



Universidad Nacional  
Autónoma de  
México

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA**

**“CELDA SOLARES HÍBRIDAS CON  $\text{TiO}_2$   
NANOCRISTALINO Y POLÍMEROS  
CONDUCTORES COMO  
SENSIBILIZADORES Y CONDUCTORES DE  
HUECOS”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

PRESENTA:

**HUGO JORGE CORTINA MARRERO**

DIRECTOR DE TESIS:

**DRA. HAILIN ZHAO HU**



2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

Secretario: DRA. HAILIN ZHAO HU

Vocal: DR. XAVIER MATHEW

1<sup>er</sup>. Suplente: DRA. MARIA ELENA NICHÓ DÍAZ

2<sup>do</sup>. Suplente: DRA. MARISOL GÜIZADO RODRIGUEZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**TUTOR DE TESIS**

DRA. HAILIN ZHAO HU

---

FIRMA

## **DEDICATORIA**

**A mis adorados hijos, Laura y Alejandro, Lisandra y Rubén.**

**A mi maravillosa y amada esposa, Liliana.**

**A mis queridos padres, Gisela y Hugo. A mi querida tía, Arelys.  
A mi querida hermana, Yaquelin.**

**A mis abuelos, Leonor Santí y Carlos Marrero. Tenerlos ha sido un extraordinario e invaluable regalo de la vida.**

**A mi admirada tutora, Dra. Hailin Zhao Hu. Sin ella, esta realidad y este trabajo no hubieran sido posibles.**

**Al Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy, por ser el mejor Maestro que he tenido jamás, por ser el sabio Maestro que siempre soñé tener.**

# INDICE

## Capítulo 1

### Antecedentes y Fundamentos Teóricos

1.1 Introducción	1
1.2 Radiación solar	3
1.3 Celdas solares fotovoltaicas	5
1.4 Celdas solares fotoelectroquímicas.	25
1.5 Celdas solares híbridas de estado sólido	28
1.5.1 Estructura y principio de funcionamiento	28
1.5.2 Sustrato conductor transparente	31
1.5.3 Semiconductor inorgánico tipo <i>n</i>	31
1.5.4 Sensibilizador	33
1.5.5 Semiconductor orgánico tipo <i>p</i>	35
1.5.6 Contacto metálico	42

## Capítulo 2

### Materiales y Métodos

2.1 Materiales	43
2.1.1 Substrato conductor transparente: ITO.	43
2.1.2 Semiconductor inorgánico conductor de electrones: TiO <sub>2</sub> nanocristalino.	43
2.1.3 Tinte sensibilizador: Ru-535.	44
2.1.4 Semiconductores orgánicos conductores de huecos: P3HT y P3OT.	44
2.1.5 Contacto metálico: Au.	49
2.2 Elaboración de las celdas solares	49
2.3 Técnicas de caracterización de materiales y celdas	52
2.3.1 Determinación de estructura cristalina y tamaño promedio de cristales.	52
2.3.2 Determinación de espesores.	52
2.3.3 Determinación de regioregularidad de polímeros.	53
2.3.4 Caracterización de morfologías.	53
2.3.5 Determinación de propiedades ópticas.	53
2.3.6 Determinación de propiedades eléctricas.	54
2.3.7 Determinación de los parámetros de salida de las celdas.	54

## **Capítulo 3**

### **Caracterización Estructural, Morfológica, Óptica y Eléctrica de Películas de TiO<sub>2</sub> y de Polímeros**

<b>3.1 Caracterización estructural de películas de TiO<sub>2</sub>.</b>	<b>55</b>
<b>3.2 Caracterización morfológica de películas de TiO<sub>2</sub></b>	<b>56</b>
<b>3.3 Caracterización óptica de películas de TiO<sub>2</sub></b>	<b>62</b>
<b>3.4 Caracterización eléctrica de películas de TiO<sub>2</sub></b>	<b>64</b>
<b>3.5 Caracterización óptica de películas de polímeros</b>	<b>64</b>
<b>3.6 Caracterización eléctrica de películas de polímeros</b>	<b>66</b>

## **Capítulo 4**

### **Comportamiento de las Celdas Solares Híbridas**

<b>4.1 Influencia del polímero</b>	<b>67</b>
<b>4.2 Influencia del espesor y la morfología del TiO<sub>2</sub></b>	<b>70</b>
<b>4.3 Influencia de la orientación e intensidad de la radiación incidente</b>	<b>73</b>
<b>4.4 Influencia del tinte sensibilizador y del espesor de la película de polímero</b>	<b>74</b>

<b>Conclusiones.</b>	<b>85</b>
----------------------	-----------

<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>87</b>
-----------------------------------	-----------

## Resumen

Se desarrollaron celdas solares híbridas, empleando óxido de estaño e indio como sustrato conductor transparente, dióxido de titanio nanocrystalino como conductor de electrones, rutenio 535 como sensibilizador, politiofenos (P3HT y P3OT) como sensibilizadores y conductores de huecos, y contacto metálico de oro, y se evaluó la influencia de diferentes factores en los parámetros de salida y en la eficiencia de estos dispositivos, con el objetivo de obtener información que permita elevar la eficiencia de estas celdas estables y de bajo costo, y obtener así celdas solares baratas y eficientes, lo cual es la meta principal de las investigaciones en el campo solar fotovoltaico. Los factores evaluados fueron: espesor y morfología de la película de dióxido de titanio; método de deposición, espesor de la película y tipo de polímero; tinte sensibilizador; y orientación e intensidad de la radiación incidente. La película de dióxido de titanio se elaboró empleando los métodos de sol-gel y recubrimiento por inmersión. La deposición de las películas de polímero, se realizó mediante los métodos de spin coating y goteo, empleando soluciones con diferentes concentraciones (5, 10, 20 y 30 miligramos de polímero por mililitro de tolueno). El contacto metálico de oro se depositó por evaporación. Se empleó la técnica de rayos X, para determinar la estructura cristalina y el tamaño promedio de los cristales, de las películas de dióxido de titanio. Se emplearon las técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía Electrónica de Barrido, para caracterizar la morfología o microestructura de las películas. Se determinaron los espesores, las propiedades eléctricas (resistencia de cuadro, resistividad y conductividad) y las propiedades ópticas (espectros de transmitancia, absorbancia y reflectancia; y a partir de ellos, el coeficiente de absorción y la brecha de energía) de las películas, empleando un perfilómetro, la técnica de cuatro puntas y un espectrofotómetro, respectivamente. Los parámetros de salida de las celdas se determinaron a partir de las curvas de corrientes eléctricas medidas para diferentes voltajes aplicados. Se observó que las películas gruesas de dióxido de titanio presentan fracturas o grietas, las cuales dejan al descubierto el sustrato conductor transparente, y de este modo pueden propiciar cortocircuitos parciales y procesos de recombinación, que afectan la eficiencia de la celdas; dichas fracturas no se observaron en películas de 80 nanómetros de espesor. El incremento del espesor de la película de dióxido de titanio de 400 a 740 nanómetros, por medio de la deposición sucesiva de películas delgadas, permite incrementar la eficiencia de las celdas en casi un orden de magnitud. En el caso de celdas elaboradas con polímeros comerciales, no se observó influencia significativa del tipo de polímero (P3HT o P3OT), y del método de deposición empleado (spin coating o goteo), en la eficiencia de las mismas. Las celdas solares que emplean polímeros comerciales regioregulares, presentan eficiencias mayores que las que emplean polímeros elaborados en nuestros laboratorios (menos regioregulares). La disminución del espesor de la película de polímero (de 200 a 50 nanómetros), favorece el desempeño de las celdas. La presencia del tinte sensibilizador puede llegar a casi cuadruplicar la eficiencia de las celdas. Existe correspondencia entre los resultados obtenidos, y los reportados por otros autores. Es recomendable realizar un estudio más amplio, profundo y exhaustivo, para identificar las condiciones específicas de los parámetros influyentes, para las cuáles se obtiene el comportamiento óptimo de este tipo de dispositivo.

# Capítulo 1. Antecedentes y Fundamentos Teóricos

## 1.1 Introducción

La humanidad consume alrededor de 15 TW ( $1.5 \times 10^{13}$  W) de energía; el 86 %, aproximadamente, lo obtiene de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural)<sup>1</sup>. Los combustibles fósiles, sin embargo, existen en cantidades finitas y, al ritmo actual de explotación, el recurso disponible puede agotarse en unas pocas decenas de años. Además, su empleo con las actuales tecnologías produce importantes daños al medio ambiente, como es la emisión de CO<sub>2</sub>, que contribuye al sobrecalentamiento del planeta. Por otro lado, los combustibles nucleares son una fuente energética muy importante, pero la aceptación social e incremento de su empleo, se ve afectada por dos importantes problemas que se deben resolver: uno, es la elevada peligrosidad de los accidentes en plantas nucleares, dada la letal contaminación radiactiva que pueden producir; y otro, es la dificultad de aislamiento y conservación de los desechos de los procesos nucleares, los cuales pueden conservar el carácter radiactivo por muchos años. Por todo lo anterior, se hace evidente que uno de los grandes retos que enfrenta la humanidad en la actualidad, es satisfacer adecuadamente sus necesidades energéticas, y lograr esta satisfacción sin producir grandes daños al medio ambiente.

En este contexto, son de gran interés las fuentes renovables de energía, las cuales son fuentes de energía cuya disponibilidad se renueva en virtud de procesos naturales, o que son prácticamente infinitas, y cuyo aprovechamiento suele producir daños muchos menores al medio ambiente, en comparación con los combustibles fósiles y nucleares. Entre dichas fuentes se encuentran el sol, el viento, las aguas en movimiento (ríos, olas, mareas), la tierra como fuente de calor y la biomasa.

Un dispositivo de gran interés para el aprovechamiento de la energía solar es la celda solar, la cual transforma directamente la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica. En el campo de las celdas solares se da la situación de que las celdas más eficientes en la transformación energética (~25%), son a la vez las más costosas (>4\$/Wp), y dicho costo es tan elevado que dificulta la comercialización de las mismas y su uso extendido en la sociedad. La meta principal de este campo es, pues, desarrollar celdas solares de altas eficiencias, alta estabilidad y bajos costos<sup>2</sup>.

Las celdas solares de altas eficiencias, y altos costos, se han obtenido empleando semiconductores inorgánicos monocristalinos (ejemplo: Si, GaAs). Con el interés de disminuir los costos, y a la vez tratando de que las eficiencias sean lo más altas posibles, en los últimos años se han investigado otros materiales y estructuras inorgánicas (Si policristalino y amorfo, láminas delgadas policristalinas tipo CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, etc.)<sup>2</sup>. También se han investigado diferentes materiales orgánicos para su aplicación en celdas solares. La principal ventaja de los materiales orgánicos es el bajo costo de fabricación. Su desventaja es la baja eficiencia de las celdas solares que los emplean. Sin embargo, en los últimos años se ha producido un incremento paulatino de la eficiencia de estos dispositivos, y se espera que esta tendencia se mantenga en el futuro, de modo que sigue siendo esta una dirección atractiva para la investigación científica y el desarrollo tecnológico<sup>3,4</sup>.

De todas las celdas solares que emplean materiales orgánicos, la más eficiente (10-11%) es la celda solar fotoelectroquímica con  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino sensibilizado con tinte, o celda Grätzel; de ahí el interés que ha despertado desde que se dio a conocer en 1991<sup>5,6,7</sup>. Dicha celda suele estar formada por un vidrio conductor transparente, sobre el cual se deposita una película compuesta por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ; las nanopartículas están cubiertas por una monocapa de un tinte sensibilizador; sobre la película de  $\text{TiO}_2$  con tinte se deposita un electrolito, el cual no sólo cubre la capa de  $\text{TiO}_2$  sino que, además, penetra en los poros de la misma; sobre el electrolito se coloca el contraelectrodo (vidrio conductor transparente cubierto con una capa delgada de Pt (catalizador)).

Las celdas solares Grätzel presentan dos importantes problemas. El primer problema es que las mayores eficiencias se han obtenido con complejos de rutenio actuando como tintes sensibilizadores, y sucede que estos compuestos son de difícil síntesis y costo relativamente alto. De ahí que se realicen numerosas investigaciones para encontrar sensibilizadores adecuados<sup>8</sup>.

Un segundo problema es que, cuando el sellado no es el adecuado, los electrolitos líquidos tienden a degradarse por drenaje y/o evaporación del solvente. Este problema de los electrolitos líquidos es, precisamente, el que ha dificultado el desarrollo comercial de estos dispositivos. En la actualidad se investigan varios posibles sustitutos de los electrolitos líquidos, como son: electrolitos basados en polímeros, sales fundidas a temperatura ambiente basadas en imidazol y piridina, y materiales orgánicos e inorgánicos conductores de huecos<sup>9</sup>.

Con estas alternativas se ha elevado la estabilidad de las celdas, pero las eficiencias obtenidas han sido menores (con respecto a las celdas que emplean electrolitos líquidos). Dentro de las alternativas mencionadas, la más alta eficiencia se ha obtenido empleando electrolitos poliméricos (4.2%)<sup>9</sup>.

Entre los materiales inorgánicos y orgánicos conductores de huecos que pueden emplearse para sustituir los electrolitos líquidos se encuentran: sales cristalinas inorgánicas (ejemplos:  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuSCN}$ ), sólidos moleculares orgánicos y polímeros. El principio de funcionamiento de las celdas solares que emplean estos materiales es similar al de las que emplean electrolitos líquidos; la principal diferencia consiste en que el transporte de cargas de las que emplean conductores de huecos es electrónico, y el de las que emplean electrolitos líquidos es iónico. Con sólidos moleculares orgánicos se han obtenido eficiencias algo mayores (2.6%), que empleando polímeros (1.3%)<sup>9,10</sup>.

Se denominan celdas solares híbridas de estado sólido, a aquellas que emplean materiales sólidos inorgánicos y orgánicos. Según lo anterior, las celdas solares híbridas que emplean semiconductores inorgánicos nanoestructurados como conductores de electrones, y polímeros como conductores de huecos, son una alternativa de interés para resolver el problema de la degradación del electrolito líquido de celdas tipo Grätzel.

Un hecho que le añade potencialidades a los polímeros que son conductores, es que muchos de ellos en su estado no dopado semiconductor, actúan como donores de electrones bajo fotoexcitación, de modo que pueden desempeñar la función de sensibilizadores, por lo que son candidatos para sustituir tanto a los complejos de rutenio, como a los electrolitos líquidos<sup>9</sup>.

Por otro lado, en los últimos años se han desarrollado celdas que emplean sólo materiales orgánicos, y cuyas eficiencias han llegado a ser alrededor del 5.5%, lo cual es un indicador de las posibilidades de los materiales orgánicos en el campo solar fotovoltaico. Estas celdas, sin embargo, sufren de pobre fotoestabilidad de sus dos componentes orgánicos y pobre estabilidad mecánica de la capa activa debido a la segregación de fases. Se considera que con celdas solares híbridas, formadas por semiconductores inorgánicos porosos como conductores de electrones, y polímeros como conductores de huecos, se puede resolver el problema de inestabilidad, e incluso mejorar las eficiencias alcanzadas<sup>3,11</sup>.

Según lo anterior, las celdas solares híbridas que emplean semiconductores inorgánicos como conductores de electrones, y polímeros como conductores de huecos, son también una alternativa de interés para resolver el problema de inestabilidad de celdas solares orgánicas, y para obtener mayores eficiencias.

Por todo lo dicho anteriormente, las celdas solares híbridas que emplean polímeros como conductores de huecos y sensibilizadores, son un campo de intensa actividad científica en la actualidad. Las investigaciones se encaminan, fundamentalmente, a la obtención de mayores eficiencias<sup>10,12-19</sup>.

Un tipo de celda híbrida que ha recibido mucha atención en la actualidad, es la que emplea TiO<sub>2</sub> nanocrystalino como semiconductor inorgánico conductor de electrones, y politiofenos (poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y poli(3-octiltiofeno) (P3OT)), como semiconductor orgánico conductor de huecos, y como sensibilizador<sup>10,12-17</sup>. Las investigaciones realizadas han permitido avances en el establecimiento de la influencia de algunos parámetros estructurales, y de algunas propiedades de los materiales, en los procesos que tienen lugar en la celda, y en la eficiencia de estas. Sin embargo, las investigaciones realizadas no agotan las posibilidades de interés; no se han establecido las condiciones específicas en las que se obtiene la máxima eficiencia posible en este tipo de dispositivo; ni se cuenta con modelos teóricos satisfactorios, con alto poder predictivo, que permitan diseñar celdas con máxima eficiencia.

El objetivo del presente trabajo es investigar celdas solares híbridas con TiO<sub>2</sub> nanocrystalino como conductor de electrones, y politiofenos (poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y poli(3-octiltiofeno) (P3OT)), como sensibilizadores y conductores de huecos; evaluar la influencia de distintos factores y propiedades en la eficiencia de las mismas y, con este conocimiento, proponer modificaciones que permitan elevar sus eficiencias.

En los siguientes epígrafes se abordarán con más detalle las celdas solares mencionadas. Se incluye, además, una sección sobre la radiación solar.

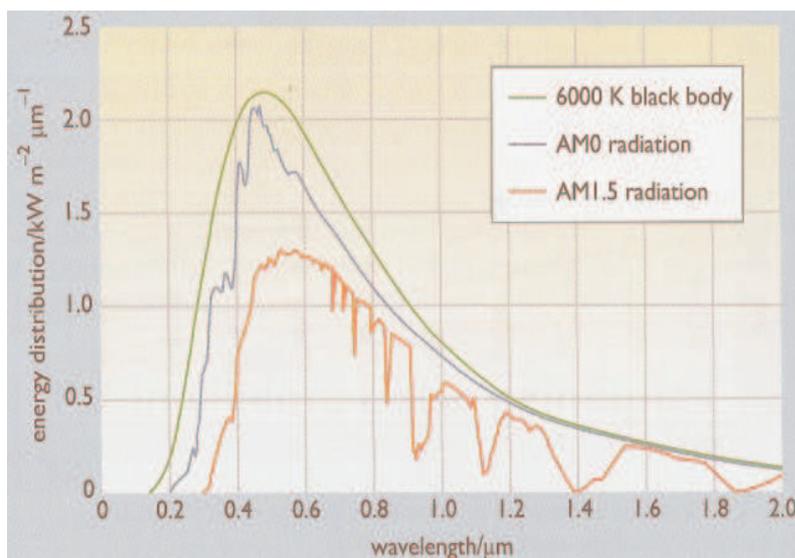
## **1.2 Radiación solar**

Las celdas solares transforman la energía radiante proveniente del sol, en energía eléctrica. Para que esta transformación se realice con significativa eficiencia, es importante conocer las características de dicha energía radiante.

El sol es, en esencia, una esfera de gas, calentada por reacciones nucleares que tienen lugar en su centro. Los cuerpos calientes, como el sol, emiten radiaciones electromagnéticas de diferentes longitudes de onda. La distribución espectral de dicha radiación, o sea, la cantidad de energía que emite el sol por unidad de área, en la unidad de tiempo, y en cada intervalo unitario de longitud de onda, está determinada por la temperatura del cuerpo.

La distribución espectral de un cuerpo negro (es decir, un cuerpo que absorbe toda la radiación que incide sobre él, de modo que toda la radiación que proviene de él es emitida), está gobernada por la ley de radiación de Planck. El sol puede considerarse, aproximadamente, como un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K.

En la siguiente figura, se muestra la distribución espectral de la radiación solar que incide sobre nuestro planeta. Se muestra para el caso en que se considera al sol como un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K; se muestra la distribución real en la superficie exterior de la atmósfera terrestre (AM0); y la distribución real en la superficie terrestre (luego de que la radiación solar atraviesa la atmósfera terrestre, con el sol ubicado a  $45^\circ$  de la normal a la superficie) (AM1.5).



**Figura 1.1 Distribución espectral de la radiación solar incidente en la tierra.**

La radiación AM0 se diferencia de la ideal del cuerpo negro, debido al efecto de las diferentes transmisividades de la atmósfera solar, para diferentes longitudes de onda. La radiación AM1.5 se diferencia de la AM0, debido a las atenuaciones que sufre la radiación solar, al atravesar la atmósfera terrestre. La cantidad de energía proveniente del sol, que incide en la unidad de tiempo, en la unidad de área perpendicular al sol y fuera de la atmósfera terrestre, y a la distancia promedio sol-tierra, se denomina constante solar, y su valor aceptado es de  $1.353 \text{ kW/m}^2$ .

La información anterior es importante porque, entre otras cosas, nos muestra la cantidad de energía solar total de que se dispone, y en qué rangos de longitudes de onda deben operar los dispositivos solares, para un óptimo aprovechamiento de dicha energía.

### 1.3 Celdas solares fotovoltaicas

En esta sección se hace una descripción teórica, algo detallada, de la unión  $p$ - $n$  con semiconductores inorgánicos cristalinos, porque constituye una importante referencia para la descripción y comprensión de otros tipos de celdas, como son las celdas solares híbridas que abordamos.

En las celdas solares fotovoltaicas se produce el efecto fotovoltaico, que es la formación de un voltaje o diferencia de potencial en los extremos de la celda, al incidir radiación electromagnética sobre esta.

En esencia, una celda solar está formada por dos materiales diferentes que, al unirse, forman un campo eléctrico estable en la zona alrededor de la superficie de contacto. Cuando la celda absorbe luz, se generan electrones y huecos móviles. Estas partículas de cargas eléctricas contrarias, fluyen en direcciones opuestas a través de la unión. De esta forma, el flujo de fotones absorbidos se transforma en un flujo de partículas con cargas eléctricas<sup>20</sup>.

Los materiales empleados suelen ser semiconductores. La descripción del comportamiento de portadores de cargas (electrones y huecos) en semiconductores, bajo la influencia de campos eléctricos externos o luz (los cuales desvían al semiconductor de las condiciones de equilibrio térmico), se realiza por medio de cinco ecuaciones que se presentan a continuación<sup>20</sup>.

La ecuación de Poisson, relaciona el campo eléctrico estático ( $E$ ) y el potencial electrostático ( $\varphi$ ), con la densidad espacial de carga ( $\rho$ ) (caso unidimensional, para simplificar):

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_s} \quad (1.1)$$

Donde:

$\epsilon_0$  : Permitividad del vacío.

$\epsilon_s$  : Permitividad relativa estática del medio.

Los portadores de cargas se mueven por difusión (en virtud de gradientes de concentración), y por arrastre (en virtud de la acción de campos eléctricos):

$$J_e(x) = qD_e \frac{dn(x)}{dx} + q\mu_e n(x)E(x) \quad (1.2)$$

$$J_h(x) = -qD_h \frac{dp(x)}{dx} + q\mu_h p(x)E(x) \quad (1.3)$$

Donde:

$J_e$  : Densidad de corriente eléctrica de electrones.

$J_h$  : Densidad de corriente eléctrica de huecos.

$n$  : Densidad de electrones.

$p$  : Densidad de huecos.

$D_e$  : Coeficiente de difusión de electrones.

$D_h$  : Coeficiente de difusión de huecos.

$\mu_e$  : Movilidad de electrones.

$\mu_h$  : Movilidad de huecos.

$q$  : Carga del protón.

La ecuación de continuidad relaciona la divergencia de la densidad de corriente, con la razón de fotogeneración ( $G$ ) y la razón de recombinación ( $R$ ). Se entiende por razón de fotogeneración ( $G$ ), a la cantidad de pares electrón-hueco generados en la unidad de volumen y en la unidad de tiempo. La razón de recombinación ( $R$ ), es la cantidad de pares electrón-hueco que se recombinan en la unidad de volumen, en la unidad de tiempo. Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos son:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_e(x)}{dx} = R(x) - G(x) \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_h(x)}{dx} = -(R(x) - G(x)) \quad (1.5)$$

La sustitución de las expresiones (1.2) y (1.3), en las ecuaciones (1.4) y (1.5), genera un par de ecuaciones diferenciales (ecuaciones de transporte):

$$D_e \frac{d^2 n}{dx^2} + \mu_e E \frac{dn}{dx} + n \mu_e \frac{dE}{dx} - R(x) + G(x) = 0 \quad (1.6)$$

$$D_e \frac{d^2 p}{dx^2} + \mu_h E \frac{dp}{dx} + p \mu_h \frac{dE}{dx} - R(x) + G(x) = 0 \quad (1.7)$$

Estas dos ecuaciones diferenciales, están acopladas por el campo eléctrico ( $E$ ). Estas ecuaciones pueden resolverse con distintos grados exactitud. A continuación se mostrará la aplicación de las anteriores ecuaciones, en un modelo bastante simplificado de una celda solar.

Las celdas solares fotovoltaicas pueden tener diferentes estructuras, pero la más empleada es la llamada unión  $p-n$ . Esta es la estructura que se abordará en esta sección<sup>20-24</sup>.

Una unión  $p-n$  es la unión de un material tipo  $p$  y uno tipo  $n$ . Los materiales más usados para estas uniones, son semiconductores inorgánicos cristalinos. A continuación describiremos estos dos tipos de materiales.

Un sólido cristalino es aquel que posee una ubicación ordenada en el espacio de los átomos que lo componen, de modo que toda su estructura puede construirse por la repetición en el espacio de unidades estructurales idénticas.

En general, los valores de energía que pueden tener los electrones del sólido cristalino, no forman un conjunto continuo, sino discreto. Esos valores, o niveles energéticos, suelen agruparse en bandas. La banda formada por los niveles más energéticos, recibe el nombre de banda de conducción; la banda de estados permitidos para los electrones que le sigue a la banda de conducción (BC), recibe el nombre de banda de valencia (BV). Entre la banda de conducción y la banda de valencia suele haber un conjunto mayor o menor de niveles energéticos, que son inaccesibles a los electrones; dicho conjunto recibe el nombre de banda prohibida (BP).

En cada nivel energético pueden ubicarse dos electrones. Un electrón responde a una acción externa, si no está lleno el nivel energético al cual debe pasar, dada la energía que le comunicará el agente externo. En la banda de valencia se ubican los niveles energéticos de los electrones que forman parte de los enlaces en el material; prácticamente todos los niveles de esta banda están ocupados por electrones. En la banda de conducción suele haber muchos niveles vacíos, próximos entre sí, por lo que es muy probable que los electrones situados en esa banda respondan a acciones externas (por ejemplo, un campo eléctrico). Los electrones cuyas energías se encuentran en la banda de conducción reciben el nombre de “libres” y, por lo que ya se dijo, son los que participan en la conducción eléctrica. Los electrones pueden pasar de la banda prohibida a la banda de conducción por la acción de la luz o por choques térmicos. Mientras mayor es el tamaño de la banda prohibida, más energía será necesaria para dicha transición, menos probabilidad habrá de que ocurra, y menos electrones habrá en la banda de conducción para responder a la acción de un campo eléctrico externo. Es por ello que el tamaño de la banda prohibida determina en gran medida el carácter conductor, semiconductor o aislante de un material; un material aislante tiene un ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ) mayor que un semiconductor.

A temperatura ambiente, la energía térmica promedio de un material es de 0.026eV. Esta energía crece al aumentar la temperatura ( $E = k_B T$ ;  $k_B$ : constante de Boltzmann;  $T$ : Temperatura absoluta). Es claro que al aumentar la temperatura, habrá más probabilidad de que un electrón de la banda de valencia de un semiconductor, pase a la banda de conducción y, una vez allí, pueda responder a la acción de un campo eléctrico externo. Definiremos como semiconductor, a un material cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura (se entiende por conductividad eléctrica, a la corriente eléctrica que atraviesa un material, por unidad de campo eléctrico externo aplicado).

Cada electrón que pasa de la banda de valencia a la banda de conducción de un semiconductor, deja en la banda de valencia un hueco o vacancia, el cual puede considerarse como una partícula de carga positiva. Se denomina semiconductor intrínseco, a aquel cuya concentración de electrones en la banda de conducción (número de electrones en la banda de conducción, por unidad de volumen) ( $n$ ), es igual a la concentración de huecos en la banda de valencia (número de huecos en la banda de valencia, por unidad de volumen) ( $p$ ). Importantes semiconductores intrínsecos son el silicio (Si) y el germanio (Ge).

A un semiconductor intrínseco puede agregársele (dopaje) otro tipo de átomos (impurezas), y modificarse su condición de semiconductor intrínseco a la de semiconductor  $n$  o semiconductor  $p$ . Veamos primero el caso de la formación de un semiconductor  $n$ .

Supongamos que se tiene un semiconductor de silicio. El átomo de silicio tiene valencia 4; es decir, tiene cuatro electrones en su última capa (electrones de valencia), por lo cual tiende a unirse con 4 átomos vecinos (compartiendo cada electrón de valencia en cada uno de los cuatro enlaces (enlaces covalentes)). Supongamos que introducimos en dicho semiconductor una cierta concentración de átomos de fósforo. El átomo de fósforo tiene valencia 5; es decir, tiene 5 electrones externos que suele compartir con átomos vecinos, formando 5 enlaces covalentes. Cuando se introduce fósforo en el semiconductor de silicio, el fósforo se une a cuatro átomos vecinos de silicio, y le queda un electrón externo sin compartir. Ese electrón no forma parte de ningún enlace y está muy débilmente unido al átomo de fósforo. Es por ello, que su energía no se encuentra en la banda de valencia, pero tampoco en la banda de conducción (no es un electrón libre); su nivel energético se encuentra en la banda prohibida, pero muy cerca del valor mínimo de energía de la banda de conducción. A una temperatura de 0 K, todos los electrones no enlazados de los átomos de fósforo tienen la misma energía, correspondiente a un nivel situado en la banda prohibida, y que recibe el nombre de nivel donador. Cuando aumenta la temperatura, los electrones pueden adquirir la pequeña energía que necesitan para pasar a la banda de conducción. A 300 K, todos los electrones no enlazados de los átomos de fósforo han pasado a la banda de conducción; se han convertido entonces en electrones libres, capaces de transportar carga, y todas las impurezas están ionizadas. Como estas impurezas pueden donar electrones, reciben el nombre de impurezas donoras. El semiconductor dopado con impurezas donoras, recibe el nombre de semiconductor  $n$ .

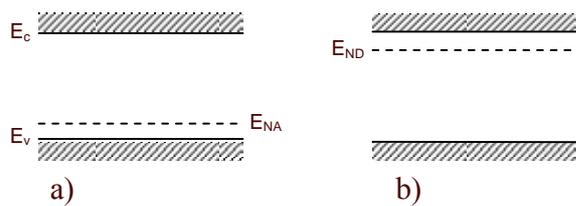
Es claro que en un semiconductor  $n$ , a temperatura ambiente, pasan a la banda de conducción electrones provenientes de la banda de valencia (como ocurre en el caso de un semiconductor intrínseco) y, sobre todo, electrones provenientes del cercano nivel donador. Un semiconductor  $n$  es, pues, aquel que posee, a temperatura ambiente, mayor concentración de electrones en la banda de conducción ( $n_n$ ), que el correspondiente semiconductor intrínseco ( $n_i$ ). También puede definirse como aquel que posee, a temperatura ambiente, mayor concentración de electrones en la banda de conducción ( $n_n$ ), que huecos en la banda de valencia ( $p_n$ ), de modo que su conducción eléctrica se realiza, fundamentalmente, por medio de electrones. Nótese que es un material neutro.

Veamos ahora la formación de un semiconductor  $p$ . Supongamos que se tiene un semiconductor de silicio, en el cual los átomos de silicio tienden a unirse, como ya se explicó, con 4 átomos vecinos. Supongamos que introducimos en dicho semiconductor una cierta concentración de átomos de boro. El boro tiene valencia 3; es decir, tiene 3 electrones externos que suele compartir con átomos vecinos, formando 3 enlaces covalentes. Cuando se introduce boro en el semiconductor de silicio, el boro se une a tres átomos vecinos de silicio, y queda un enlace por formarse entre el boro y un cuarto átomo de silicio vecino. En esa zona del enlace no formado existe la vacancia para un electrón que, de llegar, completaría el enlace. En virtud de interacciones térmicas, es posible que un electrón que participa del enlace entre ciertos átomos, abandone su región y ocupe la vacancia antes mencionada, formando el enlace que faltaba. En la región abandonada quedará una vacancia que, eventualmente, podrá ser llenada, creando otra, y así sucesivamente. El electrón que forma parte del cuarto enlace del boro, no tiene una energía perteneciente a la banda de valencia, sino ligeramente superior (lo que puede deberse a que el boro no lo atrae con tanta fuerza como los átomos de silicio). Ese nivel energético que aparece en la banda prohibida se denomina nivel aceptor. A ciertas temperaturas, los electrones de la banda de

valencia pueden adquirir suficiente energía para pasar al cercano nivel aceptor, dejando huecos en la banda de valencia, los cuales se desplazan por toda la banda de valencia como partículas libres (en virtud del continuo desplazamiento de electrones de unos enlaces a otros). Como las impurezas mencionadas pueden aceptar electrones, reciben el nombre de impurezas aceptoras. El semiconductor dopado con impurezas aceptoras, recibe el nombre de semiconductor  $p$ .

