potencia luminosa medida por el detector representa el valor de la integral de la curva roja cuando la curva está normalizada apropiadamente. Dividiendo la curva roja entre la integral de la propia curva y multiplicando por el valor de la intensidad medida por el detector se obtiene una curva que nos dice exactamente (incluyendo la distorsión ocasionada por la responsividad) las intensidades que el detector asocia a cada una de las longitudes de onda. En este sentido, la curva roja de la figura 1.12 debe multiplicarse por el factor

$$F = \frac{SD}{\int \rho d\lambda}$$

para obtener la verdadera respuesta del sensor. En esta ecuación  $SD$  representa la “Señal Detectada” por el medidor de potencia y  $\rho$  la curva de respuesta del detector (curva roja en figura 1.12).

Dada la configuración hecha (en este ejemplo) para medir a 600 nm, la curva

resultante  $F\rho$  presenta a esta longitud de onda la intensidad luminosa verdadera de la luz de 600 nm incidente sobre el detector. A partir de esta premisa pueden obtenerse los valores verdaderos de las restantes longitudes de onda. Como ya se ha explicado, lo que el detector ve es el producto del espectro de intensidades con la responsividad del aparato, en ese caso para obtener los valores de intensidad verdaderos bastará con dividir entre los valores de responsividad, sin embargo, la división debe realizarse de tal forma que en 600 nm no se afecten los valores de la curva (puesto que en este punto los valores son correctos). Para esto se renormaliza la curva de responsividad a manera de que su valor a 600 nm sea 1. La división entre la responsividad renormalizada convierte la curva de respuesta del detector  $F\rho$  en una curva de intensidades que asocia a cada longitud de onda la intensidad real que le corresponde. Podemos expresar esto en la forma

$$EIX = F \frac{\rho}{R_\lambda}$$

donde  $R_\lambda$  es la responsividad normalizada en este caso a  $\lambda = 600$  nm (pero que en un caso general estaría normalizada a la longitud de onda establecida en el menú del detector),  $EIX$  representa el “Espectro de Intensidades de la lámpara de Xenón”. De esta forma la integral de la curva  $EIX$  (en el intervalo de respuesta del detector) representa la potencia verdadera asociada a la fuente de Xenón.

Para efectuar los procesos de renormalización e integración recién descritos, se escribió un programa en lenguaje C (aunque bien pudo realizarse en otros lenguajes de programación, sin embargo este es el lenguaje con el que me encuentro mas familiarizado) que calcula la potencia de la fuente en base al espectro de la lámpara de Xenón, la responsividad del sensor, la longitud de onda a que se configuró el medidor de potencia y la señal de potencia detectada con el mismo. La potencia calculada por el programa fue lo que se usó como  $P_{in}$  de la ecuación 1.3 para el cálculo de la eficiencia de la celdas.

### 1.9.1. Comentarios adicionales respecto al cálculo de la potencia

El cálculo de la potencia luminosa por unidad de área sobre las celdas se realizó en función de que no se contaba con medios directos para la medición de la potencia luminosa de la lámpara de Xenón. Para el momento en que estas líneas fueron añadidas al trabajo final, se acababa de adquirir una celda de referencia de silicio de la marca Oriel. Esta celda se halla calibrada para su uso en simuladores



solares cuyo espectro de emisión está ajustado para cubrir la norma AM1.5. Cabe mencionar que este tipo de simuladores trabajan usando una fuente de Xenón a la que se añaden filtros para obtener un espectro lo más parecido posible al del Sol, sin embargo, la similitud de los espectros de Xenon y del Sol en si mismos permite hacer buenas estimaciones de eficiencia aún en ausencia de este tipo de filtros. La celda de referencia cuenta con un aparato que indica directamente la potencia luminosa total por unidad de área de la fuente luminosa en SUN ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) cuando su espectro cubre la condición AM1.5 y se encuentra a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, recientemente se me informó que el espectrómetro Ocean Optics que usé para determinar los espectros de mis fuentes no se halla calibrado para asumir que la respuesta del fotodetector que usa depende de la longitud de onda. En sí, el espectrómetro detecta en que regiones hay emisión, pero la relación de intensidades que el sensor indica no es correcta. Las estimaciones hechas en esta sección para la determinación de la potencia luminosa se efectuaron suponiendo que los espectros de emisión presentaban una relación de intensidades que correspondía a la realidad, pero al ser los espectros incorrectos, las estimaciones también son incorrectas. Por desgracia, este fué el único método con el que conté para estimar la potencia, por lo que todas las estimaciones de potencia de la tesis se realizaron usando este esquema.

Para verificar la magnitud del error, se efectuó una comparación entre la intensidad medida con nuestro método y la medida usando la celda de referencia. Las mediciones mostraron que, en las condiciones en que mediante el cálculo se obtiene una potencia de  $96 \text{ mW/cm}^2$ , la celda de referencia bajo las mismas condiciones detecta  $60 \text{ mW/cm}^2$ . Esta comparación indica que, en los cálculos de eficiencia de este trabajo de tesis, la intensidad luminosa se estuvo sobreestimando, lo que implica que las eficiencias de conversión reales de las celdas OPVs son mayores a las que se reportan. En este sentido, los resultados obtenidos en esta tesis (en cuanto a eficiencia se refiere) pueden considerarse como una cota inferior para las eficiencias máximas que pueden alcanzarse con estos dispositivos.

# Capítulo 2

## Diseño de las celdas

Las celdas de este trabajo se prepararon bajo la modalidad de hetero-unión de bulto. Las celdas se fabricaron usando substratos de vidrio cubiertos de fábrica con una película de ITO. Los substratos que nosotros utilizamos tuvieron un tamaño de 3 cm de lado aproximadamente. Sobre el ITO se depositó la película activa orgánica usando la técnica de spin-coating (figura 2.1). En la mayoría de los casos se utilizó un tiempo de subida de 3 s y una velocidad final de 1200 RPM (Revoluciones Por Minuto) permaneciendo a esta velocidad por 15 s. La solución orgánica se colocaba directamente sobre el ITO en reposo y posteriormente se comenzaba la rotación (se hace esta aclaración porque es posible el depósito de la solución orgánica sobre un substrato ya en rotación). Posteriormente las películas se colocaban en una mufla a una temperatura entre 70-80 °C para optimizar la adhesión de las películas orgánicas sobre el ITO. Se usó cinta mágica de la marca 3M para cubrir las zonas externas de la película, a manera de dejar al descubierto únicamente la zona central de la película orgánica (zona que por lo general presentaba mayor uniformidad respecto a las zonas externas de la película). El área descubierta era la parte de las celdas que se usaba como área activa y generalmente tenía un tamaño de 1 cm<sup>2</sup>. Como cátodo de las celdas se usó la aleación Woods metal. Dicha aleación se encuentra compuesta por los metales bismuto/plomo/estaño/cadmio en las proporciones 50 %, 26.7 %, 13.3 % y 10 % respectivamente. Se trata de una aleación eutéctica por lo que las proporciones de los metales están optimizadas para minimizar el punto de fusión de la mezcla. Esta aleación eutéctica en particular se funde a una temperatura de 75 °C. Para depositarla primero se calentó en una parrilla un poco de la aleación sobre un vidrio de portaobjetos hasta una temperatura de aproximadamente 100 °C, superior a 75 °C para evitar una solidificación demasiado rápida y tener tiempo para manipularla. La celda sobre la que se deseaba aplicar la aleación también se calentaba



Figura 2.1: Dispositivo y técnica de spin-coating. Una porción de material orgánico en solución se coloca sobre el sustrato a recubrir (en este caso vidrio con ITO), rotándose para obtener una película delgada y uniforme.



Figura 2.2: Fotografía de algunas de las celdas fabricadas. El área activa en la celda de la izquierda (zona oscura de la película) tiene un ancho aproximado de 1 cm. Se muestra el reverso (celda de la derecha) para dejar al descubierto el cátodo de Woods metal.

a la misma temperatura. El Woods metal generalmente forma una película sólida en su superficie (aún a 100 °C) que debe ser evitada para optimizar el contacto entre la película orgánica y la aleación. Usando un alambre metálico se procuró remover esta película de la superficie del Woods metal para dejar al descubierto la superficie fundida del metal y después de esto se depositó por goteo sobre la superficie activa de las celdas. Ya que las celdas se encuentran también a 100 °C el Woods metal se puede manipular para lograr que cubra la totalidad del área activa de la celda (por ejemplo, escurriéndolo por gravedad hacia las zonas descubiertas). Una vez que el área deseada se hallaba recubierta con Woods metal, la celda se retiraba del hot plate y se colocaba a temperatura ambiente para que el cátodo se solidificara. Cabe mencionar que, ya que tanto el cátodo como la película activa se hallaban a 100 °C durante la aplicación, esto ayudó a minimizar la presencia de humedad en el interior

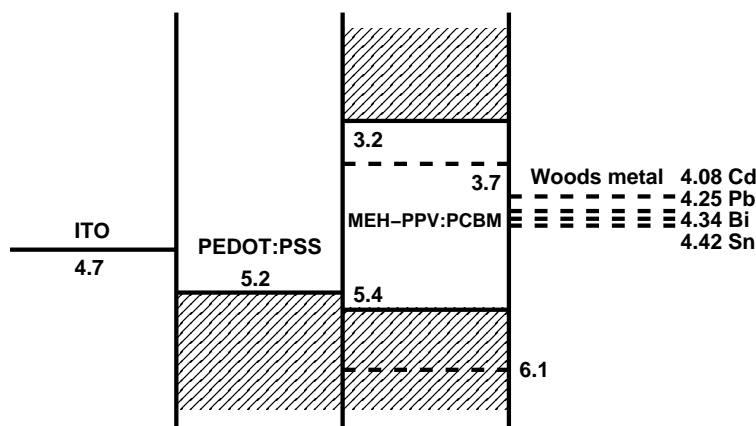


Figura 2.3: Niveles de energía de los materiales en las celdas. En el caso de la aleación de Woods metal se señalan las funciones de trabajo de los metales componentes [28]. Para el caso de la mezcla activa, se indican las posiciones de los niveles HOMO y LUMO del MEH-PPV (líneas continuas) y PCBM (líneas discontinuas). Todas las unidades están en eV.

de las celdas. Una imagen con el estado final de una celda solar orgánica típica puede verse en la figura 2.2.

En los casos en los que se probó el efecto del PEDOT:PSS sobre la eficiencia, este se colocó sobre el ITO antes de la aplicación de la película activa de las celdas. Para su depósito primero se cubría completamente el sustrato con ITO de la solución de PEDOT:PSS y luego se comenzaba la rotación, usando un tiempo de subida de 3 s con una velocidad final de 2000 RPM. El PEDOT:PSS es una solución base agua por lo que generalmente se mantenía por 30 s la rotación a 2000 RPM para asegurar el completo secado de la película.

La figura 2.3 muestra el esquema de niveles de energía de películas fabricadas con la mezcla de Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] con [6,6]-Phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (o por sus nombres comunes MEH-PPV con PCBM) usando película de PEDOT:PSS para mejorar el intercambio de cargas en el ánodo. Cabe mencionar que la función de trabajo del aluminio (4.26 eV [28]) es similar a las funciones de trabajo de los componentes del Woods metal (desconocemos la función de trabajo de la aleación como tal) y que es particularmente cercana a la función de trabajo del plomo. De la figura se deduce que por alineamiento de los niveles de Fermi, los elementos de menor función de trabajo (por ejemplo el cadmio) ceden electrones a los de mayor función de trabajo (por ejemplo el estaño), estableciéndose una nueva energía de Fermi para la aleación que es necesariamente mayor a 4.08 eV y menor a 4.42 eV.

