



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICO

CELIDAS SOLARES HÍBRIDAS CON POLI(3-ALQUILTIOFENOS)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
HUGO JORGE CORTINA MARRERO

TUTOR PRINCIPAL
Dra. HAILIN ZHAO HU (IER-UNAM)

MÉXICO, D. F., Mayo, 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: **Dr. Padmanabhan Pankajakshy Karunakaran Nair**

Secretario: **Dra. Zhao Hu Hailin**

Vocal: **Dr. Mathew Xavier**

1^{er.} Suplente: **Dra. Nicho Diaz María Elena**

2^{d o.} Suplente: **Dra. Arenas Arrocena Ma. Concepción**

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: NOMBRE DEL LUGAR

TUTOR DE TESIS:

Dra. Zhao Hu Hailin

FIRMA

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| Resumen | i |
| Abstract | iv |
| Capítulo 1. Fundamentos Teóricos. | |
| 1.1 Introducción. | 1 |
| 1.2 Radiación solar. | 6 |
| 1.3 Celdas solares fotovoltaicas con semiconductores inorgánicos. | 9 |
| 1.4 Celdas solares fotovoltaicas con semiconductores orgánicos. | 24 |
| 1.4.1 Propiedades de los semiconductores orgánicos. | 26 |
| 1.4.2 Estructura y funcionamiento de las celdas solares orgánicas. | 29 |
| 1.4.3 Capa activa. Problemas, soluciones y retos. | 34 |
| 1.4.4 Contacto conductor-semiconductor. Problemas, soluciones y retos. | 46 |
| 1.5 Objetivos. | 68 |
| Referencias. | 69 |
| Capítulo 2. Materiales y Métodos Experimentales. | |
| 2.1 Materiales. | 78 |
| 2.2 Elaboración de películas y dispositivos. | 79 |
| 2.2.1 Elaboración de películas de CdS. | 79 |
| 2.2.2 Elaboración de películas de P3HT. | 82 |
| 2.2.3 Elaboración de películas de heterounión bulto CdS(AC):P3HT. | 84 |
| 2.2.4 Elaboración de películas de carbón conductor (grafito). | 85 |
| 2.2.5 Elaboración de celdas invertidas con heterounión bicapa plana (ITO/CdS/P3HT/CP/Metal). | 85 |
| 2.2.6 Elaboración de celdas invertidas con heterounión bicapa rugosa (ITO/CdS-r/P3HT/CP/Au). | 86 |
| 2.2.7 Elaboración de celdas convencionales con heterounión bulto (ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al). | 86 |
| 2.2.8 Elaboración de celdas invertidas con heterounión bulto (ITO/CdS/CdS(AC):P3HT /CP/Au). | 87 |
| 2.2.9 Elaboración de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/(CP,Au). | 87 |
| 2.3 Técnicas de Caracterización. | 89 |
| 2.3.1 Difracción de Rayos X. | 89 |
| 2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido. | 90 |
| 2.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica. | 90 |
| 2.3.4 Microscopía Óptica. | 90 |
| 2.3.5 Determinación de Espesores. | 90 |
| 2.3.6 Determinación de Propiedades Ópticas. | 90 |
| 2.3.7 Determinación de Propiedades Eléctricas. | 91 |
| 2.3.8 Decaimiento de la Fotoconductividad. | 96 |
| 2.3.9 Fotovoltaje Transitorio. | 98 |
| 2.3.10 Curvas J-V. | 100 |
| Referencias. | 101 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 3. Heterouniones CdS-P3HT. | |
| 3.1 Introducción. | 103 |
| 3.2 Heterounión bicapa (plana y rugosa) CdS/P3HT. | 105 |
| 3.2.1 Influencia de la solución del baño químico. | 106 |
| 3.2.2 Influencia del tratamiento térmico de la película de CdS. | 112 |
| 3.2.3 Influencia de la temperatura y la duración del baño químico, en la recombinación en la interfase CdS/P3OT. | 119 |
| 3.3 Heterounión bulto CdS(AC):P3HT. | 124 |
| Referencias. | 139 |
| | |
| Capítulo 4. Tratamientos Térmicos Pre y Post-Contacto. | |
| 4.1 Introducción. | 142 |
| 4.2 Influencia del tratamiento térmico pre y post-contacto. | 148 |
| Referencias. | 167 |
| | |
| Capítulo 5. Carbón Conductor como Capa Buffer del Ánodo. | |
| 5.1 Introducción. | 172 |
| 5.2 Carbón conductor como capa buffer del ánodo. | 179 |
| Referencias. | 204 |
| | |
| Conclusiones | 208 |
| | |
| Producción Académica | 211 |
| | |
| Símbolos, Abreviaturas y Acrónimos | 212 |

Resumen

En este proyecto doctoral, se elaboraron celdas solares híbridas con heterounión bicapa rugosa (ITO/CdS-rugoso/P3HT/CP/Au), y con heterounión bulto (ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au; e ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al), con el interés de aumentar el área del contacto entre el material donador (P3HT) y el material aceptor de electrones (CdS), y favorecer así la disociación de excitones. Para elaborar las heterouniones bicapa rugosa (CdS-rugoso/P3HT), primeramente se hornearon las películas de CdS (depositadas previamente sobre ITO mediante baño químico) a 370°C durante 1 hora y a 450°C durante 30 minutos, en atmósfera de N₂, para incrementar su rugosidad; y luego se depositaron, sobre las películas de CdS rugoso, las películas de P3HT por goteo, las cuales secan lentamente debido al alto punto de ebullición del solvente empleado (1,2-Diclorobenceno (180°C)), y se adecuan a la superficie rugosa del CdS. Con heterouniones bicapa rugosa se obtuvieron mayores J_{sc} , pero más bajos V_{oc} y, en resumen, eficiencias ligeramente más bajas, que con heterouniones bicapa plana (ITO/CdS/P3HT/CP/Au), lo cual pudiera deberse a corrientes de fuga, propiciadas por la elevada rugosidad, y posibles fracturas, de las películas de CdS rugoso. Para elaborar las heterouniones bulto (CdS(AC):P3HT), primeramente se depositaron nanopartículas de CdS sobre fibras de acetato celulosa (AC) mediante baño químico; luego se dispersaron las fibras recubiertas de CdS (CdS(AC)) en Dimetilsulfóxido (DMSO); posteriormente, se mezcló la solución de CdS(AC) en DMSO con una solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno (DCB), mediante agitación magnética; y, por último, se depositó la heterounión CdS(AC):P3HT sobre el sustrato mediante goteo. Los resultados experimentales indican que, en primer lugar, se requiere una relación de volúmenes de solvente DCB:DMSO de 3.5:1, para lograr una película homogénea de la heterounión, y evitar cortocircuitos en la celda; y, en segundo lugar, que el secado rápido de la heterounión evita la segregación de fases y favorece el desempeño de las celdas. La eficiencia de las celdas con heterouniones bulto, es inferior a la de celdas con heterouniones bicapa plana, tal vez porque no se logró recubrir completamente la superficie de las fibras con nanopartículas de CdS, lo cual afecta el transporte de portadores de carga, dada la naturaleza aislante de las fibras. Se estudió el

proceso de recombinación en interfases CdS/P3OT, con CdS elaborado por baño químico a diferentes temperaturas y tiempos (60°C, 3h; 80°C, 1h; 80°C, 2h), y películas de P3OT de diferentes espesores (300 y 900 nm), y se establecieron relaciones entre dicho proceso y características de las fases (se aplicaron las técnicas de Fotovoltaje Transitorio, Decaimiento Transitorio de la Fotoconductividad y Tiempo de Vuelo). Se estudió la influencia de una capa de pintura de carbón conductor (grafito) (CP), depositada por spray entre el P3HT y el metal evaporado del ánodo (capa buffer del ánodo), en celdas híbridas con estructura invertida y heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/Metal, con CdS depositado por baño químico, P3HT depositado por goteo (drop-casting) y recubrimiento por giro (spin-coating), y metal (Au y Al) depositado por evaporación. Se observó que la capa de CP mejora significativamente los parámetros de salida y la eficiencia de las celdas; así, por ejemplo, para un espesor de 305 nm de la película de P3HT, la capa de CP eleva la J_{sc} de 1.23 a 1.42 $mAcm^{-2}$, duplica el V_{oc} (de 0.336 a 0.712 V), mejora el FF (de 0.37 a 0.44) y, en consecuencia, casi triplica la eficiencia (de 0.15 a 0.44%). El análisis de las curvas $I - V$ en oscuridad de celdas con y sin capa de CP, muestra que dicha capa reduce la resistencia en serie, aumenta la resistencia en paralelo, reduce las corrientes de fuga y aumenta la razón de rectificación. El análisis de las curvas $I - V$ en oscuridad de dispositivos “hueco-solamente” del tipo Conductor-P3HT-Conductor muestra que, en primer lugar, tanto el CP como el Au forman contactos ohmicos con el P3HT, siendo el Au ligeramente más inyector de huecos que el CP y, en segundo lugar, que la presencia del CP facilita la extracción de huecos de la banda de valencia (BV) del P3HT. La aplicación de la técnica de Fotovoltaje Transitorio permitió establecer que, los tiempos de recombinación en la interfase CdS/P3HT son mayores (recombinación más lenta) en celdas con capa de CP, que en celdas sin ella. Se concluyó que el mejoramiento observado en las celdas con la presencia de la capa de CP, se debe que ésta cumple dos funciones: mejora el contacto ohmico con el P3HT (lo que favorece la colección de portadores), y evita la excesiva penetración del metal evaporado en la capa activa (con lo que se disminuyen los desfavorables procesos de recombinación y corrientes de fuga). Se estudió la influencia de tratamientos térmicos pre (T1) y post-contacto (T2) (ambos de 110 a 190°C, durante 10 minutos), en celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(T1)/CP/Au(T2), con capas de P3HT depositadas por goteo o recubrimiento por giro, secadas lentamente, y con

espesores de 100 a 725 *nm*. Se observó que la cristalinidad, la absorbancia y la movilidad de huecos en la película de P3HT, aumentan con la temperatura del tratamiento térmico pre-contacto (T_1), por lo que dicho tratamiento favorece la generación de excitones, la disociación de pares germinales y el transporte de portadores de carga. Por otra parte, un tratamiento post-contacto a baja temperatura (110°C) mejora el contacto P3HT-Ánodo, lo que favorece la colección de portadores, mientras que uno a altas temperaturas puede deteriorar dicha unión. La eficiencia de celdas con tratamientos térmicos $T_1 = 190^\circ\text{C}$ y $T_2 = 110^\circ\text{C}$, es más de 7 veces la eficiencia de celdas con $T_1 = 110^\circ\text{C}$ y no T_2 . La mayor eficiencia (0.44%), se obtuvo con una película de P3HT de 305 *nm* de espesor, con un tratamiento térmico pre-contacto (T_1) a alta temperatura (190°C), y uno post-contacto (T_2) a baja temperatura (110°C).

Abstract

In this doctoral project were developed hybrid solar cells with rough bilayer heterojunction (ITO/CdS-rough/P3HT/CP/Au), and bulk heterojunction (ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au; and ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al), in the interest of increasing the area of contact between donor material (P3HT) and the electron acceptor material (CdS), and thus improve the excitons dissociation. To make rough bilayer heterojunctions (CdS-rough/P3HT), first CdS films (previously deposited on ITO by chemical bath) were baked at 370°C for 1 hour and at 450°C for 30 minutes, under N₂ atmosphere, to increase its roughness; and then the P3HT film was deposited on the rough CdS film by drop casting; the P3HT film dries slowly because of the high boiling point of the employed solvent (1,2-dichlorobenzene (180°C)), and fits to the rugged CdS surface. With rough bilayer heterojunctions were obtained higher J_{sc} but lower V_{oc} and, in short, slightly lower efficiencies than with planar bilayer heterojunctions (ITO/CdS/P3HT/CP/Au), which could be due to current leakage, favored by the high roughness, and possible fractures, of rough CdS films. To prepare the bulk heterojunctions (CdS(AC):P3HT), first CdS nanoparticles were deposited on cellulose acetate fibers (AC) by chemical bath; then CdS coated fibers (CdS(AC)) were dispersed in dimethyl sulfoxide (DMSO); then the solution of CdS(AC) in DMSO was mixed with a solution of P3HT in 1,2-dichlorobenzene (DCB), by magnetic stirring; and, finally, the CdS(AC):P3HT heterojunction was deposited on the substrate by drop casting. It is observed that, firstly, it requires a solvent volume ratio DCB:DMSO of 3.5: 1 to achieve a homogeneous film of the heterojunction, and prevent short circuits in the cell; and, secondly, that the rapid drying of the heterojunction avoid phase segregation and promotes cell performance. The efficiency of cells with bulk heterojunctions is lower than that of cells with planar bilayer heterojunctions, perhaps because it was not possible to coat the entire surface of the fibers with CdS nanoparticles, which affects the transport of charge carriers due to the insulating nature of the fibers. We studied the recombination process in CdS/P3OT interfaces, with CdS prepared by chemical bath deposition at different temperatures and times (60°C, 3h; 80°C, 1h and 80°C, 2h), and P3OT films of different thicknesses (300 and 900 nm), and relationships between the process and characteristics of

the phases were established (Transient Photovoltage, Transient Photoconductance Decay and Time of Flight techniques were applied). We studied the influence of a conductive carbon paint layer (graphite) (CP), deposited by spray between P3HT and evaporated metal anode (anode buffer layer), in hybrid inverted planar bilayer solar cells ITO/CdS/P3HT/Metal, with CdS deposited by chemical bath, P3HT deposited by drop-casting and spin coating, and metal (Au and Al) deposited by evaporation. We observed that CP layer significantly improves the output parameters and the efficiency of the cells; thus, for example, for a P3HT film thickness of 305 nm, CP layer raised J_{sc} from 1.23 to 1.42 $mAcm^{-2}$, doubled V_{oc} (from 0.336 to 0.712 V), improved FF (from 0.37 to 0.44), and accordingly, efficiency increased almost three times (from 0.15 to 0.44%). The analysis of the $I - V$ curves in dark of cells with and without CP layer indicates that, the CP layer reduces the series resistance, increases the parallel resistance, reduces leakage currents and increases rectification ratio. The analysis of the $I - V$ curves in dark of hole-only Conductor-P3HT-Conductor device indicates, firstly, both the CP and Au form ohmic contacts with P3HT, being Au slightly more holes injector than CP and, secondly, that the presence of CP facilitates the holes extraction from the valence band (BV) of P3HT. Transient photovoltage measurements showed that the recombination times in the CdS/P3HT interface are larger (slower recombination) in cells with CP layer. We concluded that the improvement observed in the cells with the presence of the CP layer, it is because the CP layer plays two roles: it improves ohmic contact with the P3HT (favoring the charge carriers collection), and prevents excessive penetration of the evaporated metal in active layer (thereby decreasing the unfavorable processes of recombination and leakage current). We studied the influence of pre (T1) and post-contact(T2) thermal treatment (both from 110 to 190°C, for 10 minutes) in ITO/CdS/P3HT(T1)/CP/Au(T2) solar cells, with P3HT layers deposited by spin coating and drop casting, dried slowly, and with thicknesses from 100 to 725 nm. We observed that crystallinity, absorbance, and hole mobility of P3HT film increases with the temperature of pre-contact thermal treatment(T1), so that the treatment promotes excitons generation, germinal pairs dissociation and charge carriers transport. On the other hand, post-contact thermal treatment at low temperature (110°C) improves P3HT-anode contact, which promotes the collection of carriers, while one at high temperatures can deteriorate such contact. The efficiency of cells with thermal treatments

$T1 = 190^{\circ}\text{C}$ and $T2 = 110^{\circ}\text{C}$, is more than 7 times the efficiency of cells with $T1 = 110^{\circ}\text{C}$ and not $T2$. The better efficiency (0.44%), was obtained with a P3HT film thickness of 305 nm, with a pre-contact thermal treatment (T1) at high temperature (190°C), and a post-contact one (T2) at low temperature (110°C).

Capítulo 1. Fundamentos Teóricos

1.1 Introducción

El acelerado desarrollo económico, e incremento de la calidad de vida, que la humanidad ha conocido en los últimos 200 años se ha debido, entre otros factores, a la disponibilidad y aprovechamiento de cantidades cada vez mayores de energía. En el año 1980, por ejemplo, el consumo mundial de energía fue de 7.224 *Mtoe*, y se espera que en el 2015 sea de 14.122 *Mtoe*¹. Los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), aportan el 81% de la energía que el hombre produce¹; sin embargo, es un recurso que existe en cantidades finitas, y su parte disponible pudiera agotarse en unas pocas decenas de años. Además, con las tecnologías actuales, su empleo provoca significativos daños al medio ambiente. Las otras fuentes de energía conocidas, son los combustibles nucleares y las fuentes renovables. Los primeros son de enorme importancia debido a su gran densidad energética, pero su empleo se ha visto limitado porque entraña grandes peligros, como es la contaminación radiactiva (por accidentes en plantas nucleares y deficiente conservación de los desechos radiactivos), y el desarrollo de armas nucleares. En la actualidad, los combustibles nucleares aportan el 5.8% de la energía producida por el hombre¹.

Las fuentes renovables de energía (el sol, el viento, las aguas en movimiento (ríos, olas, mareas), la tierra como fuente de calor, la biomasa), son aquellas cuya disponibilidad se renueva en virtud de procesos naturales, o son prácticamente infinitas, y cuyo aprovechamiento no implica grandes daños o peligros para la sociedad y el medio ambiente. Por estas características, se considera que estas fuentes serán parte importante de la solución del problema del abastecimiento energético de la humanidad. Estas fuentes aportan, actualmente, el 12.9% del suministro total a la sociedad¹.