Es claro que en un semiconductor  $p$ , a temperatura ambiente, abandonan la banda de valencia no sólo los electrones que puedan pasar a la banda de conducción (como ocurre en el caso de un semiconductor intrínseco) sino, sobre todo, los que pasan al cercano nivel aceptor. Un semiconductor  $p$  es, pues, aquel que posee, a temperatura ambiente, mayor concentración de huecos en la banda de valencia ( $p_p$ ), que el correspondiente semiconductor intrínseco ( $p_i$ ). También puede definirse como aquel que posee, a temperatura ambiente, mayor concentración de huecos en la banda de valencia ( $p_p$ ), que electrones en la banda de conducción ( $n_p$ ), de modo que su conducción eléctrica se realiza, fundamentalmente, por medio de huecos. Nótese que es, también, un material neutro.

La siguiente figura muestra la ubicación de niveles energéticos permitidos, en un semiconductor  $p$  y uno  $n$ .



**Figura 1.2 Niveles energéticos permitidos en: (a) semiconductor  $p$ , y (b) semiconductor  $n$ .  $E_c$ : Energía mínima de la banda de conducción.  $E_v$ : Energía máxima de la banda de valencia.  $E_{NA}$ : Energía del nivel aceptor.  $E_{ND}$ : Energía del nivel donador.**

Se define como energía de Fermi ( $E_F$ ), a la energía del estado ocupado más energético en un sistema de fermiones (partículas con espín  $1/2$ ; ejemplo, los electrones), a una temperatura de 0 K.

Se denomina potencial químico de una especie  $i$  ( $\mu_i$ ) en un sistema determinado, a la variación de la energía interna del sistema ( $U$ ) con la variación de la concentración de dicha especie ( $n_i$ ), manteniéndose constante la entropía y el volumen del sistema.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (1.8)$$

Donde:

$S$  : Entropía del sistema.

$V$  : Volumen del sistema.

Todo sistema físico tiende a un estado de mínima energía interna (estado de equilibrio). Por tanto, dada la definición anterior, si una determinada especie (por ejemplo, electrones), tiene diferentes potenciales químicos en dos partes de un sistema, entonces se moverán partículas de dicha especie de la parte con mayor potencial químico, a la parte con menor potencial químico, ya que será mayor la disminución de energía en la parte con mayor potencial químico, por cada partícula que salga de ella, que el aumento de energía en la parte con menor potencial químico, por cada partícula que entre a esta, disminuyendo así la energía interna total del sistema. Según esto, los gradientes de potencial químico gobiernan el movimiento neto de las partículas de un sistema.

Una magnitud más general, cuyo gradiente gobierna el movimiento neto de las partículas, es el potencial electroquímico ( $\tilde{\mu}$ ) (se diferencia del potencial químico en que con él se abarca también el caso en que el sistema tenga zonas cargadas y, en correspondencia, incluye un término de energía potencial electrostática). En el caso unidimensional:

$$\tilde{\mu} = k_B T \ln(n(x)) - q\phi(x) \quad (\text{para electrones}) \quad (1.9)$$

$$\tilde{\mu} = k_B T \ln(p(x)) + q\phi(x) \quad (\text{para huecos}) \quad (1.10)$$

Donde:

$\phi(x)$ : Potencial electrostático (energía potencial por unidad de carga positiva, en el punto  $x$ )

$n(x)$ : Concentración o densidad de electrones.

$p(x)$ : Concentración o densidad de huecos.

$q$ : Carga del protón.

$k_B$ : Constante de Boltzmann.

$T$ : Temperatura absoluta.

Las expresiones anteriores muestran que en un sistema inicialmente neutro, la existencia de gradientes de concentración de alguna especie, provoca el movimiento de partículas de esa especie, desde zonas de alta concentración a zonas de baja concentración.

Dadas sus definiciones, se observa que, en un material a 0 K, el potencial químico de los electrones es igual a la energía de Fermi. Se puede demostrar que esta igualdad conserva su validez para un rango amplio de temperaturas, que incluye la temperatura ambiente (300 K).

Dado lo anterior, es claro que si existe diferencia en las energías de Fermi de dos partes de un sistema, se propiciará el movimiento de electrones de la parte con mayor nivel de Fermi a la parte con menor energía de Fermi, en virtud de la tendencia de los sistemas a alcanzar un estado de mínima energía interna (estado de equilibrio). Con el paso de las partículas de un aparte a otra, va disminuyendo la energía de Fermi mayor, y va aumentando la energía de Fermi menor. El proceso continúa hasta que ambos valores se igualen. En el estado de equilibrio, un sistema tiene un único nivel de Fermi.

Se puede demostrar que las concentraciones de electrones en la banda de conducción, y de huecos en la banda de valencia, en un semiconductor intrínseco, uno tipo  $n$  y uno tipo  $p$ , tienen las expresiones y relaciones siguientes.

En un semiconductor intrínseco:

$$n_i = N_c e^{(E_{F_i} - E_c)/kT} \quad (1.11)$$

$$p_i = N_v e^{(E_v - E_{F_i})/kT} \quad (1.12)$$

$$n_i = p_i \quad (1.13)$$

Donde:

$n_i$  : Concentración de electrones en la banda de conducción.

$p_i$  : Concentración de huecos en la banda de valencia.

$E_c$  : Energía del nivel inferior de la banda de conducción.

$E_v$  : Energía del nivel superior de la banda de valencia.

$E_{F_i}$  : Energía de Fermi.

$N_c$  y  $N_v$  : Factores característicos del material.

En un semiconductor  $n$ :

$$n_n = N_c e^{(E_{F_n} - E_c)/kT} \quad (1.14)$$

$$n_n p_n = n_i^2 \Rightarrow p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \quad (1.15)$$

$$n_n \gg n_i; n_n \gg p_n \quad (1.16)$$

Donde:

$n_n$  : Concentración de electrones en la banda de conducción.

$p_n$  : Concentración de huecos en la banda de valencia.

$E_{F_n}$  : Energía de Fermi.

En un semiconductor  $p$ :

$$p_p = N_v e^{(E_v - E_{F_p})/kT} \quad (1.17)$$

$$n_p p_p = n_i^2 \Rightarrow n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \quad (1.18)$$

$$p_p \gg p_i; p_p \gg n_p \quad (1.19)$$

Donde:

$p_p$  : Concentración de huecos en la banda de valencia.

$n_p$  : Concentración de electrones en la banda de conducción.

$E_{F_p}$  : Energía de Fermi.

Además:

$$n_n \gg n_p ; p_p \gg p_n \quad (1.20)$$

Se puede demostrar que las energías de Fermi de un semiconductor intrínseco ( $E_{F_i}$ ), un semiconductor  $p$  ( $E_{F_p}$ ) y un semiconductor  $n$  ( $E_{F_n}$ ), tienen las expresiones siguientes:

$$E_{F_i} = \frac{E_g}{2} \quad (\text{a temperatura ambiente}) \quad (1.21)$$

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.22)$$

$$E_{F_p} = E_{F_i} - \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{p_p}{n_i}\right) \quad (1.23)$$

$$E_{F_n} = E_{F_i} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{n_n}{n_i}\right) \quad (1.24)$$

Donde:

$E_g$  Ancho de la banda prohibida.

$p_p$  : Concentración de huecos en la banda de valencia del semiconductor  $p$ .

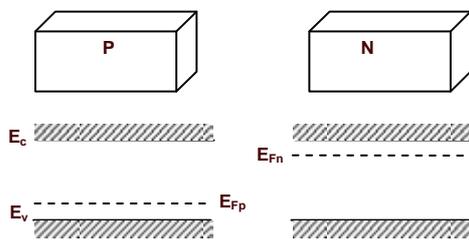
$n_n$  : Concentración de electrones en la banda de conducción del semiconductor  $n$ .

$n_i$  : Concentración de electrones en la banda de conducción (igual a la de huecos en la banda de valencia) del semiconductor intrínseco correspondiente.

$k_B$  : Constante de Boltzman

$T$  : Temperatura absoluta.

La siguiente figura ilustra la posición relativa de importantes niveles energéticos en un semiconductor  $p$  y uno  $n$ , que no están en contacto.



**Figura 1.3 Representación de un semiconductor  $p$  y uno  $n$ , con sus correspondientes diagramas de energía, cuando no están en contacto.**

Como ya se dijo, una unión  $p-n$  es la unión formada por el contacto de un semiconductor  $p$  y uno  $n$ . Como ilustran las figuras y ecuaciones anteriores, la energía de Fermi del semiconductor  $n$  es mayor que la del semiconductor  $p$ . Y es mayor, también, la concentración de electrones en el lado

$n$  que en el  $p$ , y de huecos en el lado  $p$  que en el  $n$ . Lo anterior significa que, al poner en contacto el semiconductor  $p$  con el  $n$ , se moverán por difusión (por gradiente de concentración), electrones desde el lado  $n$  hacia el lado  $p$ , y huecos desde el lado  $p$  hacia el lado  $n$ ; de este modo disminuirá la energía de Fermi del lado  $n$  y aumentará la energía de Fermi del lado  $p$ , hasta que ambas se igualen, estableciéndose un solo nivel de Fermi a todo lo largo de la unión, y alcanzándose el estado de equilibrio.

Antes de que comience el movimiento de electrones del lado  $n$  al  $p$ , y de huecos del lado  $p$  al  $n$ , tanto el lado  $n$  como el  $p$  son neutros. La densidad de carga, o carga neta por unidad de volumen, está dada por:

$$\rho(x) = q[p(x) + N_D(x) - n(x) - N_A(x)] \quad (1.25)$$

Donde:

$p(x)$ : Número de huecos por unidad de volumen alrededor del punto  $x$ .

$n(x)$ : Número de electrones por unidad de volumen alrededor del punto  $x$ .

$N_D(x)$ : Número de impurezas donoras por unidad de volumen alrededor del punto  $x$ .

$N_A(x)$ : Número de impurezas aceptoras por unidad de volumen alrededor del punto  $x$ .

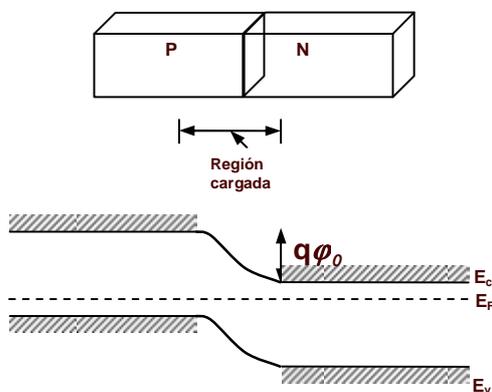
Nótese que se considera que los huecos tienen carga positiva, los electrones carga negativa, y que las impurezas donoras están ionizadas (es decir, cada átomo de impureza donora ha perdido un electrón) y tienen carga positiva, y que las impurezas aceptoras también están ionizadas (es decir, cada átomo de impureza aceptora ha aceptado un electrón) y tienen carga negativa. Puede considerarse que a temperatura ambiente las impurezas están ionizadas (hay suficiente energía térmica disponible para que los electrones pasen del nivel donador a la banda de conducción, y de la banda de valencia al nivel aceptor).

El paso de electrones del lado  $n$  al  $p$ , provoca que se cargue negativamente la región del lado  $p$  en la cual se ubiquen estos electrones, y el paso de huecos del lado  $p$  al  $n$ , provoca que se cargue positivamente la región del lado  $n$  en la cual se ubiquen estos huecos. Aparecen así, a ambos lados de la superficie de contacto, dos zonas: una cargada positivamente (en el lado  $n$ ), y una cargada negativamente (en el lado  $p$ ). La zona que resulta de la unión de las dos anteriores es una zona cargada (densidad de carga diferente de cero). La existencia de una carga neta positiva en una región espacial del lado  $n$ , y de una carga neta negativa en una región espacial del lado  $p$ , genera un campo eléctrico, que se dirige del lado  $n$  hacia el lado  $p$  (según convenio, los campos eléctricos se dirigen desde la carga positiva hacia la carga negativa). Este campo eléctrico aumenta en la medida en que pasan electrones del lado  $n$  al  $p$ , y pasan huecos del lado  $p$  al  $n$ . Y, a su vez, este campo eléctrico se opone al paso de electrones del lado  $n$  al  $p$ , y de huecos del lado  $p$  al  $n$  (cargas iguales se repelen).

Existe, por tanto, la siguiente situación: la diferencia de concentraciones provoca el paso, por difusión, de electrones del lado  $n$  (alta concentración) al lado  $p$  (baja concentración), y de huecos del lado  $p$  (alta concentración) al  $n$  (baja concentración). Este movimiento de cargas genera la aparición de un campo eléctrico, que aumenta al continuar dicho movimiento y que, además, se opone al mismo. Es de esperar, y así ocurre, que cuando se haya transferido cierta cantidad de partículas cargadas de un lado al otro, se igualen los efectos contrarios del campo eléctrico y del

gradiente de concentración, y entonces no haya flujo neto de electrones y de huecos en la unión, y se alcance el equilibrio, igualándose, por tanto, el nivel de Fermi en todo el material. El sistema está en equilibrio, existe un solo nivel de Fermi en todo el dispositivo, pero existen regiones con cargas opuestas y, por tanto, un campo eléctrico interno y, además, no se iguala la concentración de portadores en todo el dispositivo.

Dado lo anterior, es posible suponer que la disminución de la concentración de electrones por paso de estos del lado  $n$  al lado  $p$ , no afecta a todo el lado  $n$ , sino solo a una región de este (cercana a la superficie de contacto con el lado  $p$ ), y que, de forma similar, la disminución de la concentración de huecos por paso de estos del lado  $p$  al lado  $n$ , no afecta a todo el lado  $p$ , sino solo a una región de este (cercana a la superficie de contacto con el lado  $n$ ). Podemos suponer, pues, que en el lado  $n$  hay una región cargada positivamente, en la cual disminuye la concentración de electrones libres, y luego otra región que no experimenta cambios por haberse producido el contacto con el semiconductor  $p$ , y que sigue siendo neutra, y que sigue manteniendo la misma concentración de electrones que tenía el semiconductor  $n$  antes de ponerlo en contacto con el semiconductor  $p$ . Y podemos suponer que en el lado  $p$  hay una región cargada negativamente, en la cual disminuye la concentración de huecos, y luego otra región que no experimenta cambios por haberse producido el contacto con el semiconductor  $n$ , y que sigue siendo neutra, y que sigue manteniendo la misma concentración de huecos que tenía el semiconductor  $p$  antes de ponerlo en contacto con el semiconductor  $n$ . Debemos añadir que, en las regiones cargadas, los niveles energéticos (que indican las energías que pueden adquirir los electrones en virtud, sobre todo, de sus interacciones electrostáticas), deben reflejar los efectos que las cargas netas de dichas regiones ejercen sobre las partículas cargadas. Según lo dicho, una unión  $p-n$  debe representarse como muestra la siguiente figura.



**Figura 1.4 Unión  $p-n$ . Diagrama de bandas de energía, en condiciones de equilibrio térmico.**

En la figura anterior se representan niveles energéticos importantes de una unión  $p-n$ , en equilibrio térmico. Esta estructura es el núcleo de una celda solar de tipo  $p-n$ , y es la que permite la transformación de la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica. A continuación se determinarán parámetros que caracterizan a la unión.

Una de las aproximaciones que se suele emplear para describir una unión  $p-n$ , es la llamada Aproximación de Agotamiento, según la cual la unión  $p-n$  se divide en dos tipos de regiones:

- 1) La *región cuasineutral*, donde se asume que la densidad espacial de carga es igual a cero.
- 2) La *región de agotamiento*, donde se asume que la concentración de portadores de carga es tan pequeña, que sólo las impurezas ionizadas contribuyen a la densidad espacial de carga (diferente de cero en esta región).

La anterior aproximación implica una determinada expresión para la densidad de carga. A partir de esta expresión, y empleando la ecuación (1.1), se determinan las características electrostáticas de la unión *p-n*.

Lado *n*:

▪ **Densidad de carga  $\rho(x)$ :**

$$\rho(x) = \begin{cases} qN_D; 0 \leq x \leq x_D \\ 0; x > x_D \end{cases} \quad (1.26)$$

▪ **Campo eléctrico  $E(x)$ :**

$$\nabla E(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_s}$$

$$E = \frac{qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_s} (x - x_D) \quad ; \quad 0 \leq x \leq x_D \quad (1.27)$$

▪ **Potencial  $\phi(x)$ :**

$$\nabla \phi(x) = -E(x)$$

$$\phi(x) = \phi(x_D) - \frac{qN_D}{2\epsilon_0 \epsilon_s} (x - x_D)^2 \quad ; \quad 0 \leq x \leq x_D \quad (1.28)$$

Lado *p*:

▪ **Densidad de carga  $\rho(x)$ :**

$$\rho(x) = \begin{cases} -qN_A; -x_A \leq x \leq 0 \\ 0; x > 0 \end{cases} \quad (1.29)$$

▪ **Campo eléctrico  $E(x)$ :**

$$E = -\frac{qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_s} (x + x_A) \quad ; \quad -x_A \leq x \leq 0 \quad (1.30)$$

▪ **Potencial  $\phi(x)$ :**

$$\phi(x) = \phi(-x_A) + \frac{qN_A}{2\epsilon_0 \epsilon_s} (x + x_A)^2 \quad ; \quad -x_A \leq x \leq 0 \quad (1.31)$$

La siguiente figura muestra el comportamiento de las anteriores magnitudes en la unión.

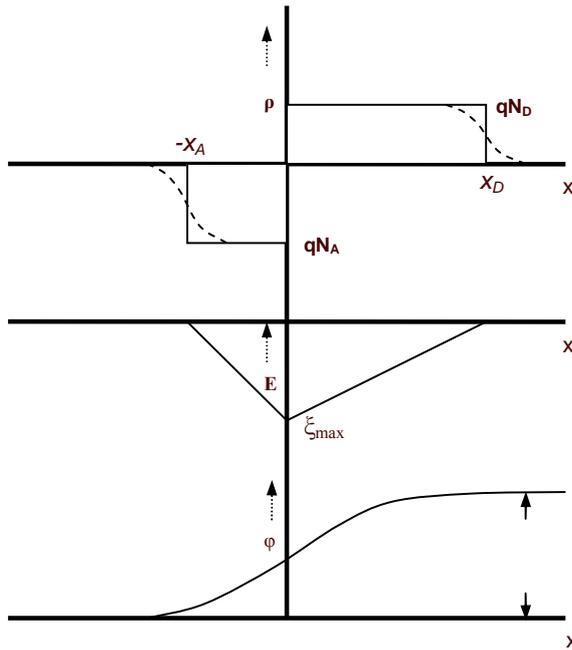


Figura 1.5. Densidad de cargas, campo eléctrico y potencial electrostático, de una unión p-n.

El potencial de la unión ( $\varphi_0$ ) es:

$$\varphi_0 \equiv \varphi(x_D) - \varphi(-x_A)$$

$$\varphi_c = \frac{q}{2\epsilon_0\epsilon_s} (N_D x_D^2 + N_A x_A^2) \quad (1.32)$$

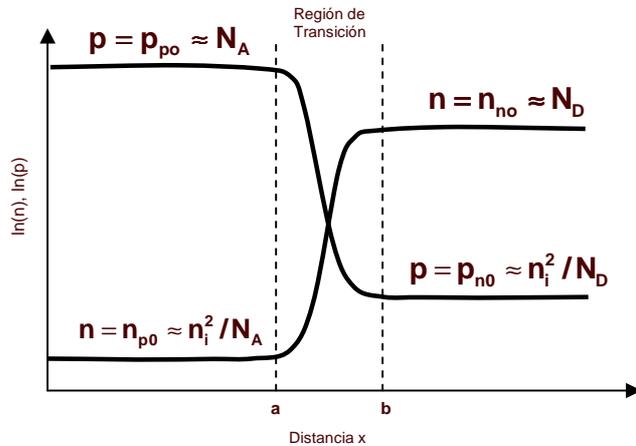
El ancho de la región cargada ( $W$ ) es:

$$W \equiv x_D + x_A$$

$$W = \left[ \frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{q} \varphi_c \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (1.33)$$

Se observa que al aumentar la concentración de impurezas donoras y aceptoras, aumenta el campo eléctrico y el potencial de la unión, pero disminuye el ancho de la región cargada.

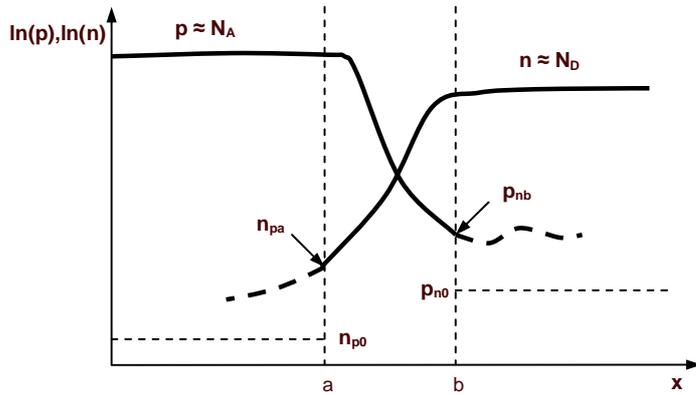
En la siguiente figura se muestra el comportamiento de la concentración de portadores a lo largo de todo el dispositivo, cuando este se encuentra en equilibrio térmico, en oscuridad y sin la acción de un campo eléctrico externo.



**Figura 1.6. Logaritmo natural de la concentración de electrones y huecos en la unión p-n.**

Hasta aquí, se ha descrito la unión *p-n* en equilibrio térmico. La unión puede sacarse de su estado de equilibrio por la acción de agentes externos, que pueden ser la aplicación de un voltaje o la incidencia de una radiación electromagnética. A continuación se describirá la unión *p-n*, bajo la acción de estos agentes. Primero se analizará el caso de la unión *p-n* sometida a un voltaje externo, pero en oscuridad, y luego el caso en que está sometida a un voltaje externo, y bajo iluminación.

Si la unión *p-n* se mantiene en oscuridad, pero se somete a un voltaje externo positivo ( $V_a$ ) (el creado por la inyección de electrones a través de un contacto metálico situado en la superficie externa del lado *n*, y la inyección de huecos a través de un contacto metálico situado en la superficie externa del lado *p*), dicho voltaje se opondrá al campo eléctrico interno de la unión, disminuyéndolo, y aumentará la concentración de portadores mayoritarios (electrones en la banda de conducción del lado *n* y huecos en la banda de valencia del lado *p*). Se romperá así el equilibrio termodinámico de la unión, y cierto número de electrones pasará del lado *n* al lado *p*, y cierto número de huecos pasará del lado *p* al *n*, en virtud de la tendencia del sistema a recobrar su estado de equilibrio. Este paso de partículas de un lado al otro provoca cambios, también, en la concentración de portadores minoritarios (electrones en la banda de conducción el lado *p*, y huecos en la banda de valencia del lado *n*), como se ilustra en la siguiente figura.



**Figura 1.7** Concentración de portadores, cuando se aplica un voltaje externo. El punto (a) corresponde con  $(-x_A)$ , y el (b) con  $(x_D)$  (son los límites de la región de agotamiento).

Se puede demostrar que:

$$p_{nb} = p_{n0} e^{\frac{qV_a}{kT}} \quad (1.34)$$

$$n_{pa} = n_{p0} e^{\frac{qV_a}{kT}} \quad (1.35)$$

Resulta una aproximación válida considerar que, en las regiones cuasi neutrales, los flujos de portadores minoritarios ocurren, predominantemente, por difusión. Por tanto, dadas las expresiones (1.2) y (1.3), en la región cuasineutral del lado  $n$  y en la del lado  $p$  se cumple, respectivamente, que:

$$J_h(x) = -qD_h \frac{dp_n(x)}{dx} \quad (1.36)$$

$$J_e(x') = qD_e \frac{dn_p(x')}{dx} \quad (1.37)$$

Sustituyendo la expresión (1.36) en la (1.5), y considerando que  $G = 0$  (condición de oscuridad), y que:  $R(x) = \frac{\Delta p(x)}{\tau_h} = \frac{p_n(x) - p_{n0}}{\tau_h}$  (donde,  $\Delta p(x)$ : exceso de portadores minoritarios, y  $\tau_h$ : tiempo de vida del portador minoritario), se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_h^2} \quad (1.38)$$

Donde:

$$L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (1.39)$$

$L_h$ : Longitud de difusión de huecos.

Las condiciones de frontera son (se toma el punto (b), como  $x = 0$ , en la región cuasineutral del lado  $n$ ):

1. En  $x = 0$ ,  $p_n(x) = p_n(x=0) = p_{nb} = p_{n0} e^{\frac{qV_a}{kT}}$ .
2. En  $x = \infty$ ,  $p_n$  es finito.

La solución es:

$$p_n(x) = p_{n0} + \Delta p(x) = p_{n0} + p_{n0} \left( e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_h}} \quad (1.40)$$

Análogamente, para los electrones (portadores minoritarios en el lado  $p$ ), se obtiene que:

$$n_p(x') = n_{p0} + \Delta n(x') = n_{p0} + n_{p0} \left( e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x'}{L_e}} \quad (1.41)$$

Sustituyendo (1.40) en (1.36), y (1.41) en (1.37), se obtiene que:

$$J_h(x) = \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \left( e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_h}} \quad (1.42)$$

$$J_e(x') = \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} \left( e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x'}{L_e}} \quad (1.43)$$

Se ha asumido que, en las regiones cuasi neutras, los flujos de portadores minoritarios ocurren, predominantemente, por difusión. Se suele asumir también que, en oscuridad, las densidades de corriente no varían significativamente en la región de agotamiento. Por otro lado, en virtud de la condición de continuidad, la corriente total es constante y la misma en todo punto de la unión. Dadas estas consideraciones, el comportamiento de las densidades de corriente a lo largo de la unión  $p$ - $n$ , es como el que ilustra la siguiente figura.

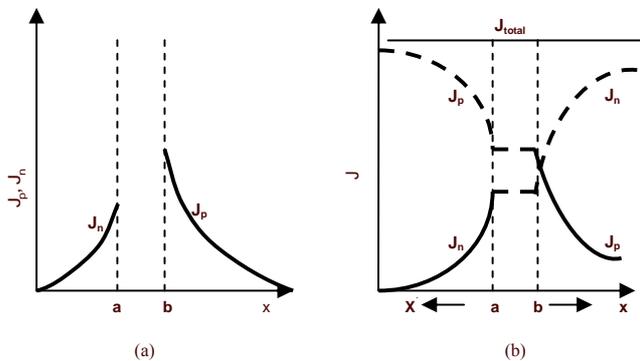


Figura 1.8 Densidad de corriente de: (a) Portadores minoritarios, y (b) Portadores minoritarios, mayoritarios, y total.

La densidad total de corriente eléctrica ( $J$ ) en cualquier punto es:

$$J = J_e + J_h \quad (1.44)$$

Escogiendo cualquier punto (digamos  $x = 0$ ), entonces queda que:

$$J = J_0 \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad (1.45)$$

Donde la llamada “densidad de corriente de saturación” ( $J_0$ ), está dada por:

$$J_0 = \left( \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} + \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \right) \quad (1.46)$$

O:

$$J_0 = \left( \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (1.47)$$

Cuando se considera que la unión  $p-n$ , no solo está sometida a la acción de un campo externo, sino que también se encuentra bajo la acción de luz, entonces hay que considerar que es diferente de cero la razón de generación de pares electrón-hueco ( $G$ ). Si se considera que  $G$  es diferente de cero y constante a lo largo de toda la unión (aproximación en general válida para radiación luminosa de gran longitud de onda), entonces las ecuaciones quedan de la forma:

$$p_{nb} = p_{n0} e^{\frac{qV_a}{kT}} \quad (1.34)$$

$$n_{pa} = n_{p0} e^{\frac{qV_a}{kT}} \quad (1.35)$$

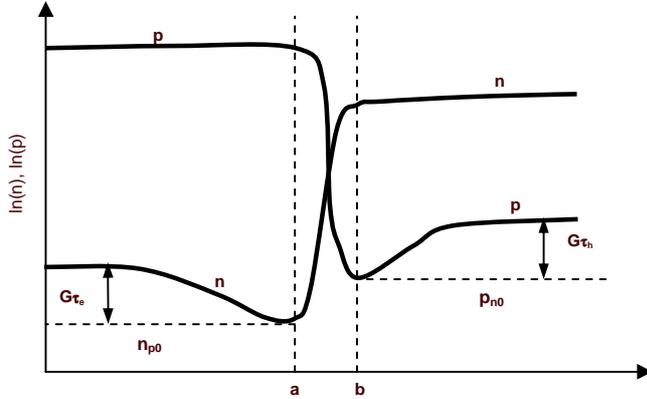
$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_h^2} - \frac{G}{D_h} \quad (\text{con las mismas condiciones de frontera, que el caso en oscuridad}) \quad (1.48)$$

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_h + \left[ p_{n0} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - G\tau_h \right] e^{-\frac{x}{L_h}} \quad (1.49)$$

$$n_p(x') = n_{p0} + G\tau_e + \left[ n_{p0} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - G\tau_e \right] e^{-\frac{x'}{L_e}} \quad (1.50)$$

Las ecuaciones anteriores ilustran que, si bien no cambia la concentración de portadores minoritarios en los bordes de la región de agotamiento por la acción de la luz (y sigue dependiendo dicha concentración del potencial externo aplicado), sí cambia la distribución de la

concentración de los portadores minoritarios en la región cuasi neutral. La siguiente figura, que se deriva de las ecuaciones anteriores, ilustra la nueva situación.



**Figura 1.9** Distribución de la concentración de portadores de carga, en condiciones de cortocircuito, y bajo iluminación infrarroja (la razón de generación se considera constante en todo el dispositivo).

Sustituyendo (1.49) en (1.36), y (1.50) en (1.37), se obtiene que:

$$J_h(x) = \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_h}} - qL_h G e^{-\frac{x}{L_h}} \quad (1.51)$$

$$J_e(x') = \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x'}{L_e}} - qL_e G e^{-\frac{x'}{L_e}} \quad (1.52)$$

Para condiciones de iluminación, se realizan las mismas consideraciones que se hacen para condiciones de oscuridad, excepto que se asume que las densidades de corriente sí varían en la región de agotamiento. La variación es:

$$|\delta J_e| = |\delta J_h| = qGW \quad (1.53)$$

Donde:

$W$  : Ancho de la región de agotamiento.

La densidad total de corriente eléctrica ( $J$ ) en cualquier punto es:

$$J = J_e + J_h \quad (1.44)$$

Escogiendo cualquier punto (digamos  $x = 0$ ), entonces queda que:

$$J(V) = J_0 \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - J_L \quad (1.54)$$

Donde:

$$J_0 = \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} + \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \quad (1.55)$$

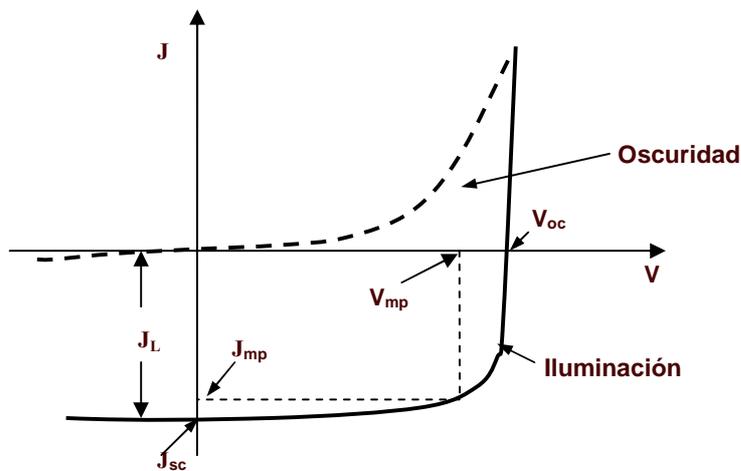
$$J_L = qG(L_e + W + L_h) \quad (1.56)$$

La expresión (1.54), describe el comportamiento de una unión  $p-n$  bajo la acción de un voltaje externo, en condiciones de oscuridad y de iluminación.