Se hicieron pruebas de moléculas nuevas desarrolladas por varios colaboradores en cuanto a sus propiedades para la fotoproducción de cargas. Desconocemos los

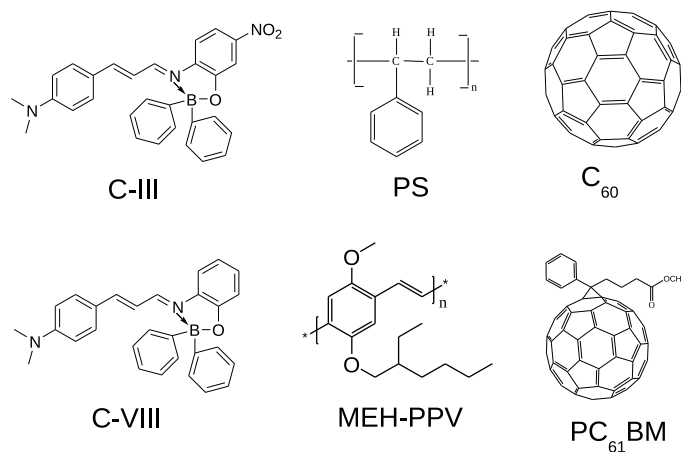


Figura 2.4: Estructura química de las moléculas usadas en las celdas.

niveles HOMO y LUMO de estas moléculas (no los pudimos medir debido a dificultad para la fabricación de películas), por ello resultó particularmente difícil describir la interacción con el PCBM o con el MEH-PPV. Los resultados que se presentan en secciones siguientes corresponden a resultados experimentales obtenidos de la fabricación de celdas y de pruebas efectuadas con ellas. En la figura 2.4 se muestran las estructuras químicas de las moléculas que fueron de relevancia durante el trabajo de tesis.

# Capítulo 3

## Fabricación y resultados

### 3.1. Celdas de MEH-PPV:C<sub>60</sub>

Ya que del polímero MEH-PPV se conocen bien sus propiedades ópticas, se ha observado su desempeño en celdas solares orgánicas y se encuentra en venta por las principales marcas expendedoras de químicos a nivel mundial (por ejemplo sigmaaldrich), se decidió usarlo junto con el también bien conocido C<sub>60</sub> para la fabricación de las primeras celdas. Cuando se fabricaron estas celdas no se tenía una idea muy clara del comportamiento del Woods metal o de como depositarlo en una forma adecuada sobre las películas orgánicas. El trabajo efectuado con las celdas de MEH-PPV:C<sub>60</sub> nos permitió modificar nuestro método de fabricación a fin de reproducir los resultados experimentales que otros grupos de investigación habían obtenido ya para la mezcla MEH-PPV:C<sub>60</sub> [29].

Fue hasta después de la optimización del proceso de fabricación que se tuvo la confianza de cambiar algunas de las características de las celdas y observar los cambios en el comportamiento. En el caso de la mezcla MEH-PPV:C<sub>60</sub> se modificaron los disolventes usados durante la preparación de la película orgánica. Para hacer esto se prepararon soluciones de MEH-PPV disuelto en tetrahidrofurano (THF), diclorometano, cloroformo, tolueno. Las observaciones por AFM demostraron que las películas preparadas usando diclorometano eran mas uniformes que las películas preparadas usando los demás disolventes (fig. 3.1). Debido a la baja solubilidad del C<sub>60</sub>, las celdas de MEH-PPV:C<sub>60</sub> se fabricaron en la proporción 98 %:2 % respectivamente.

La caracterización (en cuanto a corriente y voltaje) de este tipo de celdas se efectuó empleando radiación solar como fuente de iluminación. Para las celdas preparadas usando diclorometano como disolvente las celdas desarrollaron voltajes  $V_{oc} \simeq 300$  mV con corrientes  $J_{sc} \simeq 0.001$  mA. Si bien los voltajes de estas celdas revelan

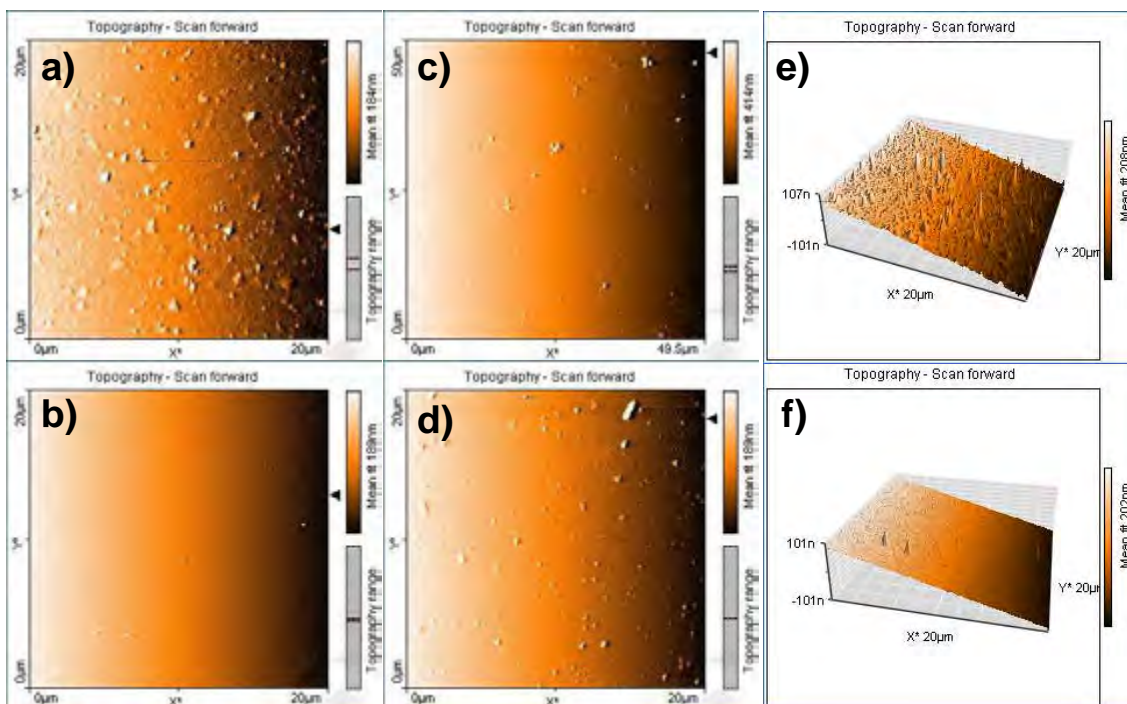


Figura 3.1: Morfología de películas de MEH-PPV preparadas por spin-coating usando los disolventes: a) THF, b) diclorometano, c) cloroformo, d) tolueno, e) imagen en 3D de la película en THF, f) imagen en 3D de la película en diclorometano.

que las cargas libres se están fotoproduciendo, los bajos valores de corriente indicaron que las cargas libres no alcanzan los electrodos correspondientes a una tasa muy alta por lo que el dispositivo solo puede desarrollar bajas corrientes.

### 3.2. Celdas de MEH-PPV:PCBM

Buscando mejorar la corriente  $J_{sc}$  se fabricaron celdas de MEH-PPV:PCBM. Debido a la mayor solubilidad de esta última molécula se manejaron concentraciones de MEH-PPV:PCBM de hasta 1:4 respectivamente. Nuevamente se hicieron estudios de cual era el disolvente mas conveniente. En este caso se prepararon soluciones de MEH-PPV en los disolventes tetrahydrofurano, cloroformo, diclorometano y tolueno y de PCBM en diclorometano, cloroformo, tolueno y xylenos. Posteriormente se efectuaron todas las combinaciones posibles de estas soluciones, manteniendo siempre la concentración 1:1 en masa y se prepararon películas sobre substratos de vidrio (vidrio de portaobjetos) con las soluciones resultantes. Estudiando las superficies de las 16 películas se encontró que la mezcla de diferentes disolventes en una misma solución generalmente producía películas no uniformes y con grandes aglomeraciones de los componentes. De las películas en donde se usó un mismo disolvente para la

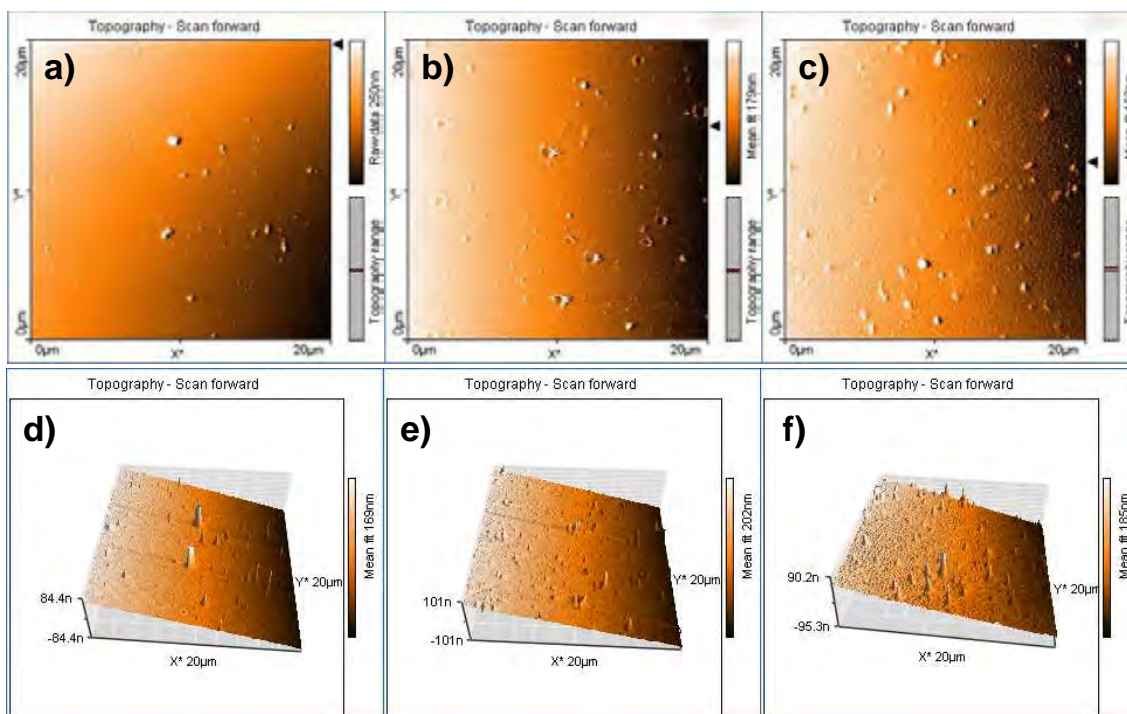


Figura 3.2: Morfología de películas de MEH-PPV:PCBM preparadas por spin-coating usando los disolventes: a) cloroformo, b) tolueno, c) diclorometano, d) imagen en 3D de la película en cloroformo, e) imagen en 3D de la película en tolueno, f) imagen en 3D de la película en diclorometano.

disolución de ambos componentes se encontró que las películas de diclorometano y cloroformo se encontraban entre las más uniformes, siendo la película de cloroformo la más uniforme. La figura 3.2 muestra las características superficiales de las películas en donde se empleó un mismo disolvente para la disolución de ambas moléculas orgánicas.

Tras las pruebas preliminares de solubilidad se prepararon soluciones de la mezcla MEH-PPV:PCBM en proporciones 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4 disueltas en diclorometano. El propósito era definir la concentración más adecuada de los componentes para maximizar los valores  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ . Usando estas soluciones se prepararon celdas y películas (3 celdas y 1 película por cada solución). El estudio de la morfología de las películas por AFM reveló 2 posibles comportamientos de la mezcla. Mientras que para una concentración 1:1 de MEH-PPV:PCBM la mezcla de las fases en la película es relativamente uniforme, concentraciones más altas de PCBM (1:2, 1:3 y 1:4) presentan una clara separación de las fases que se acentúa aún más cuando la película se calienta. Este comportamiento se ilustra en la figura 3.3 en donde se muestra la superficie de películas de MEH-PPV:PCBM preparadas en varias proporciones antes y después de un calentamiento a  $75^{\circ}\text{C}$  por 20 min. En el caso de la concentración 1:1 no existió una diferencia apreciable (o al menos no por AFM) en la morfología



Tabla 3.1: Comportamiento bajo radiación solar de celdas de MEH-PPV:PCBM.

Disolvente	Proporción en peso MEH-PPV:PCBM	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA)
diclorometano	1:1	515	0.540
		485	0.497
		466	0.380
	1:2	730	0.800
		560	0.670
		600	0.650
	1:3	670	0.650
		610	0.430
		410	0.400
	1:4	310	0.740
		280	0.800
		240	0.750
cloroformo	1:1	208	0.085
		600	0.128
	1:2	520	0.277
		506	0.225

de la película antes o después de calentarla.