Las celdas solares son dispositivos que transforman directamente la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica. Dos de los momentos más importantes de su historia son el descubrimiento, en el año 1839 por Edmund Becquerel, del efecto

fotovoltaico (en el cual se basa el funcionamiento de las celdas), y la creación en el año 1954, por Darryl Chapin, Calvin Fuller y Gerald Pearson, de una celda de silicio (Si) monocristalino, con una eficiencia de conversión de potencia del 6%. Durante las últimas cinco décadas, las celdas solares han sido muy aceptadas para ciertas aplicaciones: fuente de energía de sistemas de comunicación y de monitoreo del clima en lugares remotos, de comunidades en países en desarrollo, de dispositivos electrónicos, y de satélites y vehículos espaciales. En la actualidad, la comunidad fotovoltaica trabaja para que las celdas solares se empleen en la producción de energía a gran escala: mediante estaciones fotovoltaicas centralizadas y sistemas fotovoltaicos integrados a edificaciones. Esta última variante ha merecido especial atención, porque no requiere de terrenos para las instalaciones, y los paneles fotovoltaicos pueden actuar no sólo como fuentes de energía, sino también como elementos estructurales, y estéticos, de las edificaciones.

En el campo de las celdas solares, se da la situación de que las que tienen mayor eficiencia de conversión de potencia ($\sim 25\%$), son también las más costosas ($> 4 \text{ US}\$W_p^{-1}$), y dicho costo es más de cuatro veces del que se requiere para que sean competitivas con otras tecnologías de generación de energía, lo que afecta la aplicación de estos dispositivos a gran escala². Lo anterior se refiere a celdas de una unión, pero puede generalizarse a celdas multiuniones. La meta principal en este campo es, pues, desarrollar celdas solares de altas eficiencias, gran estabilidad y bajos costos.

Las celdas solares más eficientes son costosas, porque emplean semiconductores inorgánicos monocristalinos (Si, GaAs), y la elaboración de estos materiales con gran orden interno y pureza, requiere de procesos a altas temperaturas y alto vacío. Por otro lado, el Si cristalino tiene un coeficiente de absorción relativamente bajo (debido a su gap de transición indirecta), lo que implica que se requieren más de $200 \mu\text{m}$ de material, para una buena absorción de la radiación solar incidente. El GaAs, por su parte, tiene mayor coeficiente de absorción ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$), pero es un material muy frágil, muy denso, y las imperfecciones reducen muy drásticamente la eficiencia de las celdas fabricadas con él²⁻⁴.

Con el objetivo de disminuir los costos, se han investigado otros materiales y estructuras inorgánicas como son el Si amorfo, el CdTe policristalino y el Cu(In,Ga)Se₂ policristalino, con los que se elaboran las llamadas celdas de películas delgadas, las cuales tienen menores requerimientos de cantidad y calidad de materiales, aunque también más bajas eficiencias, que las de Si y GaAs monocristalinos²⁻⁴. En el caso del Si amorfo, la máxima eficiencia reportada es 9.5%, la eficiencia del producto comercial está entre 5 – 8%, y su costo está entre 1.2 – 2 US\$W_p⁻¹; para celdas de CdTe, los anteriores números son: 16.7%, 9 – 11% y 2.3 – 2.5 US\$W_p⁻¹, respectivamente, y existen pronósticos de que muy pronto el precio pudiera llegar a ser < 1 US\$W_p⁻¹; para celdas de Cu(In,Ga)Se₂, los números anteriores son: 19.4%, 14 – 16% y 2 US\$W_p⁻¹, respectivamente⁵.

En la búsqueda de nuevos materiales se ha explorado, también, el promisorio campo de los materiales orgánicos. Las celdas con estos materiales suelen ser de fácil elaboración y relativo bajo costo. En el año 1986, C. W. Tang reportó una celda solar fotovoltaica bicapa (donor-aceptor) con materiales orgánicos, con una eficiencia de 1%; desde entonces se ha avanzado mucho en la descripción teórica de estas celdas, en la identificación de los problemas principales que afectan su eficiencia y estabilidad, y en la solución de los mismos, constituyendo un campo de intensa actividad científica en la actualidad⁴⁻⁹. Ya existen celdas solares orgánicas comerciales, con una eficiencia del 3%, y un costo de 11 – 12 US\$W_p⁻¹; se espera que se siga aumentando dicha eficiencia, y que el incremento de la producción contribuya a disminuir los costos⁵.

En la siguiente figura se muestran las mejores eficiencias reportadas, para los diferentes tipos de celdas solares desarrollados hasta la fecha.

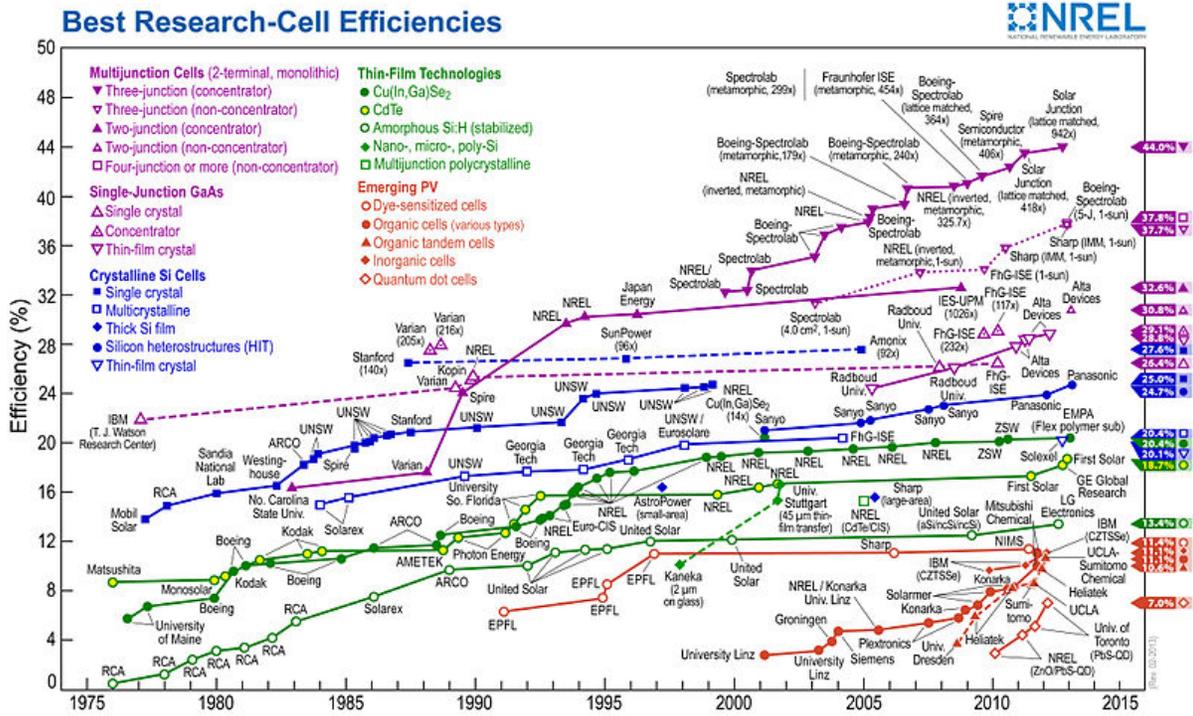


Figura 1.1 Mejores eficiencias reportadas para los diferentes tipos de celdas solares.

Como se verá luego con más detalle en este capítulo, las celdas solares que emplean materiales orgánicos presentan problemas fundamentales, vinculados a estos materiales, que afectan su eficiencia, los cuales son^{4,6-9}:

1. No óptima ubicación energética del HOMO y del LUMO de donores y aceptores conocidos.
2. Limitada absorción de la luz ($E_{gap} \sim 2 \text{ eV}$).
3. Pequeña longitud de difusión de los excitones (5 – 20 nm).
4. Baja movilidad de portadores de carga ($10^{-7} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
5. Falta de acople energético del HOMO de donores y del LUMO de aceptores, con las funciones de trabajo de metales conocidos.
6. Penetración excesiva de átomos de metales evaporados (electrodos) y daños a la capa activa (unión donor-aceptor).

Estos problemas, claro está, afectan no sólo a las celdas completamente orgánicas, sino también a las llamadas celdas híbridas, las cuales combinan materiales orgánicos e inorgánicos (con el interés de aprovechar las mejores cualidades de ambos). Nuestro grupo de trabajo investiga desde hace algunos años, celdas solares híbridas del tipo ITO/CdS/(P3HT,P3OT)/Metal, donde el ITO (óxido de indio dopado con estaño) es un sustrato conductor transparente que actúa como cátodo, el CdS se deposita por baño químico y actúa como aceptor y transportador de electrones, el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y el poli(3-octiltiofeno) (P3OT) se depositan por goteo (drop-casting) o recubrimiento por giro (spin-coating) y actúan como absorbedores de radiación, donores de electrones y transportadores de huecos, y el metal (preferentemente, Au) se deposita por evaporación en vacío y actúa como ánodo¹⁰⁻¹⁷.

El presente proyecto doctoral se orientó hacia la solución de varios de los problemas mencionados, en los dispositivos específicos que estudia nuestro grupo de trabajo. La presente tesis doctoral presenta las investigaciones realizadas encaminadas a:

1. Incrementar el área de la interfase donor-aceptor (P3HT-CdS), mediante heterouniones bicapa-rugosa y heterouniones bulto, para favorecer los procesos de disociación de excitones y de generación de portadores de carga.
2. Establecer la relación entre la recombinación en la interfase donor-aceptor y las características de dichas fases.
3. Mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de la fase absorbidora de radiación, donora de electrones y transportadora de huecos (P3HT), mediante adecuados procedimientos de depósito y tratamientos térmicos pre-contacto, para incrementar la fotogeneración de excitones y el transporte de portadores de carga.
4. Mejorar el contacto eléctrico de la capa activa (unión donor-aceptor) con el ánodo y evitar la excesiva penetración del metal evaporado del ánodo, mediante el empleo de una capa de carbón conductor (grafito) depositada por spray (capa buffer del ánodo), y tratamientos térmicos post-contacto, todo con el fin de disminuir la recombinación y las corrientes de fuga, y favorecer la disociación de pares germinales y el transporte y colección de portadores de carga.

Las investigaciones realizadas permitieron, por un lado, obtener una mejor comprensión de la relación entre los procedimientos de elaboración, las propiedades de los materiales, los procesos internos y el desempeño de las celdas y, por otro, elevar la eficiencia de conversión de potencia más de 7 veces, con respecto a la celda solar más eficiente reportada por nuestro grupo anteriormente¹².

El contenido de la continuación de este capítulo es el siguiente: se presenta una breve caracterización de la radiación solar como recurso energético, luego una descripción resumida del funcionamiento de una celda solar fotovoltaica con materiales inorgánicos y, por último, una presentación más amplia de las celdas solares con materiales orgánicos. Se hace énfasis en los problemas fundamentales que presentan estas celdas, hacia cuya solución, en los dispositivos específicos que abordamos, se encaminó el presente proyecto doctoral.

1.2 Radiación solar

Las celdas solares transforman la energía radiante proveniente del sol, en energía eléctrica. Para hacer un aprovechamiento eficiente de dicha energía radiante, es necesario conocer sus características.

El sol es una esfera de gas, calentada por reacciones nucleares que ocurren en su centro, y emisora de radiaciones electromagnéticas de diferentes longitudes de onda. Se denomina cuerpo negro, a aquél que absorbe toda la radiación que incide sobre él, de modo que toda la radiación que proviene de él es emitida. Se puede considerar al sol como un cuerpo negro, con una temperatura absoluta de 5780 K . Si consideramos, además, que es una esfera de un radio de 696000 km , separada de la tierra una distancia promedio de $150\text{ millones de km}$, entonces la *Irradiancia Solar Espectral Extraterrestre* (ISEE), o sea, la cantidad de energía radiante proveniente del sol que incide por unidad de tiempo,

por intervalo unitario de longitud de onda, por unidad de área de la superficie exterior de la atmósfera terrestre perpendicular a la dirección del sol, es:

$$ISEE = \frac{8056.376}{\lambda^5 \left(e^{\left(\frac{2.48962}{\lambda} \right)} - 1 \right)} \quad (1.1)$$

Donde: $ISEE$, se expresa en $Wm^{-2}\mu m^{-1}$, y λ es la longitud de onda de la radiación, expresada en μm .

La radiación que llega a la superficie exterior de la atmósfera terrestre recibe la denominación de AM0, y es algo diferente de la representada por la ecuación (1.1), debido a que la radiación emitida por el sol experimenta atenuaciones al atravesar la atmósfera solar. Al llegar a la atmósfera terrestre, y atravesarla, la radiación solar experimenta otras atenuaciones. En condiciones de atmósfera clara, la atenuación es mayor cuanto mayor sea la longitud, dentro de la atmósfera terrestre, que deba recorrer la radiación solar para llegar a la superficie de la tierra. La radiación AM1.5 es aquella que llega a la superficie terrestre, cuando el sol tiene un ángulo de elevación de 42° .

En la siguiente figura se muestra la distribución espectral de la radiación solar en la superficie exterior de la atmósfera terrestre, calculada mediante la ecuación (1.1), y en la superficie terrestre (radiación AM1.5), medida experimentalmente¹⁸.

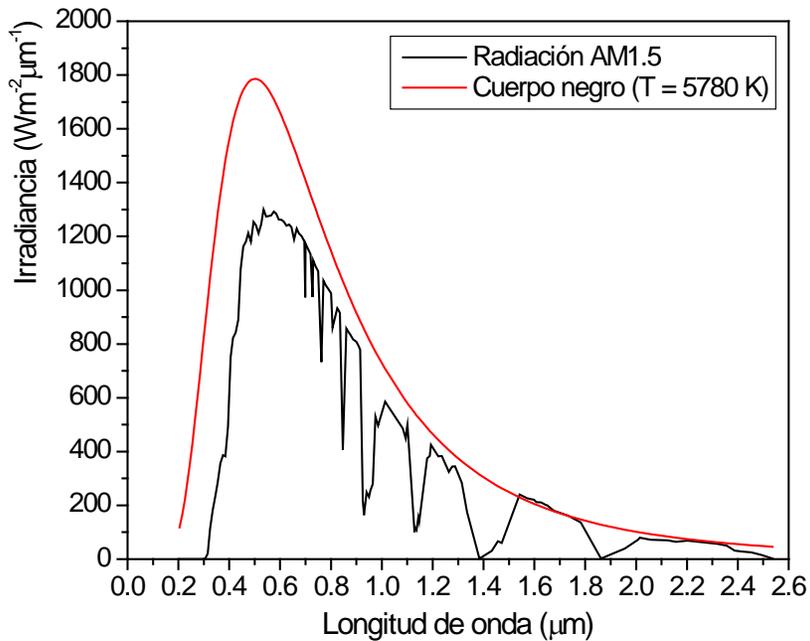


Figura 1.2 Distribución espectral de la radiación solar en la superficie exterior de la atmósfera terrestre (considerando al sol un cuerpo negro con temperatura absoluta de 5780 K), y en la superficie terrestre (en condiciones de radiación AM1.5).

Se observa que la mayor cantidad de energía llega en el intervalo de longitudes de onda de $0.4 \mu\text{m}$ (400 nm) a $0.9 \mu\text{m}$ (900 nm), el cual abarca aproximadamente a la parte visible del espectro ($0.3 \mu\text{m}$ a $0.8 \mu\text{m}$).

Se denomina constante solar a la cantidad de energía radiante proveniente del sol que incide por unidad de tiempo, por unidad de área de la superficie exterior de la atmósfera terrestre perpendicular a la dirección del sol. El valor más aceptado de dicha constante es 1353 Wm^{-2} . Para condiciones de radiación AM1.5, la densidad de potencia de la radiación solar se toma igual a 1000 Wm^{-2} .

La información anterior es importante porque 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 con semiconductores inorgánicos

La celda solar fotovoltaica formada por la unión de un semiconductor inorgánico cristalino tipo n y uno tipo p , es la mejor descrita teóricamente, por lo que tal descripción constituye una referencia importante para la comprensión de otros tipos de celda solares, como es el caso de las celdas híbridas objeto de estudio de este proyecto doctoral. En este epígrafe se hará una descripción básica de este tipo de celdas¹⁸.

Como ya se ha dicho, una celda solar transforma la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica. La radiación solar se puede considerar compuesta de partículas llamadas fotones, cada una con una energía: $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck ($6.6262 \times 10^{-34} Js$), y ν es la frecuencia de la radiación ($\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío ($2.997925 \times 10^8 ms^{-1}$), y λ es la longitud de onda de la radiación) ($E(eV) = 1240/\lambda(nm)$). Por su parte, la energía eléctrica es la energía potencial y cinética que tienen los portadores de carga eléctrica (huecos y electrones). Por lo tanto, para que ocurra la transformación directa de energía radiante en energía eléctrica en una celda solar, se requiere que se absorban fotones, y que esta absorción provoque la generación de portadores de carga (electrones y huecos libres), los cuales, dado que tienen cargas opuestas, deben ser dirigidos en direcciones contrarias hacia el circuito eléctrico exterior; tal movimiento de cargas opuestas en direcciones contrarias, se puede lograr con un campo eléctrico interno en la celda.

De forma simplificada, la absorción de fotones en un semiconductor cristalino se puede describir como sigue. En un semiconductor cristalino, los niveles energéticos en los que se pueden encontrar los electrones se agrupan en bandas: la banda de valencia (BV), es aquella en que se encuentran los electrones más energéticos que forman parte de enlaces entre átomos; la banda de conducción (BC), es aquella en que se encuentran los electrones libres (no enlazados a ningún átomo); y la banda prohibida (o gap), es aquella que se encuentra entre la banda de valencia y la de conducción, y comprende el intervalo de valores energéticos que no están permitidos (por las leyes físicas expresadas en la mecánica cuántica) para los electrones en el material. Los electrones pueden pasar de la banda de

valencia a la de conducción, si reciben la energía necesaria para realizar dicha transición; esta energía puede provenir de choques térmicos dentro del material, o de radiación proveniente del exterior. Cuando inciden fotones sobre un semiconductor cristalino, si la energía de un fotón es mayor o igual que el gap, entonces dicho fotón puede ser absorbido por un electrón y éste transita desde la banda de valencia a la de conducción. Cuando un electrón (carga negativa) transita hacia la banda de conducción, deja una vacancia en la banda de valencia que se denomina hueco, y tiene carga positiva. Los electrones se pueden transportar por la banda de conducción y los huecos por la banda de valencia. Si el electrón y el hueco no son separados definitivamente, pueden recombinar (regreso del electrón desde la banda de conducción a la posición del hueco en la banda de valencia) y desaparecer ambos como portadores de carga.