Nótese que las ecuaciones anteriores indican que la densidad de la corriente generada por luz,  $J_L$ , tiene un valor igual al que se esperaría si todos los portadores de carga generados por la luz en la región de agotamiento ( $W$ ), y dentro de las longitudes de difusión de portadores minoritarios ( $L_e$  y  $L_h$ ) (situadas a ambos lados de la unión), contribuyeran a ella. Esto se corresponde con lo siguiente: Los huecos fotogenerados en la región de agotamiento experimentan la acción del campo eléctrico interno de la unión, y son acelerados en la dirección del lado  $p$ , y pueden llegar hasta el contacto metálico situado en el extremo opuesto del lado  $p$ ; y además, los huecos fotogenerados en el lado  $n$  a una distancia menor o igual que su longitud de difusión en dicho lado ( $L_h$ ), se mueven por difusión hacia la región de agotamiento y, al llegar allí, experimentan la mencionada acción del campo interno de la unión, que los acelera en la dirección del lado  $p$ . Por su parte, los electrones fotogenerados en la región de agotamiento experimentan la acción del campo eléctrico interno de la unión, y son acelerados en la dirección del lado  $n$ , y pueden llegar hasta el contacto metálico situado en el extremo opuesto del lado  $n$ ; y además, los electrones fotogenerados en el lado  $p$  a una distancia menor o igual que su longitud de difusión en dicho lado ( $L_e$ ), se mueven por difusión hacia la región de agotamiento y, al llegar allí, experimentan la mencionada acción del campo interno de la unión, que los acelera en la dirección del lado  $n$ . El volumen de la región de agotamiento, y el volumen de material correspondiente a las longitudes de difusión, a ambos lados de dicha región, constituyen la región “activa” de colección de una celda solar de unión  $p-n$ . Nótese, además, que se produce una especie de superposición de los efectos de la iluminación, al comportamiento del dispositivo en oscuridad.

En virtud de los procesos antes descritos, ocurre la transformación de energía radiante en energía eléctrica.

La representación gráfica de la expresión (1.54), es la llamada curva J-V de la unión  $p-n$ , y se muestra a continuación. Nótese que la curva J-V bajo iluminación, no es más que dicha curva en oscuridad, desplazada hacia abajo por una densidad de corriente  $J_L$ .



**Figura 1.10** Curva J-V de una unión *p-n*, y parámetros de salida.

Son tres los parámetros de salida que caracterizan a una celda solar:

1. Densidad de corriente eléctrica de corto circuito ( $J_{sc}$ ).
2. Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).
3. Factor de llenado ( $FF$ ).

La densidad de corriente eléctrica de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de una celda solar, es la densidad de corriente que esta genera cuando se encuentra en cortocircuito; es decir, cuando el voltaje entre los bornes de la celda es igual a cero. La densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) coincide, idealmente, con la densidad de corriente generada por luz ( $J_L$ ).

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de una celda solar, es el voltaje que se obtiene entre los bornes de la celda cuando esta se encuentra en circuito abierto; es decir, cuando no hay un flujo de cargas saliendo de la celda y viajando a través de un circuito cerrado ( $J = 0$ ).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad (1.57)$$

La magnitud  $V_{oc}$ , es determinada por las propiedades del semiconductor en virtud de su dependencia con  $J_0$ .

La potencia de salida de la celda solar, en cualquier punto de operación ( $J, V$ ) del cuarto cuadrante, es igual al producto:  $P = JV$ . Existe un punto ( $J_{mp}, V_{mp}$ ), para el cual la potencia de salida es máxima:

$$P_{\max} = J_{mp} V_{mp} \quad (1.58)$$

La curva J-V muestra claramente que la máxima densidad de corriente que puede generar la celda es  $J_{sc}$ , y que el máximo voltaje que puede generar es  $V_{oc}$ . Por tanto, mientras más se acerque  $J_{mp}$  al valor  $J_{sc}$ , y mientras más se acerque  $V_{mp}$  al valor  $V_{oc}$ , más se acercará la potencia máxima generada por la celda ( $P = J_{mp}V_{mp}$ ), a la máxima potencia posible a generar por ella ( $P = J_{sc}V_{oc}$ ).

Se define como Factor de llenado ( $FF$ ), a la magnitud:

$$FF = \frac{V_{mp}J_{mp}}{V_{oc}J_{sc}} \quad (1.59)$$

Esta magnitud da cuenta de cuanto se acerca la potencia máxima generada por la celda ( $P = J_{mp}V_{mp}$ ), a la máxima potencia posible a generar por ella ( $P = J_{sc}V_{oc}$ ).

La eficiencia de una celda es la relación entre la potencia máxima que entrega la celda y la potencia de la radiación incidente ( $P_{in}$ )

$$\eta = \frac{V_{mp}J_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_{in}} \quad (1.60)$$

Evidentemente, mientras mayor sean la  $J_{sc}$ , el  $V_{oc}$  y el  $FF$  de una celda solar, más eficiente será esta.

Para la obtención de la expresión analítica (1.54), que describe el comportamiento de la celda, se han empleado varias aproximaciones que han simplificado el problema abordado. El modelo desarrollado se puede mejorar, incorporándole aspectos que lo acerquen a las celdas solares reales. Un ejemplo, es la incorporación de resistencias en serie ( $R_s$ ) y resistencias en paralelo ( $R_p$ ), las cuales pueden estar presentes en dispositivos reales. En este caso, la expresión (1.54), se transforma en:

$$J(V) = J_0 \left[ e^{\left( \frac{q(V - JR_s)}{kT} \right)} - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_L \quad (1.61)$$

En la actualidad se desarrollan modelos cada vez más reales de este y otros tipos de celdas, los cuales permiten una mejor comprensión y descripción de las mismas. El desarrollo de modelos con alto poder predictivo, es de gran utilidad para el diseño de mejores celdas.

Como se dijo en la sección 1.1, en la actualidad se realizan numerosas investigaciones para continuar elevando las eficiencias, y abaratar los costos, de celdas solares con semiconductores

inorgánicos (con estructuras tipo unión *p-n*, y otras), de modo que este es un campo de intenso desarrollo científico y tecnológico en nuestros días.

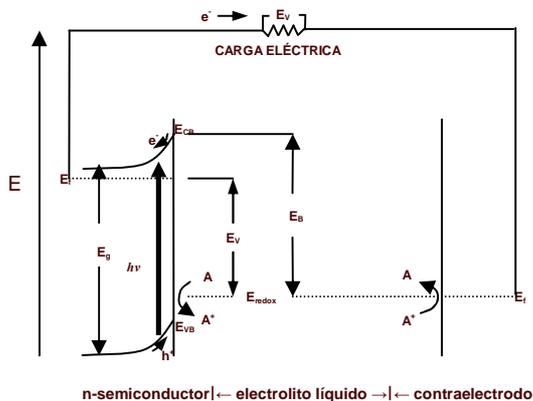
En esta sección se hizo una descripción teórica algo detallada de la unión *p-n* con semiconductores inorgánicos cristalinos, porque constituye una importante referencia para la descripción y comprensión de otros tipos de celdas.

## 1.4 Celdas solares fotoelectroquímicas

Las celdas solares fotoelectroquímicas son aquellas que transforman la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica o química, involucrando en dicha conversión, procesos ópticos, eléctricos y químicos. Abordaremos solo el primer caso.

Las investigaciones sobre este tipo de celdas tuvieron un auge durante la crisis petrolera de 1973, y el interés se ha mantenido hasta la fecha.

Las celdas solares fotoelectroquímicas suelen estar constituidas por un sustrato conductor transparente, un semiconductor inorgánico, un electrolito y un contraelectrodo. De gran influencia en el comportamiento de la celda es la interfase semiconductor/electrolito. En la siguiente figura se ilustra el principio de funcionamiento de estas celdas<sup>6</sup>.



**Figura 1.11** Representación del funcionamiento de una celda solar fotoelectroquímica.

Al poner en contacto un semiconductor y un electrolito, si no coinciden la energía de Fermi del semiconductor ( $E_F$ ) y el potencial redox del electrolito ( $E_{redox}$ ), entonces el sistema no está en equilibrio y se produce un movimiento de partículas hasta que exista un único nivel de Fermi en todo el sistema. Si  $E_F$  es mayor que  $E_{redox}$ , entonces se mueven electrones desde el semiconductor hacia el electrolito. Esto implica que se crea una zona cargada positivamente en el lado del semiconductor y una zona cargada negativamente en el lado del electrolito (doble capa: capa compacta de Helmholtz y capa difusa de Gouy-Chadman). Esta distribución de cargas genera un campo eléctrico estable (el sistema está en equilibrio), en la interfase semiconductor /electrolito, representado por el doblamiento de las bandas del semiconductor<sup>6</sup>.

En las anteriores condiciones, si incide un fotón con energía superior al gap del semiconductor inorgánico, se genera un par electrón-hueco, el cual puede ser separado por el campo mencionado. El electrón se moverá por todo el bulk del semiconductor hasta alcanzar el circuito externo. El hueco se moverá hasta la frontera del semiconductor, y pasará a la forma reducida del par redox del electrolito, oxidándola. La forma oxidada es reducida en el contraelectrodo, por un electrón proveniente del circuito externo. En este ciclo, se transforma energía radiante en eléctrica, sin cambios químicos netos<sup>6</sup>.

Como ilustran las figuras, la absorción de la luz en estas celdas se lleva a cabo por el semiconductor. Ocurre, sin embargo, que en estas condiciones de operación, muchos semiconductores experimentan la foto corrosión anódica<sup>6</sup>. Ejemplo:

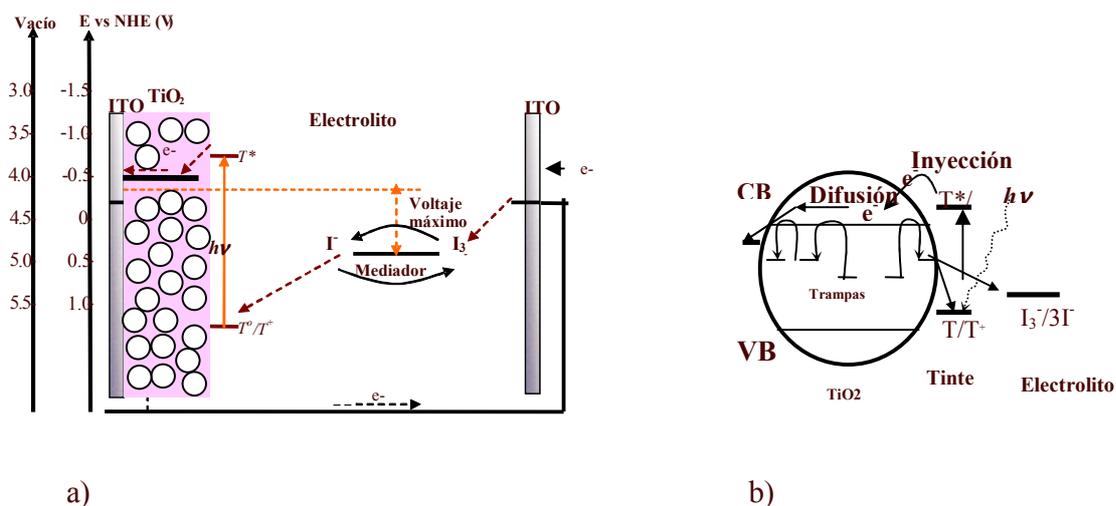


Algunos óxidos son semiconductores estables y no experimentan la foto corrosión anódica (ejemplo,  $TiO_2$ ), sin embargo su gap suele ser tan grande ( $\geq 3eV$ ), que absorben muy pocos fotones de la radiación solar. Este problema de que semiconductores con buena absorción de la radiación solar son inestables, y de que semiconductores estables tienen pobre absorción de la radiación solar, tuvo como solución la sensibilización de semiconductores estables. En este caso, sobre el semiconductor se deposita una capa de un tinte orgánico (sensibilizador), capaz de absorber la radiación visible, excitarse (paso de electrones a niveles energéticos superiores), e inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor inorgánico<sup>6</sup>.

Las primeras celdas sensibilizadas tuvieron bajas eficiencias. Esto estuvo dado por el hecho de que pasan al semiconductor, prácticamente, solo los electrones excitados en la primera capa de tinte, lo cual implica que la zona de generación y transferencia de cargas en estas celdas, es una delgada monocapa sobre la superficie del semiconductor en contacto con el tinte y el electrolito. El área de esta superficie era pequeña en aquellas primeras celdas, en las que el semiconductor inorgánico era un sólido compacto, no poroso.

La solución al problema de la poca área de fotoexcitación y transferencia de cargas, fue la creación de la celda fotoelectroquímica con dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) nanoestructurado sensibilizado con tinte, creada por el profesor Michael Grätzel y su grupo, en el año 1991<sup>5-7</sup>. Estas celdas recibieron el nombre de celdas Grätzel, en honor a su principal creador. Como su nombre lo indica, en estas celdas el semiconductor inorgánico no es un sólido compacto, sino un cuerpo nanoestructurado (nanocristalino), compuesto por nanopartículas (diámetros entre 10 y 80 nm) con cierto grado de interconectividad, pero también con separaciones entre ellas (poros). Con el  $TiO_2$  nanoestructurado se logra aumentar alrededor de mil veces el área disponible para la fotoexcitación y la transferencia electrónica, y se han alcanzado eficiencias entre 10-11%<sup>6,7</sup>.

De todas las celdas solares que emplean materiales orgánicos, las celdas Grätzel son las más eficientes, por lo que constituyen una referencia importante. En las siguientes figuras se ilustra la estructura y principio de funcionamiento de estas celdas.



**Figuras 1.12. a) Celda solar fotoelectroquímica con TiO<sub>2</sub> nanocrystalino sensibilizado con tinte (celda Grätzel); b) Transferencia, transporte y recombinación de cargas en nanopartícula de TiO<sub>2</sub>.**

El principio de funcionamiento de esta celda se puede describir del siguiente modo: cuando incide la radiación solar, los fotones de la parte visible del espectro (parte que transporta la mayor cantidad de energía) no son absorbidos por el TiO<sub>2</sub> debido a que la brecha de energía de este es muy grande (3.2 eV), y son absorbidos por la monocapa de tinte (brecha de energía menor); cuando electrones del tinte absorben fotones, transitan desde estados ocupados de menor energía a estados desocupados de mayor energía (generalmente, desde el HOMO (highest occupied molecular orbital) al LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)); una vez en estados de mayor energía del tinte, los electrones pueden pasar a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> (por ello se dice que el tinte actúa como un sensibilizador del TiO<sub>2</sub>; y por ello se emplea TiO<sub>2</sub> en forma de nanopartículas, buscándose la mayor superficie de contacto posible entre el TiO<sub>2</sub> y el tinte); ya en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, los electrones pueden, por difusión, llegar al electrodo y salir al circuito exterior (corriente eléctrica); por este circuito llegan los electrones al contraelectrodo y, allí, reducen a la especie I<sub>3</sub><sup>-</sup> del electrolito, convirtiéndola en la especie I<sup>-</sup> (par redox 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>); la especie I<sup>-</sup> viaja por difusión hacia el tinte y lo regenera cediendo electrones y llenando las vacancias creadas por la radiación solar. Con este proceso cíclico, estas celdas transforman la energía radiante proveniente del sol en eléctrica<sup>6,7</sup>.

Varios procesos internos pueden afectar la eficiencia de este proceso de conversión:

1. El regreso de electrones desde niveles de mayor energía del tinte, a sus niveles anteriores menos energéticos (recombinación intramolecular).
2. Retorno de electrones desde niveles de mayor energía del vidrio conductor o del TiO<sub>2</sub> (niveles situados en la banda de conducción, o niveles ubicados en la banda prohibida (niveles localizados o estados trampa)), a niveles menos energéticos del tinte o del electrolito (recombinación intermolecular). Estos procesos negativos pueden combatirse empleando electrolitos de alta conductividad iónica, de modo que sea rápida la regeneración del tinte; y reduciendo el tamaño de los poros de la capa de TiO<sub>2</sub>, de modo que se evite el contacto directo entre el electrolito y el vidrio conductor del electrodo.

Es importante destacar que el carácter nanoestructurado del semiconductor inorgánico, introduce importantes cambios en el funcionamiento, y en la descripción, de estas celdas<sup>6</sup>. Uno de esos cambios es el hecho de que la región de agotamiento (que se presenta, como vimos, en la unión *p-n*, y en celdas fotoelectroquímicas con semiconductores inorgánicos no porosos), no se puede

formar en un semiconductor nanoestructurado, por la razón de que las nanopartículas son muy pequeñas para ello. Las caídas de voltaje dentro de las nanopartículas, suelen ser de milivolts, por lo que no hay campos eléctricos locales significativos, que influyan en la separación de pares electrón-hueco fotogenerados. La fotorespuesta del electrodo, está determinada por la velocidad de reacción de los portadores de carga positivos y negativos, con el par redox del electrolito. En la actualidad se desarrollan investigaciones, para describir el transporte de cargas en semiconductores nanoestructurados, destacándose el llamado modelo “random walk”<sup>25</sup>. También se realizan investigaciones para entender el origen del fotovoltaje en estas celdas. Otro aspecto de interés es la aparición de efectos de confinamiento cuántico, que provocan que los semiconductores nanoestructurados tengan un gap mayor, que el correspondiente material compacto. La creación de modelos teóricos para describir las celdas Grätzel, es una dirección de intensa actividad científica en la actualidad<sup>6,7,25-32</sup>.

Como se dijo en la sección 1.1, en la actualidad se realizan numerosas investigaciones para resolver los problemas de estas celdas, dados por el relativo alto costo de los complejos de rutenio (sensibilizadores), y por la degradación del electrolito líquido por drenaje y/o evaporación del solvente. Las celdas solares híbridas que se abordan en la siguiente sección son, precisamente, una propuesta de interés para dar solución a estos problemas.

## 1.5 Celdas solares híbridas de estado sólido

### 1.5.1 Estructura y principio de funcionamiento

Una celda solar híbrida de estado sólido, es aquella que emplea semiconductores sólidos orgánicos e inorgánicos.

Estas celdas suelen estar formadas por:

1. Sustrato conductor transparente: óxido de estaño e indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO).
2. Semiconductor inorgánico *n* (o aceptor de electrones): TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CdSe.
3. Tinte sensibilizador: complejos de Rutenio.
4. Semiconductor orgánico *p* (o aceptor de huecos): polímeros, sólidos moleculares.
5. Contacto metálico: Au, Pt, Ag, Al, Cu.

La siguiente figura muestra una representación de estas celdas:

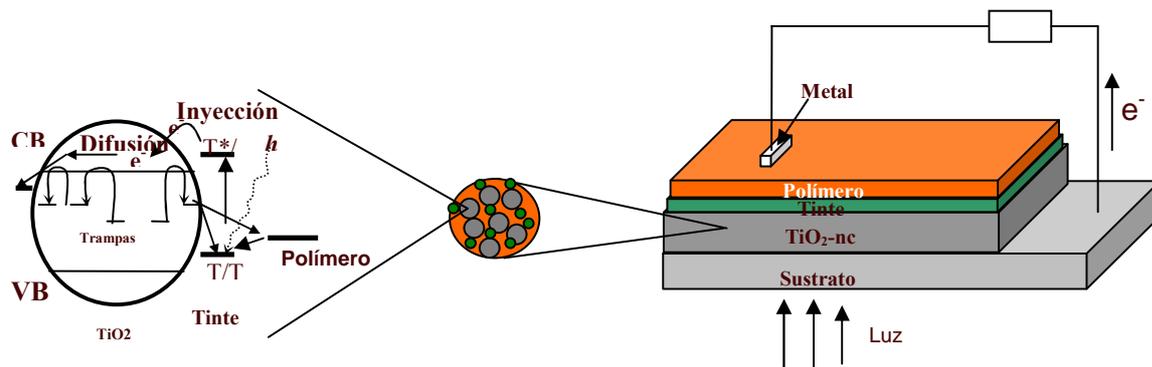


Figura 1.13. Estructura, y algunos procesos, de una celda solar híbrida con  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino, tinte sensibilizador y un polímero como conductor de huecos.

La siguiente figura muestra los niveles energéticos más importantes en este tipo de dispositivo.

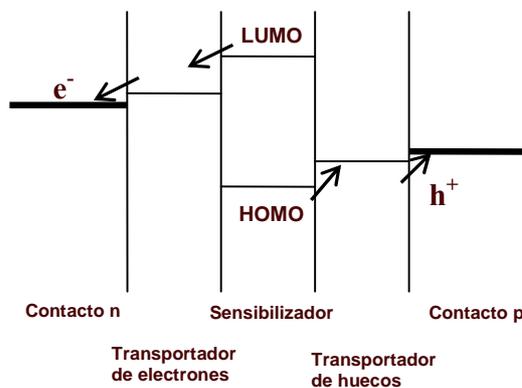


Figura 1.14 Perfil de niveles energéticos de una celda solar con transportador de electrones, transportador de huecos y sensibilizador.

El funcionamiento de una celda solar híbrida con tinte sensibilizador, puede describirse mediante los siguientes procesos<sup>33,34</sup>:

1. *Absorción de fotones y generación de un estado excitado*: Cuando incide la radiación por el sustrato conductor transparente, una gran cantidad de fotones no es absorbida en el semiconductor  $n$  (gap ancho,  $\sim 3$  eV), y es absorbida por el tinte sensibilizador (gap menor,  $\sim 1.6$  eV), provocando el paso de electrones desde el HOMO al LUMO del tinte.
2. *Transferencia o separación de cargas*: Cada electrón situado en el nivel LUMO, pasa a un nivel de menor energía, situado en la banda de conducción del semiconductor  $n$ . El semiconductor  $p$  transfiere un electrón al estado HOMO vacío del tinte, lo cual es equivalente al paso de un hueco a la banda de valencia del semiconductor  $p$ .
3. *Transporte de carga y colección de cargas*: Los electrones se mueven a través del semiconductor  $n$  nanocrystalino hasta alcanzar el sustrato conductor, y luego salen al circuito externo; y los huecos se mueven a través del semiconductor  $p$  hasta llegar al contacto metálico, cerrándose de este modo el circuito y transformándose así la energía radiante proveniente del sol, en energía eléctrica.

Como ilustra la figura, la eficiencia del proceso anterior puede ser afectada por procesos negativos:

1. Recombinación intramolecular en el tinte: Regreso del electrón fotoexcitado, desde el nivel LUMO al HOMO.
2. Recombinaciones intermoleculares en las interfases Semiconductor *n*/Tinte, Semiconductor *n*/Semiconductor *p*, Sustrato conductor/Semiconductor *p*: Retorno de electrones desde las fases primeras a las segundas.

En el caso anterior, la absorción de la luz e inyección de electrones en el semiconductor *n* la realiza, fundamentalmente, el tinte. Existen casos en que no se emplea tinte, y estas funciones la realiza el semiconductor *p*. La siguiente figura ilustra este caso:

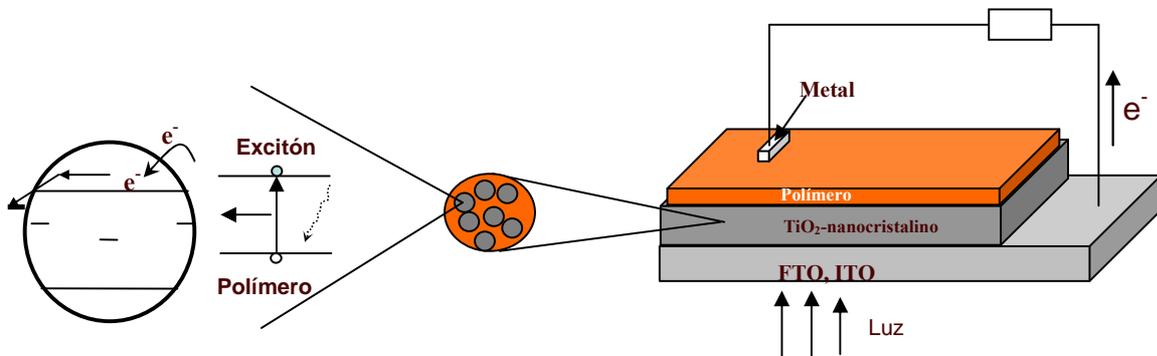


Figura 1.15 arreglarla. Estructura y procesos de una celda solar híbrida, con  $\text{TiO}_2$  nanocristalino como semiconductor *n*, y un polímero como semiconductor *p* (sensibilizador y conductor de huecos).

La siguiente figura 1.16 muestra los niveles energéticos más importantes en este tipo de dispositivo.

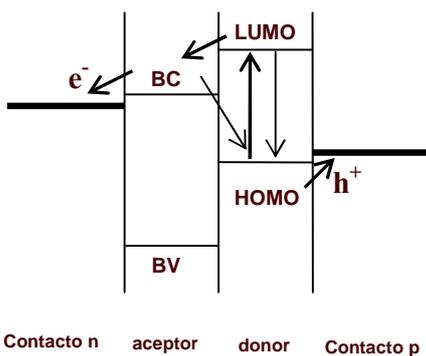


Figura 1.16 Perfil de niveles energéticos de una celda solar con aceptor y donador de electrones.

El funcionamiento de una celda solar híbrida, con un semiconductor *p* orgánico desempeñando las funciones de conductor de huecos y sensibilizador, puede describirse mediante los siguientes procesos<sup>33,34</sup>:

1. *Absorción de fotones y generación de un estado excitado*: Cuando incide la radiación por el sustrato conductor transparente, una gran cantidad de fotones no es absorbida en el semiconductor *n* (gap ancho,  $\sim 3$  eV), y es absorbida por el polímero (gap menor,  $\sim 2$  eV), creándose un excitón (par electrón-hueco con elevada energía de cohesión (0.5-1.4eV)).
2. *Difusión de excitones*: Los excitones se desplazan, por difusión, una distancia de alrededor de 20 nm (longitud de difusión de excitones).
3. *Disociación de excitones y separación de cargas*: A una distancia menor o igual que su longitud de difusión, los excitones encuentran una interfase con un gradiente en los niveles de Fermi lo suficientemente grande como para disociar el excitón y separar las cargas; entonces el electrón pasa al semiconductor *n*, y el hueco queda en el semiconductor *p*.
4. *Transporte de carga y colección de cargas*: Los electrones se mueven a través del semiconductor *n* nanocristalino, hasta alcanzar el sustrato conductor, y luego salen al circuito externo; y los huecos se mueven a través del semiconductor *p*, hasta llegar al contacto metálico.

La eficiencia del proceso anterior puede ser afectada por la recombinación intramolecular en el polímero (recombinación del electrón y el hueco del excitón), y por las recombinaciones intermoleculares de las interfaces Semiconductor *n*/Semiconductor *p*, Sustrato conductor/Semiconductor *p*.

A continuación se abordarán más detalladamente los componentes de las celdas solares híbridas de estado sólido. Se pretende destacar la relación que existe entre la estructura de los componentes, sus parámetros, sus propiedades, los procesos que tienen lugar en ellos y la eficiencia de las celdas que los emplean. Se presentarán, además, los criterios y requerimientos que se han establecido sobre dichos componentes, con vistas a obtener celdas más eficientes.

### **1.5.2 Sustrato conductor transparente**

La función principal que realiza el sustrato conductor transparente es, como su nombre lo indica, dejar pasar la radiación para que sea absorbida por el material adecuado, y coleccionar los electrones provenientes del semiconductor *n* y cederlos al circuito externo. También puede influir, a través de su función de trabajo, en el  $V_{oc}$  y la eficiencia de la celda.

Los dos sustratos conductores transparentes más usados son el óxido de estaño e indio (ITO) y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Estudios comparativos realizados han mostrado que, en el caso de sistemas de la forma ITO/TiO<sub>2</sub>/P3OT/Au, y FTO/TiO<sub>2</sub>/P3OT/Au, se obtienen mejores parámetros ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $\eta$ ) con FTO, que con ITO. Estos resultados lo han explicado los autores, considerando que estas celdas se ajustan al modelo metal-aislante-metal<sup>35</sup>.

En nuestras investigaciones, empleamos el ITO como sustrato conductor porque estaba disponible. Pretendemos, en el futuro, emplear el FTO para lograr mejores desempeños en los dispositivos.

### **1.5.3 Semiconductor inorgánico tipo *n***

La función principal del semiconductor tipo *n* es recibir los electrones provenientes del material absorbedor y transportarlos hasta el sustrato conductor.

Entre los materiales más empleados se encuentran óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y calcogenuros como  $\text{CdSe}$ .

De los anteriores materiales, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nanocrystalino (formado por partículas con diámetros entre 10 y 80 nm), es el más empleado, por que es estable, de preparación fácil y poco costosa, y se puede controlar su microestructura (área superficial, tamaño promedio de partículas, porosidad, tamaño promedio de poros, rugosidad), mediante el proceso de elaboración<sup>36</sup>.

Se han reportado trabajos en los que el electrodo de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino, se elabora a partir de una suspensión coloidal de  $\text{TiO}_2$ . El modo en que se prepara la suspensión coloidal, influye en la microestructura de la película de  $\text{TiO}_2$ <sup>36</sup>. Estas suspensiones coloidales suelen prepararse mediante el método Sol-Gel. Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. Un gel es una red rígida, interconectada, con poros de dimensiones submicrométricas, y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor de un micrómetro<sup>37</sup>.

El método Sol-Gel puede realizarse por tres aproximaciones<sup>37</sup>:

1. Gelación de una solución de polvos coloidales.
2. Hidrólisis y poli condensación de precursores alcóxidos o nitratos, seguido de secado hipercrítico de geles.
3. Hidrólisis y poli condensación de precursores alcóxidos, seguido de envejecimiento y secado bajo condiciones atmosféricas.

Como se verá en el próximo capítulo, en esta tesis se siguió la segunda aproximación para elaborar las suspensiones coloidales, y las películas de  $\text{TiO}_2$ .

La deposición de la película de  $\text{TiO}_2$  en el sustrato conductor transparente suele hacerse por los métodos:

1. Dep coating (recubrimiento por inmersión): se realiza la inmersión del sustrato en la suspensión coloidal de  $\text{TiO}_2$ , y luego se hornea.
2. Spin coating (recubrimiento por giro): se depositan gotas de la solución coloidal de  $\text{TiO}_2$  en el sustrato, el cual se encuentra en una base que gira; luego se hornea.
3. Doctor blading: se deposita la pasta de  $\text{TiO}_2$  en el sustrato, y luego se hornea.

En esta tesis se siguió el segundo método para elaborar la película de  $\text{TiO}_2$ .

La microestructura de la película de  $\text{TiO}_2$  tiene una gran influencia en los parámetros de salida de la celda solar. De ahí la importancia de controlar dicha microestructura a través del control del proceso de elaboración. De gran utilidad en este sentido, son trabajos reportados que estudian la influencia de diversos aspectos del proceso de elaboración, en la microestructura de las películas de  $\text{TiO}_2$ <sup>36,38</sup>.