Las pruebas de desempeño realizadas bajo radiación solar para estas celdas indicaron que el comportamiento de las celdas es mas adecuado para concentraciones del tipo 1:2 o 1:3. Una gran presencia de PCBM aumenta la corriente desarrollada por la celda pero disminuye el voltaje. Por otro lado, la concentración 1:1 alcanzó valores de voltaje apenas por debajo de lo alcanzado por celdas del tipo 1:2 o 1:3, sin embargo la corriente alcanzada fue menor a lo desarrollado por estas últimas. En la tabla 3.1 se registra el comportamiento observado bajo radiación solar de algunas de las celdas fabricadas con MEH-PPV:PCBM en diclorometano a varias concentraciones. Como punto de comparación también se registra el comportamiento de algunas celdas fabricadas en cloroformo.

Es de notar que los voltajes desarrollados por las celdas fabricadas en solución a base de cloroformo alcanzan valores de voltaje que pueden ser similares a los alcanzados por las celdas fabricadas en solución base de diclorometano, sin embargo las corrientes alcanzadas por celdas de diclorometano son sensiblemente superiores a las alcanzadas por las celdas de cloroformo. Este tipo de observaciones nos llevaron a dar preferencia al diclorometano en soluciones orgánicas en donde se utilizara MEH-PPV.

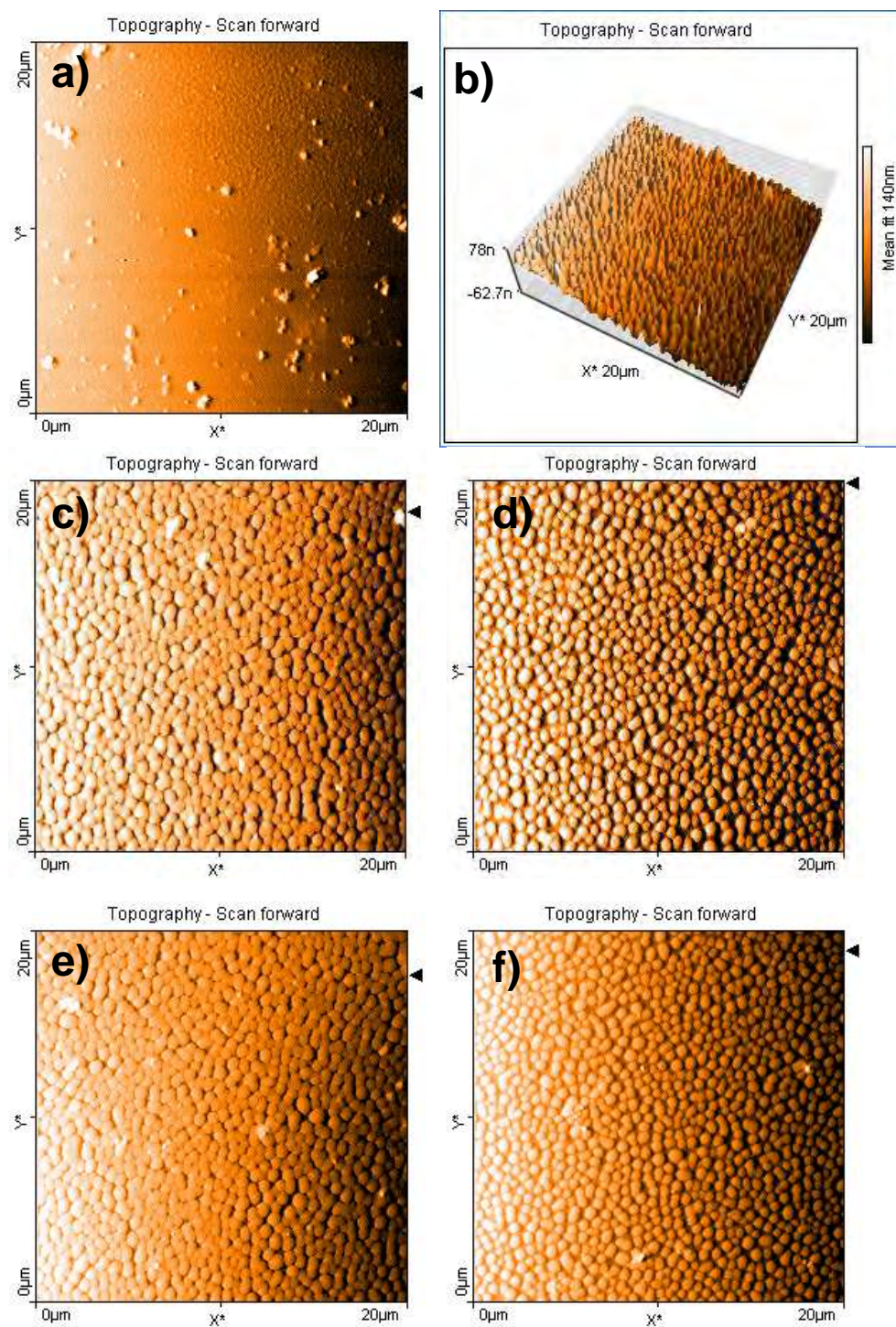


Figura 3.3: Morfología de películas orgánicas de MEH-PPV:PCBM en las proporciones respectivas: a) 1:1 (calentada), b) imagen en 3D de la película 1:2 calentada, c) 1:2 (sin calentar), d) 1:2 (calentada), e) 1:3 (sin calentar), f) 1:3 (calentada). Todas las soluciones se prepararon usando diclorometano como disolvente.

### 3.3. Moléculas nuevas

Habiendo desarrollado adecuadamente las celdas de MEH-PPV, se tomó la iniciativa de probar algunas de las moléculas desarrolladas por nuestros colaboradores. Las moléculas de las que se hizo uso ya habían sido estudiadas con anterioridad en cuanto a sus propiedades no lineales (generación de segundo y tercer armónico) [30,31]. Los amplios espectros de absorción en el visible de las moléculas así como su fuerte actividad no lineal (indicación de que las moléculas son altamente conjugadas y con posibles propiedades semiconductoras) nos llevaron a pensar en estas moléculas como buenas candidatas para su uso en celdas solares orgánicas.

Cabe mencionar que el número de moléculas con las que se fabricaron celdas y se estudió su comportamiento fue superior al reportado aquí, sin embargo, debido al escaso éxito obtenido con la mayoría de ellas solo se reportan los resultados obtenidos con 2 de las moléculas probadas cuyos nombres son: 6-Nitro-3-(E)-3-(4-dimethylaminophenyl)allylidene)-2,3 dihydrobenzo[d][1,3,2]-oxazaborole que será conocida en este trabajo como C-III y (E)-3-(4-Dimethylaminophenyl)allylidene)-2,3-dihydrobenzo[d]-[1,3,2]-oxazaborole conocida en este trabajo como C-VIII, ambas moléculas son muy similares excepto por la adición de un grupo nitro en el caso del C-III. En estas sustancias se encontraron propiedades fotovoltaicas comparables con las obtenidas con el MEH-PPV, permitiéndonos mediante la combinación de ellas incrementar considerablemente la eficiencia de las celdas. Cabe mencionar que C-III y C-VIII son moléculas de bajo peso molecular, es decir, no son polímeros; debido a esto no pudimos fabricar películas con las moléculas solas que cubrieran uniformemente el sustrato de ITO mediante spin coating. Para la fabricación de celdas (que necesitan forzosamente la aplicación de una película de material), se añadió 20% de poliestireno (PS) en peso, el cual confirió una matriz inerte y transparente para la fijación de las moléculas al sustrato con ITO. En la figura 3.4 a) se muestran los espectros de absorción de películas de C-III y C-VIII así como el espectro de la molécula de MEH-PPV como comparación, todos los casos se presentan en combinación con el sensibilizador PCBM que fue el sensibilizador usado para todas nuestras celdas (a menos que se indique lo contrario). Adviértase como los picos de absorción de MEH-PPV, C-III y C-VIII se encuentran en diferentes zonas del espectro visible, garantizando que la combinación de sustancias (figura 3.4 b)) presente una absorción superior a la alcanzada por los componentes separados, extendiéndose casi a la totalidad del espectro visible en el caso de la mezcla MEH-PPV:C-III:PCBM.

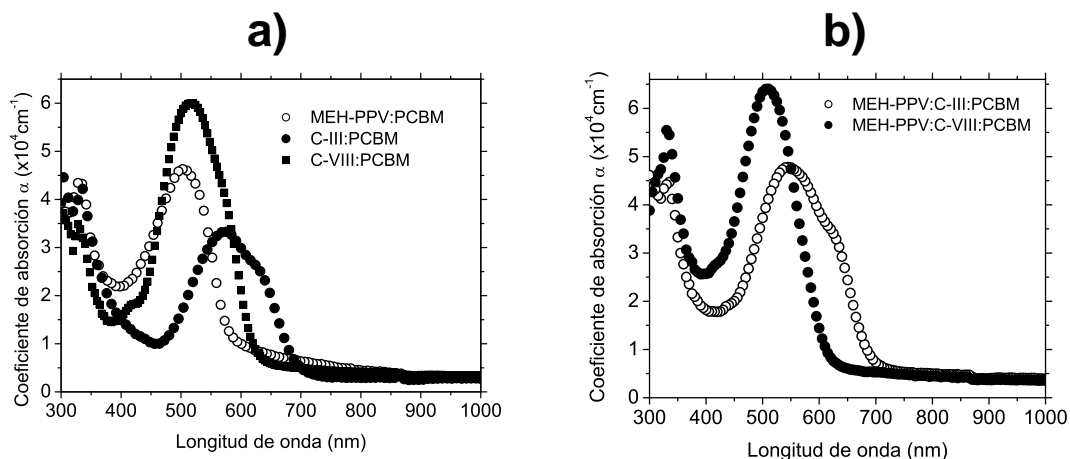


Figura 3.4: Espectros de absorción en película de las moléculas usadas y proporción en peso de las mezclas. a) Película de MEH-PPV:PCBM (1:1), película de C-III:PCBM:poliestireno (1:1:0.5) y película de C-VIII:PCBM:poliestireno (1:1:0.5). b) Película de MEH-PPV:C-III:PCBM (1:1:2) y MEH-PPV:C-VIII:PCBM (1:1:2).

### 3.3.1. Celdas de C-III y C-VIII con PCBM

Disolviendo C-III en cloroformo y diclorometano con 20 % de poliestireno en peso y fabricando películas se observó que el comportamiento difería en función de si fueron fabricadas en uno u otro disolvente. A simple vista, las películas fabricadas a partir de diclorometano fueron mas oscuras que las fabricadas usando cloroformo. Estas observaciones nos llevaron a estudiar los espectros de absorción de las moléculas en ambos disolventes (figura 3.5), adviértase que aunque los picos de absorción se encuentran en la misma posición, la magnitud cambia en función del disolvente, sobre todo en el caso del C-III. Aunque la molécula de C-VIII no presentó claras diferencias de comportamiento, se decidió que en ambos casos (debido a su similitud estructural) se fabricarían celdas usando cloroformo y diclorometano, para observar si existían cambios en comportamiento.