Describiremos brevemente a continuación, cómo la unión de un semiconductor tipo n y uno tipo p , permite la formación de un campo eléctrico estable, el cual es necesario para la separación, en direcciones contrarias, de electrones y huecos.

En principio, en un semiconductor cristalino formado por un solo tipo de átomos (por ejemplo, silicio (Si)), por cada electrón en la banda de conducción, hay una vacancia (hueco) dejada por dicho electrón en la banda de valencia, de modo que la concentración de electrones en la banda de conducción (n) es igual a la concentración de huecos en la banda de valencia (p). En condiciones de equilibrio térmico, estas concentraciones no varían en el tiempo, y son el resultado de la competencia de los procesos de generación térmica y de recombinación de portadores. Un semiconductor en el que se cumple la condición de que la concentración de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración de huecos en la banda de valencia, recibe el nombre de *semiconductor intrínseco*, y la mencionada condición se suele expresar de la forma: $n_i = p_i$.

Si al semiconductor de Si (que tiene 4 electrones de valencia, y puede formar cuatro enlaces con átomos vecinos), se le agrega cierta cantidad de átomos de fósforo (P) (el cual tiene 5 electrones de valencia), el electrón no enlazado de cada átomo de fósforo, se encontrará en un nivel energético en la banda prohibida (llamado nivel donador) muy próximo al nivel

mínimo de la banda de conducción (E_c), y podrá ser excitado térmicamente y pasar a la banda de conducción, convirtiéndose en un electrón libre y dejando al átomo de fósforo ionizado y cargado positivamente. Los átomos de fósforo reciben el nombre de impurezas donoras, porque donan electrones a la banda de conducción. Estos electrones donados no dejan vacancias o huecos en la banda de valencia del semiconductor, porque no pertenecían a ella. En este caso, la concentración de electrones en la banda de conducción es mayor que la de huecos en la banda de valencia. Un semiconductor en el que se cumple esta condición, recibe el nombre de *semiconductor n*, y la mencionada condición suele escribirse de la forma: $n_n > p_n$. En este caso, se dice que los electrones son *portadores mayoritarios*, y los huecos son *portadores minoritarios*. El semiconductor *n* es eléctricamente neutro, ya que la carga positiva de cada impureza ionizada, está compensada por la carga negativa del electrón que esa impureza donó a la banda de conducción del semiconductor. Cada átomo de impureza tiene una posición fija, mientras que los electrones donados se pueden mover libremente por todo el material.

Si, por otro lado, a un semiconductor de Si se le agrega cierta cantidad de átomos de boro (B) (el cual tiene 3 electrones de valencia), cada átomo de boro se enlazarán a tres átomos de Si, pero no podrá completar el enlace con un cuarto átomo de Si. En estas condiciones, es posible que un electrón salte desde algún enlace entre otros átomos, y complete el enlace que falta entre el átomo de B y el cuarto átomo de Si. En este caso, el electrón que salta deja un hueco en el sitio desde el cual saltó, y al completar el enlace B-Si no se encuentra, energéticamente hablando, en la banda de valencia, sino en un nivel energético en la banda prohibida (llamado nivel aceptor) muy cerca del nivel máximo de la banda de valencia (E_v). Esto es así, porque al completarse el cuarto enlace, el átomo de B no atrae a ese electrón con suficiente fuerza, como para que forme parte de la banda de valencia, como sí le ocurre a los electrones enlazados entre átomos de Si. Los átomos de boro reciben el nombre de impurezas aceptoras, porque aceptan electrones de la banda de valencia. El proceso anterior muestra que se formó un hueco en la banda de valencia, acompañado por el proceso de cargar negativamente un átomo de boro, pero no acompañado por el paso de un electrón a la banda de conducción. En este caso, la concentración de huecos en la banda de valencia es mayor que la de electrones en la banda de conducción. Un semiconductor en el que se

cumple esta condición, recibe el nombre de *semiconductor p*, y la mencionada condición suele escribirse de la forma: $p_p > n_p$. En este caso, se dice que los huecos son *portadores mayoritarios*, y los electrones son *portadores minoritarios*. El semiconductor *p* es eléctricamente neutro, ya que la carga negativa de cada impureza ionizada, está compensada por la carga positiva del hueco correspondiente en la banda de valencia del semiconductor.

El número de electrones libres en la banda de conducción por unidad de volumen (n), se puede determinar mediante la expresión:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E)N(E)dE \quad (1.2)$$

Donde, $N(E)$ es el número de estados en la banda de conducción por unidad de volumen y de energía, y $f(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac, la cual expresa la probabilidad de que un estado de energía (E) esté ocupado por un electrón:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}} \quad (1.3)$$

La energía de Fermi de un material (E_F), se define como la energía del estado más energético ocupado por un electrón, cuando al material se encuentra a la temperatura absoluta (T) de $0 K$; también se define como la energía del estado cuya probabilidad de ocupación por un electrón es 0.5, cuando el material se encuentra a una temperatura diferente de $0 K$.

Con la expresión correspondiente, se puede determinar el número de huecos en la banda de valencia por unidad de volumen.

Se puede demostrar, a partir de las expresiones anteriores, que entre las concentraciones de portadores y los niveles de Fermi, se cumplen las siguientes relaciones:

$$n_i = N_c \exp\left(\frac{(E_{Fi} - E_C)}{kT}\right) \text{ (semiconductor intrínseco)} \quad (1.4)$$

$$n_n = N_c \exp\left(\frac{(E_{Fn} - E_C)}{kT}\right) \text{ (semiconductor } n) \quad (1.5)$$

$$p_p = N_v \exp\left(\frac{(E_V - E_{Fp})}{kT}\right) \text{ (semiconductor } p) \quad (1.6)$$

Donde:

n_i, n_n, p_p : Concentración de electrones (o huecos), electrones, y huecos, en un semiconductor intrínseco, en uno tipo n , y en uno tipo p , respectivamente.

N_c, N_v : Densidad efectiva de estados en la banda de conducción (BC), y en la banda de valencia (BV), respectivamente.

E_{Fi}, E_{Fn}, E_{Fp} : Nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco, de uno tipo n , y de uno tipo p , respectivamente.

E_C, E_V : Nivel mínimo de la banda de conducción, y nivel máximo de la banda de valencia, respectivamente.

Se puede demostrar, también, que los niveles de Fermi satisfacen las relaciones siguientes:

$$E_{Fi} \approx \frac{E_g}{2} \text{ (semiconductor intrínseco)} \quad (1.7)$$

$$E_{Fn} = E_{Fi} + k_B T \ln\left(\frac{n_n}{n_i}\right) \text{ (semiconductor } n) \quad (1.8)$$

$$E_{Fp} = E_{Fi} - k_B T \ln\left(\frac{p_p}{n_i}\right) \text{ (semiconductor } p) \quad (1.9)$$

Donde:

$E_g = E_C - E_V$: Energía de la brecha de energía (gap) del semiconductor.

Todo sistema físico tiende a un estado de equilibrio de mínima energía. Dada la definición de energía de Fermi, si se unen dos cuerpos con diferentes energías de Fermi, ocurrirá el movimiento de partículas desde el cuerpo con mayor al cuerpo con menor energía de Fermi, para así disminuir la energía total del sistema. El movimiento de partículas produce

variación en las concentraciones lo que, a su vez, provoca desplazamiento en los niveles de Fermi. En el estado de equilibrio, hay un único nivel de Fermi en todo el sistema.

Las partículas cargadas se mueven por *difusión*, desde zonas de alta concentración a zonas de baja concentración, y por *arrastre*, debido a la acción de un campo eléctrico. Las densidades de corrientes de electrones ($J_n(x)$) y de huecos ($J_p(x)$), se expresan del modo:

$$J_n(x) = qD_n \frac{dn(x)}{dx} + q\mu_n n(x)E(x) \tag{1.10}$$

$$J_p(x) = -qD_p \frac{dp(x)}{dx} + q\mu_p p(x)E(x) \tag{1.11}$$

Donde:

D_n, D_p : Coeficiente de difusión de electrones, y de huecos, respectivamente.

μ_n, μ_p : Movilidad de electrones, y de huecos, respectivamente.

$E(x)$: Campo eléctrico.

La siguiente figura muestra un semiconductor n y uno p antes y después de ponerlos en contacto.

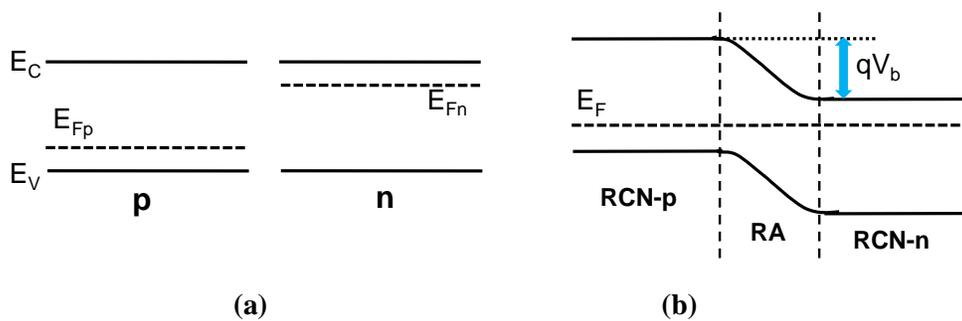


Figura1.3 Semiconductores n y p antes (a) y después (b) del contacto. Se muestran los niveles energéticos de interés y las tres regiones que se forman (región cuasineutral del semiconductor p (RCN-p), región cuasineutral del semiconductor n (RCN-n), y la región de agotamiento (RA)).

Según lo dicho anteriormente (de lo cual es reflejo la figura anterior), un semiconductor n tiene mayor energía de Fermi y mayor concentración de electrones libres en la banda de conducción que un semiconductor p , mientras que este último tiene mayor concentración de huecos en la banda de valencia. Al ponerlos en contacto, ambos cuerpos no forman un sistema en equilibrio con un único nivel de Fermi. Ocurre, entonces, que los electrones se mueven por difusión desde la banda de conducción del semiconductor n (zona de alta concentración de electrones) hacia la banda de conducción del semiconductor p (zona de baja concentración de electrones), y los huecos se mueven por difusión desde la banda de valencia del semiconductor p (zona de alta concentración de huecos) hacia la banda de valencia del semiconductor n (zona de baja concentración de huecos). Al pasar electrones hacia el semiconductor p dejan tras de sí, en el semiconductor n , a las impurezas donoras descompensadas; estas impurezas están cargadas positivamente, por lo que se crea una zona cargada positivamente en el semiconductor n . Por su parte, al pasar huecos hacia el semiconductor n dejan tras de sí, en el semiconductor p , a las impurezas aceptoras descompensadas; estas impurezas están cargadas negativamente, por lo que se crea una zona cargada negativamente en el semiconductor p . La existencia de una carga neta positiva en el semiconductor n y una carga neta negativa en el semiconductor p , provoca la aparición de un campo eléctrico el cual, por un lado, va aumentando con el paso de electrones del lado n al p y de huecos del lado p al n , y por otro lado, se opone a dicho movimiento de electrones y huecos (cargas de igual signo se repelen y de signos contrarios se atraen).

Vemos así que los gradientes de concentración de electrones y de huecos inician el movimiento de portadores de carga, lo cual provoca la aparición de un campo eléctrico que crece con dicho movimiento y se opone al mismo. Es de esperar, y así ocurre, que cuando se ha transferido cierta cantidad de partículas cargadas de un lado a otro, se igualan los efectos contrarios del campo eléctrico y del gradiente de concentración, y entonces no hay flujo neto de electrones ni de huecos a través de la unión pn , y se alcanza el equilibrio, igualándose el nivel de Fermi en todo el sistema. En estas condiciones, el sistema está en equilibrio, existe un solo nivel de Fermi, pero hay un campo eléctrico estable en el interior del mismo. Dicho campo eléctrico se representa con el doblamiento de las bandas que se

observa en la figura 1.3. Dicho doblamiento es el gradiente del potencial electrostático asociado al campo eléctrico, y es la barrera energética que se opone al movimiento de electrones desde el lado n hacia el lado p , y de huecos desde el lado p hacia el lado n .

Podemos suponer que los procesos anteriores no afectan necesariamente a los semiconductores n y p en toda su extensión, sino sólo a una parte de estos, cercana a la superficie de contacto entre ambos (como muestra la figura 1.3b). Precisamente, la llamada *Aproximación de Agotamiento*, supone que la unión pn se divide en dos tipos de regiones: 1) *Regiones cuasineutrales*, cuya densidad de carga es igual a cero, y 2) *Región de agotamiento*, cuya concentración de portadores es tan pequeña, que sólo las impurezas ionizadas contribuyen a la densidad espacial de carga (diferente de cero en esta región). La siguiente figura muestra la densidad de carga, el campo eléctrico y el potencial electrostático, en una unión pn , según la Aproximación de Agotamiento. La figura muestra, también, la distribución de la concentración de portadores (mayoritarios y minoritarios). Se presentan, además, las ecuaciones correspondientes. El término N_D es la concentración de impurezas donoras, y N_A es la concentración de impurezas aceptoras.

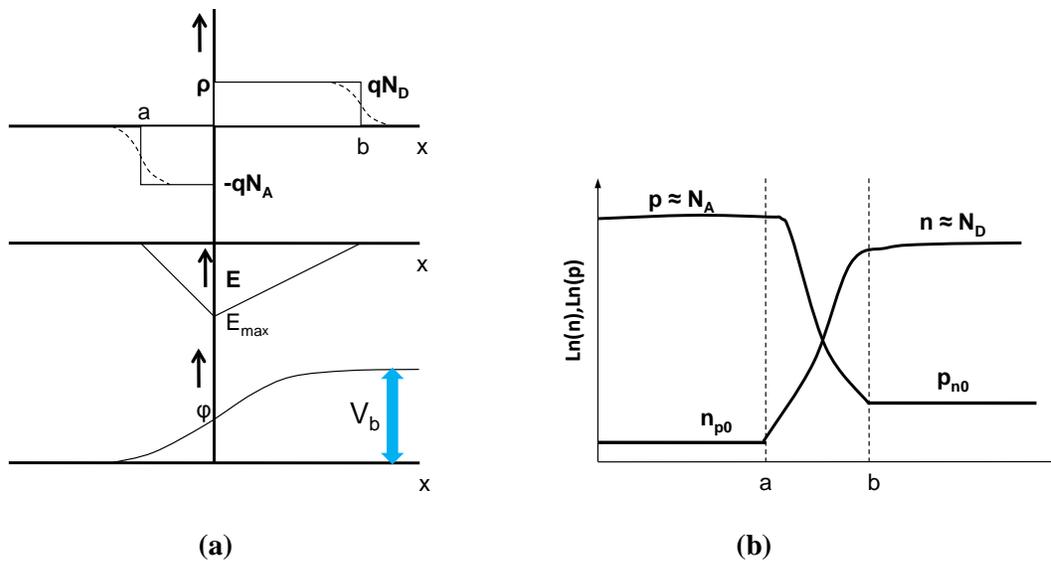


Figura 1.4 Unión pn en equilibrio. (a) Densidad de carga (ρ), campo eléctrico (E) y potencial electrostático (ϕ). (b) Concentración de portadores.

Lado n:

$$\rho(x) = \begin{cases} qN_D & (0 \leq x \leq b) \\ 0 & (x > b) \end{cases} \quad (1.12)$$

$$\nabla E(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \Rightarrow E = \frac{qN_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} (x - b); \quad (0 \leq x \leq b) \quad (1.13)$$

$$\nabla \varphi(x) = -E(x) \Rightarrow \varphi(x) = \varphi(b) - \frac{qN_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} (x - b)^2; \quad (0 \leq x \leq b) \quad (1.14)$$

Lado p:

$$\rho(x) = \begin{cases} -qN_A & (-a \leq x \leq 0) \\ 0 & (x < -a) \end{cases}$$

$$\nabla E(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \Rightarrow E = -\frac{qN_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} (x + a); \quad (-a \leq x \leq 0) \quad (1.15)$$

$$\nabla \varphi(x) = -E(x) \Rightarrow \varphi(x) = \varphi(-a) + \frac{qN_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} (x + a)^2; \quad (-a \leq x \leq 0) \quad (1.16)$$

El potencial de la unión (V_b), es:

$$V_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (1.17)$$

El ancho de la región de agotamiento (W), es:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_s}{q} \left(\frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_D} \right) V_b} \quad (1.18)$$

Las ecuaciones (1.17) y (1.18) indican que al aumentar la concentración de impurezas donoras (N_D) y aceptoras (N_A), aumenta el potencial de la unión (V_b), pero disminuye el ancho de la región donde existe el campo eléctrico (W).

La figura anterior muestra la situación de una unión pn en equilibrio, en oscuridad y sin la acción de un campo eléctrico externo sobre ella. Veremos brevemente a continuación, qué ocurre en dicha unión cuando se saca de este estado de equilibrio, primero con la aplicación de un voltaje externo, y luego con la incidencia de radiación.

Si aplicamos un voltaje externo (V_a) tal que aplica un potencial negativo en la superficie externa del semiconductor n (paralela a la superficie de la interfase pn) y aplica un potencial positivo en la superficie externa del semiconductor p (paralela a la superficie de la interfase pn), dicho voltaje externo se opone al campo interno y lo reduce. Se rompe el equilibrio, y pasan electrones desde la banda de conducción del lado n a la banda de conducción del lado p , y huecos desde la banda de valencia del lado p a la banda de valencia del lado n . Debido a esto, aumenta la concentración de portadores minoritarios en las fronteras entre la región de agotamiento y las regiones cuasineutrales, y se crea un gradiente de concentración de portadores minoritarios dentro de cada región cuasineutral (de electrones en la región cuasineutral del semiconductor p , y de huecos en la región cuasineutral del semiconductor n). La figura 1.5a ilustra la situación.