Los estudios realizados en la pasada década, y en la actual, han permitido identificar algunos requerimientos que debe cumplir el  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino, con vistas a lograr mejores eficiencias de conversión energética en las celdas. Estos requerimientos son<sup>11,10,36,38,39</sup>:

1. El área de contacto entre el  $\text{TiO}_2$  y el tinte, o el polímero sensibilizador, debe ser la mayor posible, para propiciar una mayor transferencia de cargas hacia el  $\text{TiO}_2$ . Influyen en este aspecto el tamaño promedio de las partículas, la porosidad y la presencia de agregados (la agregación se puede combatir modificando el precursor (isopropóxido de titanio), con ácido acético). Con la fase cristalina anatasa, se obtiene una mayor área superficial por unidad de volumen, que con la fase rutilo, de modo que la primera es la recomendable.
2. El tamaño de los poros no debe ser tan pequeño que dificulte que el polímero penetre en ellos, ni debe ser tan grande en las proximidades del vidrio conductor transparente, que permita que el polímero entre en contacto directo con este y se propicie así el proceso de recombinación intermolecular.
3. Debe existir interconectividad entre las nanopartículas, para favorecer la difusión de electrones hacia el vidrio conductor transparente (la interconectividad puede mejorarse con un tratamiento con  $\text{TiCl}_4$ ).
4. Es recomendable la presencia de alrededor de un 15 % de partículas grandes de  $\text{TiO}_2$  (diámetros de 300 nm), para que dispersen la radiación (sobre todo infrarroja) dentro de la película de  $\text{TiO}_2$ , propiciando así una mayor probabilidad de que esta pueda ser absorbida por el tinte.
5. El espesor de la capa de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino no debe ser muy pequeño (porque implica menor área para depositarse el tinte y, por tanto, menor absorción y aprovechamiento de la radiación incidente), ni muy grande (porque eleva la resistencia de dicha capa al paso de los electrones). Para dispositivos similares a los nuestros, algunos autores recomiendan 1100nm.

En correspondencia con los requisitos anteriores, en los últimos años se ha explorado la idea de  $\text{TiO}_2$  multicapas<sup>19,40</sup>. Una propuesta razonable es la siguiente: una primera capa de poros pequeños para evitar el contacto directo del polímero con el vidrio conductor transparente; una segunda capa de poros mayores para propiciar el contacto del polímero con toda la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ; y una tercera capa de grandes partículas (diámetros de unos 300 nm), para producir la dispersión de la radiación (sobre todo infrarroja), favoreciendo así la absorción de esta por parte del tinte.

Otra idea que se ha explorado en los últimos años, es la creación de heterouniones ordenadas, en las cuales se fabrica el  $\text{TiO}_2$  mediante moldes, de modo que presente una estructura ordenada con nanotubos (cilindros de unos 50 nm de diámetro, y más de 100 nm de largo), en los cuales se deposita el polímero sensibilizador y conductor de huecos. Se espera que, con esta estructura, se eviten problemas de fotoinestabilidad y se obtengan buenas eficiencias<sup>41</sup>.

En esta tesis se exploró, de forma muy incipiente, la influencia de algunos de los factores e ideas anteriores, en la eficiencia de las celdas. Se obtuvieron resultados de interés que se reportan en capítulos siguientes. Consideramos, sin embargo, que es muy recomendable ampliar y sistematizar estas investigaciones en el futuro.

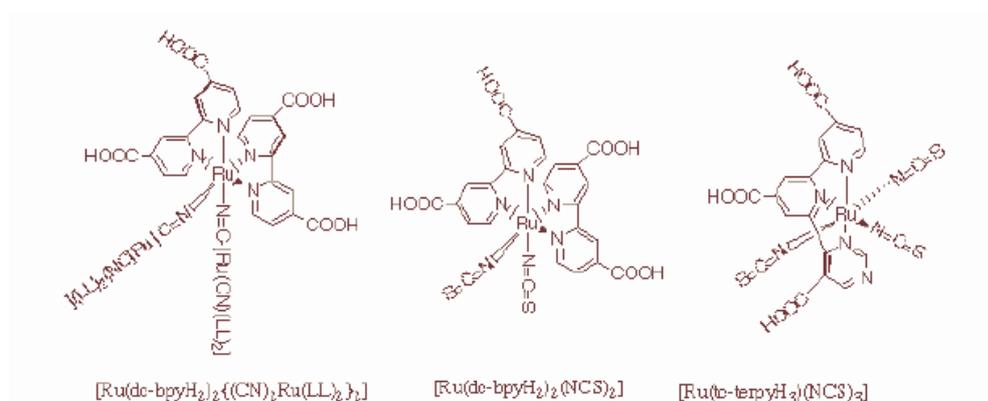
#### **1.5.4 Sensibilizador**

Los sensibilizadores tienen la función de absorber los fotones de la radiación, e inyectar electrones en la banda de conducción de semiconductor aceptor de electrones.

Los requerimientos del sensibilizador ideal, para una celda fotovoltaica de una unión, son<sup>7</sup>:

1. Debe absorber toda la luz por debajo de un umbral de 900nm.
2. Debe estar firmemente unido a la superficie semiconductor aceptor de electrones, e inyectar electrones a la banda de conducción de este, con eficiencia cuántica unitaria.
3. Su potencial redox debe ser lo suficientemente grande, para ser regenerado rápidamente por medio de la donación de electrones, por parte del conductor de huecos.
4. Debe ser suficientemente estable, como para realizar  $10^8$  ciclos redox bajo iluminación, lo cual corresponde a unos 20 años de exposición a la luz natural.

En la siguiente figura se muestran las estructuras moleculares de tres importantes sensibilizadores<sup>42</sup>.



**Figura 1.17. Estructuras moleculares de eficientes sensibilizadores.**

Los llamados grupos de anclaje (por ejemplo, COOH), son de gran importancia, ya que influyen significativamente tanto en la firmeza de la unión del sensibilizador y el semiconductor aceptor de electrones, como en la eficiencia de la transferencia electrónica del primero al segundo.

Cuando el complejo de Ru absorbe un fotón, se produce una excitación del tipo Transferencia de Carga Metal Ligando (MLCT, siglas en inglés). En complejos de Ru, el HOMO suele estar localizado en la región del átomo de Ru, mientras que el LUMO suele ubicarse en la región de los ligandos. Cuando el complejo de Ru absorbe un fotón, un electrón pasa del HOMO al LUMO pero, en virtud de lo anterior, esta transición energética implica, a la vez, un desplazamiento espacial de la carga (desde la parte central del sensibilizador, hacia la zona de contacto con el semiconductor). Una vez ubicado el electrón en la zona de los ligandos, el solapamiento del LUMO del sensibilizador con las funciones de onda correspondientes a niveles energéticos del semiconductor, propicia la transferencia del electrón hacia el semiconductor. Claro está, existe también la posibilidad de que el electrón fotoexcitado experimente la recombinación intramolecular, y realice una transición LUMO→HOMO; o de que se produzca recombinación mediante el paso del electrón del semiconductor, al HOMO del sensibilizador. En la siguiente figura se ilustran tres de los procesos descritos en el párrafo<sup>42</sup>.

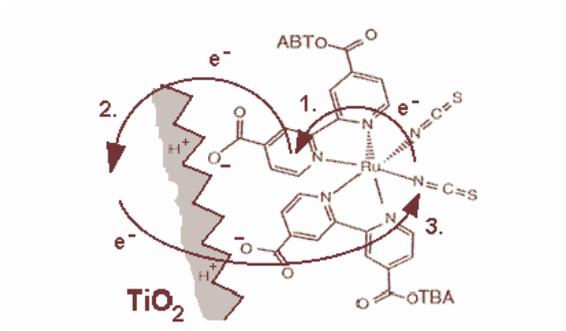


Figura 1.18 Representación de los procesos de excitación (1), inyección de electrones (2) y recombinación de cargas (3).

En la siguiente figura se muestra la influencia de diferentes sensibilizadores en la respuesta espectral de una celda Grätzel<sup>42</sup>.

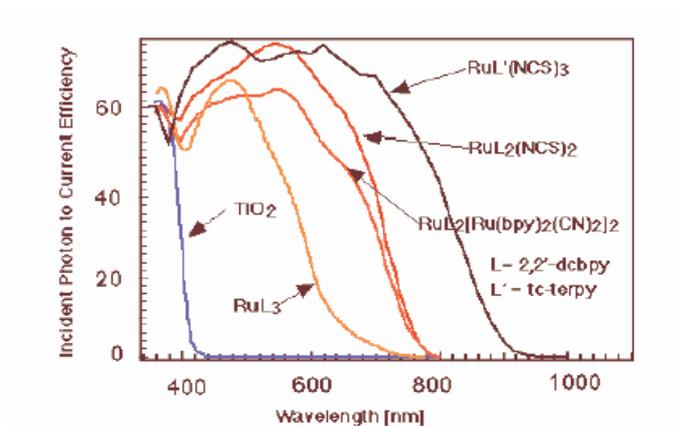


Figura 1.19. Respuesta espectral de una celda Grätzel, sin y con diferentes tintes sensibilizadores.

La deposición de una monocapa de tinte sensibilizador en la superficie nanoestructurada del óxido semiconductor, se suele realizar por medio de la inmersión del electrodo sinterizado, en una solución del tinte sensibilizador, durante unas 24 horas. Se suele calentar el electrodo a unos 120 °C antes de la inmersión, para evitar que el agua atmosférica penetre en sus poros y afecte la adherencia de la monocapa del tinte sensibilizador. En este trabajo de tesis, se siguió este procedimiento.

Actualmente se realizan numerosas investigaciones para obtener sensibilizadores con mejores respuestas, y menores costos, que los compuestos de Ru. En este trabajo de tesis se evaluó la influencia de un tinte sensibilizador (Ru-535) en la eficiencia de las celdas, y las posibilidades de polímeros conductores para cumplir la función de sensibilizadores, simultáneamente con la función de conductores de huecos.

### 1.5.5 Semiconductor orgánico tipo p

Los semiconductores tipo *p* tienen la función de aceptar huecos del catión tinte sensibilizador, y transportar dichos huecos hasta el contacto metálico posterior.

Entre los materiales orgánicos empleados como semiconductores tipo *p* se encuentran sólidos moleculares, y polímeros conductores. Dado que en este trabajo de tesis empleamos los últimos, sólo ellos serán abordados en este punto.

Sobre la base del principio de funcionamiento descrito anteriormente, se pueden establecer los requerimientos generales que deben satisfacer los polímeros, para desempeñar la función de conductores de huecos en celdas solares. Estos requerimientos son (empleando TiO<sub>2</sub> como semiconductor tipo *n*)<sup>17</sup>:

1. Deben ser capaces de penetrar en los poros de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y formar buenos contactos con el sensibilizador adsorbido.
2. Deben ser transparentes en el rango de absorción del tinte sensibilizador.
3. Deben depositarse sobre el TiO<sub>2</sub>, sin disolver ni degradar el tinte sensibilizador.
4. El estado excitado del tinte debe estar más alto que el borde inferior de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, y el estado base del tinte debe estar más bajo que el borde superior de la banda de valencia del polímero conductor tipo *p*, para posibilitar la transferencia de electrones desde el estado excitado del tinte a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, y la transferencia de huecos desde el estado base del tinte a la banda de valencia del polímero conductor de huecos.
5. Deben tener una movilidad de huecos lo suficientemente alta como para impedir la recombinación de cargas.

Estos requerimientos guían, de forma general, las investigaciones encaminadas a lograr buenos polímeros conductores de huecos.

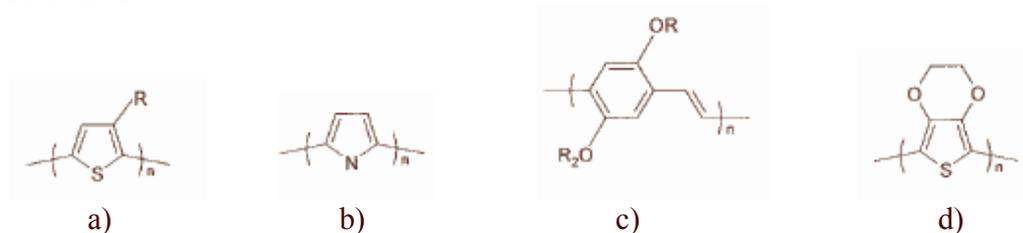
Un polímero es una molécula grande, o macromolécula, formada por la repetición de unidades estructurales (monómeros), enlazadas unas con otras mediante enlaces covalentes. Se denomina polimerización, al proceso de formación de polímeros.

En las primeras seis décadas del siglo XX, se desarrolló la ciencia de los polímeros sobre bases moleculares, se perfeccionaron los procedimientos de fabricación de polímeros y surgió la moderna industria del plástico. En la actualidad, los polímeros sintéticos se usan en mayor cantidad que cualquier otro material (tanto en volumen como en peso, aún cuando los polímeros tienen densidades cercanas a la unidad)<sup>43</sup>.

Los polímeros desarrollados y estudiados en las primeras décadas del siglo pasado son saturados: cada átomo de carbono está unido a cuatro átomos vecinos, de modo que los cuatro electrones de valencia de cada átomo de carbono, participan en enlaces covalentes. Estos polímeros son aislantes eléctricos<sup>43</sup>.

Luego se desarrollaron y estudiaron polímeros conjugados. Los polímeros conjugados no dopados, se comportan como semiconductores; pero si se dopan, pueden convertirse en conductores. En los polímeros conjugados, cada átomo de carbono está unido a tres átomos vecinos, y se forman estructuras con enlaces dobles y simples alternados. El átomo de carbono tiene 6 electrones, y posee la configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z$ . Se pueden formar orbitales híbridos (hibridación  $sp^2$ ), para sus cuatro electrones de valencia:

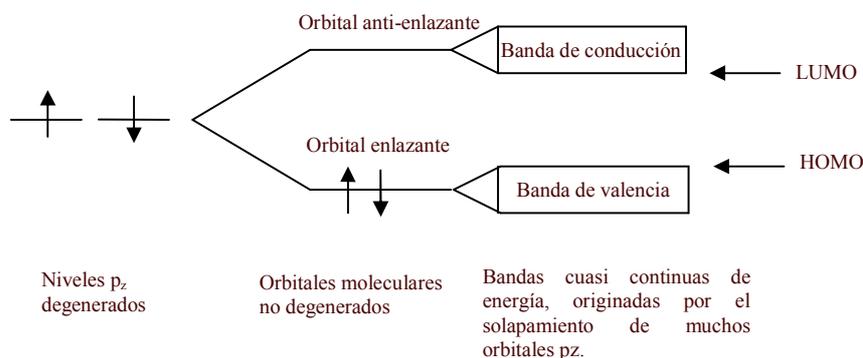
$1s^2(2sp^2)^1(2sp^2)^1(2sp^2)^12p_z^1$ . Los tres orbitales híbridos  $sp^2$  forman enlaces covalentes: uno con cada átomo de carbono que se encuentre a cada lado del átomo en cuestión, y el tercero, con un átomo de hidrógeno u otro grupo. El cuarto electrón de valencia ocupa el orbital  $p_z$ . Los orbitales  $p_z$  de átomos vecinos se solapan, y crean enlaces  $\pi$  deslocalizados que se extienden a todo lo largo de la estructura polimérica. La estructura más estable es la planar (con los orbitales  $p_z$  perpendiculares al plano), dado que en esta el solapamiento de los orbitales  $p_z$  es máximo<sup>20</sup>. En la siguiente figura se muestran algunos polímeros conductores de interés para el campo solar fotovoltaico.



**Figura 1.20 Polímeros conjugados de interés para el campo fotovoltaico: a) Poli(3-alkiltiofenos), b) Polipirrol, c) Poli(2,5 dialkoxi) parafenileno vinileno, y d) Polietileno dioxitiofeno (PEDOT)**

En este trabajo de tesis se emplearon Poli(3-alkiltiofenos): Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y Poli(3-octiltiofeno) (P3OT).

Si no hubiera interacción entre los orbitales  $p_z$  de dos átomos adyacentes de carbono, dichos orbitales serían degenerados (a cada uno le correspondería una función de onda diferente, pero ambos tendrían la misma energía). Sin embargo, la interacción entre ambos rompe esta degeneración. Estos orbitales atómicos se combinan dando lugar a un par de orbitales moleculares  $\pi$ : uno enlazante, y uno antienlazante con mayor energía que el anterior. La interacción de los orbitales  $p_z$  de muchos átomos, da lugar a una gran cantidad de orbitales enlazantes y antienlazantes. Los orbitales enlazantes se agrupan en una banda denominada de valencia, y los antienlazantes en una denominada de conducción (similares a las bandas de valencia y conducción de los materiales inorgánicos). La siguiente figura ilustra esta situación<sup>20</sup>.



**Figura 1.21 Representación de la formación de las bandas de energía, por la interacción de muchos orbitales  $p_z$ .**

Los enlaces formados por orbitales  $\pi$ , son más débiles que los formados por orbitales  $sp^2$ , y los electrones en el sistema  $\pi$  deslocalizado tienen menor energía de enlace. Estos electrones, por tanto, dominan las propiedades ópticas y eléctricas de estos sistemas, mientras que los orbitales  $sp^2$  garantizan la estabilidad de la estructura polimérica<sup>20</sup>.

La diferencia entre la energía mínima de la banda de conducción y la energía máxima de la banda de valencia, es el gap del material. Dado el valor que suele tener el gap, estos materiales clasifican como semiconductores. Cuando incide luz sobre un polímero semiconductor, se absorben los fotones cuyas energías son mayores que el gap del polímero, y no se absorben los de energía menor que dicho gap. El gap, pues, regula el comportamiento óptico del polímero, de forma similar a como ocurre en el caso de los semiconductores inorgánicos. Se ha comprobado que, en la medida en que es mayor el número de electrones que participa en el sistema  $\pi$ , más anchas son las bandas y más pequeño es el gap. El gap depende, pues, de la composición atómica de los monómeros, y de la extensión y grado de perfección de las cadenas. Controlando, en principio, estos elementos, se puede regular esa importante propiedad<sup>20</sup>.

Cuando el polímero cumple exclusivamente la función de conductor de huecos, es conveniente que su gap sea grande, de modo que no absorba en la región del espectro en que absorbe el tinte sensibilizador, pues entorpecería la función de este, y disminuiría la eficiencia de la celda solar. En la actualidad se desarrollan muchas investigaciones para controlar el gap de los polímeros.

Una importante diferencia entre los semiconductores inorgánicos cristalinos y los semiconductores poliméricos, es la siguiente: En los semiconductores inorgánicos cristalinos, la creación de un estado excitado (por ejemplo, el producido porque un electrón absorbe un fotón y pasa de la banda de valencia a la banda de conducción), no produce ningún cambio en la estructura atómica (disposición y orientación espacial de los átomos), ni en la estructura energética electrónica (distribución espacial de los niveles energéticos de las bandas de valencia y de conducción), del material. En los polímeros semiconductores, sin embargo, sucede que las fuerzas intramoleculares pueden ser mucho mayores que las fuerzas intermoleculares, y esto provoca que el polímero se comporte como un semiconductor cuasi unidimensional. En estas condiciones, al formarse un estado excitado (por absorción de luz, o por adición o remoción de cargas, etc.), ocurre una modificación estructural y electrónica en el segmento conjugado donde se formó el estado excitado, que posibilita que este estado se relaje y pase a un nivel energético de mínima energía, ubicado en la banda prohibida del material<sup>20</sup>. El par electrón-hueco fotogenerado, o la partícula cargada añadida, o removida, no existen como partículas cuasi libres en una estructura atómica y energética rígida (como ocurre en un semiconductor nanocristalino inorgánico), sino que están acompañadas de una modificación molecular y electrónica, formando esta unidad nuevas cuasi partículas (excitones, polarones, bipolarones), que existen, interactúan, se transportan, y pueden destruirse.

Según lo anterior, las partículas cargadas se encuentran en una especie de pequeños pozos de potencial (más o menos deslocalizados dentro de un dominio conjugado), con cierta barrera energética, y necesitan cierta energía de activación para vencer dicha barrera (salto), y moverse hacia otro sitio (en el cual también ocurrirá la deformación estructural y electrónica que estabiliza el estado excitado, y lo relaja a un nivel de mínima energía (pozo de potencial)). Este movimiento se puede representar como una serie de saltos entre pozos de potencial adyacentes. Existe el

movimiento intramolecular de una carga, dentro de una cadena polimérica, y el movimiento intermolecular de una carga entre cadenas poliméricas adyacentes; el primero es más eficiente<sup>34</sup>.

La movilidad ( $\mu$ ) es la velocidad que adquiere una partícula cargada por unidad de campo eléctrico aplicado. En los semiconductores orgánicos, la movilidad es dependiente del campo ( $E$ ), y suele seguir la ley fenomenológica de Poole-Frenkel<sup>34</sup>:

$$\mu \propto \exp(\sqrt{E})$$

La necesidad de una energía de activación para que la carga se mueva de un sitio a otro, implica que la movilidad debe depender de la temperatura. Se han propuesto distintas relaciones<sup>20</sup>:

$$\mu \propto \exp(-T_0/T)$$

$$\mu \propto \left[ -(T_0/T)^2 \right]$$

La magnitud  $T_0$ , es una constante relacionada con la energía de activación.

Las relaciones propuestas no describen completamente la dependencia observada de la movilidad con el campo eléctrico y la temperatura, en materiales conjugados. La búsqueda de modelos teóricos satisfactorios, para describir el transporte de partículas cargadas en materiales conjugados, sigue siendo una dirección de investigación en la actualidad.

Como ya se dijo, la función principal del semiconductor tipo  $p$  es la conducción de huecos desde el tinte sensibilizador hasta el contacto metálico posterior. El transporte de huecos a través del polímero semiconductor tipo  $p$ , ocurre mediante el mecanismo de saltos (hopping, en inglés), descrito anteriormente. Para que la celda tenga una buena eficiencia, es necesario que dicha movilidad sea lo suficientemente alta como para que ocurra rápidamente la regeneración del tinte (donación de un electrón del polímero al HOMO del tinte), y no se produzca la recombinación intramolecular (paso de un electrón desde el LUMO al HOMO del tinte), o la recombinación desde el semiconductor  $n$  (paso de un electrón desde la banda de conducción, o desde los estados trampas de la banda prohibida, del semiconductor  $n$  al tinte). Es muy importante, pues, conocer qué aspectos o parámetros estructurales favorecen la movilidad de los portadores de carga, con vistas a diseñar celdas solares de mayores eficiencias.

Las movilidades de electrones y huecos en semiconductores inorgánicos cristalinos, puede ser del orden de  $10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . En los semiconductores orgánicos, suele ser mucho menor ( $10^{-2} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ), en virtud del modo (por medio de saltos), en que suelen moverse las cargas a través de ellos<sup>34</sup>.

Se ha establecido experimentalmente que mientras mayor es el orden molecular del polímero, mayor es la movilidad. Por ejemplo, la movilidad de Poli-3alkiltiofenos regioregulares (RR-P3AT), es de aproximadamente  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , mientras que la de Poli-3alkiltiofenos desordenados, es varios órdenes menor. El orden molecular depende de las condiciones de elaboración del polímero. En la actualidad se investigan procedimientos para obtener polímeros ordenados<sup>34</sup>.

En el presente trabajo de tesis, se evaluaron poli(3-alkiltiofenos) (P3HT y P3OT) de diferentes grados de regioregularidad, como conductores de huecos en celdas solares. En capítulos siguientes, se muestran los resultados.

La movilidad depende, también, de la orientación de las cadenas poliméricas con respecto a la dirección en que se deben mover las cargas. En el caso de una celda solar, las cargas se deben mover en direcciones perpendiculares a los electrodos. Como el movimiento dentro de una cadena suele ser más rápido que de una cadena a otra, entonces es conveniente que las cadenas poliméricas estén orientadas perpendicularmente a los electrodos. La orientación de las cadenas con respecto a los sustratos, depende de la forma en que se deposita la película de polímero. Dos procedimientos muy usados son el recubrimiento por giro (spin-coating, en inglés), y la fundición por goteo (drop casting, en inglés) (estos métodos se describen en el siguiente capítulo). En el primer caso, las cadenas suelen orientarse paralelas al sustrato; mientras que en el segundo, suelen orientarse perpendiculares al sustrato<sup>44</sup>.

Por lo anterior, debiera esperarse obtener mejor movilidades y, por tanto, mayores eficiencias, con polímeros depositados por drop casting. Sin embargo, hay otros factores que influyen. Un factor de gran influencia es el espesor del polímero que debe atravesar la carga. Mientras mayor sea dicho espesor, más demoran las cargas en atravesarlo, más demora el polímero en regenerar el tinte, más significativa es la recombinación, y menores son las eficiencias obtenidas en la celda. Con spin-coating se obtienen menores espesores. Como se observa, cada método tiene ventajas y desventajas por lo que, en muchas ocasiones, los resultados con ambos métodos son similares.

En el presente trabajo de tesis, se aplicaron ambos métodos (spin-coating y goteo), en la deposición de películas de polímeros para celdas solares. En capítulos siguientes, se muestran los resultados.

Si se emplea el método spin-coating, el espesor de la película de polímero depende de la velocidad de giro (a mayor velocidad, menor espesor), y de la concentración del polímero en la solución que se emplea (a menor concentración, menor espesor). En este trabajo de tesis se exploró la influencia de la concentración del polímero en la solución para spin-coating, en el espesor de la película de polímero, y en la eficiencia de la celda.

Además de la función de conductor de huecos, un polímero puede, al mismo tiempo, cumplir la función de sensibilizador. En este caso, el polímero debe absorber fotones, deben generarse pares electrón-hueco en él, debe transferir electrones al semiconductor  $n$ , y debe transportar huecos hasta el contacto metálico posterior, penetrando así electrones desde dicho contacto a la banda de valencia del polímero, y cerrándose el ciclo mediante el cual se convierte energía radiante en eléctrica.

En el caso de los polímeros, los pares electrón-hueco tienen la importante peculiaridad de que su energía de enlace es mucho mayor (0.4 – 1.4 eV), que la de los pares electrón-hueco formados en semiconductores inorgánicos cristalinos. Se denomina excitón, a un par electrón-hueco con una gran energía de enlace.

Como se observa, para una misma distancia de separación entre las cargas del par, la energía de enlace del mismo es mayor para el caso del par generado en el politiofeno, que para el generado en el silicio.

El electrón y el hueco de un par, se atraen por una fuerza de Coulomb, cuya expresión es:

$$F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

Donde:

$q$ : Carga del protón.

$r$ : Distancia entre el electrón y el hueco.

$\epsilon_0$ : Permitividad del vacío.

$\epsilon_r$ : Constante dieléctrica del medio.

Para una distancia  $r$  dada, la fuerza de atracción aumenta con la disminución de la constante dieléctrica. Los semiconductores orgánicos tienen constantes dieléctricas menores que los inorgánicos; de ahí, la elevada energía de cohesión del par electrón-hueco (excitón), en dichos materiales. Para separar las cargas de un excitón se necesita un campo eléctrico grande. Estos campos pueden formarse en la interfase entre el polímero y un material aceptor de electrones. Esto significa que el excitón fotogenerado debe moverse, por difusión, hasta la interfase donde ocurrirá la separación de cargas.

Otros aspectos muy importantes de los excitones son su pequeño tiempo de vida, y su pequeña longitud de difusión. El tiempo de vida de un excitón puede ser de nanosegundos, y la longitud de difusión puede ser de 5 a 20 nm. Los excitones no viajan más allá de sus longitudes de difusión, porque se recombinan<sup>34</sup>.

De lo dicho en los dos párrafos anteriores se desprende que, la distancia entre el sitio donde se genera el excitón y la interfase donde se separan las cargas, no debe exceder la pequeña distancia de difusión de los excitones; de lo contrario, estos se recombinan y no se aprovechan para la generación de corriente eléctrica.

Lo anterior significa que la zona activa del polímero es una delgada capa (de unos 20 nm de espesor), alrededor de la superficie del semiconductor  $n$  con el que está en contacto. Por lo tanto, la superficie de contacto debe ser la mayor posible. Con un semiconductor  $n$  nanocristalino (por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$  nanocristalino), se puede lograr esta condición. Afortunadamente, los polímeros suelen tener coeficientes de absorción grandes ( $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), de modo que bastan unas decenas de nm, para que logren una buena absorción de la radiación incidente<sup>33</sup>.

Sobre la base de lo dicho anteriormente, es posible establecer los requerimientos generales que deben satisfacer los polímeros semiconductores para cumplir la función de sensibilizadores en celdas solares. Estos requerimientos son (con  $\text{TiO}_2$  como semiconductor  $n$ )<sup>17</sup>:

1. Deben absorber en la parte visible del espectro, y deben realizar una transferencia electrónica altamente eficiente a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ .

2. Deben poseer una gran longitud de difusión de excitones, para evitar la recombinación de cargas. La longitud de difusión de excitones debe ser mayor que la distancia entre el aceptor de electrones y el polímero semiconductor, para que se logre una eficiente separación de cargas.
3. Deben llenar los poros del TiO<sub>2</sub>. De lo contrario, quedan aisladas algunas cadenas poliméricas y, por tanto, cierta fracción de los portadores de carga fotogenerados no alcanzará la interfase con el TiO<sub>2</sub>, que es donde ocurre la separación de las cargas.

En la actualidad se investigan intensamente diferentes morfologías para la interfase polímero - semiconductor *n*, con el interés de satisfacer estos requerimientos y obtener celdas con mayores eficiencias.

En el presente trabajo de tesis se exploran las posibilidades de poli(3-alkiltiofenos) (P3OT y P3HT), para cumplir la función de sensibilizadores. En capítulos siguientes, se muestran los resultados.

### **1.5.6 Contacto metálico**

La función del contacto metálico, en las celdas que abordamos, es aceptar huecos del polímero, donando electrones a la banda de valencia de este. Conviene que el contacto entre el metal y el polímero sea ohmico, con la menor resistencia posible a la transferencia de cargas<sup>45</sup>.

Como se indicó antes, se suelen emplear diferentes metales para cumplir esta función (Au, Pt, Ag, Al, Cu). Se ha observado que, por ejemplo, a diferencia de la Ag (función de trabajo: 4.2 eV) y del Al (función de trabajo: 4.3 eV), el Au (función de trabajo: 5.1 eV) realiza un contacto ohmico con el P3OT (energía de Fermi: 5.15 eV)<sup>46</sup>. En las celdas elaboradas en esta tesis, se empleó el Au para el contacto metálico.

## Capítulo 2. Materiales y Métodos

En este capítulo se presentan los procedimientos mediante los cuales se elaboraron los materiales, las películas y las celdas solares, así como las técnicas empleadas para caracterizarlos.

### 2.1 Materiales

#### 2.1.1 Substrato conductor transparente: ITO.

Como substrato conductor transparente se empleó el ITO: 25×75×1.1 mm, SiO<sub>2</sub> passivated / Indium Tin Oxide coated one surface, Rs = 8-12 Ω. Delta Technologies, Limited. Stillwater.

#### 2.1.2 Semiconductor inorgánico conductor de electrones: TiO<sub>2</sub> nanocrystalino.

Como semiconductor inorgánico conductor de electrones, se empleó dióxido de titanio nanocrystalino (TiO<sub>2</sub>-nc). Como ya se indicó, el proceso de elaboración de la película de TiO<sub>2</sub> tiene una gran influencia en su microestructura y esta, a su vez, influye significativamente en la eficiencia de la celda.

En la elaboración de la películas de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino, se emplearon los métodos Sol-Gel y Recubrimiento por inmersión. En general, se procedió de la siguiente manera:

1. Se elaboró una suspensión coloidal o sol-gel de TiO<sub>2</sub>, por medio de la hidrólisis y poli condensación de isopropóxido de titanio (precursor).
2. Se depositó la película de TiO<sub>2</sub> en el substrato conductor transparente, por medio de la inmersión del substrato en la suspensión coloidal (Recubrimiento por inmersión).
3. Se horneó la película (formación definitiva del gel de TiO<sub>2</sub>).

Se siguieron dos procedimientos específicos (dentro de los métodos Sol-Gel y Recubrimiento por inmersión), para elaborar las suspensiones coloidales y las películas de TiO<sub>2</sub>. Estos procedimientos fueron elaborados por investigadores del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), y estaba comprobado que con ellos se obtenía TiO<sub>2</sub> nanocrystalino. Se presentan a continuación.

#### Procedimiento 1 (P1) para la elaboración de la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>

El procedimiento 1 (P1) para la elaboración de la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, consta de los siguientes pasos:

1. En un matraz de bola, de fondo plano y con dos bocas, en un baño de hielo (temperatura aproximada de 0<sup>0</sup>C), y bajo agitación constante:
  - Se adicionan 40 ml de isopropóxido de titanio (IV) (97%, SIGMA-ALDRICH), con una pipeta volumétrica.