Observaciones de la morfología de las películas por AFM evidenciaron que el cambio en el comportamiento en función del disolvente estaba asociado a un ligero cambio en la estructuración del material. La figura 3.6 ilustra el comportamiento de las mezclas C-III:PCBM y C-VIII:PCBM con 20 % de poliestireno en ambos disolventes. Nótese en los cuadros a) y b) de la figura 3.6) que las películas en cloroformo son ligeramente mas uniformes que las hechas en diclorometano, este buen intermezclado de las fases es una indicación de que las eficiencias alcanzables con el cloroformo son mayores a las desarrolladas por dispositivos fabricados en base a diclorometano debido a la mayor área interfacial. En el caso de la molécula C-VIII, el mezclado de fases en ambos disolventes es bastante bueno por lo que ninguno de

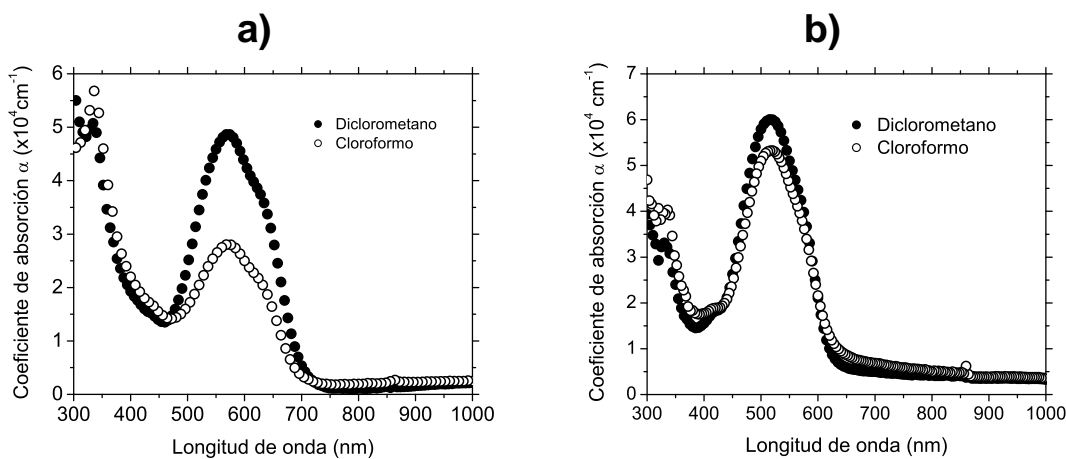


Figura 3.5: Espectros de absorción en película de las moléculas C-III y C-VIII en cloroformo y diclorometano con 20% de poliestireno. a) Películas de C-III:PCBM:poliestireno en la proporción 1:3:1, b) Películas de C-VIII:PCBM:poliestireno en la proporción 1:1:0.5.

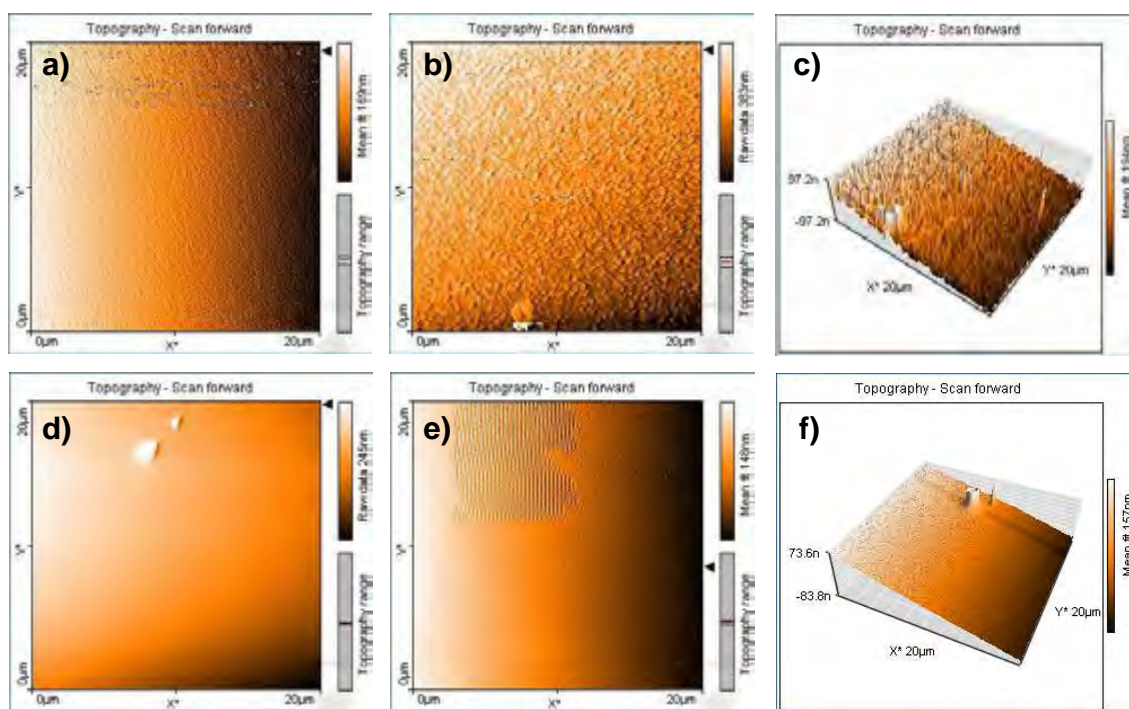


Figura 3.6: Aspecto de películas de C-III y C-VIII vistas por AFM. a) Película de C-III:PCBM:PS en cloroformo en la proporción 1:1:0.5, b) Película de C-III:PCBM:PS en diclorometano en la proporción 1:1:0.5, c) Imagen en 3D de la película de C-III:PCBM:PS en diclorometano en la proporción 1:1:0.5, d) Película de C-VIII:PCBM:PS en cloroformo en la proporción 1:1:0.5, e) Película de C-VIII:PCBM:PS en diclorometano en la proporción 1:1:0.5 y f) Imagen en 3D de la película de C-VIII:PCBM:PS en cloroformo en proporción 1:1:0.5.

los disolventes presenta ventajas a priori respecto al otro.

Usando como referencia los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  obtenidos bajo iluminación solar se determinó que efectivamente el cloroformo optimizaba el comportamiento de las celdas de C-III. En el caso de C-VIII la diferencia en comportamiento entre ambos disolventes fue tan pequeña que difícilmente se puede hablar de que alguno de los dos mejore la eficiencia. En general se consideró que C-VIII era indiferente al uso de cloroformo o diclorometano. En la tabla 3.2 se agrupan los resultados obtenidos para celdas preparadas bajo diversas condiciones. De un examen inmediato resulta evidente que en la mayoría de los casos los valores  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  obtenidos para soluciones en base a cloroformo son mayores a los obtenidos en soluciones en base a diclorometano para la molécula de C-III. Resulta notable que en el caso de la concentración 1:3 de C-III:PCBM el diclorometano halla presentado un comportamiento muy pobre en cuanto a  $V_{oc}$ , muy distinto al comportamiento de la misma mezcla en cloroformo. Para la concentración 1:1 se observa que con cloroformo los voltajes típicos son del orden de 450 mV mientras que con diclorometano son del orden de 370 mV, por otro lado las corrientes desarrolladas por dispositivos fabricados con cloroformo son del orden de 0.500 mA mientras que las desarrolladas por dispositivos fabricados con diclorometano son a lo mas de 0.250 mA. Los mismos resultados permitieron concluir que la mejor proporción entre los componentes de la mezcla C-III:PCBM era 1:1 (cuando se usa poliestireno y cloroformo).

Respecto a las celdas de C-VIII:PCBM con 20 % de poliestireno, a pesar de que la absorción en la mezcla de diclorometano si es ligeramente mayor a la observada en cloroformo (similar a lo ocurrido con la combinación C-III:PCBM pero en menor magnitud), el comportamiento de las celdas no presentó una diferencia notable entre ambos disolventes. En ambos casos se encontraron voltajes  $V_{oc}$  del orden de 300 mV con corrientes  $J_{sc}$  de alrededor de 0.350 mA.

Se fabricaron algunas celdas usando concentraciones menores de poliestireno (10 %), sin embargo los resultados obtenidos con estas concentraciones fueron menos favorables que los obtenidos con 20 % de poliestireno. En todos los casos, ya sea fabricando las celdas con cloroformo o diclorometano se encontró que el voltaje  $V_{oc}$  disminuyó a alrededor de 300 mV. Por otra parte, las corrientes  $J_{sc}$  se mantuvieron del orden de 0.500 mA para ambos disolventes, es decir, se incrementó la corriente en el caso del diclorometano aunque no lo suficiente como para mejorar los resultados obtenidos con el cloroformo usando 20 % de poliestireno. Usando el AFM para estudiar el espesor, se encontró que las celdas con 20 % de poliestireno presentaron grosores de película orgánica del orden de 130 nm, en cambio para las celdas con 10 % los espesores fueron de entre 72-84 nm. Estas observaciones nos indicaron que



Tabla 3.2: Respuesta de celdas de C-III y C-VIII con PCBM bajo irradiación solar. Se consideran en todos los casos celdas con 20% de poliestireno en peso.

Materiales	Proporción	Disolvente	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA)
C-III:PCBM	1:1	diclorometano	370	0.123
			330	0.080
			400	0.250
	1:3		98	0.370
			6	0.040
			25	0.160
	1:1	cloroformo	500	0.500
			400	0.500
			450	0.460
			1:3	400
300				0.230
90				0.180
C-VIII:PCBM	1:1	diclorometano	25	0.127
			300	0.350
			330	0.340
		cloroformo	180	0.340
			360	0.340
			220	0.370

un mayor grosor de película contribuye a un mayor voltaje de circuito abierto en la celda pero una menor corriente y viceversa, concluyéndose que un espesor de entre 100-200 nm, proporciona a la celdas las mejores cualidades en cuanto a potencia. Resulta difícil de obtener películas de estas dimensiones cuando se emplean menores concentraciones del poliestireno, de manera que para esta combinación de moléculas activas, 20% de poliestireno parece ser la concentración ideal para obtener un buen grosor de película.

El funcionamiento de este tipo de celdas permitió constatar experimentalmente el funcionamiento como donadores de electrones tanto del C-III como del C-VIII, así como la transferencia fotoinducida de carga entre estas moléculas y el PCBM.

### 3.3.2. Celdas de C-III y C-VIII con PCBM en combinación con MEH-PPV

Desde luego, el uso de poliestireno como matriz de nuestras celdas tiene consecuencias indeseables respecto a la eficiencia que las celdas pueden desarrollar. Por un lado el poliestireno es básicamente un material aislante, lo que significa que las cargas libres separadas en las interfaces de C-III con PCBM o de C-VIII con PCBM

difícilmente pueden ser conducidas a los electrodos correspondientes debido a las dificultades que las fases de poliestireno imponen al libre tránsito de cargas hacia los electrodos. Con el propósito de eliminar este inconveniente se decidió sustituir la base de poliestireno por una base activa de MEH-PPV, así, además de contribuir a la fotogeneración de carga, las fases del polímero dejan de ser barreras y se convierten en caminos para la conducción de huecos hacia el ánodo de la celda, lo que idealmente debe contribuir a un aumento en la corriente.

Se fabricaron celdas de las combinaciones MEH-PPV:C-III:PCBM y MEH-PPV:C-VIII:PCBM en las proporciones 1:1:2, 1:4:5 y 4:1:5 (para ambas combinaciones), se procuró mantener la misma masa tanto de donadores como de aceptores en las celdas, por ello la proporción de PCBM siempre es la suma de las proporciones de los demás componentes de las mezclas. Si bien la molécula C-III presentó mejores resultados con cloroformo, se decidió utilizar diclorometano en estas soluciones debido a los excelentes resultados obtenidos para celdas en donde se usó MEH-PPV. Los espectros de absorción de estas combinaciones son los mostrados en la figura 3.4 b). La morfología de las películas obtenidas con estas combinaciones se muestra en la figura 3.7. Adviértase como la integración de los componentes es prácticamente la misma para C-III y C-VIII, y que la ausencia observable de separación de fases garantiza una buena área interfacial para estas combinaciones de sustancias. Por otro lado, el hecho de que ambas morfologías sean esencialmente idénticas indica que el mejor o peor funcionamiento de uno u otro tipo de celda no se debe a su integración morfológica y mas bien está asociado a mejores o peores propiedades de las moléculas para la separación de cargas o para la transmisión de las mismas (niveles HOMO y LUMO).