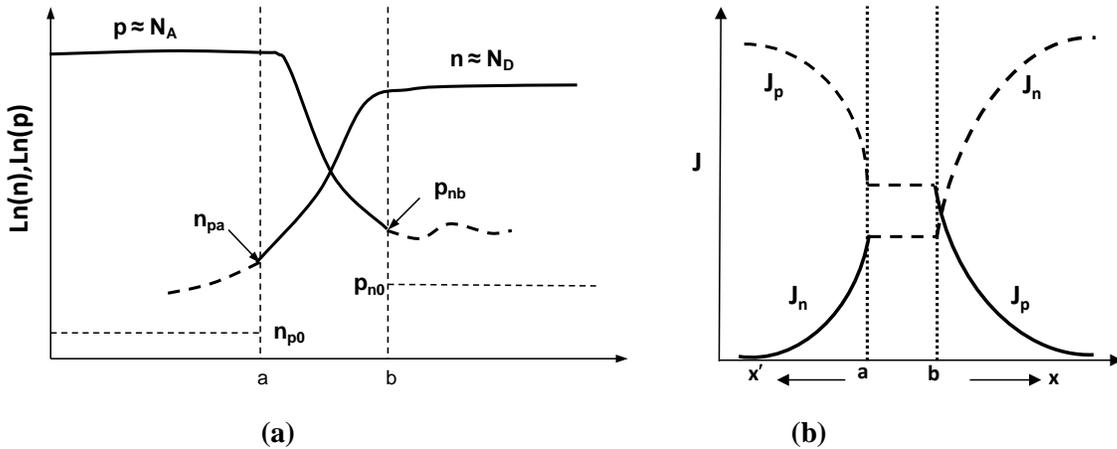


Figura 1.5 Unión pn bajo voltaje externo (V_a). (a) Concentración de portadores. (b) Densidad de corriente de portadores.

Se puede demostrar que:

$$p_{nb} = p_{n0} e^{\frac{qV_a}{kT}} \quad (1.19)$$

$$n_{pa} = n_{p0} e^{\frac{qV_a}{kT}} \quad (1.20)$$

Se puede considerar que, en las regiones cuasineutrales, los portadores minoritarios se mueven por difusión. Por tanto:

$$J_p(x) = -qD_p \frac{dp_n(x)}{dx} \quad (1.21)$$

$$J_n(x') = qD_p \frac{dp_n(x')}{dx'} \quad (1.22)$$

Consideremos, además, que el sistema está en oscuridad y que, por tanto, la razón de fotogeneración de pares electrón-hueco (número de pares electrón-hueco fotogenerados en la unidad de tiempo en la unidad de volumen) es igual a cero ($G = 0$), y que la razón de recombinación de pares electrón-hueco (número de pares electrón-hueco que recombinan en la unidad de tiempo en la unidad de volumen), es: $R(x) = \frac{\Delta p}{\tau_p} = \frac{p_n(x) - p_{n0}}{\tau_p}$ (en la región cuasineutral del semiconductor n), y $R(x) = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{n_p(x) - n_{p0}}{\tau_n}$ (en la región cuasineutral del semiconductor p), donde τ_p y τ_n son los tiempos de vida de los portadores minoritarios (huecos y electrones, respectivamente).

Las ecuaciones de continuidad para huecos y electrones, respectivamente, son de la forma:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p(x)}{dx} = -(R(x) - G(x)) \quad (1.23)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} = R(x) - G(x) \quad (1.24)$$

Sustituyendo (1.21) en (1.23), y teniendo en cuenta las expresiones de G y R , se obtiene que:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_p^2} \quad (1.25)$$

Donde: $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ es la longitud de difusión de huecos.

Tomando como condiciones de frontera la expresión (1.19) y que $p_n(x = \infty)$ es finito, se obtiene que:

$$p_n(x) = p_{n0} + p_{n0} \left(e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_p}} \quad (1.26)$$

De forma análoga se obtiene que:

$$n_p(x') = n_{p0} + n_{p0} \left(e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x'}{L_n}} \quad (1.27)$$

Sustituyendo (1.26) en (1.21), y (1.27) en (1.22), se obtienen las densidades de corriente de los portadores minoritarios en las correspondientes regiones cuasineutrales:

$$J_p(x) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \left(e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_p}} \quad (1.28)$$

$$J_n(x') = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \left(e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x'}{L_n}} \quad (1.29)$$

La densidad total de corriente eléctrica es constante en cualquier punto, e igual a:

$$J = J_n + J_p \quad (1.30)$$

La figura 1.5b muestra gráficamente los anteriores resultados. Dicha figura muestra, también, que se ha asumido que, en oscuridad, las densidades de corriente no varían significativamente en la región de agotamiento.

Sustituyendo (1.28) y (1.29) en (1.30), y evaluando en cualquier punto, digamos $x = 0$, se obtiene que:

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad (1.31)$$

Donde la llamada *densidad de corriente de saturación* (J_0), está dada por la expresión:

$$J_0 = \left(\frac{qD_n n_{p0}}{L_n} + \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \right) \quad (1.32)$$

La ecuación (1.31) muestra que la densidad de corriente de oscuridad de una celda aumenta exponencialmente con el voltaje cuando este es positivo, y tiende a $(-J_0)$ cuando el voltaje es negativo y aumenta en valor absoluto. Dicha ecuación se conoce como *ley del diodo ideal*.

Consideremos ahora que la unión pn está no sólo bajo la acción de un voltaje externo (V_a), sino también bajo la acción de luz. En este caso, se sigue el procedimiento anterior, pero teniendo en cuenta que, esta vez, la razón de generación de pares electrón-hueco (G) es diferente de cero. Considerando dicha magnitud constante en toda la unión se obtiene que:

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_p + \left[p_{n0} \left(e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) - G\tau_p \right] e^{-\frac{x}{L_p}} \quad (1.33)$$

$$n_p(x') = n_{p0} + G\tau_n + \left[n_{p0} \left(e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) - G\tau_n \right] e^{-\frac{x'}{L_n}} \quad (1.34)$$

Este resultado se muestra gráficamente en la figura 1.6a. Sustituyendo (1.33) en (1.23), y (1.34) en (1.24), se obtiene que:

$$J_p(x) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_p}} - qL_p G e^{-\frac{x}{L_p}} \quad (1.35)$$

$$J_n(x') = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x'}{L_n}} - qL_n G e^{-\frac{x'}{L_n}} \quad (1.36)$$

Se suele considerar que, en condiciones de iluminación, las densidades de corriente sí varían en la región de agotamiento, y que dicha variación es igual a:

$$|\delta J_n| = |\delta J_p| = qGW \quad (1.37)$$

Donde W es el ancho de la región de agotamiento.

La densidad total de corriente eléctrica es constante en cualquier punto, e igual a:

$$J = J_n + J_p \quad (1.30)$$

Sustituyendo (1.35) y (1.36) en (1.30), teniendo en cuenta (1.37), y evaluando en cualquier punto, digamos $x = 0$, se obtiene que:

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - J_L \quad (1.38)$$

Donde J_0 está dado por la ecuación (1.32), y J_L es:

$$J_L = qG(L_n + W + L_p) \quad (1.39)$$

La ecuación (1.38) describe el comportamiento de una celda solar (unión pn) bajo la acción de un voltaje externo (V), en condiciones de oscuridad ($J_L = 0$) y en condiciones de iluminación. La ecuación (1.38) describe la relación $J - V$ de una celda solar; su representación gráfica se denomina curva $J - V$, y de ella se extraen los llamados

parámetros de salida (*densidad de corriente de cortocircuito* (J_{sc}), *voltaje de circuito abierto* (V_{oc}) y *factor de llenado* (*Fill Factor*) (FF)) y la eficiencia (η). En la siguiente figura se muestra la distribución de la concentración de portadores de una celda solar (unión pn), en condiciones de cortocircuito, y bajo iluminación, así como la curva $J - V$ (en oscuridad e iluminación) de dicha celda.

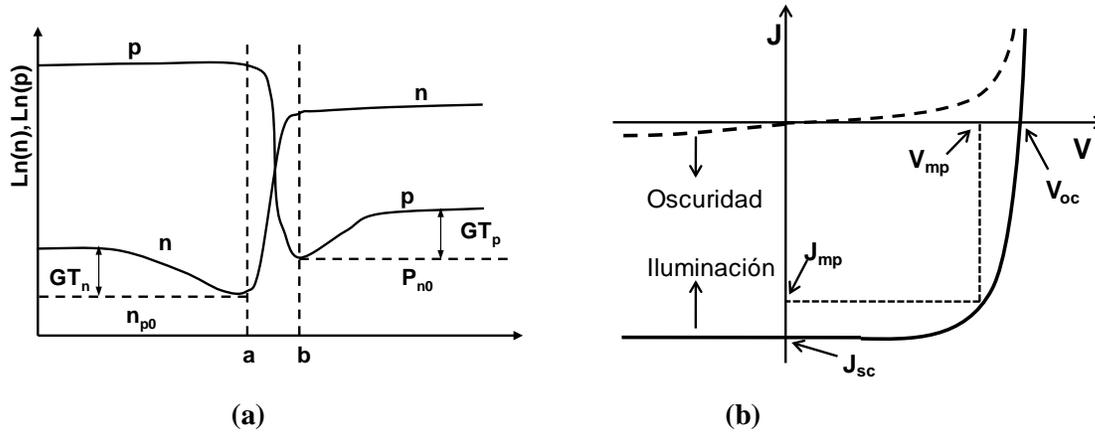


Figura 1.6 (a) Concentración de portadores de unión pn bajo iluminación, en condiciones de cortocircuito ($V=0$). (b) Curvas $J - V$ de unión pn (en oscuridad y bajo iluminación).

La *densidad de corriente de cortocircuito* (J_{sc}), es la densidad de corriente que la celda solar genera, cuando se encuentra en condiciones de cortocircuito. El *voltaje de circuito abierto* (V_{oc}), es el voltaje que la celda genera entre sus extremos, cuando se encuentra en condiciones de circuito abierto.

Aplicando la condición ($J = 0$) en la ecuación (1.38), se obtiene que:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \tag{1.40}$$

La densidad de potencia máxima (Wm^{-2}) de salida de una celda solar, es: $P_{max} = J_{mp} V_{mp}$.

Se define como factor de llenado (FF):

$$FF = \frac{J_{mp} V_{mp}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.41)$$

La eficiencia de conversión de potencia de una celda solar (η), se define como la razón entre la densidad de potencia máxima que genera la celda y la densidad de potencia de la radiación incidente sobre ella:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (1.42)$$

La expresión (1.42) indica que mientras mayores son los parámetros de salida de la celda (J_{sc} , V_{oc} , FF), mayor es la eficiencia de conversión de potencia de la misma.

La ecuación (1.38) fue obtenida bajo ciertas aproximaciones. Modelos más complejos han sido desarrollados. Si se incorporan los efectos de la resistencia en serie (R_s) y de la resistencia en paralelo (R_p), la relación (1.38) se transforma en:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{q(V-JR_s)}{kT}} - 1 \right) + \frac{V-JR_s}{R_p} - J_L \quad (1.43)$$

El desarrollo de modelos cada vez más realistas, y con mayor poder predictivo, es de gran utilidad para la mejor comprensión de los procesos internos de las celdas solares, y para la creación de celdas con mejores desempeños.

1.4 Celdas solares fotovoltaicas con semiconductores orgánicos

Las celdas solares fotovoltaicas orgánicas son aquellas que emplean semiconductores orgánicos, los cuales pueden ser moleculares o poliméricos, están compuestos fundamentalmente de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre y, al igual que los semiconductores inorgánicos, pueden absorber luz y transportar cargas^{4,6,7}. En la siguiente figura se muestran moléculas y polímeros que se emplean en celdas solares orgánicas.

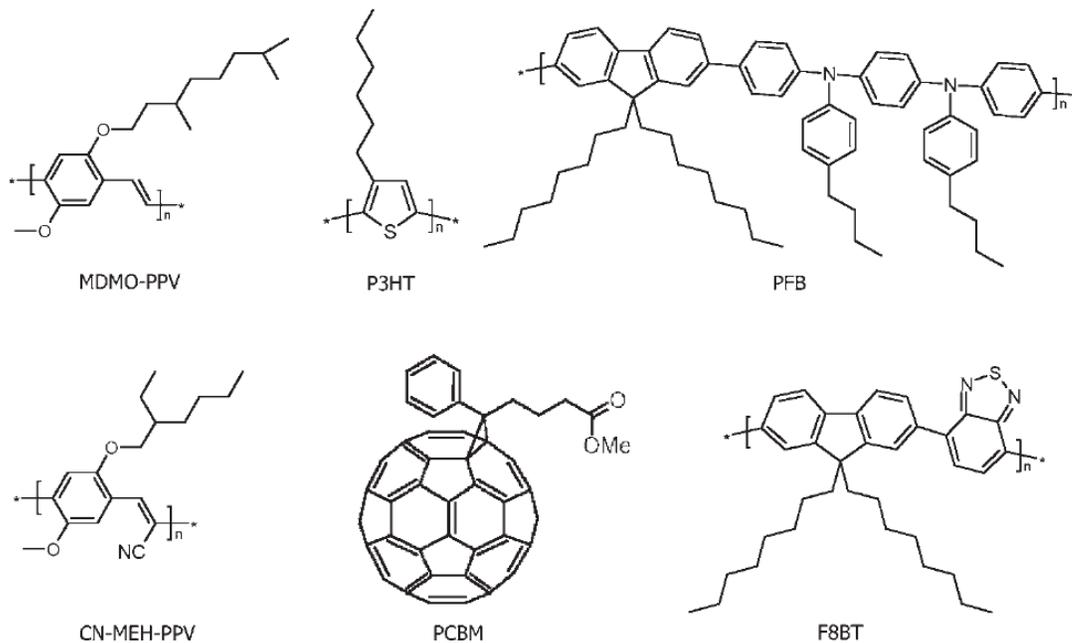


Figura 1.7 Moléculas y polímeros comúnmente empleados en celdas solares orgánicas.

Las celdas solares orgánicas han despertado gran interés, debido a sus bajos costos de elaboración, las amplias posibilidades de modificación química de las propiedades de los materiales que emplean, así como su flexibilidad mecánica y ligereza. Las películas semiconductoras orgánicas se pueden depositar por métodos sencillos como son el goteo (drop-casting), el recubrimiento por giro (spin-coating), y el recubrimiento por inmersión (deep-coating), los cuales se realizan a partir de soluciones y a temperatura ambiente, y pueden ser aplicados a grandes áreas. No se requieren condiciones de alto vacío y altas temperaturas, como ocurre con semiconductores inorgánicos mono y policristalinos, lo que contribuye significativamente a la reducción de los costos. Además, la flexibilidad mecánica y ligereza de estas celdas, potencia su aplicación en sistemas fotovoltaicos integrados a edificaciones. Por su parte, el hecho de que variando la estructura atómica de los materiales orgánicos, se pueda modificar significativamente su estructura energética y, con ello, sus propiedades ópticas y eléctricas, abre un prometedor mundo de posibilidades al diseño y elaboración de nuevos materiales orgánicos, con las propiedades deseadas, para su aplicación en celdas solares y otros dispositivos^{4,6,7}.

A pesar de estos hechos favorables, las celdas orgánicas presentan problemas propios, que es necesario resolver para incrementar la aplicación de las mismas en la sociedad. Los problemas de las celdas orgánicas, son consecuencia de las características de los semiconductores orgánicos. A continuación se abordan estas características.

1.4.1 Propiedades de los semiconductores orgánicos

Las propiedades y características de los materiales orgánicos están determinadas, en gran medida, por las de los átomos de carbono presentes en ellos^{4,6,7}. El átomo de carbono tiene 6 electrones, y su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^2$. Cuando éste forma parte de moléculas o polímeros, su configuración electrónica tiene orbitales híbridos, lo que da lugar a diferentes configuraciones (hibridaciones) posibles. Los semiconductores orgánicos están formados por moléculas o polímeros conjugados, en los cuales el átomo de carbono tiene hibridación sp^2 . En esta hibridación, la configuración electrónica del carbono es: $1s^2 (2sp^2)^1 (2sp^2)^1 (2sp^2)^1 2p_z^1$ (cuatro electrones de valencia). Cada uno de los tres orbitales híbridos ($2sp^2$) contiene un electrón, y mediante ellos cada átomo de carbono forma enlaces covalentes (σ) con tres átomos vecinos, lo que define la estructura física o esqueleto del material. El orbital $2p_z$ contiene un electrón y se solapa con los orbitales $2p_z$ de los átomos vecinos, formando enlaces π , que son más débiles que los enlaces σ . Si no hubiera interacción entre los orbitales p_z de dos átomos vecinos, estos orbitales serían degenerados (a cada uno le correspondería una función de onda diferente, pero ambos tendrían la misma energía); sin embargo, interactúan, y esa interacción rompe la degeneración y provoca la formación de dos orbitales moleculares π , uno enlazante (π) y otro antienlazante (π^*), el primero con menor energía que el segundo. En moléculas y polímeros, varios átomos participan en la interacción de orbitales p_z y, en consecuencia, los orbitales π enlazantes y antienlazantes se transforman en bandas casi continuas de energía. Los orbitales enlazantes dan lugar a la banda de valencia, y los antienlazantes a la de conducción (similares a las bandas de valencia y de conducción de los materiales inorgánicos), y estas bandas determinan las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales. El nivel superior de la banda de valencia, se designa con las siglas HOMO

(High Occupied Molecular Orbital), y el inferior de la de conducción con LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital), y la diferencia energética entre ambos es el *gap* del material. Los orbitales del sistema π se extienden por varios átomos de carbono (moléculas pequeñas completas, y de 2 a 10 unidades repetidas en el caso de polímeros). La siguiente figura ilustra las cuestiones abordadas.