- Después, se adicionan 36.1 ml de etanol absoluto (J.T. Baker), cuidando de que el etanol resbale por las paredes del matraz de forma lenta.
2. Por otra parte, en un vaso de precipitados se prepara una mezcla de: 36.1 ml de etanol absoluto, 2.35 ml de agua desionizada, y 0.67 ml de HCl (J.T. Baker, 36.5-38.0%) con el fin de catalizar la hidrólisis. Se vacía la mezcla en un embudo de adición, el cual es previamente cubierto con un baño de hielo.
  3. Se conecta el embudo de adición al matraz, y la mezcla se añade por goteo, cuidando de mantener siempre la temperatura del baño a 0°C. El goteo debe ser muy lento.
  4. Una vez que termina de gotear la mezcla, la solución permanece en agitación por 24 horas, y se deja que el baño tome la temperatura ambiente. Entonces, la solución está lista para ser utilizada.

### Procedimiento 2 (P2) para la elaboración de la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>

El procedimiento 2 (P2) para la elaboración de la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, consta de los siguientes pasos:

1. Se vierten 8 ml de HCl (J.T. Baker, 36.5-38.0%) en un recipiente.
2. Se añaden 100 ml de 2-propanol (J.T. Baker), y se deja en agitación unos minutos.
3. Se añaden, por goteo, 8 ml de isopropóxido de titanio (IV) (97%, SIGMA-ALDRICH), manteniendo la agitación. Una vez terminado el goteo, la solución se deja en agitación durante 1 hora.
4. Se conserva la solución en condiciones de refrigeración durante 15 días, al cabo de los cuales está lista para usarse.

En las suspensiones coloidales así elaboradas, se realizaron las inmersiones de los sustratos, según se describe en la sección 2.2.

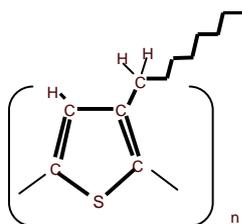
#### **2.1.3 Tinte sensibilizador: Ru-535.**

Como tinte sensibilizador se empleó una solución de Ru-535 ((2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylate)Ru(II)), en alcohol etílico, a una concentración de  $6 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ .

#### **2.1.4 Semiconductores orgánicos conductores de huecos: P3HT y P3OT.**

Como semiconductores orgánicos conductores de huecos, se emplearon poli(3-alkiltiofenos): poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y poli(3-octiltiofeno) (P3OT).

En la siguiente figura se muestra el P3OT, el cual tiene 8 carbonos en su cadena lateral. El P3HT tiene 6 carbonos en dicha cadena.



**Figura 2.1 Poli(3-octiltiofeno) (P3OT).**

Se emplearon polímeros comerciales (ALDRICH), y polímeros elaborados en el Laboratorio de Síntesis de Polímeros, del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicada (CIICAp):

- P3HT Comercial: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), regioregular,  $M_n \sim 17500$ ,  $(C_{10}H_{18}S)_n$ , ALDRICH.
- P3OT, Comercial: Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl), regioregular,  $M_w \sim 25000$ ,  $(C_{12}H_{18}S)_n$ , ALDRICH.
- P3HT, elaborado en el CIICAp.
- P3OT, elaborado en el CIICAp.

En el CIICAp, se elaboró P3OT bajo dos condiciones diferentes. Estos dos P3OT se denominaron: P3OT(CIICAp-I) y P3OT(CIICAp-II).

A continuación se describen los procesos de elaboración de los polímeros en el CIICAp.

### Síntesis de los polímeros P3OT y P3HT

Para la síntesis de ambos polímeros se siguieron, en general, los siguientes pasos:

1. Destilación del monómero (3OT ó 3HT).
2. Síntesis del polímero (P3OT ó P3HT).
3. Extracción de la parte soluble del polímero (P3OT ó P3HT).

A continuación se describen los pasos anteriores, para el caso del P3OT.

### Destilación del monómero 3OT

Para la destilación del monómero se empleó el siguiente material:

- 2 termómetros
- 1 trampa
- chaqueta
- termostato
- escalerilla
- matraz con 2 bocas
- torre de destilación con refrigerante

- algodón
- papel de aluminio
- mangueras
- 3 matraces pequeños
- boquilla con 3 entradas
- medidor de presión
- bomba de vacío
- recirculador
- parrilla de agitación
- monómero 3OT (97% de pureza; P.M= 196.35; Densidad= 0.92 g/ml; Sigma Aldrich Inc.)

Parte del material (3 matraces pequeños, boquilla con 3 entradas, columna de destilación, matraz con 2 bocas, y agitador), se lavó con acetona y se introdujo en el horno a 55 °C, durante 15 horas.

En la figura siguiente, se muestra la instalación para la destilación del monómero 3OT.



**Figura 2.2. Instalación para la destilación del monómero (3OT).**

Una vez estable la presión medida en la instalación (debe estar entre 4 y 10 torr), se agregó el monómero a destilar (10 ml de 3OT), el agitador y las perlas de ebullición. Se alternaron los matraces pequeños, para recopilar el monómero destilado. La destilación se produjo con el matraz de dos bocas a una temperatura de 120 °C, y la columna a una temperatura de 110 °C. En tres horas y media se obtuvo 6 ml de 3OT destilado.

#### Síntesis del polímero P3OT(CIICAp-I)

Se realizó la síntesis química del P3OT, con monómero comercial 3OT, y FeCl<sub>3</sub> al 97%.

Para la síntesis del polímero se empleó el siguiente material:

- 6 tapones

- 3 matraces de 3 bocas de 250 ml
- 1 charola de aluminio
- 1 micropipeta o pipetas
- 1 espátula
- 2 agitadores
- 3 vasos de precipitado
- 1 cánula
- bomba de vacío
- globo con nitrógeno
- papel de filtro

Los reactivos químicos empleados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 2.1** Reactivos químicos empleados en la síntesis de P3OT.

Reactivo	Fórmula química	Especificaciones	Proveedor
3-octiltiofeno (3OT)	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	97% de pureza	SigmaAldrich. Inc.
Cloruro de hierro III	FeCl <sub>3</sub>	97% de pureza	SigmaAldrich. Inc
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	99.7% de pureza	J.T. Baker
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	99.9% de pureza	Fermont
Acido Clorhídrico	HCl	36.5-38.0%	J.T. Baker
Acetona	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	99.7% de pureza	J.T. Baker
Hidróxido de amonio	(NH <sub>4</sub> OH)	28.0-30.0%	J.T. Baker
Ácido etilendiaminotetraacético* (EDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	99.4-100.06%	Sigma Aldrich. Inc
Agua Desionizada	H <sub>2</sub> O	-	-

\*En el caso de P3OT(CIICAp-II).

La síntesis se realizó mediante los siguientes pasos:

1. Se lavó parte del material (6 tapones, 3 matraces de 3 bocas de 250 ml, charola de aluminio, espátula, 2 agitadores), con acetona y se introdujo al horno a 80 °C durante 15 horas, para eliminar por completo la humedad.
2. Dentro de la cámara de guantes, previamente purgada, se realizó lo siguiente:
  - En un matraz de 3 bocas de 500 ml, se introdujeron 6.75 gamos de FeCl<sub>3</sub> anhidro al 97%, y un agitador.
  - En otro matraz de 3 bocas de 500 ml, se agregaron 6 ml de 3OT comercial (previamente destilado), y un agitador.
 Ambos matraces se taparon, y se sacaron de la cámara de guantes.
3. En un tercer matraz, se vertieron 255 ml de cloroformo y se taparon las bocas del matraz, y se purgó con nitrógeno, con la ayuda de un globo y una bomba de vacío.
4. Con la ayuda de la cánula se agregaron los 255 ml de cloroformo, al matraz que contiene el FeCl<sub>3</sub>.

5. En el mismo tercer matraz, se vertieron 67.59 ml de cloroformo, se taparon las bocas del matraz, y se purgó nuevamente (como en el punto 3).
6. Con la ayuda de la cánula se agregaron los 67.59 ml de cloroformo, al matraz que contiene los 6 ml de 3OT comercial.
7. Ambos matraces se colocaron en agitación durante unos 30 minutos.
8. Utilizando una cánula, se agregó lentamente la mezcla que contiene el monómero con cloroformo, a la mezcla que contiene el cloruro de hierro con cloroformo.
9. La mezcla se agitó por 24 horas, a temperatura ambiente.
10. Después de 24 horas de agitación, la mezcla se vertió a partes iguales, en 2 matraces con 450 ml de metanol en cada uno. Los matraces se pusieron en agitación durante 30 minutos. El polímero precipitó.
11. Una vez precipitado, el polímero se filtró. El polímero queda impregnado en el papel filtro, y se procede a realizar los lavados.
12. Se realizaron los lavados del polímero, en:
  - 1) Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).
  - 2) Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 10 %.
  - 3) Acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).
  - 4) Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 10%.
  - 5) Agua desionizada.Los lavados se realizan para remover el oxidante. Los lavados se realizan tres veces con cada sustancia.
13. Una vez terminado el último lavado, el precipitado se secó en el horno a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas, en un matraz.

#### Extracción del polímero P3OT(CIICAp-I)

Este proceso se realizó para separar la parte soluble del polímero (en cloroformo), de la parte insoluble.

La extracción se realizó mediante los siguientes pasos:

1. El precipitado ya pesado y seco, se introdujo en el dedo.
2. El dedo se introdujo dentro del extractor Soxhlet.
3. En un matraz correspondiente a dicho extractor, se introdujo un agitador magnético, y se vertieron 100 ml de cloroformo. Se unió el matraz al extractor.
4. Se empleó un termostato para controlar la temperatura (3.5), y se realizó la agitación a 8 rpm.
5. Una vez culminada la separación de las dos partes del polímero (soluble e insoluble), se tomó la parte soluble y se puso a evaporar. Se pesó la parte seca, que es el polímero obtenido.

#### Síntesis del polímero P3OT(CIICAp-II)

La síntesis del polímero P3OT(CIICAp-I), se realizó siguiendo los mismos pasos que para el P3OT(CIICAP-I), excepto por dos diferencias:

- 1) Los pasos 7, 9 y 10 se hicieron, en este caso, en baño de hielo (la temperatura osciló entre  $-13\text{ }^\circ\text{C}$  y  $19\text{ }^\circ\text{C}$ ).

2) Luego del lavado con hidróxido de amonio, se realizó un lavado con EDTA (2 gramos de EDTA, aforado a 200 ml con la solución con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 10 %). Luego se realizó el lavado con agua desionizada.

Estos cambios propiciaron que el P3OT(CIICAP-II) fuera más soluble que el P3OT(CIICAP-I). Fue innecesario, en este caso, el proceso de extracción (todo el P3OT(CIICAP-II) fue soluble), y permitió un total aprovechamiento del polímero elaborado.

### Síntesis del polímero P3HT(CIICAp-I)

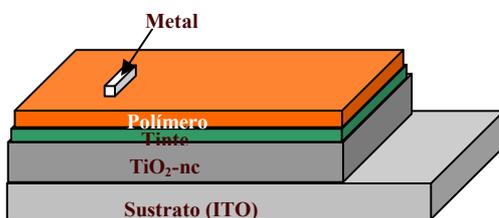
La síntesis del P3HT(CIICAp-I) a partir del monómero 3HT, se realizó siguiendo pasos similares a los empleados para obtener el P3OT(CIICAp-I)

#### **2.1.5 Contacto metálico: Au.**

Para el contacto metálico posterior se empleó oro (Good Fellow, High purity - 99.99 %), el cual fue depositado por evaporación, según se describe en la sección 2.

## **2.2 Elaboración de las celdas solares**

La siguiente figura muestra la configuración general de las celdas solares elaboradas:



**Figura 2.3 Configuración general de las celdas elaboradas.**

Para fabricar las celdas solares, se realizaron los siguientes pasos:

1. Lavado del sustrato conductor transparente (ITO).
2. Deposición de películas de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino ( $\text{TiO}_2\text{-nc}$ ) sobre el sustrato.
3. Deposición de capa de tinte sensibilizador (Ru-535), sobre película de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino.
4. Deposición de capa de polímero sobre el  $\text{TiO}_2$  nanocristalino, o sobre el tinte.
5. Deposición del contacto metálico de Au sobre la capa de polímero.

A continuación se describen detalladamente cada uno de estos pasos.

### Lavado del sustrato conductor transparente (ITO)

El lavado de sustratos se realizó mediante los siguientes pasos:

1. Se prepara un recipiente con agua y detergente en polvo (o jabón líquido industrial).
2. Se depositan los sustratos en el recipiente durante unos 10 minutos.
3. Se frota cada sustrato con una gasa mojada en el agua con detergente, durante unos 3 minutos.
4. Se enjuaga cada sustrato con agua de la pila a cierta presión, durante unos 2 minutos.
5. Se enjuaga cada sustrato con agua desionizada, o destilada, durante unos 2 minutos.
6. Se le realiza a cada sustrato un baño ultrasónico en acetona, durante 10 minutos.
7. Se le realiza a cada sustrato un baño ultrasónico en 2-propanol, durante 10 minutos.
8. Cada sustrato se seca con flujo de argón.

#### Deposición de películas de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino (TiO<sub>2</sub>-nc) sobre el sustrato.

La deposición de películas de dióxido de titanio nanocrystalino (TiO<sub>2</sub>-nc), se realizó mediante los siguientes pasos:

1. Se lavaron con etanol las copas para inmersiones y se secaron con secadora de mano.
2. Se vertió la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub> directamente desde los frascos a las copas para inmersiones.
3. Se realizaron las inmersiones de los sustratos en la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub> de forma automatizada (software “SolGel2”).
4. Se removió el TiO<sub>2</sub> en el lado de vidrio del sustrato, frotando ligeramente con algodón impregnado en etanol. Se secó el sustrato con secadora de mano.
5. Se hornearon las películas de TiO<sub>2</sub>:
  - En el caso de varias inmersiones en la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, elaborada por el procedimiento 1 (TiO<sub>2</sub>(P1)): Después de cada inmersión, se hornearon las películas de TiO<sub>2</sub> a 350 °C, durante 10 minutos. Luego de la última inmersión, el horneado se realizó a 350 °C, durante 3 horas y media.
  - En el caso de varias inmersiones en la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, elaborada por el procedimiento 2 (TiO<sub>2</sub>(P2)): Después de cada inmersión, se hornearon las películas de TiO<sub>2</sub> a 350 °C, durante 10 minutos. Luego de la última inmersión, el horneado se realizó a 350 °C, durante 30 minutos.

Los sustratos se introducen en el horno cuando este alcanza la temperatura de 350 °C y, luego del tiempo de horneado, se extraen del horno y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

#### Deposición de capa de tinte sensibilizador sobre película de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino

La deposición de la capa de tinte sensibilizador sobre la película de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino, se realizó mediante los siguientes pasos:

1. Se vertió solución de Ru-535 y alcohol etílico ( $6 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ), en recipiente con ranuras para colocar sustratos.

2. Se colocaron los sustratos con las películas de TiO<sub>2</sub> en el horno, a una temperatura de 150 °C, durante unos minutos. Esto se realizó para eliminar las moléculas de agua que pudiera tener en su superficie el TiO<sub>2</sub> (hidrofílico), las cuales pueden afectar la unión del tinte con el TiO<sub>2</sub>.
3. Se sacaron los sustratos del horno, y cuando alcanzaron una temperatura entre 110 y 130 °C, se introdujeron en el recipiente con la solución de Ru-535. Se cubrió el recipiente con papel aluminio, y se dejó en reposo durante 24 horas.
4. Se extrajeron los sustratos, y se lavaron con alcohol etílico, dejando correr suavemente este por el sustrato.
5. Se secaron los sustratos con secadora de mano.

### Deposición de capa de polímero sobre el TiO<sub>2</sub> nanocristalino, o sobre el tinte

Para depositar la capa de polímero sobre el TiO<sub>2</sub> nanocristalino, o sobre el tinte, se emplearon dos métodos:

1. Fundición por goteo (drop-casting, en inglés).
2. Recubrimiento por giro (spin-coating, en inglés).

Cuando se aplicó el método de Fundición por goteo (en lo adelante, goteo), se siguieron los siguientes pasos:

1. Se prepararon las soluciones de polímero en tolueno, con diferentes concentraciones (5, 10, 20 y 30 mg de polímero/ml de tolueno), vertiendo en un frasco 1 ml de tolueno (J.T. Baker), echando luego en el frasco la masa requerida de polímero seco, y poniendo el frasco en baño ultrasónico durante unos 15 minutos, para que el polímero se disuelva completamente.
2. Se colocó el sustrato en una plancha de agitación y horneado, una temperatura de unos 40 °C. Con una pipeta, se vertieron 6 o 7 gotas de la solución de polímero. El sustrato con el polímero depositado, se dejó en reposo durante varios minutos.
3. Se removió con un cotonete impregnado en tolueno, el polímero depositado en una zona del ITO (en la cual se hace el contacto eléctrico con el circuito exterior).
4. Se hornearon los sustratos con las películas de polímero en condiciones de vacío (presión de 30 mTorr), a una temperatura de 80 °C, durante 3 horas.

Cuando se aplicó el método de Recubrimiento por giro (en lo adelante, spin-coating), se siguieron los siguientes pasos:

1. Se prepararon las soluciones de polímero en tolueno con diferentes concentraciones (5, 10, 20 y 30 mg de polímero/ml de tolueno), vertiendo en un frasco 1 ml de tolueno, echando luego en el frasco la masa requerida de polímero seco, y poniendo el frasco en baño ultrasónico durante unos 15 minutos, para que el polímero se disuelva completamente.
2. Se colocó el sustrato en el dispositivo giratorio del equipo de spin-coating (CHEMAT TECHNOLOGY SPIN-COATER KW-4A). Con una pipeta, se vertieron 6 o 7 gotas de la

solución de polímero. Inmediatamente después, se puso en movimiento el dispositivo giratorio, con las siguientes condiciones: velocidad 1: 400 rpm, durante 10 s; velocidad 2: 2000 rpm, durante 20 s.

3. Se removió con un cotonete impregnado en tolueno, el polímero depositado en una zona del ITO (en la cual se hace el contacto eléctrico con el circuito exterior).
4. Se hornearon los sustratos con las películas de polímero en condiciones de vacío (presión de 30 mTorr), a una temperatura de 80 °C, durante 3 horas.

### Deposición del contacto metálico de oro (Au) sobre la capa de polímero

La deposición del contacto metálico sobre la capa de polímero, se realizó por evaporación, empleando una evaporadora (Tc 18S INTERCOVAMEX). La evaporación se realizó a una presión de  $10^{-5}$  Torr. Los sustratos se cubrieron con mascarillas de papel de aluminio con ranuras, y se ubicaron a una altura de 20-25 cm sobre el soporte con el oro a evaporar (a una altura de 15 cm, el oro difunde hasta el sustrato conductor, provocando corto circuito). Como promedio, para 12 sustratos se emplearon 50 mg de oro.

## **2.3 Técnicas de caracterización de materiales y celdas**

### **2.3.1 Determinación de estructura cristalina y tamaño promedio de cristales.**

La técnica de rayos X se aplicó para determinar la estructura cristalina de las películas de TiO<sub>2</sub>, y el tamaño promedio de los cristales.

Se empleó un difractómetro Rigaku DMAX 2200. La radiación empleada fue la Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.54$  Å). Los ángulos de incidencia de la radiación fueron 0.5° y 1.5°, adecuados para películas delgadas, ya que evitan que la radiación incida en el sustrato. La estructura cristalina se determinó por comparación del difractograma de la muestra, con la base de datos disponible. El tamaño promedio de los cristales se determinó por la ecuación de Scherrer.

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.1)$$

$D$ : Tamaño promedio del cristal

$\lambda$ : Longitud de onda.

$k$ : Factor de forma del pico de difracción

$\theta$ : Ángulo correspondiente al pico de difracción.

$$B = \left( FWHM_{medido}^2 - FWHM_{instrumental}^2 \right)^{1/2}$$

$FWHM = \theta_2 - \theta_1$  (en radianes)

### **2.3.2 Determinación de espesores.**

Los espesores de las películas se determinaron mediante un perfilómetro Alpha-Step 100 Tencor Instruments.

El perfilómetro se enciende dos horas antes de su utilización para que se estabilice. Las muestras se rayan firmemente para desprender una pequeña parte de la película, sin rayar el sustrato.

### 2.3.3 Determinación de regioregularidad de polímeros.

Nota: Esta sección se abordará posteriormente, cuando se disponga de los datos de regioregularidad de todos los polímeros de interés.

### 2.3.4 Caracterización de morfologías.

Para caracterizar la morfología o microestructura de las películas, se emplearon dos técnicas:

- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés).

La técnica SEM se aplicó con un microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP. Se obtuvieron imágenes de superficies, con aumentos de 200, 2000, 5000 y 10000 veces. Se realizaron, también, análisis de composición atómica de diferentes puntos de las superficies.

La técnica AFM se aplicó con un microscopio de fuerza atómica Autoprobe CP, Park Scientific. Se obtuvieron imágenes bidimensionales y tridimensionales de superficies, con lados de 1  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . Se determinó la rugosidad de las superficies.

### 2.3.5 Determinación de propiedades ópticas.

Para la determinación de las propiedades ópticas, se empleó un espectrofotómetro UV-VIS UV-1601, marca SHIMADZU.

Se determinaron los espectros de transmitancia (T), absorbancia (A) y reflectancia (R), de películas y celdas.

Se determinó el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de los materiales de interés, mediante la ecuación:

$$\alpha d = \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (2.2)$$

Donde:

$d$  : Espesor de la película.

La brecha de energía se determinó mediante los gráficos de  $(\alpha d h \nu)^2$  vs.  $h \nu$ . Donde:  $h$  : constante de Planck, y  $\nu$  : frecuencia de la radiación incidente.

### 2.3.6 Determinación de propiedades eléctricas.

Para determinar las propiedades eléctricas de los materiales de interés (películas de polímeros y de TiO<sub>2</sub>), se empleó el método de las cuatro puntas. A las muestras se les aplicaron corrientes eléctricas (I) ( $1 \times 10^{-11}$  A,  $5 \times 10^{-11}$  A y  $1 \times 10^{-10}$  A), y se midió el voltaje (V).

A partir de los pares de valores (I,V), se determinó la resistencia de cuadro ( $R_{cuadro}$ ) de las muestras, mediante la expresión:

$$R_{cuadro} = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad (2.3)$$

La resistividad ( $\rho$ ), se determinó por:

$$\rho = R_{cuadro} \times t \quad (2.4)$$

Donde:

$t$ : Espesor de la película.

La conductividad ( $\sigma$ ), se determinó por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.5)$$

### 2.3.7 Determinación de los parámetros de salida de las celdas.

Para determinar los parámetros de salida de las celdas, se empleó un KEITHLEY 169 Electrometer/Multimeter. La iluminación se realizó con lámparas de halógeno.

Se determinaron las curvas: Densidad de corriente eléctrica medida – Voltaje externo aplicado (J-V). A partir de estas curvas, se determinaron los parámetros de salida de las celdas:

- Densidad de corriente eléctrica de corto circuito ( $J_{sc}$ ): densidad de corriente eléctrica en el circuito, cuando el voltaje externo aplicado es cero.
- Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ): Voltaje externo al cual se anula la corriente en el circuito.
- Factor de llenado ( $FF$ ): Relación entre el producto ( $J \times V$ ) correspondiente al punto de máxima potencia de la curva J-V, y el producto ( $J_{sc} \times V_{oc}$ ).
- Eficiencia ( $\eta$ ): relación entre la potencia que entrega la celda, y la potencia de la radiación que incide sobre ella.

## Capítulo 3. Caracterización Estructural, Morfológica, Óptica y Eléctrica de Películas de TiO<sub>2</sub> y de Polímeros

### 3.1 Caracterización estructural de películas de TiO<sub>2</sub>

Las películas de TiO<sub>2</sub> analizadas, son:

1. TiO<sub>2</sub>(P1-2): Película elaborada mediante dos (2) inmersiones del sustrato, en la suspensión coloidal o sol-gel de TiO<sub>2</sub>, elaborada mediante el procedimiento 1 (P1).
2. TiO<sub>2</sub>(P2-4): Película elaborada mediante cuatro (4) inmersiones del sustrato, en la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, elaborada mediante el procedimiento 2 (P2).
3. TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4): Película elaborada mediante dos (2) inmersiones del sustrato, en la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, elaborada mediante el procedimiento 1 (P1), y luego cuatro (4) inmersiones en la suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub>, elaborada mediante el procedimiento 2 (P2).

Los procedimientos P1 y P2, así como las temperaturas y tiempos de horneado post-inmersión que les corresponden, se describen en el capítulo 2.

La estructura cristalina de las películas de TiO<sub>2</sub>, se determinó con la técnica de rayos X. En la siguiente figura, se muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD) de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos de vidrio, con ángulos de incidencia de 0.5°. Las líneas verticales corresponden a la tarjeta PDF#21-1272.

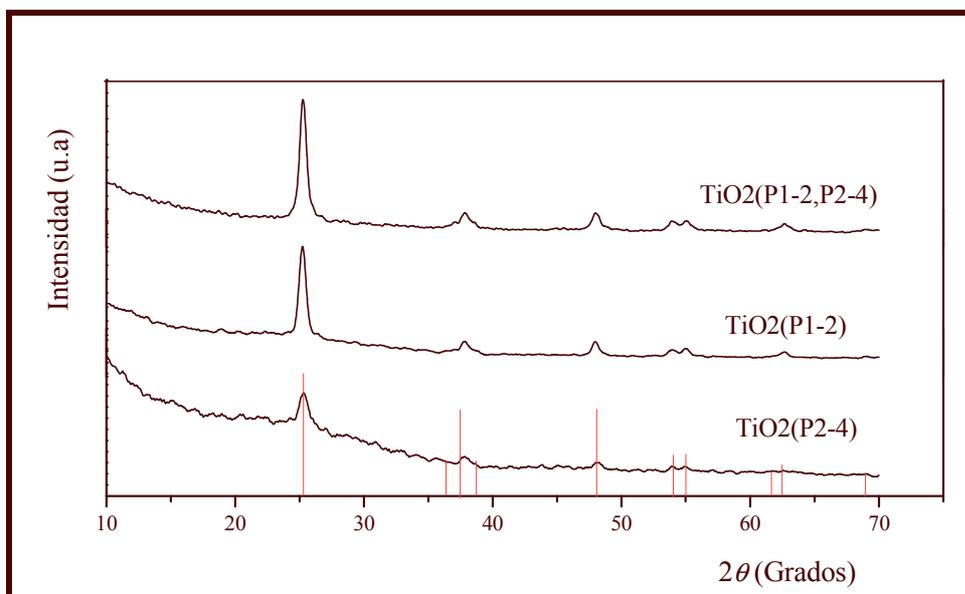


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos de vidrio. Las líneas verticales corresponden a la tarjeta PDF#21-1272.

Como se observa, existen picos de intensidad definidos, correspondiendo todos a las líneas de la tarjeta PDF#21-1272. Lo anterior significa que las películas son de TiO<sub>2</sub>, presentan estructuras cristalinas, y estas corresponden a la fase anatasa. La película de TiO<sub>2</sub>(P1-2), presenta mayor grado de cristalinidad que la TiO<sub>2</sub>(P2-4), dada la mayor intensidad de sus picos.

Dados los datos de la tarjeta, la estructura cristalina de estas películas es tetragonal, y las magnitudes características de la celda son: 3.7852 Å x 3.7852 Å x 9.5139 Å; 90.0° x 90.0° x 90.0°.

También se determinó el tamaño promedio de los cristales. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

**Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristales de películas de TiO<sub>2</sub>, determinado por rayos X.**

<b>Película</b>	<b>Ángulo de incidencia</b>	<b>Tamaño del cristal (nm)</b>
TiO <sub>2</sub> (P1-2)	0.5 <sup>0</sup>	16.7
TiO <sub>2</sub> (P2-4)	0.5 <sup>0</sup>	13.9
TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)	0.5 <sup>0</sup>	14.6
TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)	1.5 <sup>0</sup>	15.4

Como se observa, las películas de TiO<sub>2</sub> son nanocristalinas (diámetro de los cristales, en el orden de los nanómetros). La película de TiO<sub>2</sub>(P1-2) presenta mayor tamaño promedio de cristal, que la TiO<sub>2</sub>(P2-4). Al unir ambas películas se obtiene, como era de esperar, un tamaño promedio de cristal aproximadamente igual al valor medio de los tamaños promedios de ambas películas (15.3 nm); se acerca más a este valor, la película evaluada con un ángulo de incidencia de 1.5<sup>0</sup>.

Como ya se dijo en el Capítulo 1, el área de contacto entre el TiO<sub>2</sub> y el tinte (o el polímero) sensibilizador debe ser la mayor posible, para propiciar una mayor transferencia de cargas hacia el TiO<sub>2</sub><sup>11,10,36,39</sup>, y estudios reportados afirman que, con la estructura cristalina anatasa, se obtiene una mayor área superficial por unidad de volumen, que con la estructura rutilo<sup>39</sup>. Lo anterior significa que la anatasa, es la fase cristalina de TiO<sub>2</sub> más recomendable para aplicaciones fotovoltaicas, y esta es la fase que se obtuvo con los procedimientos aplicados.

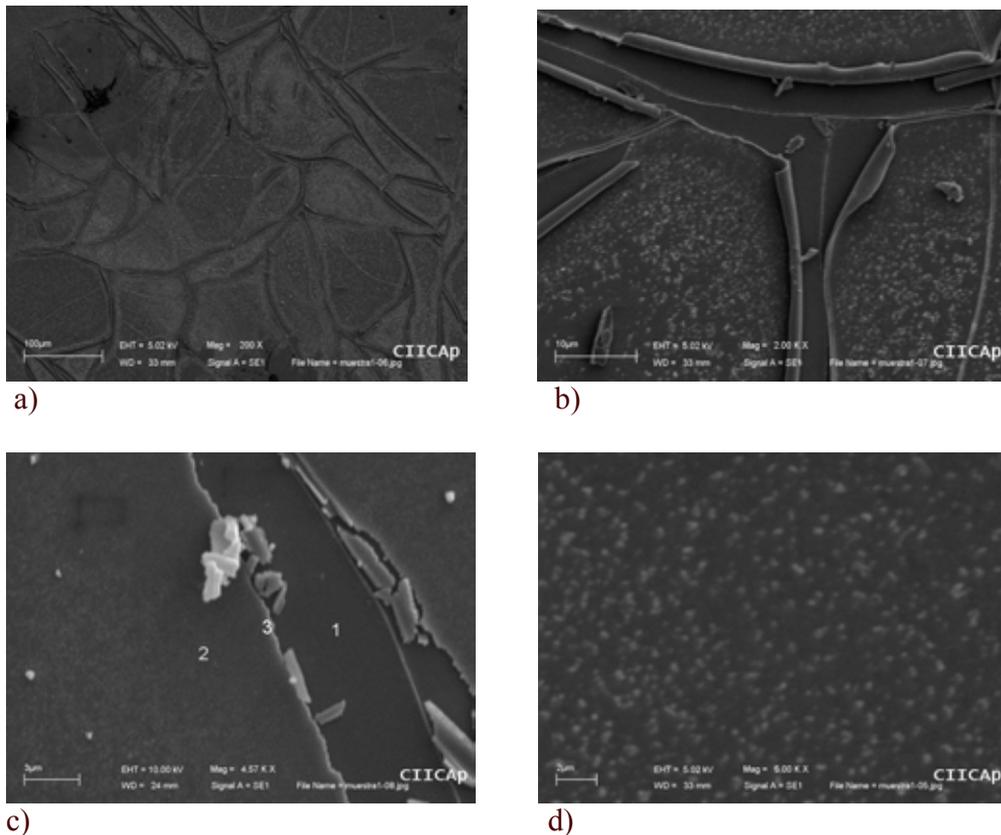
### **3.2 Caracterización morfológica de películas de TiO<sub>2</sub>**

La caracterización morfológica de las películas de TiO<sub>2</sub>, implica la determinación de un conjunto de parámetros como área superficial, tamaño promedio de las partículas, porosidad, distribución del tamaño promedio de poros y rugosidad. Lamentablemente, no contamos con técnicas que nos permitan determinar todos estos parámetros. A continuación presentamos los resultados de la caracterización realizada con los medios disponibles.

Se midieron los espesores de las películas de TiO<sub>2</sub>, y se obtuvo que TiO<sub>2</sub>(P1-1) (o sea, la película obtenida con una sola inmersión del sustrato en el sol-gel obtenido por el procedimiento 1 (P1)), tiene un espesor de 200 nm, aproximadamente; y que TiO<sub>2</sub>(P2-1) (película obtenida con una sola

inmersión del sustrato en el sol-gel obtenido por el procedimiento 2 (P2)), tiene un espesor de 80 nm, aproximadamente. A partir de estos resultados, se estimó que  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ , tiene un espesor de 400 nm, que  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ , tiene un espesor de 320 nm, y que  $\text{TiO}_2(\text{P1-2,P2-4})$ , tiene un espesor de 720 nm, aproximadamente. .