Usando de nuevo como base el comportamiento de las celdas bajo radiación solar (tabla 3.3) se determinó si la combinación de componentes presentó alguna mejora respecto a las moléculas por separado. Se encontró que la combinación de MEH-PPV:C-III:PCBM resultó particularmente exitosa, alcanzando corrientes  $J_{sc}$  máximas de 2.3 mA, sensiblemente superiores a la máxima corriente desarrollada por celdas de MEH-PPV:PCBM (0.800 mA) o de C-III:PCBM (0.500 mA). Cabe mencionar que la máxima corriente alcanzada es superior a la suma de los comportamientos individuales de estos dos tipos de celdas por lo que el aumento en  $J_{sc}$  no se debe únicamente a un aumento en la producción de excitones debida a las contribuciones de cada medio activo (el MEH-PPV y el C-III), la combinación de estas moléculas está optimizando ya sea la separación de las cargas excitónicas en las interfaces o la conducción de las mismas a su correspondiente electrodo. Por otra parte los voltajes desarrollados no se diferencian demasiado de los alcanzados en las



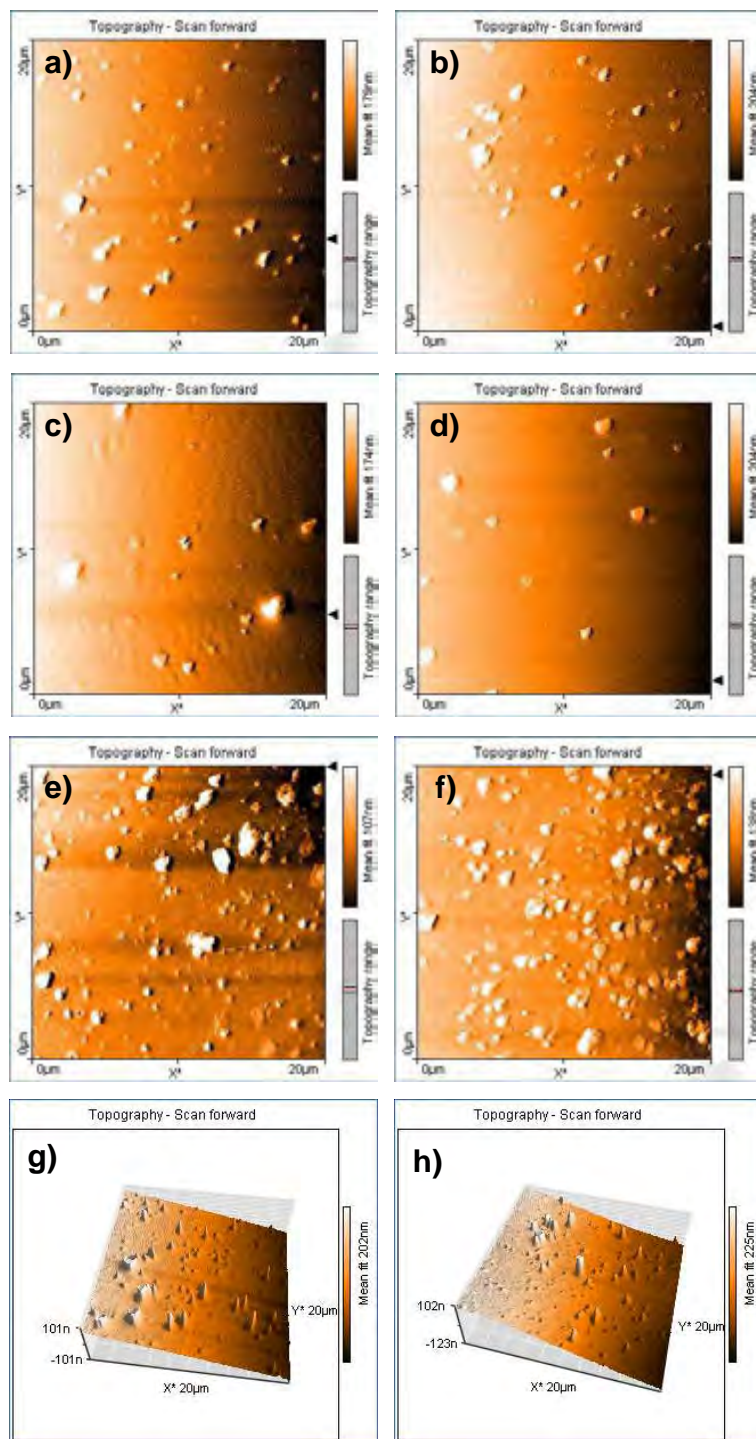


Figura 3.7: Morfología de películas preparadas con diclorometano. a) MEH-PPV:C-III:PCBM en proporción 1:1:2, b) MEH-PPV:C-VIII:PCBM en proporción 1:1:2, c) MEH-PPV:C-III:PCBM en proporción 1:4:5, d) MEH-PPV:C-VIII:PCBM en proporción 1:4:5, e) MEH-PPV:C-III:PCBM en proporción 4:1:5, f) MEH-PPV:C-VIII:PCBM en proporción 4:1:5, g) Imagen en 3D de la película de MEH-PPV:C-III:PCBM en proporción 1:1:2, h) Imagen en 3D de la película de MEH-PPV:C-VIII:PCBM en proporción 1:1:2.

Tabla 3.3: Respuesta de celdas de MEH-PPV:C-III:PCBM y MEH-PPV:C-VIII:PCBM bajo irradiación solar. En todos los casos se usó diclorometano como disolvente.

Materiales	Proporción	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA)
MEH-PPV:C-III:PCBM	1:1:2	390	1.400
		400	1.230
		140	0.880
		450	2.300
		600	2.100
	1:4:5	290	1.570
		74	0.570
		360	1.980
	4:1:5	215	0.720
		370	1.090
190		0.690	
MEH-PPV:C-VIII:PCBM	1:1:2	510	1.540
		500	1.730
		38	0.285
	1:4:5	360	0.940
		450	1.330
		500	0.870
	4:1:5	14	0.085
		194	0.600
		380	0.830

mejores celdas de MEH-PPV:PCBM, encontrándose valores máximos de  $V_{oc}$  de 600 mV. En este sentido el aumento en la corriente representa un aumento real en la potencia de salida de estas celdas.

Respecto a la combinación MEH-PPV:C-VIII:PCBM, se encontraron corrientes  $J_{sc}$  máximas de 1.730 mA, superiores a las alcanzadas por MEH-PPV:PCBM o C-VIII:PCBM por separado y, similarmente, superiores a la respuesta individual de cada uno de los componentes por lo que se presume la optimización de la separación o de la conducción de cargas hacia los electrodos. El comportamiento en voltaje fue similar al observado con la combinación de C-III, es decir, se midieron voltajes similares a los desarrollados por las mejores celdas preparadas con MEH-PPV:PCBM.

Cabe mencionar que durante la disolución de los componentes de ambas mezclas, se observó que era mas sencillo disolver el MEH-PPV en combinación con estas moléculas que cuando se disuelve únicamente en compañía del PCBM. En este sentido las moléculas C-III y C-VIII parecen actuar sobre el MEH-PPV facilitando su solubilidad en diclorometano. De ser este el caso, las combinaciones discutidas en esta sección deben su aumento en corriente (además de su espectro de absorción más amplio) a una mejor integración de los componentes ocasionada por la adición

del C-III y C-VIII, lo que contribuye a una mayor área interfacial que facilita la separación de las cargas.

Con el propósito de determinar una proporción ideal entre los componentes se fabricaron celdas usando pequeñas cantidades de MEH-PPV (1:4:5) o usando pequeñas cantidades de C-III o C-VIII (4:1:5). Los resultados de estos experimentos mostraron voltajes similares a los de las combinaciones en la proporción 1:1:2 pero se observó una apreciable disminución en la corriente  $J_{sc}$ . En general la proporción mejor comportada de las que se investigaron fue aquella en donde C-III o C-VIII y MEH-PPV se encuentran en la misma proporción (1:1:2). La comparación de lo observado con las proporciones 1:4:5 y 4:1:5 indicó también que las mezclas 1:4:5 (con mas C-III o C-VIII que MEH-PPV) presentan corrientes mayores que las mezclas 4:1:5 (con mas MEH-PPV que C-III o C-VIII), indicación de que el incremento en corriente en las celdas se debe mayoritariamente al efecto de C-III y C-VIII y no a la presencia de MEH-PPV. Esto a su vez permite suponer que el MEH-PPV actúa sobre todo como un medio para la conducción de huecos hacia el ITO y que el C-III o C-VIII se encargan mayoritariamente de la captación y generación de excitones.

### **3.3.3. Celdas de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno y MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM**

En vista de los buenos resultados obtenidos con cada una de las moléculas C-III y C-VIII, se fabricaron celdas en donde se utilizaron combinaciones de las dos moléculas. En un primer caso se combinaron ambas moléculas con una base de poliestireno, en un segundo caso se combinaron con una base de MEH-PPV. Se usó PCBM en ambos casos como sensibilizador.

Para la fabricación de las celdas de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno se usó la proporción de componentes 1:1:2:1 (de nuevo 20 % de poliestireno) y se disolvieron en cloroformo debido a que fue el disolvente en donde se observó el mejor comportamiento de C-III y C-VIII en celdas de matriz de poliestireno. Las celdas de MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM se fabricaron en la proporción 1:1:1:3 usando diclorometano. Los resultados obtenidos bajo irradiación solar para este tipo de dispositivos se muestran en la tabla 3.4.

Para las celdas con poliestireno, tanto corrientes ( $I_{sc} \sim 0.500$  mA) como voltajes ( $V_{oc} \sim 500$  mV) fueron similares a los observados para las celdas de C-III:PCBM:poliestireno. Para las celdas con MEH-PPV, se encontró un comportamiento similar o menor a los obtenidos usando las combinaciones MEH-PPV:C-VIII:PCBM o MEH-PPV:C-III:PCBM respectivamente, este comportamiento fue

Tabla 3.4: Respuesta de celdas de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno y MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM bajo irradiación solar.

Materiales	Proporción	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA)
C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno	1:1:2:1	130	0.345
		530	0.550
		540	0.420
		390	0.680
MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM	1:1:1:3	520	1.540
		515	1.360
		520	1.680
		450	1.360
		500	1.210
		450	1.100

inesperado puesto que, debido a la mayor captación de luz producto de la combinación de C-III y C-VIII se esperaba un aumento en la corriente. Los resultados experimentales parecen ser una indicación de que posiblemente la disminución de MEH-PPV afectó negativamente la conducción de cargas a los electrodos. Si bien el comportamiento de este tipo de celdas fue bueno, resulta claro que los mejores resultados se obtuvieron al manejar cada una de las moléculas por separado. Cabe mencionar que debido a que se esperaba que el mayor rango de absorción de la mezcla de moléculas condujera a una mayor corriente, se prepararon celdas adicionales de la mezcla de MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM como se puede ver en la mayor cantidad de resultados para este tipo de celda en la tabla 3.4, sin embargo el comportamiento no se modificó, asegurando que la disminución en corriente respecto a lo observado en celdas de MEH-PPV:C-III:PCBM es una realidad y no un incidente aislado producto de las variaciones normales en el desempeño de las celdas o de errores durante la fabricación de las mismas.

# Capítulo 4

## Curvas J-V y eficiencias

Para la medición de las eficiencias, cada celda se expuso a la radiación luminosa de una fuente de Xenón (figura 4.1) con una potencia de  $97 \text{ mW/cm}^2$ . Usando una fuente de corriente voltaje (Keithley SourceMeter 2400), se aplicaron voltajes en un rango típico de  $-0.05 \text{ V}$  a  $0.8 \text{ V}$  tomando 300 puntos intermedios espaciados uniformemente. En cada uno de estos puntos se midió la corriente a través de la celda. Los valores de corriente y voltaje se leyeron de la memoria del SourceMeter a una PC mediante un software programado en LabVIEW<sup>TM</sup> diseñado con este propósito. Los datos de corriente voltaje de cada una de las celdas se usaron para construir las curvas J-V características. Seleccionando las celdas con mejores desempeños, se midieron y graficaron los comportamientos de las celdas de cada uno de los tipos fabricados (figura 4.2). Con el fin de poder comparar directamente se presenta una gráfica con las curvas J-V de todos los tipos de celda. Resulta claro que el gran número de curvas dificulta el análisis, por lo que en figuras sucesivas se presentan selecciones de curvas que permiten comparar mas fácilmente el comportamiento de las celdas.

Los resultados obtenidos con la molécula de MEH-PPV combinada con PCBM se presentan en la figura 4.3. Si bien el comportamiento de la combinación en sí misma es bastante bueno, pruebas hechas usando una película intermedia de PEDOT:PSS mostraron un aumento considerable tanto en la corriente  $J_{sc}$  como en el voltaje  $V_{oc}$ , incrementándose también la potencia máxima y por tanto la eficiencia de la celda. Cabe mencionar que si bien, las eficiencias logradas con dispositivos con C-III fueron las mas altas, el voltaje  $V_{oc}$  desarrollado por la celda de MEH-PPV:PCBM usando PEDOT:PSS fue el más alto de todas las celdas que se estudiaron bajo lámpara de Xenon.