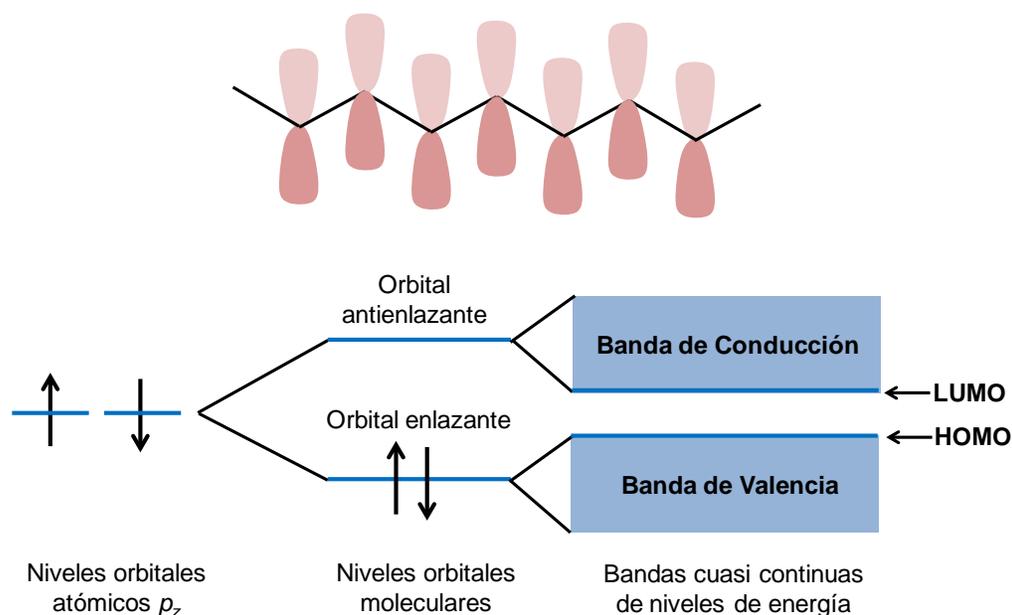


Figura 1.8 Superior: Orbitales p_z en una cadena polimérica. Inferior: Formación de las bandas de energía en semiconductores orgánicos, por la interacción de orbitales atómicos p_z .

El *gap* de los compuestos conjugados suele ser de 1 a 4 eV (en el caso de los polímeros, es alrededor de 2 eV), y estos materiales pueden absorber fotones con energías iguales o mayores que su *gap*. Resultados experimentales muestran que estos materiales poseen un alto coeficiente de absorción ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), para fotones con energías iguales o mayores que su *gap*. Al absorber un fotón, un electrón transita de un orbital enlazante a uno antienlazante, dejando una vacancia o hueco en el orbital abandonado. El estado excitado creado recibe el nombre de excitón^{4,6-9}.

En los materiales orgánicos en fase sólida (tal y como se usan en celdas solares), las interacciones intermoleculares son del tipo *van der Waals*, siendo más débiles que las

intramoleculares. Esto provoca que la permitividad dieléctrica relativa del medio sea baja (2 – 4) y que, en correspondencia, las interacciones electrostáticas sean más significativas que en los materiales inorgánicos. Esto implica que cualquier “perturbación”, como puede ser la creación de un estado excitado o la presencia de una partícula libre (electrón o hueco), afecta significativamente el entorno molecular donde se encuentre. Debido a esto, los excitones formados en un material orgánico están muy localizados en la unidad donde son creados, y tienen una alta energía de enlace (0.1 – 1.4 eV), en contraste con los materiales inorgánicos, donde tal energía es de unos pocos meV. Esto tiene la importante consecuencia de que, en los materiales orgánicos, los excitones no se disocian espontáneamente. Para disociarse, el excitón debe llegar (por difusión) a la interfase entre el material en que fue creado y un segundo material, y que exista una diferencia de potencial electroquímico lo suficientemente grande, como para que se propicie la disociación del excitón y la transferencia de un portador de carga al segundo material, y que así disminuya la energía total del sistema. Resultados experimentales indican, que la longitud de difusión de los excitones es de (5 – 20 nm) (antes de recombinar), y que pueden ser disociados con una variación del potencial electroquímico mayor o igual que 0.3 eV^{4,6-9}.

Por otro lado, la falta de una fuerte interacción intermolecular, provoca que haya desorden en la estructura de los materiales orgánicos, y que si un electrón se añade a un orbital antienlazante, éste interactúe con el entorno molecular y forme una cuasipartícula llamada polarón electrón. En virtud de esta interacción, la cuasipartícula existe en una especie de pozo energético, y necesita una energía de activación para vencer la barrera energética de dicho pozo y salir de él. En consecuencia, la cuasipartícula se mueve por activación térmica, mediante saltos entre moléculas, segmentos conjugados y cadenas de polímeros. Lo mismo ocurre para un hueco polarón. Se han establecido relaciones, como la ley fenomenológica de Poole-Frenkel, que describen la relación de la movilidad de los portadores de carga (μ) con el campo eléctrico ($\mu \propto \exp(\sqrt{E})$) y con la temperatura ($\mu \propto \exp(-T_0/T)$, $\mu \propto |-(T_0/T)^2|$). Como resultado del desorden molecular, y del mecanismo de saltos para el movimiento de cargas, los semiconductores orgánicos poseen

movilidades de portadores de carga muy bajas ($10^{-7} - 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), comparados con los semiconductores inorgánicos^{4,6-9}.

Resumiendo, los semiconductores orgánicos suelen tener ancho gap ($\sim 2 \text{eV}$), alto coeficiente de absorción ($\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$), alta energía de enlace de los excitones ($0.1 - 1.4 \text{eV}$), pequeña longitud de difusión de excitones ($5 - 20 \text{nm}$), y baja movilidad de portadores de carga ($10^{-7} - 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). En lo adelante, veremos las consecuencias de estas propiedades, en el diseño y desempeño de las celdas solares orgánicas.

1.4.2 Estructura y funcionamiento de las celdas solares orgánicas

En esencia, una celda solar orgánica está compuesta de un material donador y uno aceptor de electrones (el aceptor tiene mayor afinidad electrónica que el donador, y la unión de ambos forma la capa activa), y dos materiales conductores: uno en contacto con el material donador (ánodo) y otro en contacto con el material aceptor (cátodo); muchas celdas incluyen, además, capas intermedias, ubicadas entre los materiales antes mencionados. Tanto el material donador como el aceptor pueden ser moleculares o poliméricos. La figura 1.7 muestra algunos de los materiales más empleados. Polímeros conductores de huecos y donores de electrones son el MDMO-PPV (poli-[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)]-1,4-fenilenovinileno), el P3HT (poli(3-hexiltiofeno), y el PFB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N,N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenilenodiamina)). Entre los aceptores y conductores de electrones se encuentran los polímeros CN-MEH-PPV (poli-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)]-1,4-(1-cianovinileno)-fenileno) y el F8TB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol)), y un derivado soluble del C_{60} , la molécula PCBM (C_{61} -ácido butírico ester metilo). En las llamadas celdas solares híbridas, se emplean materiales inorgánicos para que actúen como aceptores y conductores de electrones, entre los que se encuentran: CdS, CdSe, TiO_2 , ZnO y PbS. En cuanto a los materiales conductores, se emplean metales con pequeña función de trabajo (Ca, Mg, Al) para desempeñar la función de cátodo, y con elevada función de trabajo (Au) para actuar como ánodo. Se suele emplear el ITO (óxido de indio dopado con estaño) como sustrato conductor transparente; dado que su función de trabajo es intermedia ($\sim 4.5 - 4.7 \text{eV}$), se suele modificar su función de trabajo mediante

capas depositadas sobre él, haciéndola menor (si se desea emplearlo como cátodo), o mayor (si se desea emplearlo como ánodo)^{4,6-9}.

De forma similar a como ocurre en una celda solar de materiales inorgánicos, al poner en contacto el material donador, el aceptor y los conductores, se produce la transferencia y redistribución de portadores de carga (electrones y huecos), hasta que se igualan los niveles de Fermi, y el sistema alcanza el equilibrio térmico. Dado que los semiconductores orgánicos que se emplean en las celdas solares tienen menor concentración de portadores que los inorgánicos, se pueden considerar como aislantes, y entonces la celda se puede describir mediante el modelo Metal-Aislante- Metal (MIM, siglas en inglés), donde el aislante es toda la capa activa. Según este modelo, al alcanzarse el equilibrio se establece un único nivel de Fermi en todo el sistema y, como resultado, se forma un campo eléctrico en la celda; sin embargo, la baja concentración de portadores hace que el ancho de la región donde existe el campo, abarque a toda la celda (ver ecuación 1.18), y dicho campo se representa entonces por la inclinación de las bandas rígidas de los materiales de la capa activa (sin el doblamiento de las bandas, característico de las celdas solares con materiales inorgánicos)^{4,6-9}. La figura 1.9 representa el estado de equilibrio de celdas con heterounión bicapa plana y con heterounión bulto (estas heterouniones se explicarán más adelante). Debe añadirse, que se han desarrollado modelos que proponen que puede haber cierto doblamiento en las bandas, en el caso de que al menos uno de los metales haga una inyección significativa de portadores a un semiconductor, en el proceso de alcanzarse el equilibrio (esto se verá con más detalle luego, cuando se aborde el tema de los contactos metal-semiconductor)¹⁹.

El funcionamiento de estos dispositivos se puede describir de la siguiente manera: al incidir luz, los materiales donador y aceptor absorben fotones con energías mayores o iguales que sus correspondientes gaps, lo que provoca la generación de excitones en ambos. Los excitones formados pueden viajar por difusión de 5 a 20 nm (como promedio). Los excitones pueden recombinar (paso del electrón fotoexcitado del LUMO al hueco del HOMO) en el mismo material donde fueron creados (proceso que ocurre en nanosegundos), o pueden ser disociados. La disociación de excitones ocurre en la interfase entre dos materiales cuya

diferencia de potencial electroquímico es igual o mayor que 0.3 eV . Un excitón generado en el material donador se disocia mediante la transferencia del electrón al material aceptor (quedando el hueco del par en el material donador), y un excitón generado en el material aceptor se disocia mediante la transferencia del hueco al material donador (quedando el electrón del par en el material aceptor); estas transferencias ocurren en unos 50 femtosegundos. Luego de la transferencia, el electrón y el hueco del par todavía experimentan una atracción coulombiana entre sí, a través de la interfase, y forman lo que se denomina *par germinal*, el cual puede recombinar a través de la interfase (proceso que ocurre en microsegundos), o puede ser disociado por el campo eléctrico interno de la celda. Una vez disociado el par germinal, el electrón es transportado a través del material aceptor y el hueco a través del material donador, fundamentalmente mediante arrastre, aunque la difusión puede desempeñar un importante rol. Los electrones y huecos que no experimenten los procesos de atrapamiento o recombinación, llegan al cátodo y al ánodo, respectivamente, y entonces pueden salir al circuito exterior. La siguiente figura ilustra estos procesos, en celdas orgánicas con heterounión bicapa plana y con heterounión bulto^{4,6-9}.

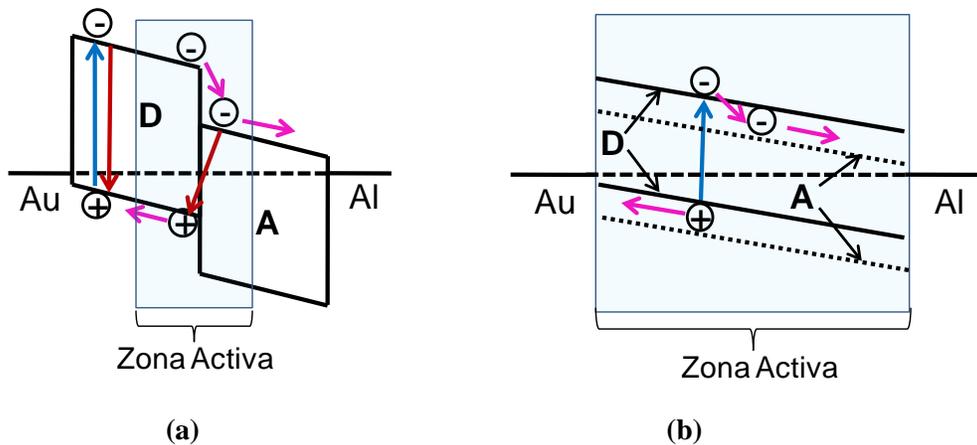


Figura 1.9 Celdas solares orgánicas con material donador de electrones (D), material aceptor (A), ánodo de Au y cátodo de Al: a) heterounión bicapa plana, y b) heterounión bulto. Procesos de generación y recombinación de excitones, disociación de excitones y recombinación de par germinal, y transporte de portadores de carga (electrones y huecos). La zona activa es la parte de la capa activa que aporta a la generación de portadores.

De forma similar a como ocurre en una celda solar inorgánica, al aplicar voltajes a una celda orgánica, se obtiene la curva de densidad de corriente en función del voltaje externo (curva $J - V$), de la cual se pueden obtener los parámetros de salida de la celda (J_{sc} , V_{oc} , FF) y, con ello, la eficiencia de conversión de potencia (ecuación 1.42). Como ya se dijo, la eficiencia de la celda aumenta en la medida en que lo hacen los parámetros de salida, por lo que es de gran interés conocer de qué dependen éstos. La siguiente figura muestra la curva $J - V$ de una celda solar orgánica, así como el campo eléctrico en la celda (inclinación de las bandas) bajo la acción del voltaje eterno.

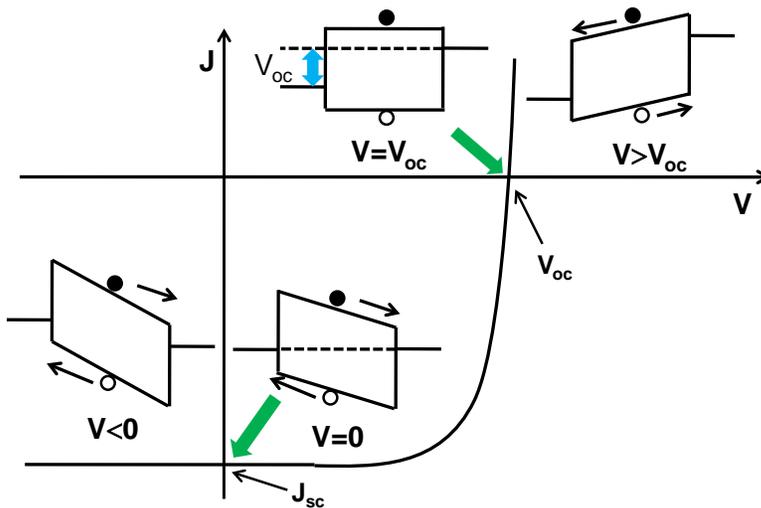


Figura 1.10 Curva $J-V$, y variación del campo eléctrico de una celda orgánica con el voltaje externo aplicado.

La *densidad de corriente de cortocircuito* (J_{sc}) es la que se obtiene en condiciones de iluminación, cuando el voltaje externo aplicado a la celda es igual a cero; o sea, es la fotocorriente generada por la celda. Éste es un parámetro crítico ya que es, de los tres mencionados, el que más diferencia a las celdas orgánicas de las inorgánicas ($10 - 12 \text{ mAcm}^{-2}$ en las mejores celdas orgánicas, y 40 mAcm^{-2} en celdas inorgánicas de silicio monocristalino). En el caso de las celdas orgánicas, este parámetro depende de: 1) la generación de excitones (la cual depende, a su vez, del gap, el coeficiente de absorción y el espesor de los materiales donador y aceptor); 2) la disociación de excitones y de pares germinales y 3) el transporte y colección de portadores de carga^{4,6-9}. Más adelante se verán

los problemas que presentan las celdas orgánicas vinculados a estos procesos, y las soluciones que se han encontrado.

El *factor de llenado* (FF) puede llegar a 0.6 en buenas celdas orgánicas, y a 0.75 en celdas inorgánicas de silicio monocristalino. Un bajo factor de llenado puede deberse a: 1) la disminución significativa de la disociación de pares germinales y del transporte de portadores e incremento de la recombinación, con el aumento del voltaje externo (forward bias) y la disminución del campo eléctrico interno, y 2) elevada resistencia en serie y pequeña resistencia en paralelo en la celda^{4,6-9}.

El *voltaje de circuito abierto* (V_{oc}), es el voltaje externo al cual se anula la corriente total; o lo que es igual, es el voltaje que genera una celda en condiciones de circuito abierto, bajo determinada iluminación. Esta magnitud tiene similares valores en celdas orgánicas (0.6 – 1 V) e inorgánica de silicio monocristalino (0.7 V). En celdas orgánicas, dicho voltaje es igual a la diferencia entre el cuasinivel de Fermi del material aceptor (\tilde{E}_{FA}) y el del material donador (\tilde{E}_{FD})⁶:

$$qV_{oc} = \tilde{E}_{FA} - \tilde{E}_{FD} \quad (1.44)$$

Esta diferencia caracteriza un estado de equilibrio, que es el resultado de la competencia de los procesos de fotogeneración de excitones, transferencia de cargas y recombinación. Cuando se aborde más adelante el tema de los contactos metal-semiconductor, se discutirá la influencia de dichos contactos en el V_{oc} de la celda; por ahora baste decir que el máximo valor que puede alcanzar la expresión (1.44), es⁶:

$$qV_{oc} = HOMO(Donor) - LUMO(Aceptor) \quad (1.45)$$

En la práctica este máximo no se alcanza, debido a los procesos de recombinación, así como a efectos de los contactos metal-semiconductor. A pesar de esto, la ecuación (1.45) indica que el empleo de materiales con adecuadas posiciones de sus niveles HOMO y LUMO, de modo que sea grande la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del

aceptor, posibilita la obtención de celdas con grandes voltajes de circuito abierto. Como se verá luego, la selección de adecuados materiales conductores (ánodo y cátodo), así como el empleo de capas intermedias para bloquear la recombinación en la interfase donador/aceptor, pueden contribuir significativamente a la obtención de altos V_{oc} .

1.4.3 Capa activa. Problemas, soluciones y retos.

A continuación abordaremos los problemas que presentan las celdas solares orgánicas, los cuales afectan a los tres factores mencionados (J_{sc} , V_{oc} y FF) y, en consecuencia, a la eficiencia de las mismas, así como las soluciones que se han propuesto y los retos que aún perduran. En este epígrafe trataremos lo relacionado con la capa activa (unión donador-aceptor), y en el siguiente lo relacionado con los contactos conductor-semiconductor.