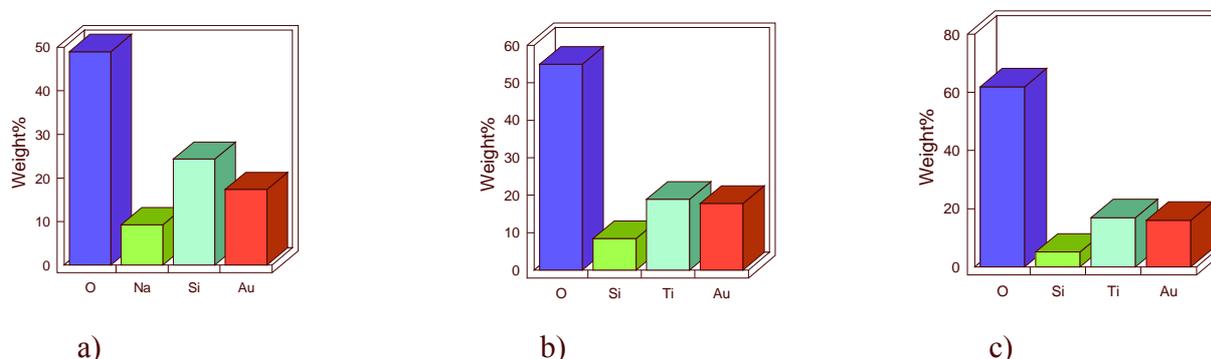
La siguiente figura, muestra imágenes SEM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ , con diferentes aumentos.



**Figura 3.2.** Imágenes SEM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ , con aumentos de: a) 200 veces, b) 2000 veces, c) 4570 veces y d) 5000 veces.

Las imágenes de la figura 3.2, se corresponden con los resultados obtenidos por otros autores, los cuales han reportado que cuando las películas de  $\text{TiO}_2$  exceden los 70 nm de espesor (la película  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ , tiene un espesor de unos 400 nm), tienden a presentar grietas o fracturas, debidas a tensiones en las películas. Se crean las llamadas “islas de  $\text{TiO}_2$ ”, separadas por un mar de grietas. Mientras más viscoso es el sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , y mientras más lenta es la velocidad de giro (si se emplea el método de spin-coating para depositarla), más gruesa es la película de  $\text{TiO}_2$ , y más posibilidad hay que se fracture<sup>38</sup>.

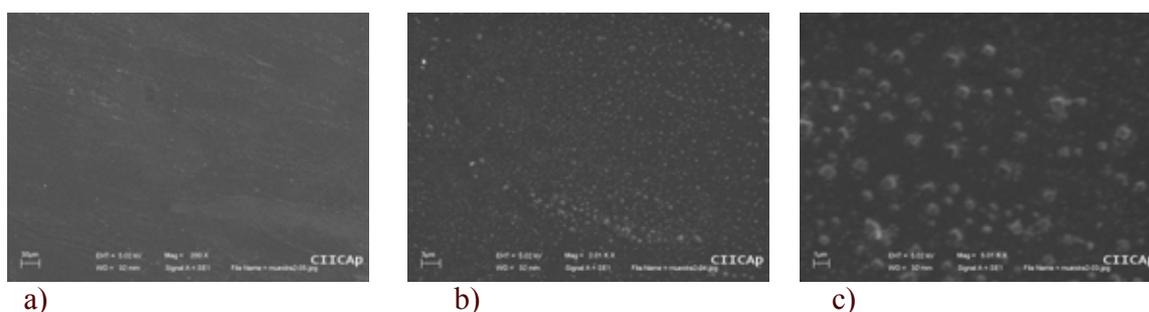
La siguiente figura, muestra el resultado del análisis de composición, de los tres puntos señalados en la figura 3.2 (c).



**Figura 3.3. Resultado del análisis de composición, de los tres puntos señalados en la figura 3.2 (c): a) Punto 1, b) Punto 2 y c) Punto 3.**

Los resultados de la figura 3.3, también se corresponden con los de otros autores<sup>38</sup>, que muestran que las grietas dejan el sustrato al descubierto (nótese la mayor presencia de Na y Si (pertenecientes al sustrato vidrio), en la zona del punto 1). La presencia de fracturas que dejan al descubierto el sustrato conductor transparente (en el caso de una celda), es un aspecto negativo ya que propicia que el tinte sensibilizador, o el polímero, o el metal del contacto posterior, penetren hasta el sustrato conductor transparente, se pongan en contacto con él, y se genere entonces un cortocircuito (y por lo tanto, no se produzca efecto rectificador), o se propicie la recombinación entre el sustrato conductor transparente y el tinte sensibilizador, o el material conductor de huecos, afectándose de este modo, la eficiencia de la celda.

La siguiente figura, muestra imágenes SEM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ , con diferentes aumentos.



**Figura 3.4. Imágenes SEM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ , con aumentos de: a) 200 veces, b) 2010 veces y c) 5020 veces.**

Como ilustra la figura 3.4, en el caso de la película  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ , no se observan fracturas. A simple vista, el sol-gel de  $\text{TiO}_2$  obtenido por el procedimiento 2 (P2), parece menos viscoso que el obtenido por el procedimiento 1 (P1) (lo cual se corresponde con la menor cantidad de isopropóxido de titanio, empleada en el procedimiento 2). Con cada inmersión, se obtiene una película de  $\text{TiO}_2(\text{P2})$  con un espesor aproximado de 80 nm, que no se agrieta. La deposición de otras películas de  $\text{TiO}_2(\text{P2})$  (de unos 80 nm de espesor, cada una), no genera agrietamiento, aunque el espesor total de  $\text{TiO}_2(\text{P2})$  sea mucho mayor que 70 nm. La deposición de varias

películas delgadas, a partir de un sol-gel poco viscoso de  $\text{TiO}_2$ , puede ser una vía para obtener películas gruesas sin grietas.

La siguiente figura, muestra imágenes SEM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P1-2,P2-4})$ , con diferentes aumentos.

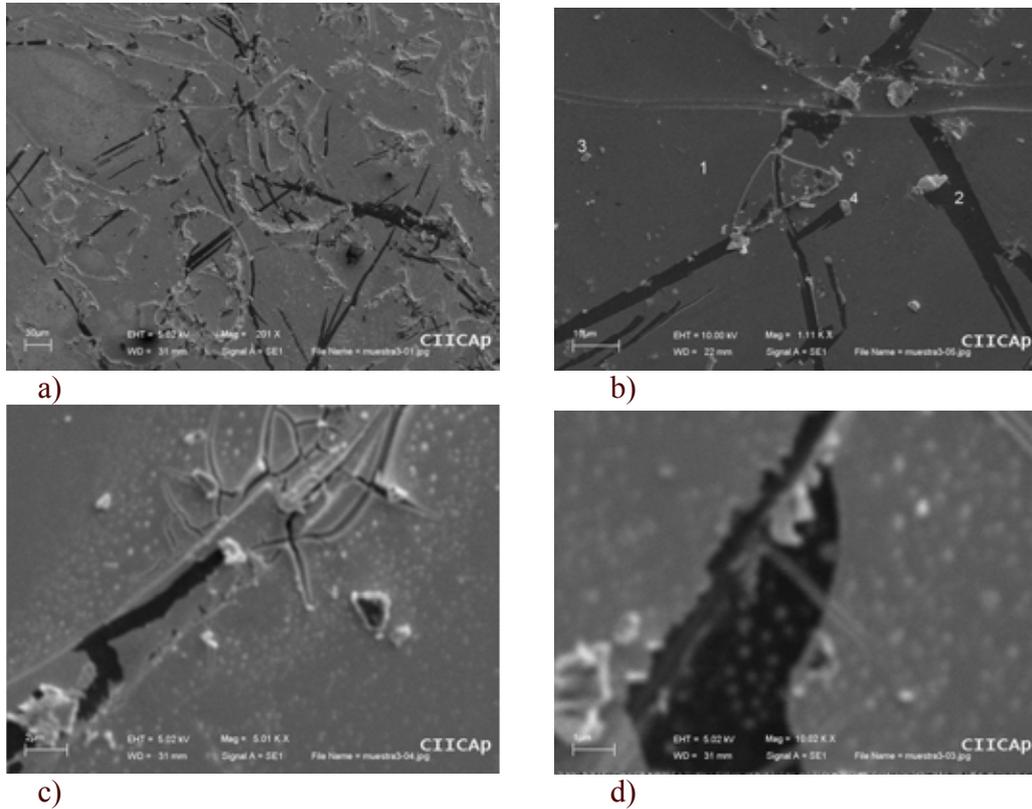


Figura 3.5. Imágenes SEM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P1-2,P2-4})$ , con aumentos de: a) 201 veces, b) 1110 veces, c) 5010 veces y 10020 veces.

La siguiente figura, muestra el resultado del análisis de composición, de los cuatro puntos señalados en la figura 3.5 (b).

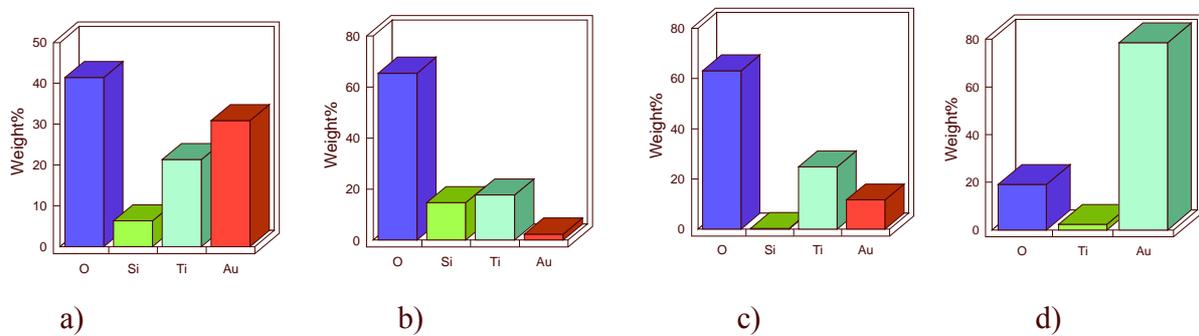
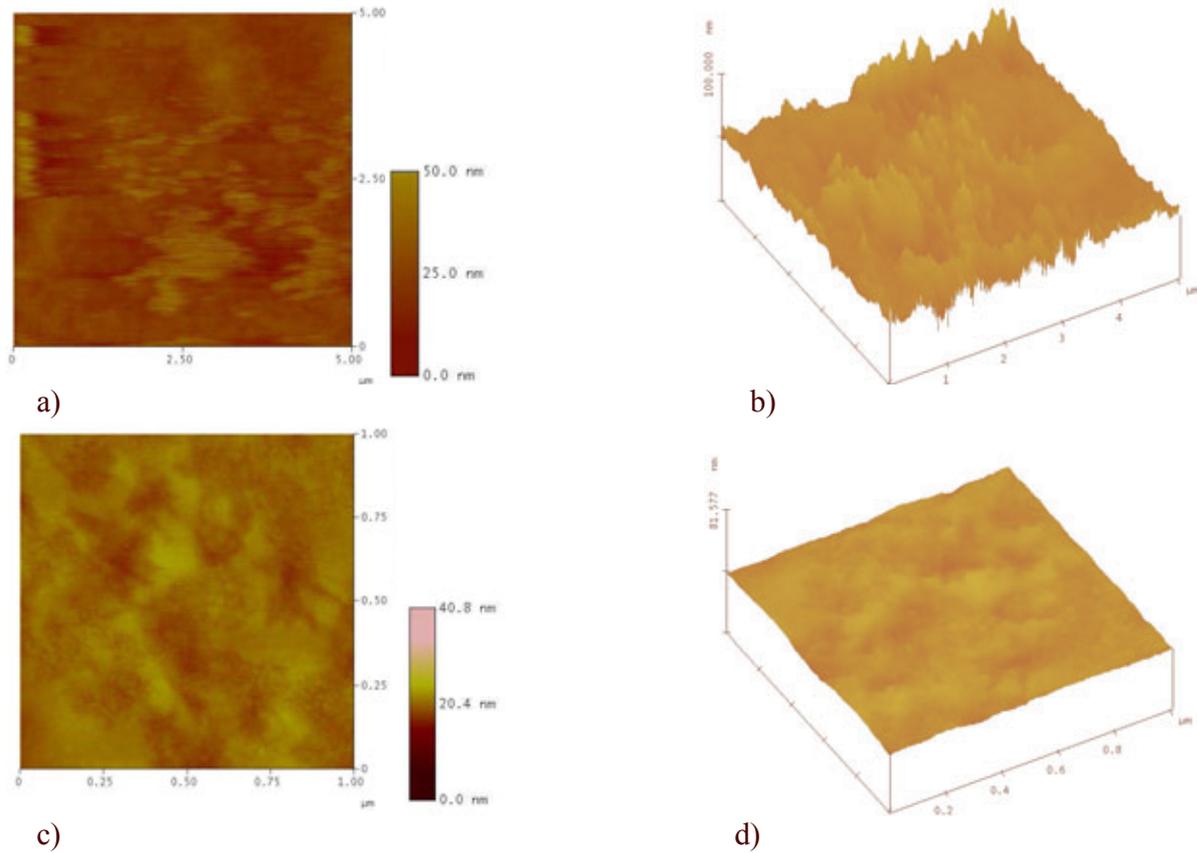


Figura 3.6. Resultado del análisis de composición de los cuatro puntos señalados en la figura 3.5 (b): a) Punto 1, b) Punto 2, c) Punto 3 y d) Punto 4.

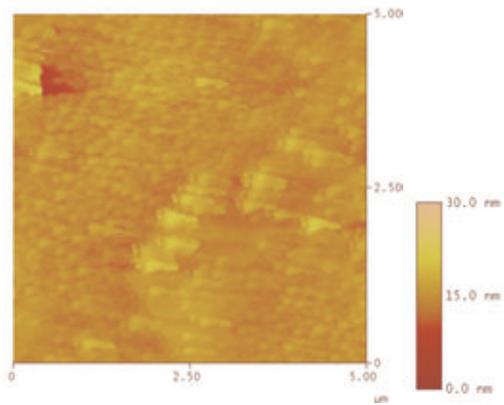
Las figuras 3.5 y 3.6, muestran que la realización de 4 inmersiones en sol-gel de  $\text{TiO}_2(\text{P}2)$ , provoca una especie de sellado en las grietas de la película  $\text{TiO}_2(\text{P}1-2)$  lo cual, por razones antes dichas, es un efecto favorable.

Para profundizar en las características morfológicas de las “islas de  $\text{TiO}_2$ ”, se empleó la técnica de AFM. La siguiente figura, muestra imágenes AFM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P}1-2)$ .

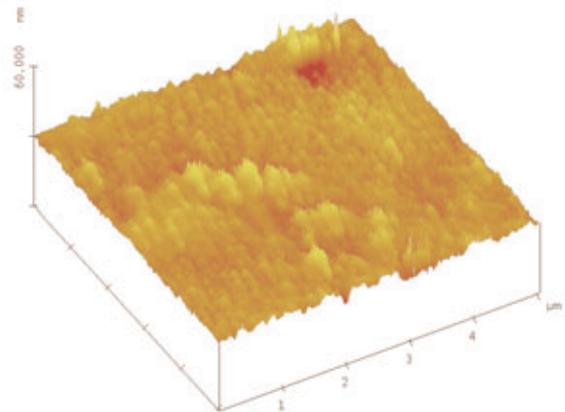


**Figura 3.7. Imágenes AFM de la película de  $\text{TiO}_2(\text{P}1-2)$ : a)  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , b)  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} \times 100\text{nm}$ , c)  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ , y d)  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 81.577\text{nm}$ .**

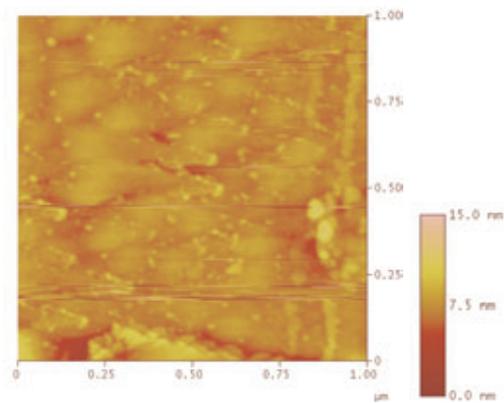
La siguiente figura, muestra imágenes AFM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P}2-4)$ .



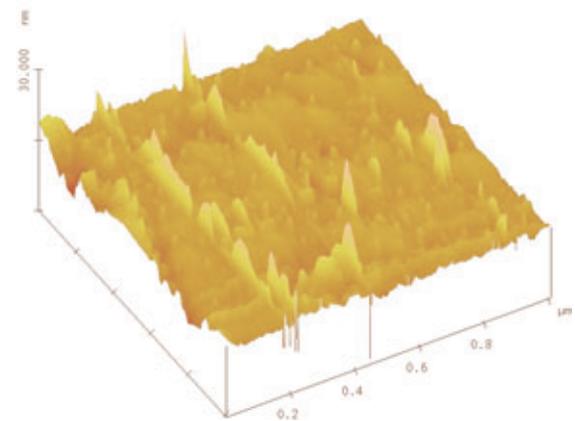
a)



b)



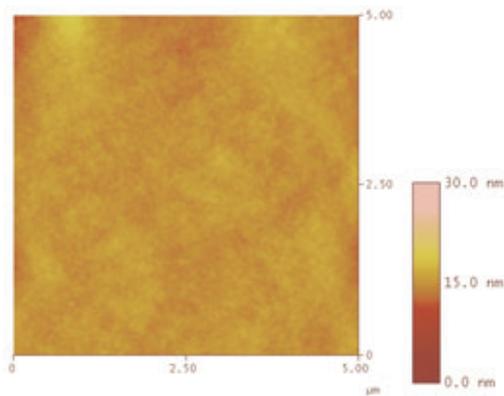
c)



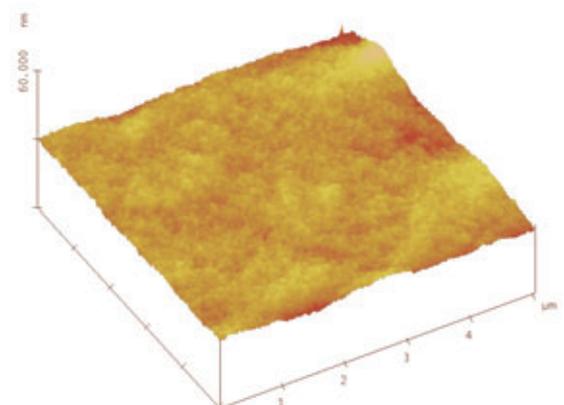
d)

**Figura 3.8. Imágenes AFM de la película de  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ : a)  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ , b)  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}\times 60\text{nm}$ , c)  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ , y d)  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}\times 30\text{nm}$ . Nótese la presencia de “ruidos”, en las imágenes obtenidas.**

La siguiente figura, muestra imágenes AFM de la película  $\text{TiO}_2(\text{P1-2}, \text{P2-4})$ .



a)



b)

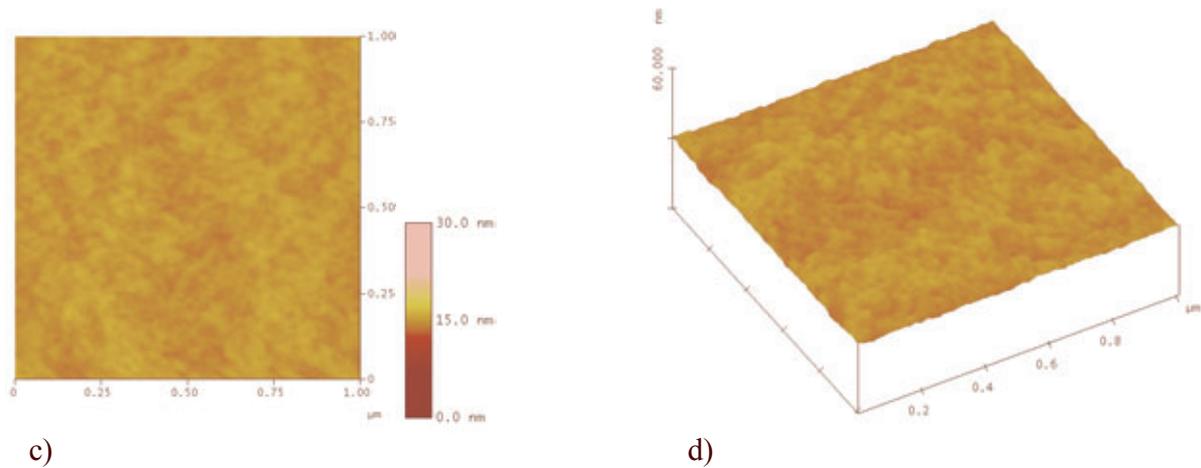


Figura 3.9. Imágenes AFM de la película de  $\text{TiO}_2(\text{P1-2,P2-4})$ : a)  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ , b)  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}\times 60\text{nm}$ , c)  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ , y d)  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}\times 60\text{nm}$ .

En la siguiente tabla, se muestran las rugosidades (RMS) determinadas por AFM (considerando lados de  $5\mu\text{m}$ ), de las tres películas.

Tabla 3.2. Rugosidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  (considerando áreas  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ).

Película	RMS (nm)
$\text{TiO}_2(\text{P1-2})$	5.329
$\text{TiO}_2(\text{P2-4})$	1.441
$\text{TiO}_2(\text{P1-2,P2-4})$	0.763

Las figuras 3.7, 3.8 y 3.9, y los resultados de la tabla 3.2, muestran que la película de  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$  es más rugosa que  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ , y que, en correspondencia con lo obtenido por otros autores<sup>38</sup>, se produce un efecto suavizador de la superficie, cuando se deposita una capa sobre otra: nótese que al depositar  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$  sobre  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ , se obtiene una superficie menos rugosa que las dos anteriores.

En el capítulo 5, se analiza el efecto de las características morfológicas determinadas, en el desempeño de las celdas.

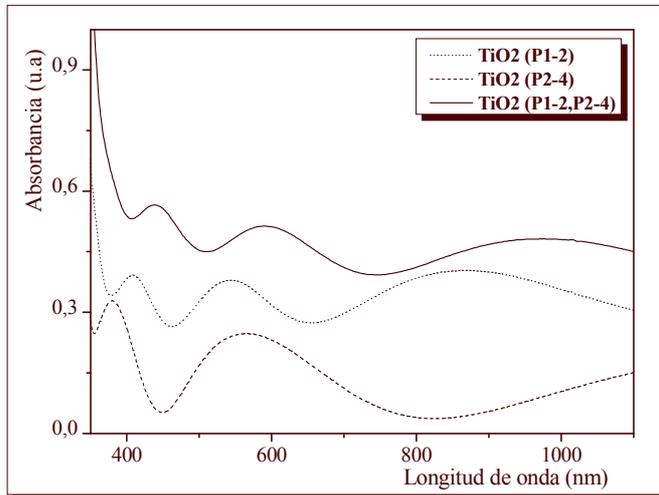
### 3.3 Caracterización óptica de películas de $\text{TiO}_2$

La caracterización óptica de las películas de  $\text{TiO}_2$ , se realizó mediante la determinación de:

- Espectro de absorbancia.
- Espectro de transmitancia
- Espectro de reflectancia

- Brecha de energía.

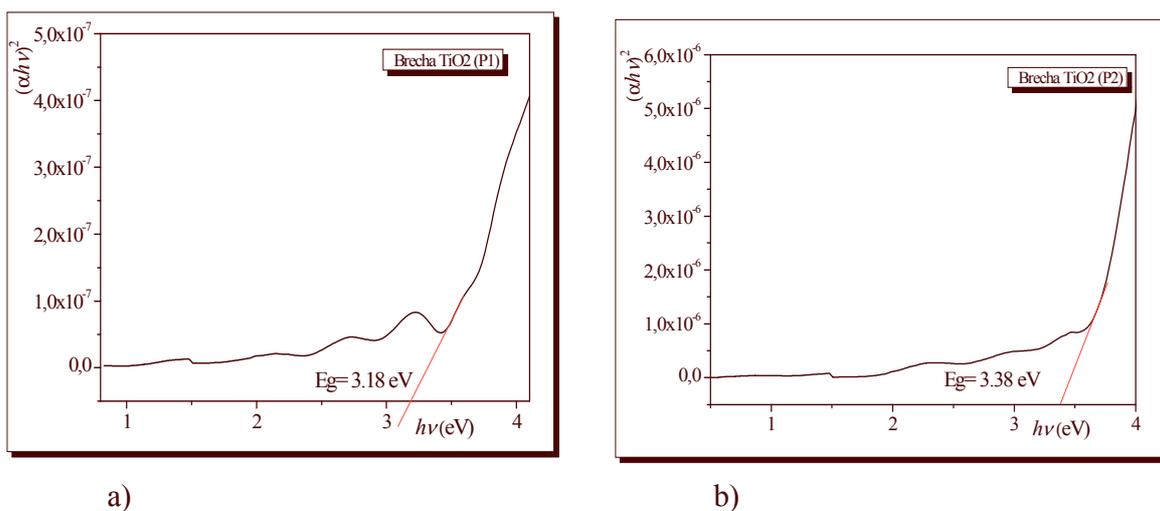
En siguiente figura, se muestra el espectro de absorbanca de las tres películas de TiO<sub>2</sub> analizadas.



**Figura 3.10. Espectro de absorbanca de las películas de TiO<sub>2</sub>.**

Como era de esperar, se observa que la absorbanca aumenta con el espesor de la película de TiO<sub>2</sub>. Se observa, además, que aunque unas películas absorben un poco más que otras, en general todas presentan muy baja absorción de la radiación en la parte visible e infrarroja del espectro. Esta baja absorción del TiO<sub>2</sub>, es lo que genera la necesidad de sensibilizarlo.

Se determinaron las brechas de energía de TiO<sub>2</sub>(P1) y de TiO<sub>2</sub>(P2). La siguiente figura muestra los resultados.



**Figura 3.11. Brecha de energía de: a) TiO<sub>2</sub>(P1) y b) TiO<sub>2</sub>(P2).**

La figura 3.11 muestra que la brecha de energía obtenida para la película de TiO<sub>2</sub> (P1) es de 3.18 eV, valor muy parecido al reportado por otros autores (3.22 eV). En el caso del TiO<sub>2</sub> (P2), el valor de la brecha es de 3.38 eV. Este incremento puede deberse al pequeño tamaño del cristal. Usualmente, la brecha de energía en un semiconductor se incrementa con el decrecimiento en el tamaño de las partículas cristalinas.

### 3.4 Caracterización eléctrica de películas de TiO<sub>2</sub>

En la siguiente tabla se muestran los valores de conductividad ( $\sigma$ ), de diferentes películas de TiO<sub>2</sub>, determinados por la técnica de 4 puntas.

**Tabla 3.3** Conductividad de películas de TiO<sub>2</sub>.

<b>Película</b>	<b>Conductividad (<math>\sigma</math>) (S/cm)</b>
TiO <sub>2</sub> (P1-1)	$6,95635 \times 10^{-8}$
TiO <sub>2</sub> (P1-2)	$6,00009 \times 10^{-8}$
TiO <sub>2</sub> (P2-1)	$1,87982 \times 10^{-7}$
TiO <sub>2</sub> (P2-4)	$8,58172 \times 10^{-8}$
TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)	$5,45679 \times 10^{-8}$

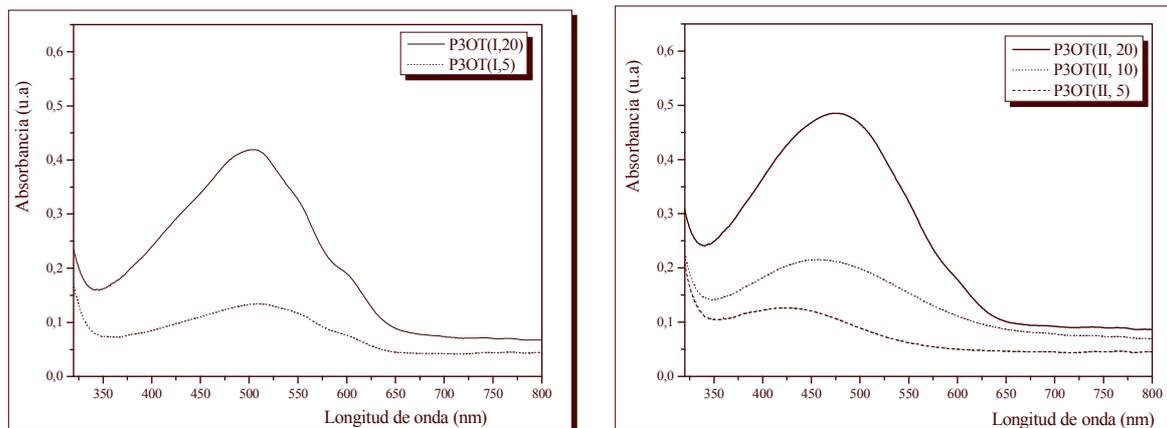
La tabla 3.3 muestra que las películas TiO<sub>2</sub>(P2), presentan una conductividad ligeramente superior a las TiO<sub>2</sub>(P1). La menor conductividad se obtiene para el caso en que se deposita TiO<sub>2</sub>(P2-4), sobre TiO<sub>2</sub>(P1-2).

### 3.5 Caracterización óptica de películas de polímeros

La caracterización óptica de las películas de polímeros, se realizó mediante la determinación de:

- Espectro de absorbancia.
- Espectro de transmitancia
- Espectro de reflectancia
- Brecha de energía.

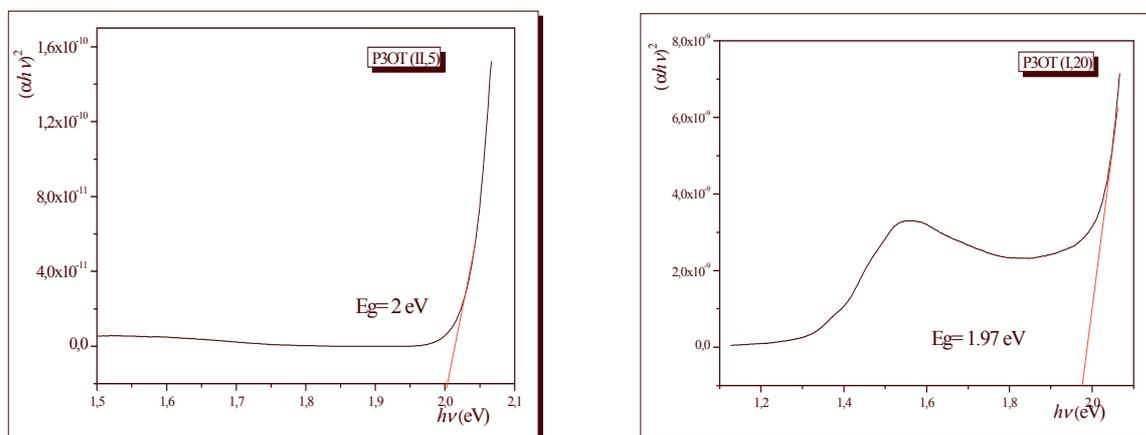
En la siguiente figura se muestra el espectro de absorbancia de las películas de P3OT(CIICAp-I) y P3OT(CIICAp-II), obtenidas por spin-coating, a partir de soluciones de diferentes concentraciones (20mg, 10 mg y 5 mg de polímero/ml de tolueno).



**Figura 3.12.** Espectro de absorbancia de las películas de P3OT(CHICap-I) y P3OT(CHICap-II) (concentraciones: 20mg, 10 mg y 5 mg de polímero/ml de tolueno).

La figura 3.12 muestra que, como era de esperar, a medida que aumenta la concentración del polímero en la solución que se emplea para la deposición del mismo por spin-coating, aumenta la absorbancia de la misma. Se observa, además, que la mayor absorbancia se produce, en general, aproximadamente entre los 400 y los 570 nm.

En la siguiente figura se muestran las brechas de energía de los P3OT elaborados en el CHICap.