Las celdas elaboradas usando una matriz de poliestireno se fabricaron con el

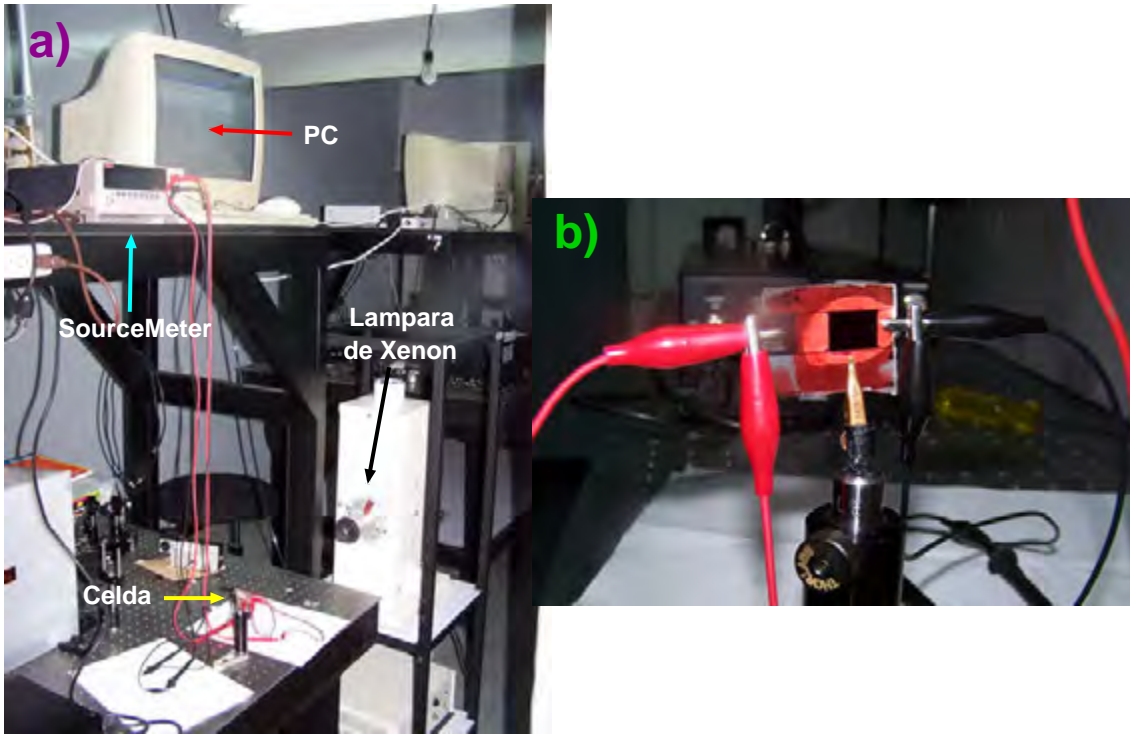


Figura 4.1: a) Arreglo experimental usado para la medición de curvas I-V. b) Celda solar tal y como luce durante una medición.

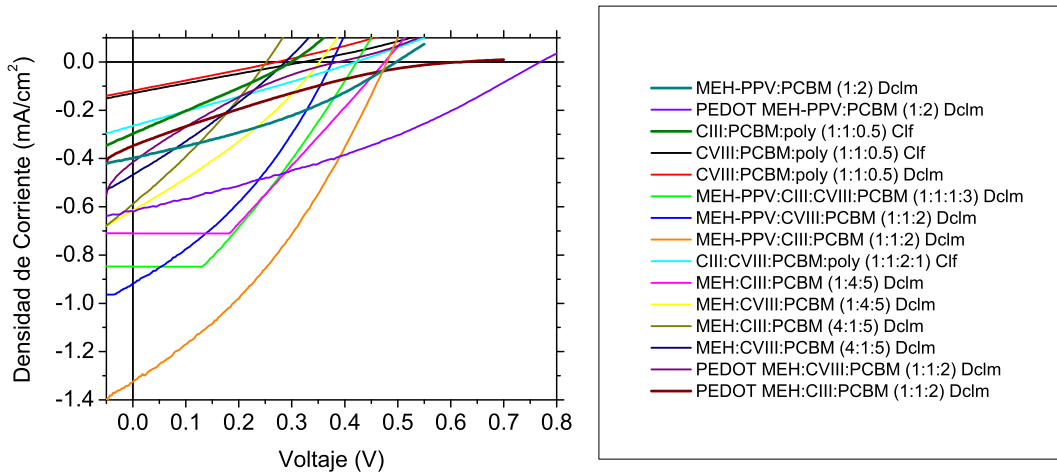


Figura 4.2: Curvas I-V para las mejores celdas de cada uno de los tipos fabricados.

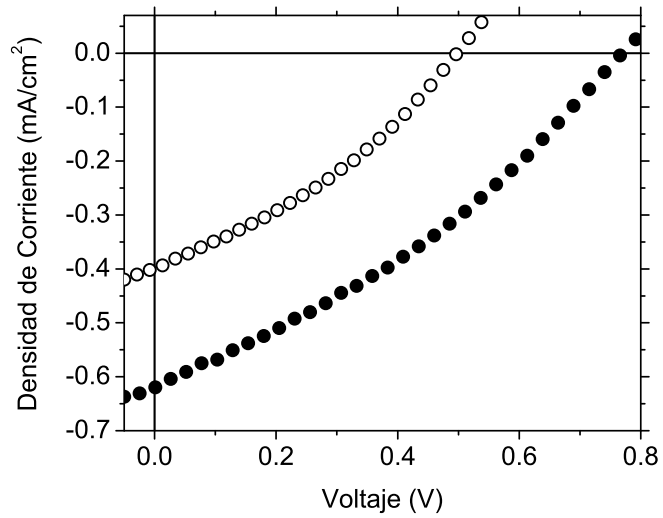


Figura 4.3: Curvas I-V de películas de MEH-PPV:PCBM en la proporción 1:2. Círculos blancos: sin película de PEDOT:PSS. Círculos negros: con película de PEDOT:PSS entre el ITO y la película de MEH-PPV:PCBM.

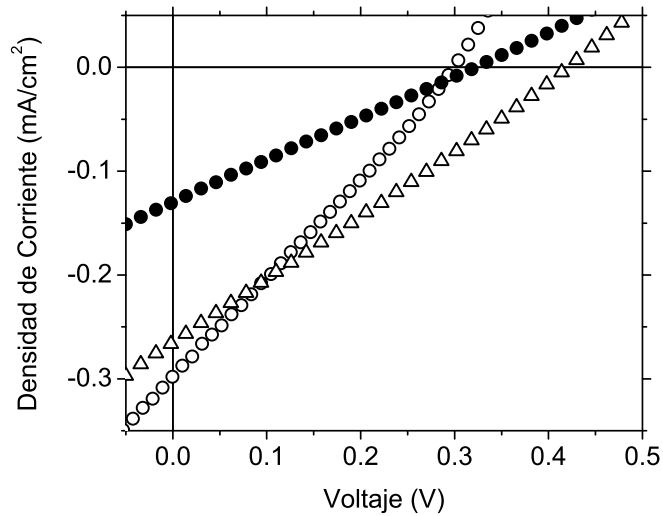


Figura 4.4: Curvas I-V de celdas de C-III y C-VIII. Círculos blancos: celda de C-III:PCBM:poliestireno en la proporción 1:1:0.5. Círculos negros: celda de C-VIII:PCBM:poliestireno en la proporción 1:1:0.5. Triángulos blancos: celda de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno en la proporción 1:1:1:0.75.

propósito de corroborar que por si mismas, las moléculas C-III y C-VIII actuaban como moléculas donadoras de electrones. El análisis de este tipo de celda se presenta gráficamente en la figura 4.4. Se encontró que el comportamiento en voltaje  $V_{oc}$  fue muy similar para las celdas de tipo C-III:PCBM:poliestireno y C-VIII:PCBM:poliestireno. Por otro lado el comportamiento en corriente  $J_{sc}$  desarrollada por las celdas de C-III fue muy superior, siendo casi el doble de la obtenida con celdas de C-VIII. Para la combinación C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno, no se encontró una mejora de consideración en cuanto a la corriente de la celda, hallándose incluso corrientes menores a las desarrolladas por el dispositivo de C-III:PCBM:poliestireno, sin embargo si se observó una mejora de alrededor de 0.1 V en el voltaje  $V_{oc}$  respecto a los voltajes en celdas de C-III:PCBM:poliestireno y C-VIII:PCBM:poliestireno.

En celdas en donde se sustituyó la matriz de poliestireno por MEH-PPV se encontraron mejoras considerables en la corriente de las celdas. En la figura 4.5 se ilustra el comportamiento de celdas en donde se emplearon C-III, C-VIII y MEH-PPV en proporciones similares, también se ilustra como comparación el comportamiento de la celda de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno que fue la mejor comportada de la figura 4.4. Adviértase que los voltajes  $V_{oc}$  de las celdas con MEH-PPV fueron similares a los de la celda de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno, pero las corrientes superaron considerablemente las de esta última siendo entre 3 a 4.5 veces mayores. Se encontró que el comportamiento en corriente y voltaje de las celdas con C-III superó notablemente el comportamiento de las preparadas con C-VIII, diferenciándose de lo observado cuando se usó poliestireno en donde el comportamiento solo mejoraba respecto a la corriente. Respecto a la combinación de C-III, C-VIII con MEH-PPV y PCBM se observó que las corrientes y voltajes de la celda fueron buenos, aunque no mejores a los que la celda de C-III:MEH-PPV:PCBM desarrolló. Cabe mencionar que la parte inferior de la gráfica de este último caso está cortada puesto que durante la medición de la curva I-V, la celda se dañó antes de completar la determinación de los puntos debido a un exceso de corriente. Si bien la curva no está completa e impide la determinación del factor  $FF$ , los datos obtenidos son suficientes para encontrar la eficiencia de la celda.

Respecto a las celdas de MEH-PPV:C-III:PCBM y MEH-PPV:C-VIII:PCBM que se fabricaron con el propósito de determinar las mejores proporciones para la concentración de componentes (1:4:5 y 4:1:5 respectivamente) en la figura 4.6 se presentan las curvas I-V obtenidas, junto con aquellas de las celdas que se prepararon en la proporción 1:1:2. Nuevamente, se presenta una curva incompleta a causa de que un exceso de corriente dañó la celda, sin embargo los datos obtenidos son suficientes



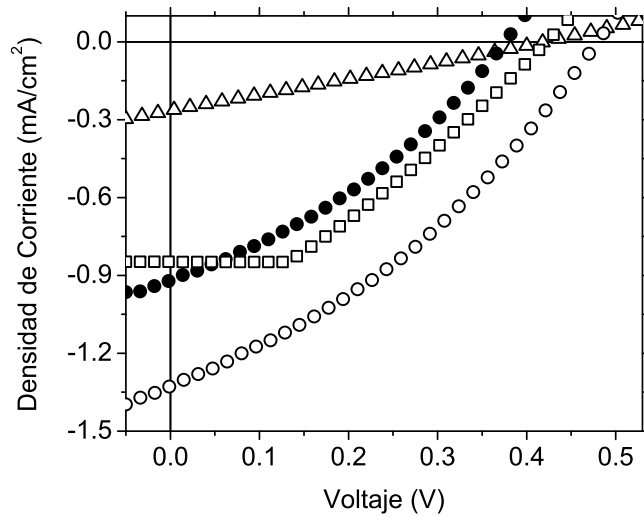


Figura 4.5: Curvas I-V de celdas de combinaciones de MEH-PPV, C-III y C-VIII. Triángulos blancos: Celda de C-III:C-VIII:PCBM:poliestireno en la proporción 1:1:1:0.75. Círculos blancos: MEH-PPV:C-III:PCBM en la proporción 1:1:2. Círculos negros: MEH-PPV:C-VIII:PCBM en la proporción 1:1:2. Cuadros negros: MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM en la proporción 1:1:1:3.

para comparar el comportamiento, además de determinar la eficiencia. Obsérvese como en todas las concentraciones manejadas, el comportamiento de las celdas de C-III fue superior al de las celdas de C-VIII. Se encontró también que los casos en que se utilizó mayor cantidad de C-III o C-VIII que MEH-PPV (1:4:5) presentaron en general mejores comportamientos en corriente y voltaje que los observados en celdas con mayor cantidad de MEH-PPV respecto a C-III o C-VIII (4:1:5), sin embargo, de todas las celdas fabricadas aquellas en donde se empleó la proporción 1:1:2, es decir, la misma cantidad de MEH-PPV y C-III o C-VIII presentaron los mejores comportamientos de todas las celdas fabricadas con estos componentes.