Un primer problema es la no óptima ubicación energética del HOMO y el LUMO de donores y aceptores conocidos^{4,6}. Se ha establecido teóricamente, que la máxima eficiencia de conversión de potencia en celdas solares, se obtiene con materiales que poseen un gap de 1.4 eV , ya que un gap mayor implica pérdidas de energía por la no absorción de una parte significativa del espectro solar, y un gap menor implica pérdidas de energía por termalización del electrón y el hueco fotoexcitados (paso del electrón fotoexcitado, desde un nivel energético superior al LUMO, y del hueco desde un nivel más profundo al HOMO, cediendo ambos energía térmica al material). Como ya se indicó, los semiconductores orgánicos conocidos suelen tener gaps grandes ($\sim 2\text{ eV}$), lo que implica que no aprovechan una parte importante del espectro. Por otro lado, se ha establecido experimentalmente, que se requiere una diferencia de afinidad electrónica de alrededor de 0.3 eV entre el material donador y el aceptor de electrones, para disociar los excitones fotogenerados mediante la transferencia de electrones del material donador al material aceptor. Una diferencia de afinidad electrónica mayor que esa no sólo no es necesaria, sino que es perjudicial, porque implica pérdidas de energía con el paso de electrones al material aceptor. En los aceptores y donores orgánicos conocidos, la diferencia de afinidad electrónica es mayor que 0.3 eV . Por último, y como ya se mencionó, se ha establecido que el máximo valor que puede tener la magnitud qV_{oc} en una celda solar orgánica, es la diferencia entre el HOMO del donador y el

LUMO del aceptor (ecuación 1.45), por lo que la ubicación energética de estos niveles es clave para obtener celdas con buenos valores de voltaje de circuito abierto. En general, las celdas orgánicas absorben fotones con energías iguales o mayores de 2 eV , y tienen voltajes de $0.6 - 1\text{ V}$, lo que indica pérdidas de energía incidente y de energía absorbida, por la ubicación no óptima de sus niveles energéticos.

La celda solar orgánica de estado sólido con mayor eficiencia hasta la fecha (7.73%), se obtuvo con una propuesta de solución al problema mencionado²⁰. Dado que la añadidura de grupos funcionales al esqueleto de un polímero, puede modificar la posición de su HOMO o de su LUMO, los autores añadieron grupos funcionales electroaceptores al polímero donador de estrecho gap poly[4,8-bis-substituted-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substituted-thieno[3,4-b]thiophene-2,6-diyl](PBDTTT), y lograron modificar simultáneamente tanto el HOMO como el LUMO del mismo, de tal forma que: 1) se mantuvo constante el gap del polímero donador (1.77 eV), con lo cual no se afectó la absorción de radiación, 2) se mantuvo la diferencia entre el LUMO del donador y el del aceptor por encima de 0.3 eV , por lo que no se afectó la disociación de excitones (aunque la posición fija del LUMO del aceptor no permitió disminuir las pérdidas de energía por transferencia de electrones hacia el mismo), y 3) se aumentó la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor (de 0.71 a 0.92 eV), con lo cual se incrementó el máximo V_{oc} alcanzable. Como resultado de las modificaciones realizadas al polímero, se obtuvo un mejoramiento en todos los parámetros de salida de la celda, particularmente en el V_{oc} (de 0.62 a 0.76 eV), y se elevó la eficiencia de 5.15 a 7.73% . Este resultado ilustra las prometedoras posibilidades que abren el diseño molecular de nuevos materiales con adecuados niveles energéticos (empleando herramientas de la química teórica computacional), y su posterior síntesis y aplicación, en el campo de las celdas solares orgánicas. Cálculos teóricos indican que con materiales cuyo LUMO sea menor que 3.92 eV , y cuyo gap sea menor de 1.74 eV , se pueden obtener eficiencias del 10% . En la parte (a) de la siguiente figura, se muestra el mejoramiento de la estructura energética, que permitió obtener 7.73% ; mientras que en la parte (b) se presenta una posible estructura energética óptima.

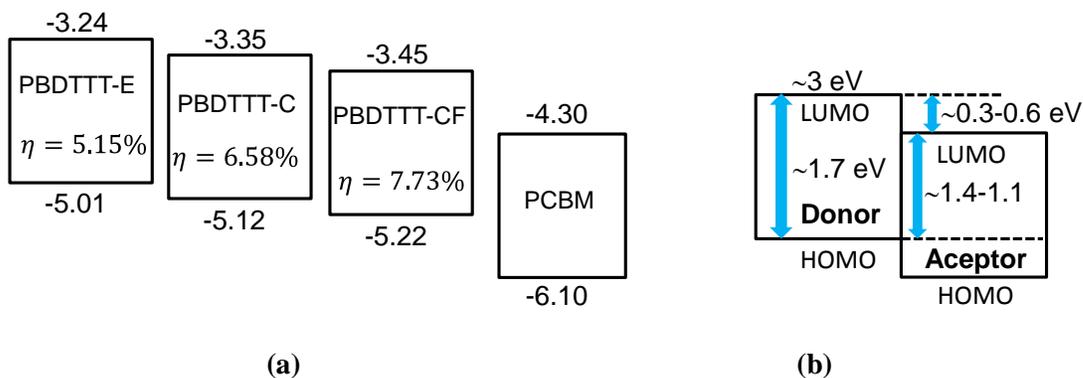


Figura 1.11a) Incremento de la diferencia entre el LUMO del PCBM (-4.30 eV), y el HOMO del donador (de -5.01 a -5.22 eV), manteniendo el mismo valor del gap en el donador (1.77 eV). Se indican las eficiencias obtenidas con cada donador (manteniendo al PCBM como aceptor de electrones). b) Posible estructura energética óptima.

Un segundo problema (el cual guarda cierta relación con el anterior), es la limitada absorción de la luz en las celdas solares orgánicas^{4,6,9}. La absorbancia de un material semiconductor depende de su gap (absorbe fotones con energías iguales o mayores que dicho gap), del coeficiente de absorción (para energías iguales o mayores que su gap), y de su espesor. Como ya se indicó, la máxima eficiencia se obtiene con un gap de 1.4 eV y los semiconductores orgánicos conocidos suelen tener gaps mayores (~ 2 eV). Una solución a este problema, es el diseño y síntesis de semiconductores orgánicos de gap estrecho (~ 1.7 eV), con los que se han obtenido buenos resultados²⁰. También se han empleado nanopartículas de materiales inorgánicos aceptores de electrones de estrecho gap (CdSe, PbS, CuInSe₂), para expandir la absorción hasta el infrarrojo cercano.

Se ha comprobado, además, que procedimientos sencillos como el secado lento de películas de semiconductores orgánicos semicristalinos, y el posterior tratamiento térmico, incrementan la cristalinidad y el coeficiente de absorción (para energías iguales o mayores que el gap) de los mismos, con lo que se aumenta la absorción de la luz²¹⁻²⁴.

Otras ideas reportadas para elevar la absorción de la luz, son: el empleo de espaciadores ópticos (para hacer coincidir la zona de mayor generación de excitones con la de la

interfase donador/aceptor, y favorecer así su disociación²⁵; el uso de capas dispersoras (para incrementar el camino óptico de la luz en el interior de la celda y favorecer su absorción)²⁶; el favorecimiento de la interacción π - π donador-aceptor la cual, según reportes, incrementa la absorción; y el empleo de celdas *tándem*^{6,9}.

En el presente proyecto doctoral, se realizó el estudio de la influencia del secado lento de películas de P3HT, y de tratamientos térmicos posteriores (pre y post-contacto), en la absorbancia de las mismas (entre otras propiedades) y, como consecuencia, en la eficiencia de celdas con capas activas del tipo heterounión bicapa plana CdS/P3HT. Los resultados se muestran en el capítulo 4.

Un tercer problema es la pequeña longitud de difusión de los excitones en los materiales orgánicos ($5 - 20 \text{ nm}$)^{4,6,7,9}. Este hecho significa que los excitones generados a una distancia de la interfase donador/aceptor mayor que 20 nm , tienen muy pocas probabilidades de llegar a ella y de ser disociados y aprovechados para la generación de portadores de carga. Dado que el volumen activo, en el cual los excitones tienen grandes posibilidades de ser disociados, es $2AL_d$ (donde A es el área del contacto donador/aceptor, y L_d es la longitud de difusión de los excitones), la propuesta de solución a este problema ha sido el incremento del área de la interfase donador/aceptor, y por ello se han desarrollado estructuras como la *heterounión bicapa rugosa*, la *heterounión bulto* y la *heterounión ordenada*, las cuales poseen mayor área de contacto donador/aceptor que la *heterounión bicapa plana*. En la siguiente figura se muestran estas estructuras.

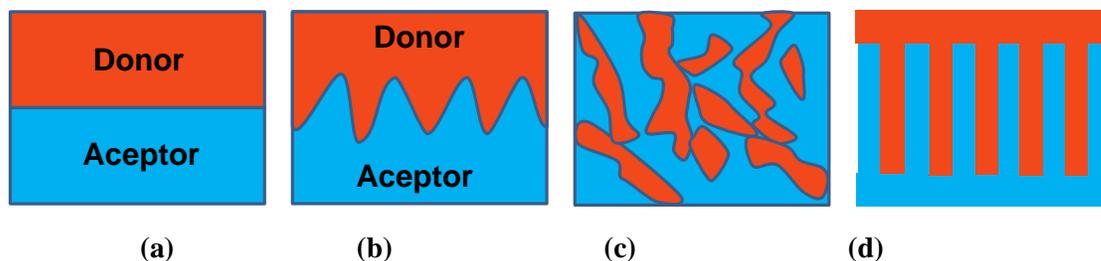


Figura 1.12 Estructuras de la capa activa donor-aceptor en celdas solares orgánicas: a) Heterounión bicapa plana, b) Heterounión bicapa rugosa, c) Heterounión bulto y d) Heterounión ordenada.

La figura 1.12a muestra una estructura del tipo *heterounión bicapa plana*. En esta estructura, las fases donor y aceptor están separadas y ubicadas una al lado de la otra, y el área de la interfase es la del plano del contacto. La estructura bicapa plana tiene baja eficiencia en la disociación de excitones (por lo antes dicho), pero posee alta eficiencia en el transporte y colección de cargas, ya que los portadores de carga encuentran un medio continuo desde la interfase donor-aceptor hasta el correspondiente electrodo. Además, por su simplicidad, esta estructura es muy útil para el desarrollo y validación de modelos teóricos, los cuales permiten una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en celdas con materiales orgánicos, y potencian el mejoramiento de las mismas.

La primera celda orgánica bicapa plana con notable eficiencia (1%), fue reportada por Tang en el año 1986²⁷. Se empleó como donor a la cobre-ftalocianina (CuPc) y como aceptor a un derivado del perilenotetracarboxílico (PV), depositadas ambas moléculas pequeñas por evaporación en vacío. La celda orgánica bicapa plana más eficiente hasta la fecha alcanza el 4.2%, y emplea a la CuPc como donor y al C₆₀ como aceptor de electrones²⁸.

La Dra. Hailin y colaboradores han desarrollado, en los últimos años, celdas solares híbridas con heterounión bicapa plana^{10-14,16,17}. En la presente tesis doctoral, se muestran los resultados del estudio de una celda bicapa plana, con una capa activa del tipo CdS/P3HT, donde la película de CdS se depositó por baño químico, y la de P3HT por goteo (ver capítulo 4).

La figura 1.12b muestra una estructura del tipo *heterounión bicapa rugosa*. En esta estructura, se aplican procedimientos para incrementar la rugosidad de la capa de una de las fases (donora o aceptora), sobre la cual se deposita la capa de la otra fase. El mencionado incremento de la rugosidad implica un aumento del área del contacto donor-aceptor, lo cual incrementa el volumen activo para la disociación de excitones. En una aproximación, se deposita sobre el ITO una capa de pequeñas moléculas (ejemplo: perileno), y sobre ella se deposita una capa de polímero que se seca lentamente (empleándose un solvente con alto punto de ebullición), lo que permite que el polímero penetre en la matriz creada por la moléculas pequeñas (eficiencia: 1.9%)²⁹. En otra aproximación, una capa de polímero (F8T2) secada rápidamente (baja rugosidad) es horneada para, entre otros efectos, aumentar su rugosidad, y sobre dicha capa rugosa se deposita una capa de pequeñas moléculas (C₇₀); el incremento de la rugosidad (y la movilidad de portadores) de la película polimérica, permitió incrementar la eficiencia desde 0.40 hasta 3.40%³⁰. Un caso de mucho interés es el siguiente³¹: en un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/ICBA/Ca/Al, un tratamiento térmico pre-contacto a 140⁰C durante 50 minutos, logró elevar la eficiencia desde 2.4 hasta 5.9%, lo cual se atribuyó a que el tratamiento térmico incrementó la difusión del ICBA en el P3HT (lo que aumentó el área de contacto), y aumentó la cristalinidad del ICBA (lo que elevó la movilidad de portadores); esta es la celda más eficiente reportada, que emplea el P3HT como material donador (el mismo que empleamos en nuestros dispositivos).

En el presente proyecto doctoral, se realizó el estudio de una celda bicapa rugosa, con una capa activa del tipo CdS-rugoso/P3HT, donde el CdS se depositó por baño químico y el incremento de la rugosidad se logró mediante tratamientos térmicos. Los resultados se muestran en el capítulo 3.

La figura 1.12c muestra una estructura del tipo de *heterounión bulto*. El concepto de heterounión bulto surgió a mediados de los años 90, y se refiere a una película delgada en la cual las fases donador y aceptor están mezcladas, de modo que el área del contacto entre ambas fases es grande, lo que favorece la disociación de excitones y la generación de portadores de cargas. Todo el volumen de la heterounión, es aprovechable para dicha

generación. El proceso de elaboración de dichas heterouniones bulto es, en principio, muy sencillo: consiste en preparar una solución que contenga ambas fases, y luego depositar dicha solución sobre un sustrato conductor transparente, mediante goteo (drop-casting), recubrimiento por giro (spin-coating), recubrimiento por inmersión (deep-coating) o “doctor-blading”^{4,6-9,32}.

Los métodos empleados tienen las ventajas de la sencillez y el bajo costo, pero tienen la desventaja de que con ellos no se controla el tamaño, la forma y la distribución de los dominios de las fases dentro de la heterounión y, en consecuencia, no se puede evitar la presencia de aspectos desfavorables, como son: 1) el contacto de una o ambas fases con ambos electrodos, lo que puede propiciar el movimiento de portadores hacia el electrodo equivocado; 2) la formación de dominios aislados donde los portadores de carga son atrapados; 3) la falta de homogeneidad en el espesor de la película, lo que puede propiciar la fuga de portadores de carga por las zonas más delgadas; y 4) la segregación de las fases y la formación de dominios muy grandes. Los aspectos 1, 2 y 3 afectan los procesos de transporte y colección de portadores de carga, y el aspecto 4 afecta los procesos de disociación de excitones y generación de dichos portadores⁶.

Un importante reto en la actualidad, es controlar la morfología y las propiedades de las heterouniones bulto. Investigaciones realizadas en los últimos años, han demostrado que los solventes empleados, las condiciones de depósito y el correspondiente secado (rápido o lento) de la capa activa donador/aceptor, así como el tratamiento térmico pre y post contacto, influyen significativamente en la morfología y naturaleza de las fases y sus uniones, y en el ordenamiento interno y cristalinidad de dichas fases; e influyen, por tanto, en los procesos de generación y disociación de excitones, y de transporte y colección de cargas^{4,6-9}. Estas cuestiones se abordarán con más detalle en los capítulos 3 y 4.

Por las características mencionadas anteriormente, los electrodos tienen más influencia en las celdas de heterounión bulto que en las bicapas. Una celda bicapa funciona mejor con electrodos asimétricos (con diferentes funciones de trabajo), pero puede funcionar con unos simétricos, ya que la separación vertical de las fases crea direcciones preferentes para el

transporte de los portadores de carga. En el caso de las heterouniones bulto que no tienen dicha separación vertical, las direcciones preferentes sólo pueden ser creadas mediante electrodos asimétricos⁶.

Las heterouniones bulto suelen estar formadas por la unión de polímeros conjugados solubles con: pequeñas moléculas conjugadas solubles, otros polímeros conjugados solubles y nanopartículas inorgánicas. Las investigaciones se encaminan a evaluar nuevos materiales donores y aceptores y a controlar la morfología de la heterounión. Las más altas eficiencias de celdas solares orgánicas, se han logrado con heterouniones bulto de polímeros y moléculas pequeñas: PBDTTT (polímero de gap estrecho) y PCBM (7.73%)²⁰. Con sistemas polímero-polímero, se ha logrado menos eficiencia (1.5%)³³ que con polímero-fulerenos. Una posible explicación, es el mayor grado de separación de fases que tiene lugar en sistemas polímero-polímero, y la menor movilidad de electrones en los polímeros aceptores, con respecto a los fulerenos.

En el caso de las celdas híbridas con heterounión bulto, se suelen emplear polímeros orgánicos como donores y materiales inorgánicos nanoestructurados como aceptores de electrones. Los materiales inorgánicos tienen las ventajas de tener elevada movilidad de electrones, alta afinidad electrónica, y gran estabilidad física y química. Entre los más usados se encuentran: TiO₂, CdSe, CdS, PbS, ZnO. En general, las heterouniones bulto se pueden crear mediante dos procedimientos: 1) Elaborando una película muy porosa con nanopartículas inorgánicas, y depositando sobre ella un polímero con secado lento (empleándose un solvente con alto punto de ebullición), de modo que el polímero penetre en los poros, y 2) Mezclando el polímero y las nanopartículas inorgánicas en una misma solución, que luego se deposita sobre el sustrato conductor transparente. Variando las condiciones de elaboración de las nanopartículas, se puede modificar la forma de las mismas, y así crear formas esféricas, cilíndricas, etc.. En el caso de materiales de estrecho gap (CdSe y PbS), se aprovecha esta característica para extender la absorción de la luz hacia mayores longitudes de onda. Se ha reportado una eficiencia de 0.49%, en una heterounión formada por una mezcla de un polímero con nanopartículas de TiO₂³⁴, y de 0.58% cuando se empleó una película porosa de TiO₂³⁵. Se han reportado, además,

eficiencias de 1.5% con una mezcla de polímero y nanopartículas de ZnO^{36} , y de 2.8% con tetráodos de $\text{CdSe}^{37,38}$. También se han reportado celdas con heterouniones bulto de P3HT y CdS (materiales de nuestros dispositivos): con una película porosa de CdS (recubierta con un tinte sensibilizador), y una película de P3HT depositada sobre ella, se han obtenido eficiencias de 1.31%³⁹; y empleando el P3HT como plantilla para el crecimiento de nanobarras de CdS, se han obtenido eficiencias de 2.4% (eficiencia más alta reportada para una celda híbrida con CdS)⁴⁰.