**Figura 3.13** Brechas de energía de los polímeros P3OT (CHICap-II, 5mg/ml de tolueno) y P3OT (CHICap-I, 20mg/ml de tolueno).

La figura 3.13 muestra que el gap de ambos polímeros está alrededor de los 2 eV, lo que se corresponde con el gap reportado por otros autores para el P3OT. El hecho de que el gap del P3OT, sea alrededor de 1.2 eV más pequeño que el del TiO<sub>2</sub>, indica que es el polímero quien cumple, fundamentalmente, la función de absorbedor y sensibilizador, en una celda formada por la unión de ambos materiales.

### 3.6 Caracterización eléctrica de películas de polímeros

En la siguiente tabla se muestran los valores de conductividad ( $\sigma$ ), de diferentes películas de polímeros, determinados por la técnica de 4 puntas.

**Tabla 3.4 Conductividad de películas de P3OT(CIICAp-I) y P3OT(CIICAp-II).**

<b>Película</b>	<b>Conductividad (<math>\sigma</math>) (S/cm)</b>
P3OT(CIICAp-I)	$2,00061 \times 10^{-7}$
P3OT(CIICAp-II)	$2,24406 \times 10^{-7}$

La tabla 3.4 muestra que ambos polímeros tienen conductividades muy similares. Esto implica que, si bien los cambios introducidos en el proceso de elaboración del P3OT mejora la solubilidad del mismo, no produce una organización de las cadenas poliméricas lo suficientemente grande, como para que se manifieste en un aumento de la conductividad de las películas (en este caso, depositadas por spin-coating).

## Capítulo 4. Comportamiento de las Celdas Solares Híbridas

En este capítulo se presentan los parámetros de salida, y las curvas J-V, de las celdas híbridas elaboradas, y se analiza la influencia de diversos factores en el comportamiento de las mismas.

### 4.1 Influencia del polímero

En las tablas 4.1 y 4.2, se muestran las ocho primeras celdas elaboradas. En ellas se empleó ITO, como sustrato conductor transparente. La película de TiO<sub>2</sub> se depositó mediante dos inmersiones del sustrato, en el sol-gel de TiO<sub>2</sub> elaborado por el procedimiento 1 (P1) (se representa de la forma: TiO<sub>2</sub>(P1-2)) . Sobre el TiO<sub>2</sub> se depositaron los polímeros P3HT y P3OT (comerciales (ALDRICH), y elaborados en el CIICAp), mediante los métodos spin-coating y goteo, y empleando soluciones con concentraciones de 30 mg de polímero/ml de tolueno (para spin-coating), y de 10 mg de polímero/ml de tolueno (para goteo). Los contactos metálicos de Au se depositaron por evaporación, siendo de 20 cm la distancia entre las muestras y el soporte con el Au a evaporar (experiencias iniciales mostraron que a distancias de 15 cm, el Au penetra las capas intermedias de materiales y llega hasta el sustrato conductor transparente, provocando cortocircuito). Los procedimientos se describen en el capítulo 2. La notación empleada para representar la estructura de las celdas, indica los materiales, procedimientos, métodos y condiciones, empleados en cada caso.

Los parámetros de salida y las curvas J-V de las celdas, se muestran en las tablas 4.1-4.4 y en la figura 4.1, respectivamente. Se evalúa, comparativamente, la influencia del polímero, y del método empleado para su deposición, en el desempeño de las celdas. La iluminación de las celdas se realizó por el lado del polímero, con una lámpara de halógeno. La potencia de la radiación incidente fue de 33.6 mW/cm<sup>2</sup>.

**Tabla 4.1. Parámetros de salida de celdas con polímeros comerciales. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 33.6 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	J <sub>sc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
1	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(Comercial,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.703	215	0.360	0.16
2	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(Comercial,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-1.823	85	0.323	0.15
3	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(Comercial,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.741	169	0.370	0.14
4	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(Comercial,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.004	75	0.240	0.21×10 <sup>-3</sup>

La tabla 4.1 muestra que, aunque con P3HT se logra la mayor eficiencia, en realidad se obtienen eficiencias muy parecidas con P3HT y P3OT, comerciales. Lo anterior se corresponde con resultados obtenidos por otros autores<sup>47</sup>. Al parecer, lo anterior es consecuencia del hecho de que las propiedades de estos polímeros, que influyen en el comportamiento de la celda solar (E<sub>gap</sub> ~ 2 eV, E<sub>LUMO</sub> ~ 3 eV, E<sub>HOMO</sub> ~ 5 eV, μ<sub>regioregular-poli(3-alkiltiofeno)</sub> ~ 0.1 cm<sup>2</sup>/V.s), son muy similares.

**Tabla 4.2. Parámetros de salida de celdas con polímeros elaborados en el CIICap. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 33.6mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	J <sub>sc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
5	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(CIICAp-I,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.342	236	0.378	0.09
6	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(CIICAp-I,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.080	199	0.332	0.02
7	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(CIICAp-I,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.055	274	0.400	0.02
8	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(CIICAp-I,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.041	335	0.295	0.01

La tabla 4.2 muestra que, si bien hay similitud en las eficiencias de celdas que emplean P3HT y P3OT elaborados en el CIICap, la celda que emplea P3OT depositado por spin-coating, tiene una eficiencia varias veces mayor que el resto. El hecho de que esta diferencia no se observó en polímeros comerciales, sugiere que tal vez se deba a una mayor calidad del P3OT, con respecto al P3HT, obtenidos en el CIICAP.

Se observa que, para cada tipo de polímero elaborado en el CIICap, se obtienen eficiencias algo mayores con el método spin-coating, que con el de goteo.

Los métodos spin-coating y goteo, tienen ventajas y desventajas; el modo en que se manifiesten estas en cada caso específico, determina con cual de los dos se obtiene la mayor eficiencia; por la misma razón, existen casos en los que, con ambos métodos, se obtienen resultados similares. Como ya se dijo en el capítulo 1, en una celda solar, las cargas se deben mover en direcciones perpendiculares a los electrodos, y como el movimiento dentro de una cadena polimérica suele ser más rápido que de una cadena a otra, entonces es conveniente que dichas cadenas estén orientadas perpendicularmente a los electrodos. El método de goteo tiene la ventaja de que las películas de polímeros depositadas por él presentan alto grado de orden interno, cadenas alineadas perpendiculares a los electrodos, buena interconectividad de la red polimérica, y presencia significativa de microcristales auto organizados. Debido a esto, las películas de un polímero obtenidas por goteo, pueden tener movilidades de un orden mayor que las del mismo polímero, obtenidas por spin-coating. También pueden ser mayores las conductividades. Todo esto puede deberse a que, en el método de goteo, el solvente se evapora lentamente, y no existen fuerzas centrífugas actuando, de modo que las cadenas se acomodan lentamente, generando estructuras ordenadas. La desventaja del método de goteo, es que con él se obtienen películas más gruesas, que las que se obtienen por spin-coating. El espesor de la película de polímero que debe atravesar la carga, es un factor que influye en la eficiencia de las celdas. Mientras mayor es dicho espesor, más demoran las cargas en atravesarlo, más demora el polímero en regenerarse, más significativa es la recombinación, y menores son las eficiencias obtenidas en la celda<sup>44,48</sup>.

**Tabla 4.3. Parámetros de salida de celdas con P3HT. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 33.6mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	J <sub>sc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
1	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(Comercial,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.703	215	0.360	0.16
3	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(Comercial,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.741	169	0.370	0.14
6	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(CIICAp-I,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.080	199	0.332	0.02
8	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(CIICAp-I,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.041	335	0.295	0.01

La tabla anterior muestra que las celdas que emplean P3HT comercial, tienen eficiencias aproximadamente un orden mayor, que las que emplean P3HT elaborado en el CIICAp.

Se ha establecido experimentalmente, que mientras mayor es el orden molecular del polímero, mayor es la movilidad de sus portadores de cargas. Se ha reportado que con poli(-3alkiltiofenos) regioregulares (RR-P3AT), se obtienen movilidades de uno o varios órdenes mayor, que con poli(-3alkiltiofenos) desordenados (el orden molecular depende de las condiciones de elaboración del polímero)<sup>34,49</sup>. Por otro lado, se ha establecido que a mayor movilidad del polímero, mayor es la eficiencia de la celda que lo emplea<sup>50</sup>.

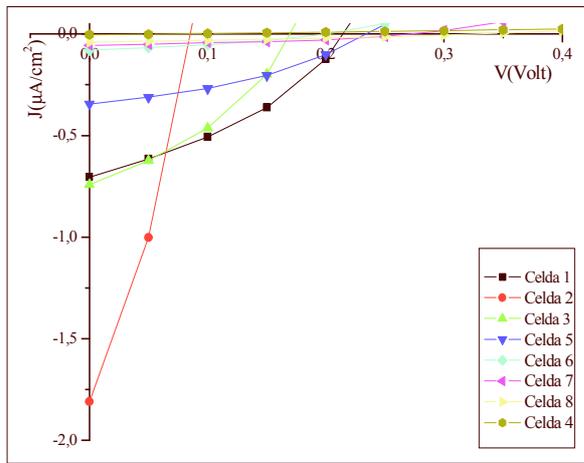
Consideramos, de forma preliminar, que la mayor eficiencia de las celdas que emplean P3HT comercial, se puede deber a una mayor movilidad de portadores de cargas en estos polímeros (debida, a su vez, a una mayor regioregularidad). Se espera que culmine el proceso de determinación de la regioregularidad de los polímeros elaborados en el CIICAp, para confirmar o negar esta suposición.

**Tabla 4.4. Parámetros de salida de celdas con P3OT. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 33.6mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	J <sub>sc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
2	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(Comercial,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-1.823	85	0.323	0.15
5	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(CIICAp-I,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.342	236	0.378	0.09
7	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(CIICAp-I,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.055	274	0.400	0.02
4	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3OT(Comercial,10mg/mlTol,Goteo)/Au	-0.004	75	0.240	0.21×10 <sup>-3</sup>

La tabla 4.4 muestra que, la diferencia entre las eficiencias de las celdas que emplean P3OT comercial y P3OT elaborado en el CIICAp es mucho menor, que entre las que emplean P3HT comercial y P3HT elaborado en el CIICAp. En el caso de P3OT depositado por spin-coating, la eficiencia de la celda con polímero comercial es solo 1.7 veces, la de la celda con polímero elaborado en el CIICAp. Esto sugiere que, al menos para el caso de P3OT, futuras mejoras en el proceso de síntesis, podrían permitir la obtención de polímeros con calidad similar a los comerciales, para aplicaciones fotovoltaicas.

En la siguiente figura se muestran las curvas J-V de las celdas anteriores.



**Figura 4.1** Curvas J-V de celdas con  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ . Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente:  $33.6\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Como se mostrará más adelante (sección 4.4, tablas 4.10-4.15), se elaboraron celdas con  $\text{TiO}_2$  bicapa, con y sin tinte sensibilizador (Ru-535), y con P3OT(CIICAp-I) y P3OT(CIICAp-II), a diferentes concentraciones. Recordemos que los procesos de elaboración de ambos polímeros, se diferencian en que la polimerización del P3OT(CIICAp-I) se realizó a temperatura ambiente, mientras que la del P3OT(CIICAp-II) se realizó en baño de hielo y que, además, al P3OT(CIICAp-II) se le realizó un lavado con EDTA, que no se le realizó al P3OT(CIICAp-I). Un resultado inmediato de estos cambios, fue la observada mayor solubilidad del P3OT(CIICAp-II). Los resultados obtenidos con las celdas que emplean ambos polímeros muestran que, si bien el valor medio de las eficiencias de las celdas que emplean P3OT(CIICAp-II) (0.593%), es superior al de las que emplean P3OT(CIICAp-I) (0.492%), la diferencia no es tan grande como para afirmar, categóricamente, que un polímero es más adecuado que el otro para dispositivos de este tipo.

## 4.2 Influencia del espesor y la morfología del $\text{TiO}_2$

Es conocido que el espesor y la morfología (área superficial, tamaño promedio de partículas, porosidad, distribución del tamaño de poros) del  $\text{TiO}_2$ , influyen en el desempeño de las celdas.

En correspondencia con lo anterior, se decidió elaborar celdas con una estructura de doble capa de  $\text{TiO}_2$ : una primera capa  $\text{TiO}_2(\text{P1-2})$ , y sobre ella una capa  $\text{TiO}_2(\text{P2-4})$ . Con esta estructura se pretendía, por un lado, evitar el contacto directo del polímero y del Au con el sustrato conductor transparente (y evitar, con ello, los efectos negativos de recombinación y cortocircuito) y, por otro lado, aumentar el área superficial disponible para la absorción de la radiación y la separación y transferencia de cargas. Se mantuvo la distancia de 20 cm entre las muestras y el soporte con el Au a evaporar. Se evaluaron tanto polímeros comerciales, como fabricados en el CIICAp. Para la deposición de la capa de polímero se empleó el método de spin coating (con este se habían obtenido, en general, mejores resultados que con el método de goteo). Se disminuyó la concentración de la solución para spin coating, a 20 mg de polímero/ml de Tolueno (con el interés de disminuir el espesor de la capa de polímero y, con ello, la resistencia al paso de los portadores de carga). La iluminación de las celdas se realizó por el lado del polímero, con una

lámpara de halógeno. La potencia de la radiación incidente fue de  $33.6 \text{ mW/cm}^2$ . En las tablas 4.5-4.8, y en la figura 4.2, se muestran los parámetros de salida, y las curvas J-V, de las celdas.

**Tabla 4.5. Parámetros de salida de celdas con  $\text{TiO}_2$  bicapa. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente:  $33.6 \text{ mW/cm}^2$ .**

No.	Celdas	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
9	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3OT(Comercial,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-3.310	326	0.330	1.06
10	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-1.393	396	0.317	0.52
11	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3HT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.571	266	0.281	0.13

De forma similar a como ocurrió con las celdas con  $\text{TiO}_2$  monocapa, ahora también se obtuvo mayor eficiencia con un polímero comercial; y además, se obtuvo otra vez mayor eficiencia con el P3OT que con el P3HT, elaborados ambos en el CIICAp.

**Tabla 4.6. Parámetros de salida de celda con  $\text{TiO}_2$  bicapa, y P3OT comercial. Se incluye celda con  $\text{TiO}_2$  monocapa, para comparar. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente:  $33.6 \text{ mW/cm}^2$ .**

No.	Celdas	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
9	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3OT(Comercial,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-3.310	326	0.330	1.06
2	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2)/P3OT(Comercial,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-1.823	85	0.323	0.15

Como se observa en la tabla 4.6, para el caso de celdas con P3OT comercial, el cambio de la estructura del  $\text{TiO}_2$  (de monocapa a bicapa), el aumento de su espesor (de unos 400 nm, a unos 720 nm), y la disminución del espesor de la capa de polímero (por disminución de la concentración de polímero en la solución empleada), incrementan 7 veces la eficiencia de las celdas.

**Tabla 4.7. Parámetros de salida de celda con  $\text{TiO}_2$  bicapa, y P3OT elaborado en el CIICAp. Se incluye celda con  $\text{TiO}_2$  monocapa, para comparar. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente:  $33.6 \text{ mW/cm}^2$ .**

No.	Celdas	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
10	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-1.393	396	0.317	0.52
5	ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2)/P3OT(CIICAp-I,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.342	236	0.378	0.09

Como muestra la tabla 4.7, los cambios mencionados en el párrafo anterior, incrementan la eficiencia en el caso de celdas con P3OT elaborado en el CIICAp, casi en la misma magnitud (5.7 veces), que en celdas con P3OT comercial.

**Tabla 4.8. Parámetros de salida de celda con TiO<sub>2</sub> bicapa, y P3HT elaborado en el CIICAp. Se incluye celda con TiO<sub>2</sub> monocapa, para comparar. Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 33.6 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	J <sub>sc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
11	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3HT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.571	266	0.281	0.13
6	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2)/P3HT(CIICAp-I,30mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.080	199	0.332	0.02

La tabla 4.8 muestra que, el incremento de la eficiencia en celdas que emplean P3HT elaborado en el CIICAp, producto de los cambios mencionados, es aproximadamente igual (6.5 veces), al de los casos de celdas con P3OT comercial y P3OT elaborado en el CIICAp, presentados anteriormente.

Resumiendo, los resultados anteriores muestran que la estructura bicapa del TiO<sub>2</sub> propuesta, y el correspondiente aumento de espesor (de unos 400 nm, a unos 720 nm), así como la disminución de la concentración de la solución polimérica para el spin-coating (de 30 a 20mg/ml de Tolueno), permiten aumentar cerca de un orden la eficiencia de los dispositivos (7 veces para el caso de las celdas con P3OT(Comercial); 6.5 veces para el caso de las celdas con P3HT(CIICAp-I); y 5.7 veces para el caso de las celdas elaboradas con P3OT(CIICAp-I).

Resultados reportados afirman que el espesor de la capa de TiO<sub>2</sub> no debe ser muy grande, porque entonces ofrece una elevada resistencia al paso de los electrones a través de ella, pero tampoco debe ser muy pequeño, porque entonces disminuye drásticamente el área de la superficie en la que se realiza la absorción, separación y transferencia de cargas. Para celdas solares similares a las elaboradas por nosotros, se ha encontrado la máxima eficiencia para un espesor del TiO<sub>2</sub> de 1100 nm<sup>10</sup>. Según esto, el incremento del espesor de la capa de TiO<sub>2</sub> de unos 400 nm a unos 720 nm, realizado por nosotros, contribuyó al observado incremento de la eficiencia. Debe tenerse en cuenta, además, que según estudios SEM realizados (capítulo 3, figura 3.5), la deposición de una película de TiO<sub>2</sub>(P2), sobre la de TiO<sub>2</sub>(P1), produce una especie de sellado de las ranuras del TiO<sub>2</sub>(P1), con lo cual se disminuyen las posibilidades de cortocircuitos parciales, y de recombinación entre el sustrato conductor transparente, y el polímero en contacto con él. Es posible que este factor también haya contribuido al incremento de la eficiencia. Lamentablemente, no se contó con técnicas que permitieran una mejor caracterización de la morfología (incluyendo porosidad, distribución del tamaño de poros, área superficial), de las capas de TiO<sub>2</sub> empleadas, lo cual hubiera sido de gran utilidad para explicar, más detalladamente, las causas del aumento de eficiencia observado.

Otros estudios reportados afirman, que la disminución del espesor de la capa de polímero que separa la superficie de TiO<sub>2</sub> del contacto metálico, puede incrementar la eficiencia de las celdas, porque disminuye las posibilidades de que el hueco caiga en una trampa o se recombine, y aumenta de ese modo la corriente de salida de la celda<sup>50</sup>. En correspondencia con esto, es posible que la disminución del espesor de la capa de polímero (producido por la disminución de la concentración de polímero en la solución para spin-coating), también haya contribuido al incremento de la eficiencia observado.

Se pretende en futuros estudios evaluar, de forma más detallada, la influencia de estos factores, por separado, en el desempeño de las celdas. En general, una dirección de trabajo de interés, podría ser la exploración de mayores espesores del TiO<sub>2</sub>, hasta encontrar aquel con el que se obtiene la mayor eficiencia en este tipo de dispositivo. También es de interés, explorar diversos métodos y procedimientos de elaboración de la película de TiO<sub>2</sub>, y explorar diversas estructuras multicapas de TiO<sub>2</sub>, con las que se logre disminuir la recombinación del TiO<sub>2</sub> y del sustrato con el polímero, incrementar el área para la absorción de la radiación y la separación y transferencia de cargas, y aumentar el camino óptico de la radiación dentro de la estructura de TiO<sub>2</sub>, para propiciar su máximo aprovechamiento.

En la siguiente figura se muestran las curvas J-V de las celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa.

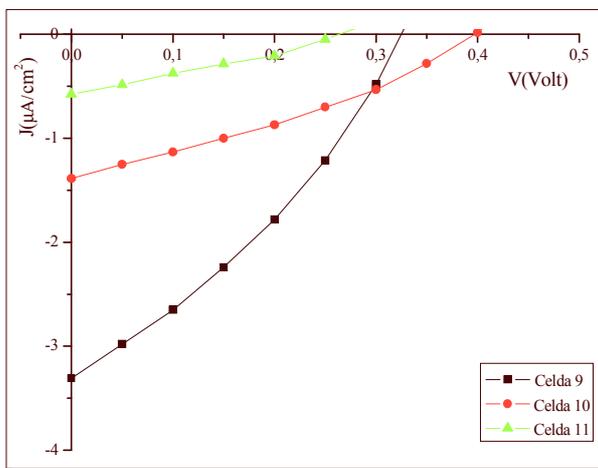


Figura 4.2 Curvas J-V de celdas con TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4). Iluminación por el polímero, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 33.6 mW/cm<sup>2</sup>.

### 4.3 Influencia de la orientación e intensidad de la radiación incidente

Se evaluó la influencia de la orientación e intensidad de la radiación incidente, en los parámetros de salida de las celdas anteriores. En este caso, la iluminación se realizó por el sustrato conductor transparente, con una lámpara de halógeno. La intensidad de la radiación incidente fue de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Los resultados se muestran en la tabla siguiente. Se incluyen los resultados obtenidos con iluminación por el polímero, e intensidad de la radiación incidente de 33.6 mW/cm<sup>2</sup>, para comparar.

**Tabla 4.9. Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa, iluminadas por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno, siendo la potencia de la radiación incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Se incluyen casos de celdas iluminadas por el polímero con lámpara de halógeno, e intensidad de la radiación incidente de 33.3 mW/cm<sup>2</sup>, para comparar.**

No.	Celdas	Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
9	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(Comercial,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-36.067	485	0.377	6.594
9*	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(Comercial,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-3.310	326	0.330	1.06
10	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-9.171	596	0.353	1.971
10*	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-1.393	396	0.317	0.52
11	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3HT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-4.382	500	0.269	0.589
11*	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3HT(CIICAp-I,20mg/mlTol,Spin-coat)/Au	-0.571	266	0.281	0.13

\* Celdas en las condiciones de iluminación por el polímero, e intensidad de la radiación incidente de 33.6 mW/cm<sup>2</sup>,

Como se observa, la iluminación por el sustrato, y el incremento de la intensidad de la radiación incidente unas 3 veces, provoca el aumento de la eficiencia de las celdas, aproximadamente, entre 4 y 6 veces.

#### 4.4 Influencia del tinte sensibilizador y del espesor de la película de polímero

Se elaboraron celdas en las que se mantuvo la estructura bicapa del TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)). Sin embargo, dado el deterioro observado en el sol-gel TiO<sub>2</sub>(P1) (formación de precipitado), se decidió elaborar nuevos sol-gel TiO<sub>2</sub>(P1) y TiO<sub>2</sub>(P2), siguiendo los procedimientos establecidos. No se observó diferencias en el TiO<sub>2</sub>(P2) obtenido, con respecto al usado anteriormente. Sin embargo, se observó que el TiO<sub>2</sub>(P1) obtenido era blancuzco y no homogéneo, mientras que el TiO<sub>2</sub>(P1) que habíamos usado era amarillento, viscoso y homogéneo (cuando estaba en buen estado). Se repitió el proceso de elaboración del TiO<sub>2</sub>(P1), cuidando esta vez de que el goteo de la mezcla (36.1 ml de etanol absoluto, 2.35 ml de agua desionizada, y 0.67 ml de HCl), fuera muy lento. El TiO<sub>2</sub>(P1) obtenido resultó ser más homogéneo que el anterior pero, de todas formas, no llegó a verse igual que el primer TiO<sub>2</sub>(P1), empleado en la elaboración de las celdas anteriores. Consideramos que el TiO<sub>2</sub>(P1) que elaboramos, y con el cual fabricamos las celdas que se presentan a continuación, no tiene la calidad del que usamos inicialmente; de modo que este es un aspecto a tener en cuenta a la hora de comparar las celdas que siguen, con las presentadas anteriormente.

Se elaboraron celdas en las que se mantuvo la estructura bicapa del TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)), como ya se dijo, y en las que se exploró la influencia del tinte sensibilizador (Ru-535), y del espesor de la capa de polímero (P3OT, elaborado en el CIICAp), en la eficiencia de las mismas. En las primeras seis celdas elaboradas se empleó el polímero P3OT(CIICAp-II); luego se elaboraron otras seis celdas, empleando el polímero P3OT(CIICAp-I).

Las tablas 4.10-4.12, y la figura 4.4, muestran la influencia de la presencia del tinte sensibilizador (Ru-535), sobre los parámetros de salida de las celdas.

**Tabla 4.10. Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa y P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol), con y sin Ru-535. Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
12	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol, Spin-coat) /Au	4.953	693	0.439	1.507
13	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol, Spin-coat)/Au	2.688	379	0.343	0.349

La tabla 4.10 muestra que para el caso de la celda que emplea TiO<sub>2</sub> bicapa y P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol), la presencia del tinte sensibilizador Ru-535, casi duplica tanto la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), como el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), mejora un poco el factor de llenado (FF), y mejora la eficiencia 4.3 veces.

**Tabla 4.11. Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa y P3OT(CIICAp-II,10mg/mlTol), con y sin Ru-535. Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
14	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CIICAp-II,10mg/mlTol, Spin-coat) /Au	3.029	622	0.420	0.791
15	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,10mg/mlTol, Spin-coat)/Au	2.807	317	0.336	0.299

La tabla 4.11 muestra que, en este caso, la presencia del tinte sensibilizador también aumenta la eficiencia, pero esta vez la mejora 2.6 veces.

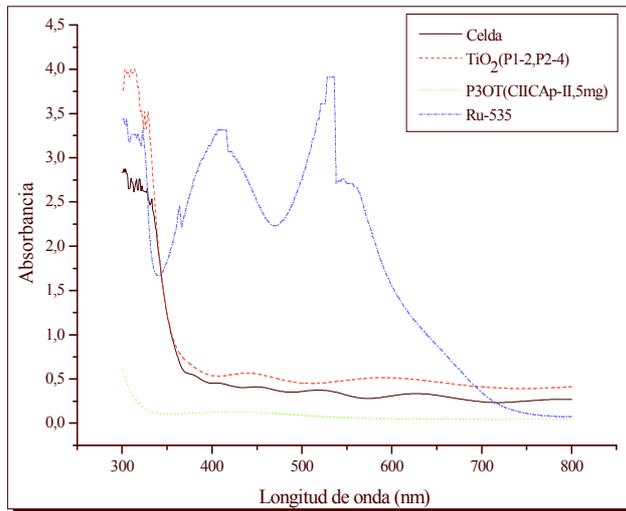
**Tabla 4.12. Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa y P3OT(CIICAp-II,20mg/mlTol), con y sin Ru-535. Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
16	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CIICAp-II,20mg/mlTol, Spin-coat) /Au	1.811	607	0.383	0.421
17	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,20mg/mlTol, Spin-coat)/Au	1.348	363	0.394	0.193

La tabla 4.12 muestra que la presencia del tinte sensibilizador provoca un aumento de la eficiencia. En este caso, en el que el espesor de la capa de polímero es el mayor, se obtiene el menor aumento de la eficiencia por presencia del tinte sensibilizador (2.2 veces).

Los resultados anteriores (tablas 4.10-4.12), se corresponden con los obtenidos por muchos otros autores, según los cuales, la presencia del tinte sensibilizador favorece el desempeño de las celdas. En nuestro caso, según vimos, puede llegar a casi duplicar la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$ , mejorar ligeramente el

FF y, por tanto, cuadruplicar la eficiencia. Este resultado está determinado por las mejores posibilidades del Ru-535 (mayor absorción de la radiación incidente y mejor transferencia de cargas al TiO<sub>2</sub>), con respecto al P3OT, para desempeñar la función de sensibilizador del TiO<sub>2</sub>. En la siguiente figura se ilustran las posibilidades del tinte sensibilizador Ru-535, para absorber la radiación solar, con respecto a los demás componentes de la celda.



**Figura 4.3** Absorbancia de la celda ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CHICAp-II,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au (No. 12, tabla 5.10), y de sus componentes.

Las tablas 4.13 y 4.14, y la figura 4.4, muestran la influencia de la concentración del polímero en la solución para spin-coating, sobre los parámetros de salida de las celdas.

Las mediciones de espesores mostraron que, empleando una solución para spin-coating con una concentración de 5 mg de polímero/ml de tolueno, se obtiene una película de polímero con un espesor de 50 nm, sobre vidrio; empleando una de 10 mg de polímero/ml de tolueno, el espesor es de 110 nm; y con una de 20 mg de polímero/ml de tolueno, es de 200 nm.

**Tabla 4.13.** Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa, Ru-535, y P3OT(CHICAp-II) con diferentes concentraciones. Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.

No.	Celdas	Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
12	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CHICAp-II,5mg/mlTol, Spin-coat) /Au	4.953	693	0.439	1.507
14	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CHICAp-II,10mg/mlTol, Spin-coat) /Au	3.029	622	0.420	0.791
16	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CHICAp-II,20mg/mlTol, Spin-coat) /Au	1.811	607	0.383	0.421

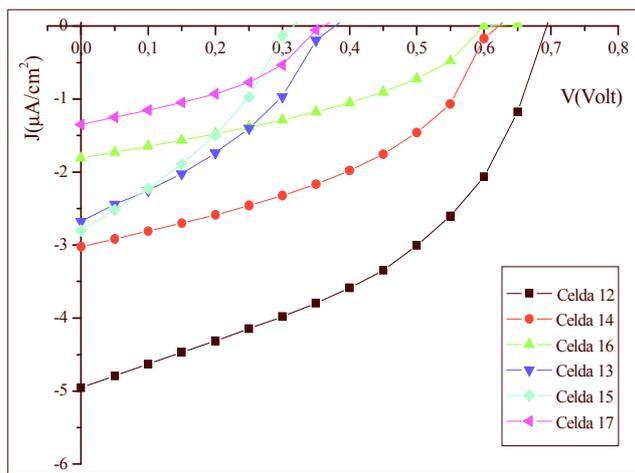
La tabla 4.13 muestra que, para el caso de celdas con tinte sensibilizador (Ru-535), la disminución de la concentración del polímero en la solución para spin-coating a la mitad (y con ello, una similar disminución del espesor de la capa de polímero), aumenta a casi el doble la eficiencia de la celda.

**Tabla 4.14. Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa, y P3OT(CHICAp-II) con diferentes concentraciones. Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (×10 <sup>-3</sup> %)
13	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CHICAp-II,5mg/mlTol, Spin-coat)/Au	2.688	379	0.343	0.349
15	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CHICAp-II,10mg/mlTol, Spin-coat)/Au	2.807	317	0.336	0.299
17	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CHICAp-II,20mg/mlTol, Spin-coat)/Au	1.348	363	0.394	0.193

La tabla 4.14 muestra que, para el caso de celdas sin tinte sensibilizador, la disminución de la concentración del polímero en la solución para spin-coating a la mitad (y con ello, una similar disminución del espesor de la capa de polímero), aumenta la eficiencia de las celdas, pero en menor medida que en aquellas que emplean tinte sensibilizador.

En la siguiente figura se muestran las curvas J-V, de las celdas 12-17 (tablas 4.10-4.12).



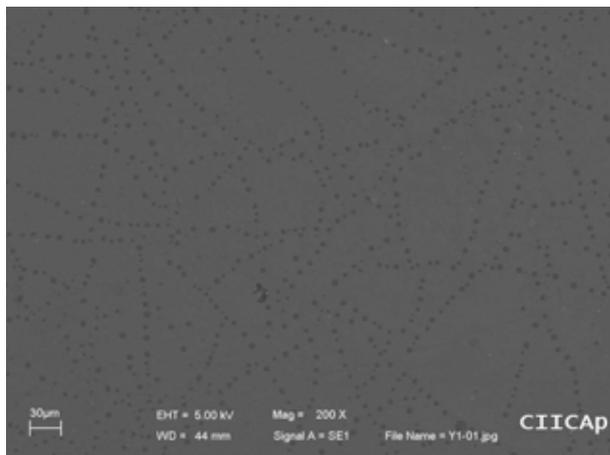
**Figura 4.4 Curvas J-V de las celdas 12-17 (tablas 4.10-4.12). Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

En correspondencia con lo obtenido por otros autores<sup>50</sup>, se observa que al disminuir el espesor de la película de polímero (en el rango específico estudiado), aumenta la eficiencia de las celdas. La disminución del espesor aproximadamente a la mitad, puede llegar a producir casi la duplicación de la eficiencia.