Si bien, en el caso de las celdas de MEH-PPV:PCBM preparadas en condiciones atmosféricas se encontró una notable mejoría en el comportamiento tras la adición de una película de PEDOT:PSS entre el ITO y la película orgánica activa, el comportamiento obtenido al usar PEDOT:PSS para las combinaciones de MEH-PPV:C-III:PCBM y MEH-PPV:C-VIII:PCBM fue radicalmente distinto del que se esperaba. Se encontró que la película de PEDOT:PSS redujo la corriente  $J_{sc}$  de las celdas, además de provocar una inversión de la concavidad en la curva I-V lo que se refleja en una reducción considerable del factor  $FF$  y de la eficiencia de las celdas. En la figura 4.7 se ilustran los comportamientos obtenidos en ambos tipos de celdas.

En busca de un mayor control de los factores influyentes en las propiedades se

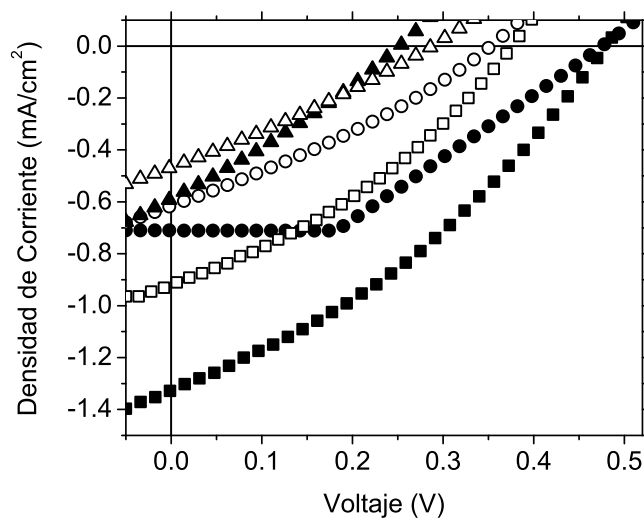


Figura 4.6: Curvas I-V de celdas de combinaciones de MEH-PPV, C-III y C-VIII en varias proporciones. Círculos negros: Celda de MEH-PPV:C-III:PCBM en la proporción 1:4:5. Círculos blancos: Celda de MEH-PPV:C-VIII:PCBM en la proporción 1:4:5. Cuadros negros: Celda de MEH-PPV:C-III:PCBM en la proporción 1:1:2. Cuadros blancos: Celda de MEH-PPV:C-VIII:PCBM en la proporción 1:1:2. Triángulos negros: Celda de MEH-PPV:C-III:PCBM en la proporción 4:1:5. Triángulos blancos: Celda de MEH-PPV:C-VIII:PCBM en la proporción 4:1:5.

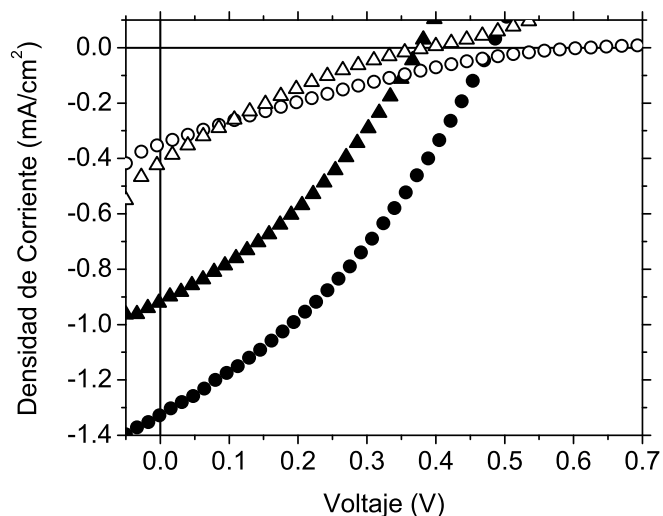


Figura 4.7: Curvas I-V de celdas de combinaciones de MEH-PPV:C-III:PCBM y MEH-PPV:C-VIII:PCBM en la proporción 1:1:2 usando y no usando película de PEDOT:PSS en condiciones atmosféricas. Círculos negros: Celda de MEH-PPV:C-III:PCBM sin película de PEDOT:PSS. Círculos blancos: Celda de MEH-PPV:C-III:PCBM con película de PEDOT:PSS. Triángulos negros: Celda de MEH-PPV:C-VIII:PCBM sin película de PEDOT:PSS. Triángulos blancos: Celda de MEH-PPV:C-VIII:PCBM con película de PEDOT:PSS.

fabricaron algunas celdas dentro de una caja de guantes, es decir, en condiciones atmosféricas controladas. Las celdas se fabricaron usando una atmósfera de nitrógeno en donde se alcanzó un porcentaje de humedad del 23 %, donde 100 % representa una atmósfera compuesta únicamente por agua y 0 % su ausencia total. Las adición de disolvente a los polímeros y moléculas, el depósito por spin coating y la aplicación de Woods metal se efectuaron en el interior de la caja de guantes para minimizar el contacto con el oxígeno y agua del ambiente. Cabe mencionar que se usó película de PEDOT:PSS (disuelto en agua) en estas celdas por lo que a los substratos con ITO se les aplicó el PEDOT fuera de la caja para evitar que la atmósfera del interior se contaminara con la humedad del PEDOT:PSS, posteriormente los substratos (con el PEDOT:PSS ya seco) se introdujeron dentro de la caja. Se observó que el Woods metal se comportó en forma distinta de lo esperado en la atmósfera inerte, en particular el material fundido no se adhirió a las celdas con la facilidad con que se adhiere en condiciones atmosféricas, por lo que la interfase entre le material orgánico y el cátodo tuvo muchos defectos. En la figura 4.8 se ilustran los comportamientos obser-

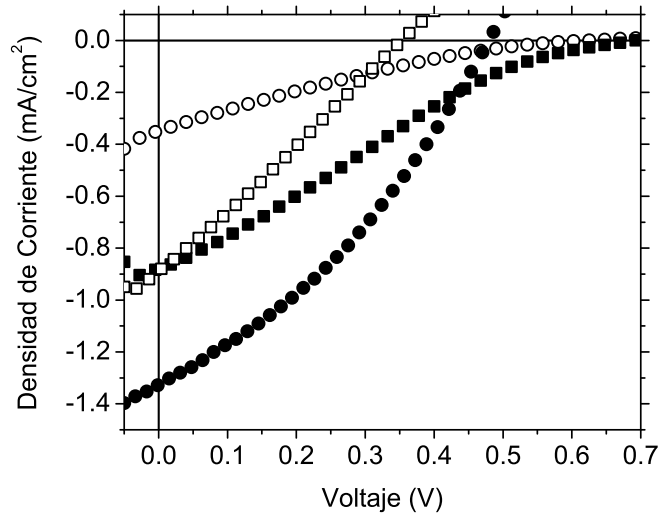


Figura 4.8: Curvas I-V de celdas de MEH-PPV:C-III:PCBM preparadas en varias condiciones. Círculos negros: Sin PEDOT:PSS y fuera de la caja de guantes. Círculos blancos: Con película de PEDOT:PSS y fuera de la caja de guantes. Cuadros negros: Con película de PEDOT:PSS y fuera de la caja de guantes con una solución preparada dentro de la caja de guantes. Cuadros blancos: Con película de PEDOT:PSS y dentro de la caja de guantes.

vados con la combinación MEH-PPV:C-III:PCBM en proporción 1:1:2 usada dentro y fuera de la caja. En general el comportamiento no mejoró respecto a lo obtenido en condiciones atmosféricas, sin embargo al usar la solución de MEH-PPV:C-III:PCBM

preparada dentro de la caja de guantes para preparar celdas fuera de la caja usando el procedimiento tradicional (cuadros negros en figura 4.8), el comportamiento de las celdas parece mejorar respecto a lo que ya se había observado (círculos blancos en figura 4.8). Son necesarios nuevos experimentos respecto al comportamiento de celdas y soluciones dentro y fuera de la caja de guantes que permitan eliminar posibles errores experimentales respecto a los resultados plasmados en la figura 4.8, sin embargo la disponibilidad de tiempo restringe los límites de lo que en esta tesis se puede abarcar.

Usando las curvas J-V de las celdas presentadas en la figura 4.2 se determinó el factor  $FF$  y la eficiencia  $\eta$  de los principales tipos de celdas desarrollados durante la tesis. Los datos obtenidos para cada una de las celdas se plasman en la tabla 4.1. Adviértase que la mejor eficiencia corresponde a la celda fabricada con la combinación MEH-PPV:C-III:PCBM en la proporción 1:1.2 sin película de PEDOT:PSS y que sin embargo el factor  $FF$  de esta celda es igual al observado en varias de las otras celdas, en particular es igual al observado en celdas de MEH-PPV:PCBM. Esto significa que (a grandes rasgos) la adición de C-III o C-VIII en las celdas no cambió la forma de las curvas J-V del MEH-PPV:PCBM, solo se realizó un escalamiento de la curva. En términos físicos, esto significa que la combinación con C-III y C-VIII contribuyó a aumentar la cantidad de carga fotoproducida que llega a los electrodos pero que en general las celdas mantienen las propiedades de la combinación MEH-PPV:PCBM.

De los resultados de la tabla 4.1, adviértase que las eficiencias de conversión de nuestras celdas son bajas si se comparan a las mejores eficiencias desarrolladas por dispositivos solares orgánicos (mayores a 5%), sin embargo es de notar que las corrientes  $J_{sc}$  y los voltajes  $V_{oc}$  obtenidos por nuestros dispositivos fueron bastante aceptables (cientos o miles de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y cientos de mV) tanto bajo irradiación solar como con la lámpara de Xenón. En particular, para el dispositivo de mejor funcionamiento (MEH-PPV:C-III:PC<sub>61</sub>BM), usando el factor  $FF$  medido con la lámpara de Xenón, usando los valores  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  obtenidos con el Sol y la irradiancia media del Sol ( $800 \text{ W}/\text{m}^2$ ) se obtiene una eficiencia de 0.8%. Esta eficiencia puede ser incrementada estudiando nuevos métodos de fabricación, nuevos materiales o incluso estudiando nuevas proporciones entre los materiales que optimicen la corriente o el voltaje de las celdas, en particular creemos que incrementando la proporción de PCBM en las celdas de MEH-PPV con C-III podemos alcanzar eficiencias mas altas en comparación a las ya reportadas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Factores  $FF$  y eficiencias  $\eta$  de celdas de cada uno de los tipos fabricados. Los factores  $FF$  omitidos pertenecen a aquellas celdas que se dañaron antes de completar la determinación de los puntos de la curva I-V.