En el presente proyecto doctoral, se realizó el estudio de una celda con heterounión bulto, con una capa activa del tipo CdS(AC):P3HT, la cual es una mezcla de fibras de acetato celulosa (AC) recubiertas de CdS (depositado sobre las fibras por baño químico) y P3HT. Los resultados se muestran en el capítulo 3.

La figura 1.12d muestra una estructura del tipo de *heterounión ordenada*. Esta se considera la estructura ideal para celdas orgánicas. En ella, las fases donador y aceptor se alinean verticalmente, en una estructura interdigital, con dominios de unos 300 a 400 nm en la dirección vertical, y de unos 20 a 40 nm en la dirección horizontal. En este caso, se tiene toda la columna vertical para absorber radiación, y cada excitón fotogenerado tiene, horizontalmente, una interfase a menos de 20 nm, por lo que hay grandes posibilidades de que llegue a ella y se disocie. Por otro lado, las columnas verticales sirven de caminos sin interrupción, para el transporte de los portadores de carga hacia los electrodos. A pesar de estas evidentes ventajas desde el punto de vista teórico, las mayores eficiencias no se han obtenido con heterouniones ordenadas, sino con heterouniones bulto. Se ha considerado que el bajo desempeño de las heterouniones ordenadas, se debe a problemas con la difusión y la disociación de excitones, y a una alta recombinación. Todavía hay mucho que investigar, comprender y perfeccionar, para que las heterouniones ordenadas realicen todo su potencial^{4,6,9}.

En las heterouniones ordenadas, el “soporte estructural vertical” puede ser un material inorgánico (lo que indica la vigencia de las celdas híbridas), con forma de nanotubos o nanobarras, los cuales deben ser crecidos vertical y ordenadamente sobre el sustrato

conductor transparente que actúa como cátodo; sobre estas estructuras se deposita la solución polimérica, la cual debe penetrar en los nanoporos o en el espacio entre las nanobarras, y luego secarse formando columnas verticales de material donador. Aunque se han obtenido avances, aún no se ha logrado un riguroso control y optimización de la orientación vertical y del espaciamiento horizontal de los nanoporos y nanobarras, ni tampoco se ha logrado reducir significativamente, la alta densidad de estados trampa que suele haber en la superficie de estas estructuras. Como consecuencia de esto, las eficiencias con heterouniones ordenadas aún no superan las obtenidas con heterouniones bulto. Además, dado que sólo se ha logrado un parcial ordenamiento vertical y horizontal, algunos autores no consideran a las estructuras elaboradas como verdaderas heterouniones ordenadas, sino como heterouniones bulto. Se ha reportado una celda con MEH-PPV como polímero donador y nanobarras de CdS como material aceptor, con una eficiencia de 0.1%⁴¹; se ha reportado también una celda con P3HT y nanobarras de CdS (materiales que usamos en nuestros dispositivos), cuya eficiencia aumenta de 0.022 hasta 0.250% al emplear ácidos aromáticos en la interfase donador-aceptor, los cuales mejoran la disociación de excitones y reducen la recombinación en dicha interfase⁴².

El mencionado soporte estructural vertical, puede ser también orgánico. Pueden ser cepillos de polímeros o cristales líquidos discóticos, los cuales se obtienen con materiales orgánicos autoensamblables⁶, o pueden ser nanonabarras de polímeros, obtenidas mediante el empleo de plantillas de óxido de aluminio anódico⁴³. Con nanobarras verticales de P3HT, y C₆₀ como aceptor de electrones, se obtuvo una eficiencia de 1.12%, la cual supera a la obtenida con la estructura plana P3HT/C₆₀ (0.17%)⁴³.

Un cuarto problema, es la baja movilidad de portadores de carga que presentan los semiconductores orgánicos ($10^{-7} - 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), con respecto a los inorgánicos, lo que provoca varios efectos adversos, que afectan la eficiencia de las celdas^{4,6,9}.

Uno de los efectos adversos es el siguiente: una vez que el excitón se disocia y ocurre la transferencia de carga entre el donador y el aceptor y se forma el par germinal, es conveniente que los portadores se alejen de la interfase con suficiente rapidez, para disociar el par

germinal y evitar la recombinación. La velocidad con que los portadores se alejan de la interfase aumenta con la movilidad ($v = \mu E$; donde: v : velocidad, μ : movilidad, E : campo eléctrico), de modo que una baja movilidad propicia la recombinación y afecta el proceso de disociación del par germinal y generación de portadores de carga. Algunos estudios indican que la movilidad debe ser igual o mayor que $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para una eficiente disociación del par germinal^{4,6-9}.

Otro efecto adverso es el siguiente: una vez que el par germinal ha sido disociado, y se generan los portadores libres, estos deben atravesar el correspondiente material y llegar al electrodo. La distancia promedio que puede recorrer un portador de carga dentro de un material, bajo la acción de un campo eléctrico, es proporcional a la movilidad ($L_{\text{arrastre}} = v\tau = \mu\tau E$; donde: L_{arrastre} : longitud de arrastre, v : velocidad, μ : movilidad, τ : tiempo de vida, E : campo eléctrico), por lo que una baja movilidad implica una pequeña longitud de arrastre. A modo de ejemplo: Si se usa el Au como ánodo ($\phi_{\text{Au}} = 5.2 \text{ eV}$) y el aluminio como cátodo ($\phi_{\text{Al}} = 4.3 \text{ eV}$), y el espesor de la capa activa es $d = 90 \text{ nm}$, entonces el campo eléctrico interno promedio en condiciones de cortocircuito (es decir, sin voltaje externo aplicado), es: $E = \frac{(\phi_{\text{Cátodo}} - \phi_{\text{Ánodo}})}{d} = \frac{5.2 \text{ eV} - 4.3 \text{ eV}}{90 \text{ nm}} = 10^5 \text{ V cm}^{-1}$; si, además, asumimos que la movilidad de los portadores de carga es $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y que su tiempo de vida es $\tau = 1 \mu\text{s}$, entonces la longitud de arrastre de dichos portadores es: $L_{\text{arrastre}} = \mu\tau E = 100 \text{ nm}$. En este ejemplo la longitud de arrastre es mayor que el espesor de la capa activa. Ahora bien, si se cumple que la longitud de arrastre es menor que el espesor del material que los portadores deben atravesar ($L_{\text{arrastre}} < d$), entonces los portadores tienen pocas probabilidades de llegar al electrodo; tienden a acumularse dentro del material, en las proximidades del electrodo, lo cual afecta el perfil del campo eléctrico interno de la celda, y puede generar un régimen denominado *de fotocorriente limitada por carga espacial* (SCLP, siglas en inglés), que afecta a la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y pone un límite de 0.42 al factor de llenado (FF). Para evitar esta situación, se intenta aumentar la movilidad de portadores y se disminuye el espesor de las películas orgánicas, aunque con esto último se puede afectar la absorción de la radiación^{4,6-9,22,44-47}.

Según lo anterior, es conveniente una alta movilidad de portadores, sin embargo, conviene también que esta movilidad no sea excesivamente alta. Como se verá más adelante en este capítulo, es preferible que el donador y el aceptor tengan contactos *ohmicos* con el ánodo y el cátodo, respectivamente, en lugar de contactos *rectificadores*, para favorecer la colección de portadores de carga. Ahora bien, cuando un material forma un contacto ohmico con un electrodo, es muy probable que ocurra la inyección térmica de portadores como, por ejemplo, la de huecos desde el ánodo hacia el material orgánico donador. Dichos huecos favorecen la recombinación. Modelaciones teóricas muestran lo siguiente: en condiciones de *reverse bias* (potencial negativo en el ánodo y positivo en el cátodo), los huecos inyectados térmicamente se encuentran confinados, por acción del campo eléctrico, en las proximidades del ánodo, pero al variar el voltaje externo hacia *forward bias* (potencial negativo en el cátodo y positivo en el ánodo), dichos huecos tienden a difundir y adentrarse en el material y llegar a la interfase donador/aceptor. Mientras más movilidad tengan los huecos, más extendidos estarán por todo el material, para un voltaje externo dado⁴⁸. Este desplazamiento de huecos es perjudicial, porque propicia la recombinación en toda la extensión del material donador, incluyendo las proximidades a la interfase donador/aceptor. La alta movilidad favorece también la corriente difusiva en oscuridad, lo que puede afectar el voltaje de circuito abierto. Por todo lo anterior, conviene una movilidad moderada de portadores. Diversos estudios⁹ reportan que un buen rango es de 10^{-4} a $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para resolver el problema de la baja movilidad de los portadores de carga en los materiales orgánicos, se siguen varias direcciones: 1) empleo de semiconductores orgánicos de alta movilidad (ejemplo: Poli(3-hexiltiofeno)); 2) secado lento y tratamiento térmico de películas de polímeros semicristalinos (ejemplo: Poli(3-hexiltiofeno)), para aumentar su cristalinidad y, con ello, la movilidad de portadores; 3) desarrollo de celdas híbridas, en las cuales un material orgánico se sustituye por uno inorgánico, los cuales suelen tener mayor movilidad de portadores; y 4) desarrollo de heterouniones ordenadas, cuya estructura de fases crecidas verticalmente, e interdigitales, debe propiciar una mayor movilidad de los portadores de carga que las heterouniones bulto^{4,6-9}.

En el presente proyecto doctoral, se realizó el estudio de la influencia del secado lento de películas de P3HT, y de tratamientos térmicos posteriores (pre y post-contacto), en la movilidad de portadores dentro de la misma (entre otras propiedades) y, como consecuencia, en la eficiencia de celdas solares híbridas con capas activas del tipo CdS/P3HT. Los resultados se muestran en el capítulo 4.

1.4.4 Contacto conductor-semiconductor. Problemas, soluciones y retos.

En el epígrafe anterior se abordaron problemas, soluciones y retos de las celdas solares orgánicas, vinculados fundamentalmente con la capa activa. En este epígrafe se abordarán, pero vinculados al contacto entre la capa activa y los materiales conductores (cátodo y ánodo).

Los materiales conductores tienen dos funciones: 1) contribuir a la formación del campo eléctrico interno de la celda, mediante la diferencia de las funciones de trabajo del ánodo y del cátodo, y 2) coleccionar portadores de carga (el ánodo debe coleccionar los huecos provenientes del material donador, y el cátodo, los electrones provenientes del material aceptor).

La eficiencia con que un conductor realiza la función de coleccionar portadores de carga provenientes de un semiconductor, depende de las características específicas del tipo de contacto entre ellos (*ohmico* o *rectificador*), y del número de sitios activos de la interfase semiconductor/conductor, para la transferencia de portadores. Dicha eficiencia puede mejorarse con el empleo de las llamadas capas intermedias.

En este epígrafe se aborda, primeramente, la formación de los contactos metal-semiconductor (según las teorías de Schottky-Mott y de Bardeen) y su clasificación en ohmicos y rectificadores; luego se trata el transporte de cargas a través de contactos rectificadores (Teorías de la Difusión y de la Emisión Termiónica), y en presencia de contactos ohmicos (Leyes de Ohm y de Mott-Gurney); posteriormente se presenta un modelo de gran utilidad acerca de los contactos metal-semiconductor orgánico; luego se

aborda brevemente el tema de las capas intermedias; y por último, se presentan los problemas asociados con los electrodos que empleamos en nuestras celdas (ITO y Au), y una propuesta nuestra de solución, cuyos resultados se presentan en el capítulo 5.

Formación del contacto metal-semiconductor. Teorías de Schottky-Mott y de Bardeen⁴⁹

La siguiente figura representa un metal y un semiconductor antes (a) y después (b) de ponerse en contacto, según la teoría de Schottky-Mott.

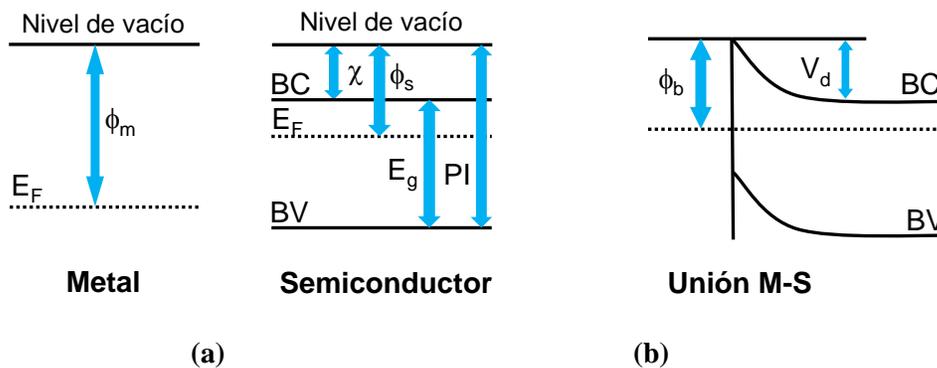


Figura 1.13 Metal y semiconductor antes (a) y después (b) de ponerse en contacto.

Las magnitudes presentes en la figura 1.13, se definen de la siguiente manera:

- *Función de trabajo del metal (ϕ_m):* cantidad de energía requerida para llevar un electrón desde el nivel de Fermi del metal, hasta un estado de reposo fuera de la superficie del metal (llamado nivel de vacío).
- *Función de trabajo del semiconductor (ϕ_s):* diferencia de energía entre el nivel de Fermi del semiconductor y el nivel de vacío.
- *Afinidad electrónica del semiconductor (χ_s):* diferencia de energía entre un electrón en reposo fuera de la superficie y un electrón en el fondo de la banda de conducción (BC), justo dentro de la superficie.
- *Gap del semiconductor (E_g):* diferencia de energía entre el nivel inferior de la banda de conducción (BC) y el nivel superior de la banda de valencia (BV).

- *Energía de ionización del semiconductor*(I): mínima energía requerida para extraer un electrón de la banda de valencia: $I = \chi_s + E_g$.
- *Altura de la barrera* (ϕ_b): magnitud de la barrera energética que obstaculiza el paso de electrones desde el metal a la banda de conducción del semiconductor
- *Voltaje de difusión*(V_d): diferencia de potencial a través de la región de agotamiento.

La figura 1.13a muestra un semiconductor tipo n y un metal, neutros y aislados, tales que la función de trabajo del metal es mayor que la del semiconductor ($\phi_m > \phi_s$). Cuando se unen dos cuerpos, el sistema que se forma tiende a alcanzar el equilibrio térmico; en dicho estado de equilibrio, hay un único nivel de Fermi en todo el sistema. Si se ponen en contacto el semiconductor n y el metal de la figura 1.13a, el sistema que forman no está inicialmente en equilibrio ($\phi_m > \phi_s$). La posición del nivel de Fermi de un semiconductor, con respecto a las bandas, depende de la concentración de portadores de carga en dichas bandas, por lo que dicha posición se modifica mediante transferencia y redistribución de portadores de carga. En el caso específico de la figura 1.13a, se transfieren electrones desde el semiconductor hacia el metal, y ocurren redistribuciones de electrones libres en ambos cuerpos, hasta que se establece un único nivel de Fermi en todo el sistema (figura 1.13b). En este estado de equilibrio, la superficie del metal está cargada negativamente y la zona del semiconductor cercana a la superficie está cargada positivamente (zona de agotamiento de electrones (portadores mayoritarios)), y ambos tipos de carga se compensan. La presencia de cargas genera un campo eléctrico, el cual implica una variación en la energía potencial; dicha variación se representa con el doblamiento de las bandas del semiconductor (figura 1.13b).

Como muestra la figura 1.13b, una vez alcanzado el equilibrio, el paso de un electrón del metal hacia el semiconductor se ve obstaculizado por una barrera energética. La altura de dicha barrera es:

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (1.46)$$

La siguiente figura muestra los cuatro tipos de contacto metal-semiconductor que se pueden formar.

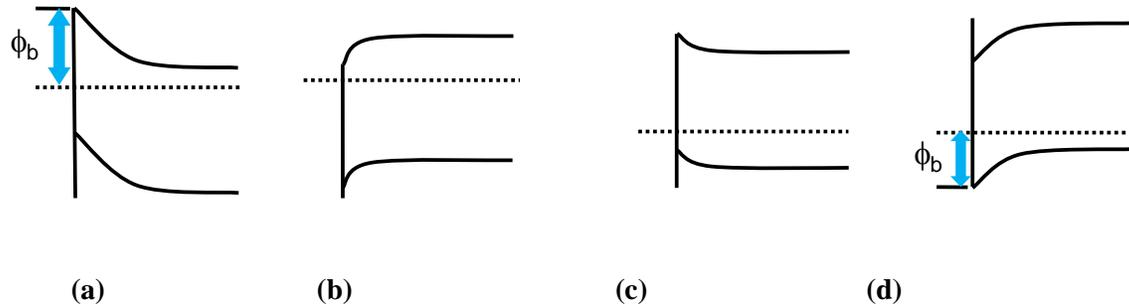


Figura 1.14 Tipos de contactos metal-semiconductor. Para semiconductor tipo n : (a) rectificador ($\phi_m > \phi_s$); (b) ohmico ($\phi_m < \phi_s$). **Para semiconductor tipo p :** (c) ohmico ($\phi_m > \phi_s$); (d) rectificador ($\phi_m < \phi_s$).