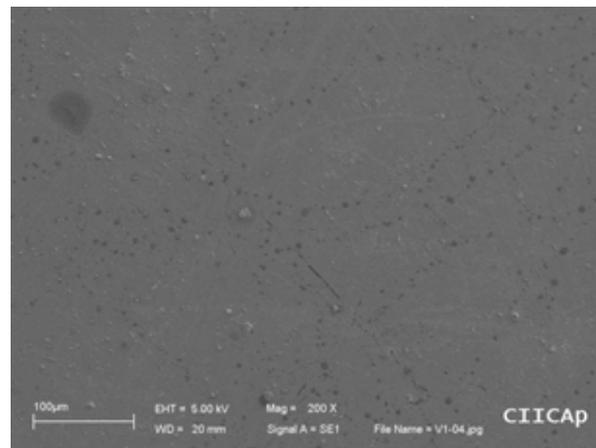
Se observa que el efecto del incremento de la eficiencia de la celda, por disminución del espesor de la capa de polímero, es mayor en celdas solares que emplean tinte sensibilizador. Esto puede deberse a lo siguiente: En una celda que no emplea tinte sensibilizador, el polímero cumple dos funciones: sensibilizador del TiO<sub>2</sub> y conductor de huecos. En una celda que emplea tinte sensibilizador, el polímero cumple, prácticamente, sólo la función de conductor de huecos. Para cumplir la función de sensibilizador, es necesario que la capa de polímero tenga un espesor lo

suficientemente grande, como para lograr una adecuada absorción de la radiación solar, si bien la distancia entre el sitio donde se genera el excitón y la superficie donde ocurre la separación de cargas, no debe exceder la pequeña longitud de difusión de los excitones ( $\sim 20$  nm), para que estos puedan ser aprovechados. Para cumplir la función de conductor de huecos, es conveniente que el espesor de la capa de polímero sea muy pequeño ya que, mientras mayor sea dicho espesor, más posibilidades hay de que el hueco caiga en una trampa o se recombine, más demora el polímero en regenerar el tinte, más significativa es la recombinación en el tinte, y, en resumen, menor es la corriente de salida de la celda y menor es su eficiencia. Resumiendo, vemos que, en general, en el caso de celdas sin tinte sensibilizador, hay dos efectos contrarios con respecto al espesor del polímero: menor espesor propicia menor recombinación, aunque también peor absorción de la radiación (la magnitud de la influencia de cada uno de estos efectos contrarios, en cada caso específico, determina la influencia neta de la disminución del espesor del polímero en la eficiencia de la celda); en el caso de las celdas con tinte sensibilizador (el cual cumple la función de absorber la radiación), no hay efectos contrarios, sino sólo un efecto favorable: menor espesor propicia menor recombinación. Consideramos que por las razones anteriores, es más notable la positiva influencia de la disminución del espesor del polímero en la eficiencia de las celdas, para el caso de celdas solares que emplean tintes sensibilizadores.

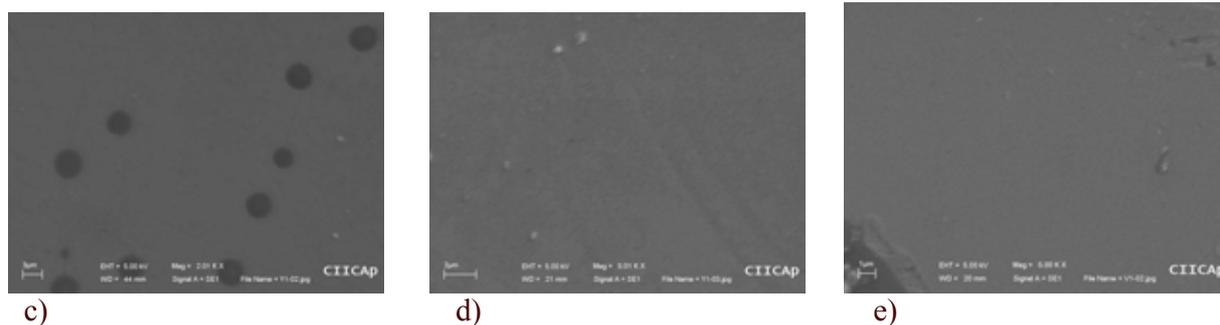
Un peligro que se corre al disminuir mucho la concentración de polímero en la solución para spin coating, es la obtención de una película de polímero demasiado delgada, que no cubra algunas zonas de la superficie de  $\text{TiO}_2$ , lo cual implica que esas zonas no van a contribuir a la potencia de salida de la celda. Con el interés de verificar si eso ocurre en los casos de las menores concentraciones empleadas por nosotros, se realizaron estudios SEM y AFM de la celda ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au, y SEM de la celda ITO/ $\text{TiO}_2$ (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,10mg/mlTol,Spin-coat)/Au. En las figuras siguientes se muestran los resultados.



a)

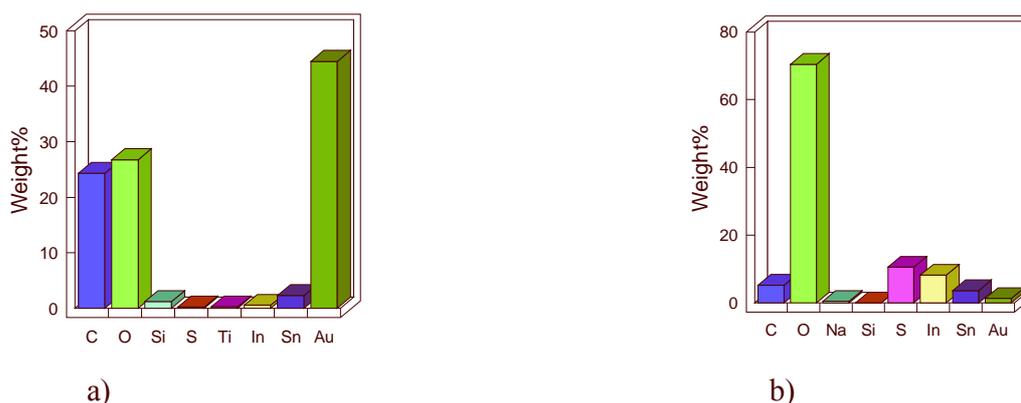


b)



**Figura 4.5. Imágenes SEM de las celdas: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au: a) Aumento de 200 veces, c) Aumento de 2010 veces, y d) Aumento de 5010 veces; e ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,10mg/mlTol,Spin-coat)/Au: b) Aumento de 200 veces, y e) Aumento de 5000 veces.**

A continuación se muestra la composición de los huecos circulares, y de la zona entre ellos, de la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au. Con la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,10mg/mlTol,Spin-coat)/Au, se obtienen resultados similares.



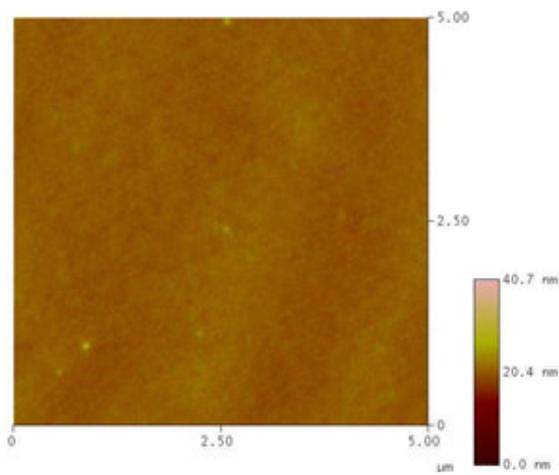
**Figura 4.6. Composición de zonas de la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au: a) Película, y b) Huecos circulares.**

Las figuras 4.5 (a), (b), (c) y 4.6 muestran que, al parecer siguiendo el patrón de las grietas del TiO<sub>2</sub>, se presentan huecos circulares en ambas celdas. Huecos similares han sido encontrados por otros autores en “islas de TiO<sub>2</sub>”, y ellos han considerado que posiblemente se generen durante el escape del solvente en el sol-gel<sup>51</sup>. Consideramos que, en nuestro caso, estos huecos se deben al incompleto sellado de las grietas de TiO<sub>2</sub>, por la película de polímero depositada. Como es de esperar, se observa menor cantidad de huecos, en el caso de la celda con mayor concentración de polímero, en la solución para spin-coating (figura 4.5 (a) y (b)). En las zonas entre huecos circulares, no se observan diferencias significativas entre ambas celdas (figura 4.5 (d) y (e)).

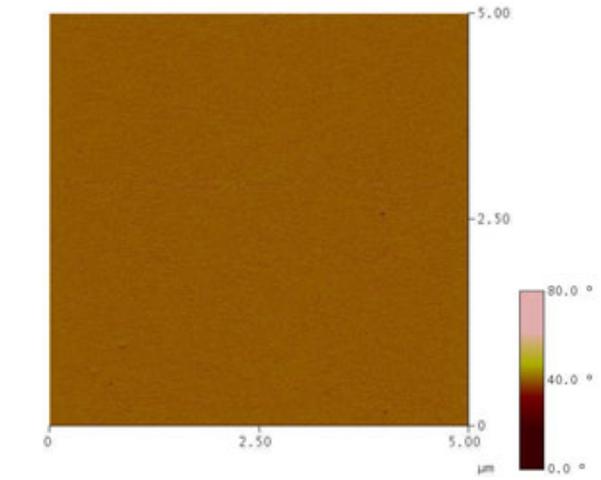
El contacto directo del polímero con el sustrato conductor transparente, propicia la recombinación de electrones del sustrato al polímero y afecta, por esta vía, la eficiencia de la celda. Mientras que el total recubrimiento de las “islas de TiO<sub>2</sub>”, por parte de la película de

polímero, favorece la contribución de esas zonas a la potencia de salida de la celda y, con ello, la eficiencia de la misma.

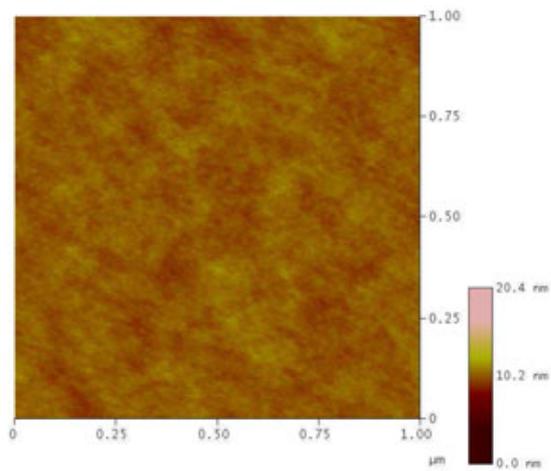
Para profundizar en la evaluación del grado de recubrimiento logrado por el P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTo), en las zonas situadas entre los vacíos circulares, se realizó un estudio AFM de estas zonas. Las siguientes figuras muestran los resultados.



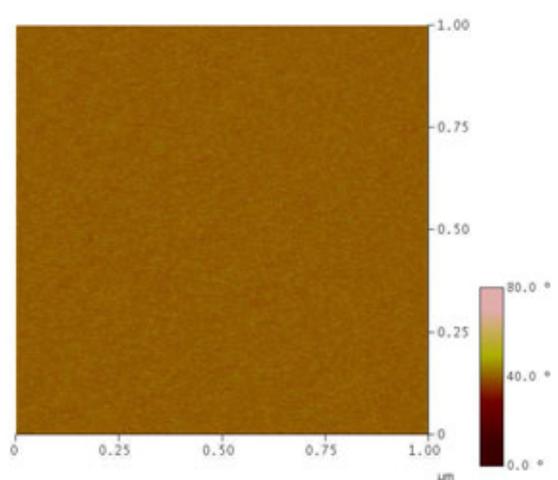
a)



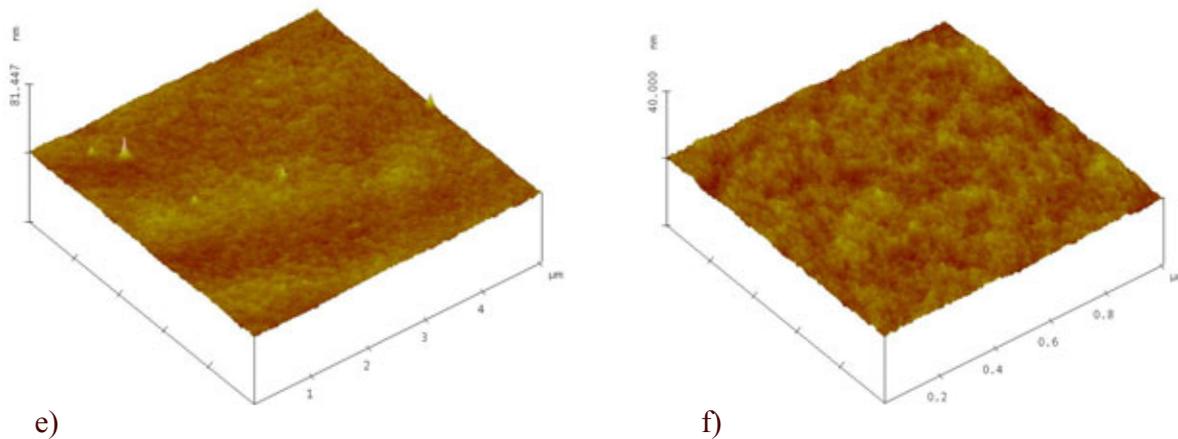
b)



c)



d)



**Figura 4.7. Imágenes AFM de la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-II,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au: a) Altura, 5μm×5μm; b) Fase, 5μm×5μm; c) Altura, 1μm×1μm; d) Fase, 1μm×1μm; e) 5μm×5μm×81.447nm; y f) 1μm×1μm×40nm. La rugosidad es de 0.558 (para, 5μm×5μm), y de 0.340nm (para, 1μm×1μm).**

Las imágenes y datos anteriores muestran que, en la zona entre huecos circulares, la superficie del P3OT sobre el TiO<sub>2</sub> es homogénea, sin huecos o cavidades profundas, ni defectos de algún tipo. Esto significa que a la concentración empleada (5 mg de P3OT/ml de Tolueno), se obtienen películas de P3OT que realizan un buen recubrimiento del TiO<sub>2</sub> que se encuentra debajo. Por tanto, en lo concerniente a este aspecto, el área externa del TiO<sub>2</sub> puede contribuir a la potencia de salida de la celda. Este es uno de los factores que contribuyen al buen desempeño de esta celda.

Una dirección interesante de estudio, es continuar disminuyendo el espesor de la capa de polímero, hasta encontrar el espesor óptimo, con el que se logre la máxima eficiencia en este tipo de dispositivo. Si se emplea spin-coating para depositar la película de polímero, dicho espesor se puede disminuir disminuyendo la concentración de polímero en la solución a emplear, o aumentando la velocidad con que ha de girar la muestra cuando se le deposita el polímero.

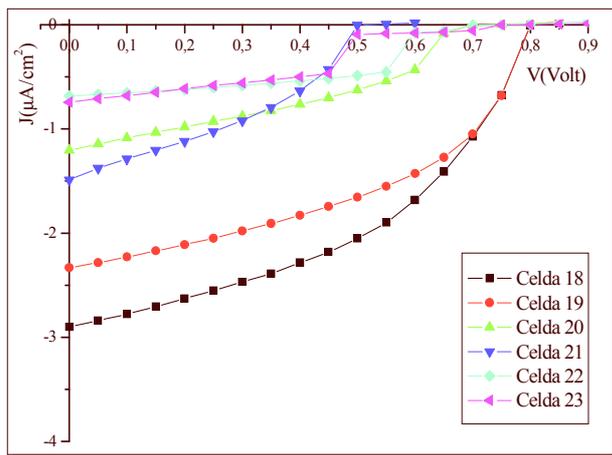
Es necesario señalar, que no siempre los comportamientos de las celdas muestran los claros patrones de influencia del tinte sensibilizador, y del espesor del polímero, que se observan en las tablas 4.10-4.14, y en la figura 4.4. Esto puede deberse a la significativa influencia de otros factores, que no han sido debidamente controlados.

Un ejemplo de lo anterior, es el siguiente. Se elaboraron, con P3OT(CIICAp-I), seis celdas solares similares a las celdas 12-17 (elaboradas con P3OT(CIICAp-II)).

Los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 4.5, y en la figura 4.8.

**Tabla 4.15. Parámetros de salida de celdas con TiO<sub>2</sub> bicapa, con y sin Ru-535, y con P3OT(CIICAp-I) a diferentes concentraciones. Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

No.	Celdas	Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-3}\%$ )
18	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol, Spin-coat) /Au	2.899	806	0.447	1.044
19	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CIICAp-I,10mg/mlTol, Spin-coat) /Au	2.332	808	0.455	0.857
20	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,10mg/mlTol, Spin-coat) /Au	1.204	704	0.372	0.315
21	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol, Spin-coat)/Au	1.497	505	0.368	0.278
22	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/Ru-535/P3OT(CIICAp-I,20mg/mlTol, Spin-coat) /Au	0.688	704	0.513	0.248
23	ITO/TiO <sub>2</sub> (P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,20mg/mlTol, Spin-coat)/Au	0.746	753	0.375	0.211



**Figura 4.8 Curvas J-V de las celdas 18-23 (tabla 4.15). Iluminación por el sustrato conductor transparente, con lámpara de halógeno. Potencia de la radiación incidente: 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

Como ya se dijo en la sección 4.1, la comparación de los resultados de las tablas 4.10, 4.11 y 4.12, con los de la 4.15, muestra que si bien el valor medio de las eficiencias de las celdas que emplean P3OT(CIICAp-II) (0.593%), es superior al de las que emplean P3OT(CIICAp-I) (0.492), la diferencia no es tan grande como para afirmar que un polímero es más adecuado que el otro para dispositivos de este tipo.

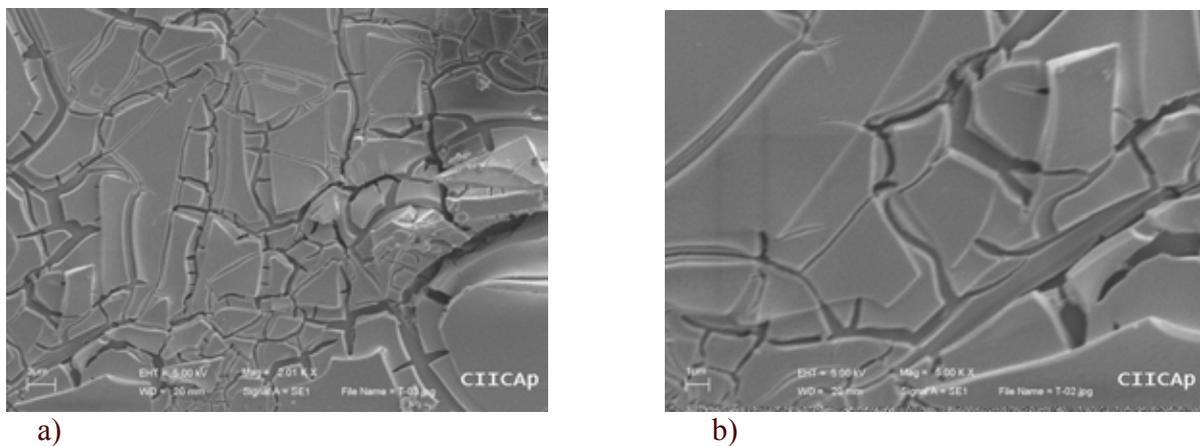
Ahora bien, adentrándonos en el tema de la presente sección, observamos en la tabla 4.15 que, exceptuando un caso, las celdas con tinte sensibilizador presentan mayores eficiencias.

Se observa además que, en las celdas que emplean tinte sensibilizador, la eficiencia aumenta con la disminución del espesor de la capa de polímero (provocada por la disminución de la concentración de polímero en la solución para spin-coating). Este resultado es similar al obtenido

por otros autores, y a los obtenidos por nosotros con celdas que emplean P3OT(CIICAp-II), y explicados anteriormente.

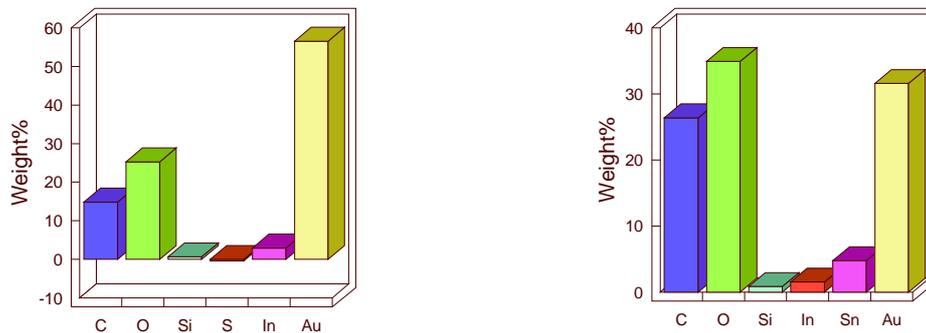
Ya habíamos visto que en celdas cuyo polímero es P3OT(CIICAp-II), y que no emplean tintes sensibilizadores, se obtiene mayor eficiencia con una menor concentración del polímero. Sin embargo, se observa que en el caso de celdas cuyo polímero es P3OT(CIICAp-I), y que tampoco emplean tintes sensibilizadores, se obtiene mayor eficiencia con una concentración de la solución para spin-coating de 10 mg de P3OT(CIICAp-I)/ml de Tolueno, que con una de 5 mg de P3OT(CIICAp-I)/ml de Tolueno.

La siguiente figura muestra imágenes SEM de la celda ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au.



**Figura 4.9. Imágenes SEM de la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au: a) Aumento de 2010 veces, y b) Aumento de 5000 veces.**

A continuación se muestra la composición de las zonas planas, y de las ranuras, de la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au.



**Figura 4.10. Composición de zonas de la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au: a) Zonas planas, y b) Ranuras.**

Las figuras 4.9 y 4.10, muestran que en la celda: ITO/TiO<sub>2</sub>(P1-2,P2-4)/P3OT(CIICAp-I,5mg/mlTol,Spin-coat)/Au, el polímero cubre una superficie muy accidentada, al menos en ciertas regiones. Se observa la presencia de grietas o ranuras, que contienen una significativa cantidad de polímero y que también muestran la presencia de los átomos componentes del sustrato conductor transparente (ITO). Según esto, se puede suponer que el polímero está en contacto directo con el sustrato conductor transparente, propiciándose así la recombinación electrónica entre ambos. Con lo anterior se corresponde el hecho de que dicha celda posee la mayor corriente de oscuridad a voltaje externo nulo (dato no presentado), y el menor  $V_{oc}$ , de todas las celdas de la tabla 4.15. Por tanto, la presencia de zonas accidentadas de TiO<sub>2</sub>, con gran número de ranuras que ponen al descubierto el sustrato conductor transparente y donde se acumula el polímero, propiciándose la recombinación, pudiera explicar la menor eficiencia de estas celdas, con respecto a la fabricada con una concentración mayor de polímero (10 mg/ml de Tolueno), en la solución para spin-coating. Ranuras de este tipo no se observaron en las imágenes SEM, de la celda que emplea la concentración de 10 mg de polímero/ml de tolueno.

Lo anterior es una pequeña muestra de la complejidad de estos dispositivos, y de la variedad de los factores que pueden influir en su desempeño.

## Conclusiones

1. Los métodos de Sol-Gel y recubrimiento por inmersión aplicados, permiten obtener películas nanocrystalinas de  $\text{TiO}_2$ , con un diámetro promedio de cristal de unos 15 nm. La fase cristalina presente es la anatasa, la cual es la recomendable para aplicaciones fotovoltaicas, porque con ella se obtiene mayor área superficial por unidad de volumen.
2. Las películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  tienden a presentar grietas o fracturas, las cuales dejan al descubierto el sustrato conductor transparente. Esto puede propiciar cortocircuitos parciales y recombinación, afectando la eficiencia de las celdas. Películas delgadas de 80 nm (por cada inmersión), no presentan grietas. La deposición de dichas películas delgadas sobre películas gruesas agrietadas, realiza una especie de sellado parcial de dichas grietas. Con la deposición de varias películas delgadas, unas sobre otras, se pueden obtener películas gruesas sin grietas. La deposición de unas películas sobre otras, tiene un efecto suavizador, que disminuye la rugosidad de la superficie.
3. La brecha de energía de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas, varía entre 3.18 y 3.38 eV, observándose un incremento de la brecha de energía con el decrecimiento del tamaño promedio de las partículas nanocrystalinas. La brecha de energía de las películas de P3OT es de 2 eV.
4. Las celdas solares que emplean P3HT y P3OT comerciales, presentan eficiencias similares. Esto puede deberse a la semejanza de las propiedades de estos polímeros, que influyen en el comportamiento de la celda solar.
5. En celdas solares que emplean polímeros elaborados en el CIICAp, se obtienen eficiencias ligeramente mayores en los casos en que la película de polímero se deposita por spin-coating, con respecto a aquellos en que se deposita por goteo. Esto puede deberse a la influencia negativa del mayor espesor de la película de polímero, depositada por goteo. Mientras mayor es dicho espesor, más demoran las cargas en atravesarlo, más demora el polímero en regenerarse, más significativa es la recombinación, y menor es la eficiencia de la celda.
6. En celdas solares que emplean polímeros comerciales, se obtienen resultados similares con ambos métodos (spin-coatin y goteo). Esto puede deberse a que, en este caso, el efecto negativo del mayor espesor de la película de polímero obtenida por goteo, es compensado con la alta movilidad de portadores de cargas en dichas películas, lo cual favorece la eficiencia de las celdas. Esta alta movilidad estaría propiciada, por el elevado orden de la película formada por la deposición, por goteo, de un polímero regioregular.
7. Las celdas que emplean P3HT comercial tienen eficiencias aproximadamente un orden mayor, que las que emplean P3HT elaborado en el CIICAp. Esto puede deberse a la mayor movilidad de los portadores de cargas (propiciada por la mayor regioregularidad), en el P3HT comercial. Esta diferencia de eficiencias, es menor en el caso del P3OT. El mejoramiento del proceso de síntesis podría permitirnos disponer, a corto plazo, de polímeros con características similares a los comerciales, para aplicaciones fotovoltaicas.

8. La deposición de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  sin grietas, sobre películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  agrietadas, con el correspondiente aumento de espesor (de 400 nm a 720 nm), incrementa casi un orden de magnitud la eficiencia de las celdas.

9. El empleo de tintes sensibilizadores (Ru-535, en este caso) favorece el desempeño de las celdas. Puede llegar a casi duplicar la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$ , mejorar ligeramente el FF y, por tanto, cuadruplicar la eficiencia. Esto se debe a las mejores posibilidades del Ru-535 (mayor absorción de la radiación incidente y mejor transferencia de cargas al  $\text{TiO}_2$ ), con respecto a poli(3-alkiltiofenos), para desempeñar la función de sensibilizador del  $\text{TiO}_2$ .

10. La disminución del espesor de la película de polímero depositada por spin-coating (de 200 a 50 nm), aumenta la eficiencia de las celdas. La disminución del espesor aproximadamente a la mitad, puede llegar a producir casi la duplicación de la eficiencia. Este efecto es mayor en celdas solares que emplean tinte sensibilizador. Esto puede deberse a que un menor espesor de la capa de polímero, propicia una rápida regeneración del tinte y, por tanto, una menor recombinación.

## **Referencias bibliográficas:**

1. D. Ginley, M.A. Green, R. Collins, *MRS Bulletin*, **2008**, *33*, 355-364.
2. R.W. Miles, G. Zoppi, I. Forbes, *materialstoday*, **2007**, *10*, 11, 20-27.
3. A.C. Mayer, Sh.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, M.D. McGehee, *materialstoday*, **2007**, *10*, 11, 28-33.
4. M.T. Lloyd, J.E. Anthony, G.G. Malliaras, *materialstoday*, **2007**, *10*, 11, 34-41.
5. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737-740.
6. M. Grätzel, *Nature*, **2001**, *414*, 338-344.
7. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 269-277.
8. M. Grätzel, *Comptes Rendus Chimie*, **1996**, *50*, 583.
9. A.F. Nogueira, C. Longo, M.A. De Paoli, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1455-1468.
10. E. Lancelle-Beltarn, Ph. Prené, Ch. Boscher, Ph. Belleville, P. Buvat, C. Sánchez *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 2579-2582.
11. Ravirajan, P., Haque, S.A., Durrant, J.R., Bradley, D.D.C., Nelson, J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 4.
12. D. Gebeyehu, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, S. Spiekermann, N. Vlachopoulos, F. Kienberger, H. Schindler, N.S. Sariciftci, *Synth. Metals*, **2001**, *121*, 1549-1550.
13. D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, **2002**, *403-404*, 271-274.
14. C.Y. Kwong, A.B. Djurišić, P.C. Chui, K.W. Cheng, W.K. Chan, *Chemical Physics Letters*, **2004**, *384*, 372-375.
15. Y.-J. Lin, L. Wang, W.-Y. Chiu, *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 199-202.
16. V. Gowrishankar, Sh.R. Scully, M.D. McGehee, Q. Wang, H.M. Branz, *Applied Physics Letters*, **2006**, *89*, 252102.
17. D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, D. Vangeneudgden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, *Synth. Metals*, **2002**, *125*, 279-287.
18. S. Spiekermann, G. Smestad, J. Kowalik, L.M. Tolbert, M. Grätzel, *Synthetic Metals*, **2001**, *121*, 1603-1604.
19. P. Ravirajan, S.A. Haque, D. Poplavskyy, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *Thin Solid Films*, **2004**, *451-452*, 624-629.
20. M.D. Archer, R. Hill, Eds., *Clean Electricity from Photovoltaics*, Imperial Collage Press, **2001**.
21. M.A. Green. *SOLAR CELLS. Operating Principles, Technology, and System Applications*, Prentice-Hall, Inc., **1982**.
22. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., **1981**.
23. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Seventh Edition. John Wiley & Sons, Inc., **1996**.
24. Notas del curso: "Introducción a los Materiales y Dispositivos Fotovoltaicos", K. Nair, **2006**.
25. J. Nelson, R.E. Chandler, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, *248*, 1181-1194.
26. K. Schwarzburg, F. Willig, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5743-5746.
27. F. Pichot, B.A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6-10.
28. J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1998**, *53*, 29-54.

29. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, *90*, 1331-1344.
30. S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, *90*, 1176-1188.
31. R. Gómez, P. Salvador, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**, *88*, 377-388.
32. J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 8106-8118.
33. S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338.
34. J.-M. Nunzi, *C. R. Physique*, 2002, *3*, 523-542.
35. Q. Qiao, J. Beck, R. Lumpkin, J. Pretko, J.T. Mcleskey Jr., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2006**, *90*, 1034-1040.
36. Ch.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover. M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*, 12, 3157-3171.
37. L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33-72.
38. L.B. Roberson, M.A. Poggi, J. Kowalik, G.P. Smestad, L.A. Bottomley, L.M. Tolbert, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, *248*, 1491-1499.
39. N.-G. Park, J.v.d. Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989-8994.
40. L. Hu, S. Dai, J. Weng, Sh. Xiao, Y. Sui, Y. Huang, Sh. Chen, F. Kong, X. Pan, L. Liang, K. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 358-362.
41. Ch. Goh, K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 8, 1545-1549.
42. J. Halme. *Master`s Thesis*. Helsinki University of Technology. **2002**.
43. A.J. Heeger, *Nobel Lecture*, **2000**.
44. O.H. Salinas, *Tesis de Doctorado*, Centro de Investigación en Energía, **2007**.
45. J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan, *Physical Review B*, **2004**, *69*, 035337.
46. H. Salinas, C. López-Mata, H. Hu, M.E. Nicho, A. Sánchez, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, *90*, 760-769.
47. C. Zafer, C. Karapire, N.S. Icli, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**, *88*, 11-21.
48. X. Wang, Sh. Ochiai, G. Sawa, Y. Uchida, K. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, 1337-1342.
49. Sh.S. Pandey, W. Takashima, Sh. Nagamatsu, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, *39*, L94-L97.
50. A.J. Breeze, Z. Schlesinger, S.A. Carter, *Physical Review B*, **2001**, *64*, 125205.
51. Sh.S. Pandey, W. Takashima, Sh. Nagamatsu, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, *39*, L94-L97.