Materiales	Proporción	$FF$	$\eta$ (%)
MEH-PPV:PCBM	1:2	0.34	0.07
MEH-PPV:PCBM (con PEDOT:PSS)	1:2	0.33	0.16
C-III:PCBM:Poliestireno	1:1:0.5	0.26	0.02
C-VIII:PCBM:Poliestireno	1:1:0.5	0.25	0.01
C-III:C-VIII:PCBM:Poliestireno	1:1:2:1	0.26	0.03
MEH-PPV:C-III:PCBM	1:1:2	0.34	0.24
MEH-PPV:C-VIII:PCBM	1:1:2	0.34	0.12
MEH-PPV:C-III:C-VIII:PCBM	1:1:1:3		0.14
MEH-PPV:C-III:PCBM	1:4:5		0.14
MEH-PPV:C-VIII:PCBM	1:4:5	0.30	0.07
MEH-PPV:C-III:PCBM	4:1:5	0.29	0.04
MEH-PPV:C-VIII:PCBM	4:1:5	0.28	0.04
MEH-PPV:C-III:PCBM (con PEDOT:PSS)	1:1:2	0.19	0.04
MEH-PPV:C-VIII:PCBM (con PEDOT:PSS)	1:1:2	0.19	0.03

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se fabricaron y probaron exitosamente celdas solares basadas en diversos materiales orgánicos MEH-PPV, C-III y C-VIII como donadores de electrones usando PCBM (fullereno C<sub>61</sub>) como sensibilizador (aceptor de electrones). En el diseño de nuestras celdas se empleó la mezcla eutéctica Woods metal (bismuto, cadmio, plomo, estaño) como cátodo e ITO (óxido de indio estaño) como ánodo. Se emplearon películas de PEDOT:PSS en algunas de las mezclas buscando mejorar el transporte de huecos entre la película activa y el ánodo para mejorar la eficiencia.

Se desarrollaron dispositivos de MEH-PPV:PCBM (mezcla que ya ha sido reportada en diversos artículos), encontrándose mediante estudios por AFM y por comprobación directa que la mejor proporción de materiales para esta mezcla es 1:2. La adición de una película de PEDOT:PSS entre el ITO y la película de MEH-PPV:PCBM permitió aumentar tanto corriente  $J_{sc}$  como voltaje  $V_{oc}$ , aumentando la potencia máxima de las celdas y por tanto la eficiencia de 0.07 % a 0.016 % (duplicación de la eficiencia). Respecto a los mejores resultados reportados en la literatura para este tipo de mezcla (con película de PEDOT:PSS y usando un cátodo de calcio aplicado en alto vacío), se reportan eficiencias máximas de 1.8 % [32]. En nuestro caso las mas altas eficiencias desarrolladas usando PEDOT:PSS son de 0.16 %, sin embargo es destacable que la fabricación de las celdas se realizó completamente en condiciones atmosféricas y prescindiendo de equipos de alto vacío, lo que permitió la manufactura total de las celdas en un laboratorio no muy especializado. Creemos que un mayor control en las condiciones de fabricación puede incrementar sustancialmente nuestras eficiencias usando el mismo tipo de cátodo (Woods metal).

Dos de las moléculas nuevas que se estuvieron probando (C-III y C-VIII) presentaron amplios espectros de absorción en el visible en zonas en donde el MEH-PPV no lo hace. Debido a la naturaleza molecular de estas sustancias, no logramos fa-

bricar celdas sin hacer uso de una matriz polimérica. Las mediciones de voltaje y corriente para celdas de C-III y C-VIII en matriz de poliestireno mostraron una respuesta no nula tanto en mediciones bajo irradiancia solar como en mediciones de curvas J-V, indicando la producción de excitones en las moléculas C-III y C-VIII así como la separación de carga en las interfaces de C-III y C-VIII con PC<sub>61</sub>BM, lo que demuestra las propiedades fotovoltaicas de dichas moléculas. Posteriores resultados obtenidos usando una matriz activa de MEH-PPV permitieron aumentar considerablemente la eficiencia de las celdas. En particular las combinaciones MEH-PPV:C-III:PCBM y MEH-PPV:C-VIII:PCBM en las proporciones 1:1:2 permitieron alcanzar eficiencias de 0.24 y 0.12 respectivamente. Se observó que las combinaciones con el MEH-PPV mantienen el mismo factor  $FF$  que se observó para la combinación MEH-PPV:PCBM, indicando que la resistencia rectificadora, así como la resistencia asociada al contacto del material orgánico con los electrodos es la misma en ambos tipos de celda, de esto se deriva que C-III y C-VIII aumentan la recolección de fotones y la fotoproducción de carga en las celdas sin afectar el desempeño de MEH-PPV y PCBM en otros sentidos.

Se observó que películas gruesas ( $\sim 200$  nm) aumentan el voltaje  $V_{oc}$  pero disminuyen la corriente  $J_{sc}$ , por otro lado películas delgadas ( $\sim 50$ -100 nm) presentan altas corrientes con voltajes de celda pequeños. Asociamos el comportamiento en corriente a la recombinación de carga, a la baja movilidad eléctrica de los materiales orgánicos (del orden de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/(Vs) [33]) y a la absorción de los mismos. Debido a los intensos espectros de absorción de las películas, la mayor parte de los fotones son capturados en la parte superficial de la película orgánica, concentrándose la mayor parte de la formación de cargas libres en esta misma zona. Los electrones libres, generados mayoritariamente en las proximidades del ánodo de ITO, (recuérdese su uso como acceso de luz hacia la celda), deben viajar casi la totalidad del ancho de la película orgánica hacia el cátodo de Woods metal, proceso que se dificulta debido a la baja movilidad eléctrica. Adicionalmente, en una película gruesa es posible que los electrones no encuentran fases conexas en contacto con el cátodo, por lo que una buena parte de las cargas se pierden en recombinaciones relacionadas con saltos de electrones hacia fases ricas en huecos. Respecto al voltaje, debido a los niveles de energía de los materiales y a las funciones de trabajo de los electrodos, la celda se comporta como un diodo permitiendo el paso de corriente en una dirección y bloqueando su flujo en la dirección contraria. Todo diodo tiene un límite para la diferencia de potencial que puede sostener entre sus terminales bloqueando el paso de corriente. La superación del límite implica obligar al diodo a transmitir corriente en la dirección de bloqueo. Esta resistencia está relacionada con el tamaño de la

película orgánica, de forma tal que películas gruesas bloquean mas adecuadamente el retroceso de carga en comparación a películas delgadas. En este sentido el voltaje  $V_{oc}$  refleja la máxima carga que el diodo OPV puede sostener entre sus electrodos sin superar la resistencia del diodo. Una acumulación de carga mayor a este máximo (y por tanto un voltaje mayor a  $V_{oc}$ ) inicia un contraflujo de carga a través de la celda que retorna el sistema a un equilibrio en donde el flujo se anula en ambas direcciones. Películas gruesas y de mayor resistencia pueden sostener un voltaje  $V_{oc}$  mayor al que pueden sostener películas delgadas. Este tipo de comportamiento se aplica a toda celda que funcione como diodo, como fueron todas las celdas desarrolladas en este trabajo.

Respecto a nuestras mejores celdas (fabricadas con la mezcla MEH-PPV:C-III:PCBM) los cálculos de eficiencia bajo irradiación solar indican una eficiencia de 0.8 %, cercana al 1 %. Estamos muy interesados por las posibilidades de esta combinación por lo que esperamos en un futuro cercano realizar estudios mas detallados sobre la influencia del PEDOT:PSS y las condiciones atmosféricas (posiblemente cambiando el nitrógeno por argón buscando mejorar la adhesión del Woods metal a las películas orgánicas). También esperamos hacer nuevas celdas usando mayores concentraciones de PCBM (posiblemente 1:1:4 de MEH-PPV:C-III:PCBM) para incrementar la corriente  $J_{sc}$  en las celdas.

Para todas las mezclas orgánicas desarrolladas, se ha comprobado que las celdas continúan funcionando 6 meses después de su fabricación, midiéndose aún cientos de mV y  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para todos los tipos fabricados. En ningún caso se procuraron condiciones especializadas de almacenamiento, es decir, las celdas se mantuvieron en condiciones ambientales, sin exponerse demasiado a radiación intensa como es el Sol o la radiación de la lámpara de Xenón.

El cátodo usado en este trabajo (Woods metal) nunca antes había sido reportado como parte de dispositivos fotovoltaicos. Los resultados obtenidos demuestran la posibilidad de usar el material para este tipo de propósitos. Si bien es cierto que hasta el momento las celdas de este material no han mostrado las mismas eficiencias que se han encontrado con materiales como el aluminio o el oro, la facilidad de aplicación del cátodo hace del material un valioso instrumento de prueba de nuevos materiales orgánicos, permitiendo determinar rápidamente si los materiales presentan propiedades fotovoltaicas destacables que ameriten estudios mas profundos o si son inútiles en el campo de celdas solares.



# Referencias

- [1] A. L. Wadell and S. R. Forrest, “Green power, the magazine of renewable, sustainable & clean energy”, (2006).
- [2] Antonio Luque and Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, Great Britain, (2003).
- [3] Serap Günes, *Nanostructured Electrodes From Inorganic Materials for Hybrid Solar Cells*, PhD thesis, Johannes Kepler Universität Linz, (2006).
- [4] C. W. Tang et al., “Photovoltaic effects of a metal-chlorophyl-a-metal sandwich cells”, *J. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 6, pp. 2139–2149, (1975).
- [5] C. W. Tang et al., “Two-layer organic photovoltaic cell”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, (1986).
- [6] J. Y. Kim et al., “New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based oxide as an optical spacer”, *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 572–576, (2006).
- [7] ORGAPVNET J. Poortmans et al., “Building a realistic roadmap for organic based photovoltaics”.
- [8] U.S. Department of Energy, “Renewable energy data book”, Septiembre 2008.
- [9] J. Kalowekamo et al., “Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells”, *Sol. Energy*, vol. 83, no. 8, pp. 1224–1231, (2009).
- [10] National Renewable Energy Laboratory (NREL), “Technology cost and performance”, (2009).
- [11] H. Hoppe et al., “Organic solar cells: An overview”, *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, (2004).

- [12] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, U.S.A., second edition, (1981).
- [13] N. S. Sariciftci et al., “Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene”, *Science*, vol. 258, no. 5087, pp. 1474–1476, (1992).
- [14] J. C. Hummelen, “Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives”, *J. Org. Chem.*, vol. 60, no. 3, pp. 532–538, (1995).
- [15] C. H. Lee et al., “Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by c60: Photoinduced electron transfer”, *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 20, pp. 15425–15433, (1993).
- [16] S. Morita, “Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence”, *Solid State Commun.*, vol. 82, no. 4, pp. 249–252, (1992).
- [17] S. Morita et al., “Doping effect of buckminsterfullerene in poly(2,5-dialkoxy-phenylene vinylene)”, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 4, pp. 2860–2865, (1993).
- [18] M. C. Scharber et al., “Design rules for donor in bulk-heterojunction solar cells-toward 10 % energy-conversion efficiency”, *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, (2006).
- [19] G. Dennler et al., “Design rules for donor in bulk-heterojunction tandem solar cells-toward 15 % energy-conversion efficiency”, *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 579–583, (2008).
- [20] C.J. Brabec et al., “The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 403-404, pp. 368–372, (2002).
- [21] D. Jong, ”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (2006).
- [22] M. T. Rispens et al., “Influence of the solvent on the crystal structure of pcbm and the efficiency of mdmo-ppv:pcbm plastic solar cells”, *Chem. Commun.*, pp. 2116–2118, (2003).
- [23] S. E. Shaheen et al., “2.5 % efficient organic plastic solar cells”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 841–843, (2001).

- [24] F. Padinger et al., “Effects of postproduction treatment on plastic solar cells”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 1–4, (2003).
- [25] G. Li et al., “Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)”, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, (2005).
- [26] J. A. Duffie et al., *Solar Engineering of Thermal Processes*, John Wiley & Sons, U.S.A., (1980).
- [27] T. L. Benanti et al., “Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology”, *Photosynth. Res.*, vol. 87, pp. 73–81, (2006).
- [28] David R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics*, Taylor and Francis, 87th edition, (2007).
- [29] G. Yu et al., “Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal nonor-acceptor heterojunctions”, *Science*, vol. 270, pp. 1789–1791, (1995).
- [30] M. Rodríguez et al., “Synthesis and non linear optical characterization of novel boronate derivatives of cinnamaldehyde”, *New J. Chem.*, vol. 33, pp. 1693–1702, (2009).
- [31] M. Rodríguez et al., “Synthesis and third-order nonlinear optical studies of a novel four-coordinated organoboron derivative and a bidentate ligand. the effect of the n→b coordinate bond”, *Synthetic Met.*, vol. 159, pp. 1281–1287, (2009).
- [32] D. W. Sievers et al., “Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, (2006).
- [33] J. L. Maldonado et al., “Two examples of organic opto-electronic devices: Light emitting diodes and solar cells”, *Am. J. Phys.*, vol. 76, no. 12, pp. 1130–1136, (2008).