En párrafos anteriores, consideramos la formación de un contacto metal-semiconductor, para el caso específico de un semiconductor tipo n y un metal, con ($\phi_m > \phi_s$) (figura 1.14a). Consideremos ahora la unión semiconductor- n /metal, pero con ($\phi_s > \phi_m$). En este caso, pasan electrones del metal hacia el semiconductor, y ocurren redistribuciones de electrones libres, hasta que se igualan los niveles de Fermi. Se forma una región de acumulación de electrones (portadores mayoritarios), en la zona del semiconductor próxima al metal. Aparece una carga positiva en la superficie del metal y una negativa en el semiconductor. La presencia de cargas genera un campo eléctrico, el cual se representa por un doblamiento de las bandas del semiconductor; esta vez el doblamiento es hacia “arriba” (figura 1.14b).

En un semiconductor tipo p , los portadores mayoritarios son los huecos, los cuales tienen carga positiva. En el caso de una unión semiconductor- p /metal, con ($\phi_m > \phi_s$), los huecos pasan del metal al semiconductor (o lo que es igual: electrones pasan de la banda de valencia del semiconductor al metal), hasta que se igualan los niveles de Fermi. Se crea en la región del semiconductor p próxima al metal, una zona de acumulación de huecos cargada positivamente. La superficie del metal queda cargada negativamente. La presencia de cargas genera un campo eléctrico, que se representa por el doblamiento de las bandas del

semiconductor (figura 1.14c). En el caso de una unión semiconductor- p /metal, con ($\phi_s > \phi_m$), los huecos pasan del semiconductor al metal (o lo que es igual: electrones pasan del metal a la banda de valencia del semiconductor), hasta que se igualan los niveles de Fermi. Se crea en la región del semiconductor p próxima al metal, una zona de agotamiento de huecos, cargada negativamente. La superficie del metal queda cargada positivamente. La presencia de zonas cargadas genera un campo eléctrico, que se representa por el doblamiento de bandas (figura 1.14d).

Aunque el transporte de portadores de carga en presencia de estos contactos se abordará posteriormente, conviene hacer aquí una breve aproximación cualitativa a dicho tema. Si el contacto de la figura 1.14a, se somete a un voltaje externo con potencial negativo sobre el metal y potencial positivo sobre el semiconductor (voltajes negativos o reverse bias), dicho voltaje dirige a los electrones desde el metal hacia el semiconductor, pero ocurre que la barrera vista desde el metal no cambia con el voltaje externo, y dado que muy pocos electrones logran saltar dicha barrera, la corriente eléctrica es pequeña y su valor es prácticamente independiente del voltaje externo aplicado. Si se cambia la polaridad del voltaje externo, y se aplica un potencial negativo sobre el semiconductor y uno positivo sobre el metal (voltaje positivo o forward bias), este voltaje dirige los electrones desde el semiconductor hacia el metal y, además, se opone al campo interno en el semiconductor, tiende a elevar y aplanar las bandas y, por tanto, disminuye la barrera vista desde el semiconductor. En la medida en que aumenta el voltaje externo, disminuye más la barrera vista desde el semiconductor, mayor cantidad de electrones puede saltar dicha barrera y mayor es la corriente eléctrica. El hecho de que para voltajes negativos la corriente eléctrica es pequeña e independiente del voltaje, y que para voltajes positivos la corriente crece con el voltaje (luego se verá que crece exponencialmente), se conoce como *efecto rectificador*, y este tipo de contacto recibe el nombre de *contacto rectificador*.

Por otro lado, si el contacto de la figura 1.14b se somete a un voltaje externo con potencial negativo sobre el semiconductor y uno positivo sobre el metal, este voltaje dirige los electrones desde el semiconductor hacia el metal y, según se observa en dicha figura, no hay ninguna barrera al movimiento de los electrones en esa dirección. Si se cambia la

polaridad, y se aplica un potencial negativo sobre el metal y uno positivo sobre el semiconductor, este voltaje dirige los electrones desde el metal hacia el semiconductor, y ocurre entonces que la región del semiconductor próxima al metal, que posee una alta concentración de electrones (zona de acumulación de electrones), se comporta como un cátodo que suministra electrones, los cuales viajan a través del resto del semiconductor. En este caso, tanto para voltajes positivos como negativos, la corriente aumenta con el voltaje, y quien determina la relación específica que se da entre estas dos magnitudes no es el contacto (no hay barreras significativas en él), sino las propiedades eléctricas del semiconductor. Este tipo de contacto se denomina *contacto ohmico*.

Siguiendo similares razonamientos, pero teniendo en cuenta que, en estos casos, el semiconductor es tipo p y que, por tanto, el portador mayoritario es el hueco (carga positiva), se puede concluir que la figura 1.14c corresponde a un contacto ohmico, y que la 1.14d corresponde a uno rectificador.

La teoría de Schottky-Mott propone la ecuación (1.46), la cual muestra que la altura de la barrera depende de la función de trabajo del metal. Se ha observado experimentalmente, sin embargo, que en muchos casos la altura de la barrera es independiente de la función de trabajo del metal que se emplea en la formación del contacto. En el año 1947, J.Bardeen propuso una teoría según la cual este efecto se debe a la presencia de estados superficiales.

Los estados superficiales son estados localizados en la superficie del semiconductor (figura 1.15). Están caracterizados por el llamado nivel neutro (ϕ_0), el cual se define como la posición que tendría el nivel de Fermi (E_F), si la superficie fuera neutra. El nivel de Fermi (en aproximación de cero absoluto), se define como el nivel más energético ocupado (por debajo de él todos los niveles están ocupados por electrones, y por encima de él todos los niveles están vacíos). Según estas definiciones: si $E_F < \phi_0$, entonces los niveles entre E_F y ϕ_0 están vacíos, faltan electrones para que se cumpla la neutralidad ($E_F = \phi_0$), y la superficie está cargada positivamente; y si, por el contrario, $E_F > \phi_0$, entonces los niveles entre ϕ_0 y E_F están ocupados por electrones, y la superficie está cargada negativamente.

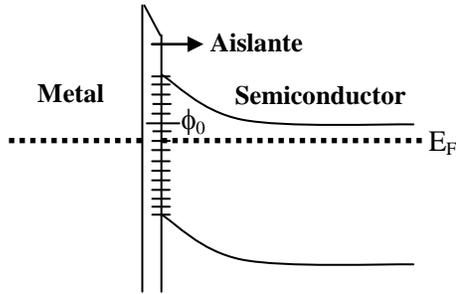


Figura 1.15 Contacto metal-semiconductor con estados superficiales.

En ausencia de estados superficiales, la condición de neutralidad del contacto es: $Q_m + Q_s = 0$ (donde Q_m es la carga en la superficie del metal, y Q_s es la carga en la región de agotamiento del semiconductor). En presencia de estados superficiales, la condición de neutralidad es: $Q_m + Q_s + Q_{ss} = 0$ (donde Q_{ss} es la carga de la superficie del semiconductor). Si, por ejemplo, Q_m es negativa, y Q_s y Q_{ss} son positivas, entonces Q_s tendrá un valor menor que el que tendría si no hubiera estados superficiales. Una disminución de Q_s implica una reducción del ancho de la región de agotamiento y de la altura de la barrera. Si tomamos como referencia el nivel de Fermi de la unión en equilibrio, entonces la reducción de la barrera se puede ver como un desplazamiento hacia abajo de todo el conjunto de niveles del semiconductor (bandas y estados superficiales) y, en correspondencia, como una tendencia del sistema a empujar el nivel ϕ_0 hacia el nivel E_F ; es decir, el sistema tiende a reducir la carga positiva en la superficie. Si, por el contrario, Q_{ss} fuese negativa ($\phi_0 < E_F$), Q_s sería mayor que en ausencia de estados superficiales, lo que implicaría un aumento del ancho de la región de agotamiento y de la altura de la barrera, y un empuje del nivel ϕ_0 hacia el nivel E_F .

Según lo dicho, los estados superficiales pueden donar o aceptar electrones y, en consecuencia, la superficie del semiconductor puede adquirir cierta carga Q_{ss} (positiva o negativa), la cual es la responsable de la separación entre ϕ_0 y E_F . Para una carga Q_{ss} dada, la separación entre ϕ_0 y E_F depende de la densidad de estados superficiales: mientras mayor es dicha densidad, menor es la separación entre ambos niveles. Los sistemas tienden a igualar ϕ_0 y E_F . Esta igualdad se logra en mayor medida, cuanto mayor sea la densidad de

estados superficiales: en estas condiciones, los estados superficiales pueden donar o aceptar cantidades significativas de cargas, sin que el nivel de Fermi se separe mucho del nivel neutro, de modo que se cumple la condición: $E_F \cong \phi_0$. Esto significa que el nivel de Fermi de todo el sistema se fija alrededor del nivel neutro del semiconductor. Es usual medir ϕ_0 desde el nivel superior de la banda de valencia y, por tanto, la altura de la barrera es igual a:

$$\phi_b = E_g - \phi_0 \quad (1.47)$$

Este es el llamado “límite de Bardeen”. En este límite, se dice que el nivel de Fermi del sistema está fijo por la alta densidad de estados superficiales. Como se observa de la ecuación anterior, la altura de la barrera está determinada por el nivel neutro de los estados superficiales del semiconductor, y es independiente de la función de trabajo del metal.

Se ha reportado que algunos casos de contactos metal-semiconductor orgánico se describen bien mediante la teoría de Schottky-Mott, mientras que otros lo hacen con la teoría de Bardeen⁵⁰.

Transporte de carga en presencia de contactos rectificadores (Difusión y Emisión Termoiónica) y ohmicos (Ley de Ohm y Ley de Mott-Gurney)

Existen varios procesos mediante los cuales un electrón es transportado a través de un contacto rectificador. En la siguiente figurase muestran dichos procesos en la situación de forward bias (en el caso de reverse bias, se invierte la dirección de los procesos)⁴⁹:

- 1) Emisión de electrones desde el semiconductor hacia el metal, por encima de la barrera.
- 2) Tunelaje mecano-cuántico a través de la barrera.
- 3) Recombinación en la región de carga espacial.
- 4) Recombinación en la región neutral (inyección de huecos).

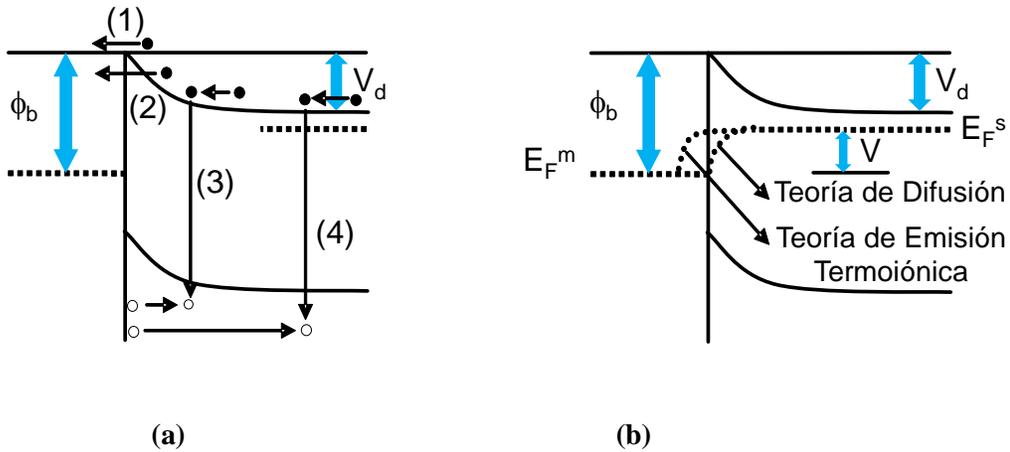


Figura 1.16(a) Procesos de transporte a través de un contacto rectificador. (b) Cuasi nivel de Fermi de electrones, según la teoría de difusión y según la teoría de emisión termoiónica.

Se analizará el mecanismo (1)⁴⁹, el cual es el dominante en los llamados diodos ideales; los demás se consideran “separaciones” del comportamiento ideal.

El recorrido de los electrones es el siguiente: atraviesan el interior del semiconductor, luego la zona de agotamiento del semiconductor, y por último la interfase metal/semiconductor. En la zona de agotamiento, se mueven por arrastre y difusión. Al llegar a la interfase, su emisión hacia el metal está determinada por la razón de transferencia de electrones a través de la frontera. Estos dos procesos están en serie y la corriente está determinada, fundamentalmente, por el que provoque el mayor impedimento al flujo de electrones. Hay dos teorías sobre este punto: La *teoría de la difusión* [Wagner (1931), Schottky y Spenke (1939)], según la cual el primero de estos procesos es el factor limitante, y la *teoría de la emisión termoiónica* [Bethe (1942)], que afirma que es el segundo. Ambas teorías se diferencian por el comportamiento que ellas le atribuyen al cuasinivel de Fermi (figura 1.16b).

Bajo la acción de un campo eléctrico (E) y un gradiente de concentración de electrones (dn/dx), la densidad de corriente de electrones (J), es:

$$J = qn\mu E + qD_n \frac{dn}{dx} \tag{1.10}$$

Donde: n : concentración de electrones libres; μ : movilidad de electrones; D_n : coeficiente de difusión y q : valor absoluto de la carga del electrón.

El cuasinivel de Fermi (\tilde{E}_{Fn}), se define como la magnitud que predice correctamente la concentración de electrones (n) en la banda de conducción de un semiconductor, en situación de no equilibrio:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{q(E_c - \tilde{E}_{Fn})}{kT}\right) \quad (1.48)$$

Donde: N_c : densidad efectiva de estados en la banda de conducción (BC); E_c : nivel energético inferior de la BC, k : constante de Boltzman y T : temperatura absoluta.

Sustituyendo (1.48) en (1.10), se obtiene:

$$J = qn\mu \frac{d\tilde{E}_{Fn}}{dx} \quad (1.49)$$

Las ecuaciones anteriores muestran que, en primer lugar, la posición relativa del cuasinivel de Fermi (\tilde{E}_{Fn}) respecto al límite inferior de la banda de conducción (E_c), depende de la concentración de electrones en la banda de conducción (n) y, en segundo lugar, que el gradiente del cuasinivel de Fermi es el “driving-force” para los electrones.

La *teoría de la difusión* afirma que la aplicación de un voltaje externo, no altera la concentración de electrones en la banda de conducción del semiconductor, en la zona inmediatamente adyacente a la interfase metal/semiconductor. Esto implica lo siguiente: antes de aplicar el voltaje externo, el nivel de Fermi del semiconductor coincide con el nivel de Fermi del metal (equilibrio); si al aplicar el voltaje externo, no cambia la concentración de electrones en la banda de conducción del semiconductor en la zona adyacente a la interfase, entonces en dicha zona la posición del cuasinivel de Fermi del semiconductor tampoco cambia (ya que depende de la mencionada concentración), y sigue

coincidiendo con el nivel de Fermi del metal. El cambio inevitable (dado que hay un voltaje) del cuasinivel de Fermi, se produce fuera de la zona inmediatamente adyacente y dentro de la zona de agotamiento (figura 1.16b).

Dado que el “driving-force” para electrones es el gradiente del cuasinivel de Fermi, asumir que, en la interfase, el nivel de Fermi del metal y el cuasinivel de Fermi del semiconductor son iguales, implica que la interfase no influye en el flujo de electrones, y que cualquier impedimento a dicho flujo proviene de los procesos de arrastre y difusión que tienen lugar en la región de agotamiento (región donde hay un gradiente del cuasinivel de Fermi).

Estas consideraciones conducen a la siguiente relación $J - V$:

$$J = 2kT\mu N_c W a^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right] \quad (1.50)$$

Donde: a es un parámetro y W es el ancho de la región de agotamiento.

La teoría de la emisión termiónica, por su parte, supone que los electrones emitidos por el semiconductor hacia el metal no se encuentran en equilibrio térmico con los electrones del metal, ya que tienen una energía que excede a la energía de Fermi del metal en una cantidad igual a la altura de la barrera (por encima de la cual han pasado dichos electrones). Al no estar en equilibrio, estos electrones deben describirse con su propio cuasinivel de Fermi, que determina su particular distribución en los niveles energéticos del metal. Al penetrar en el metal, estos electrones colisionan con los electrones y la red del metal, pierden energía, y finalmente alcanzan el equilibrio dentro del metal. Eso implica que el cuasinivel de Fermi del semiconductor no tiene que coincidir con el nivel de Fermi del metal en la interfase, y que entonces el cuasinivel de Fermi del semiconductor, se puede considerar plano en la región de agotamiento (como ocurre en el modelo de la unión pn) (figura 1.16b).

Se puede demostrar que, según las anteriores consideraciones, la concentración de electrones en la zona del semiconductor inmediatamente adyacente a la interfase

semiconductor/metal, se incrementa en un factor $\exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$, cuando se aplica un voltaje externo (V). Una fracción de esos electrones incide, en cada unidad de tiempo, en la unidad de área de la superficie de la interfase y la atraviesa; mientras mayor es la concentración de electrones, mayor es la cantidad que atraviesa la interfase. La corriente total es la diferencia entre la cantidad de electrones que, desde el lado del metal, inciden en la interfase y la atraviesan (cantidad que no varía con el voltaje externo), y la cantidad de electrones que, desde el lado del semiconductor, inciden en la interfase y la atraviesan (cantidad que aumenta exponencialmente con el voltaje externo). La relación $J - V$ resultante, es:

$$J = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.51)$$

Donde: $A^* = 4\pi m^* q k^2 / h^3 = 1.2 \times 10^6 (m^*/m) \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$, es la constante de Richardson.

Como se observa, en ambas teorías se obtiene la misma dependencia exponencial con la altura de la barrera y con el voltaje externo, pero el coeficiente es diferente. Se ha comprobado que la teoría de emisión termoiónica se cumple para semiconductores de alta movilidad, mientras que la teoría de difusión parece adecuarse a ciertos casos de materiales con baja movilidad. Todo esto se corresponde con los criterios asumidos por ambas teorías (emisión termoiónica: movilidad infinita; difusión: movilidad finita).

Las ecuaciones (1.50) y (1.51) muestran que cualquiera sea el modelo válido (difusión o emisión termoiónica), el transporte de portadores de carga se afecta con la barrera energética ($q\phi_b$) del contacto rectificador. Se afecta así la colección, en el metal, de las cargas provenientes del semiconductor. Esta es una razón por la cual en las celdas solares se prefieren contactos ohmicos, en lugar de rectificadores.

A continuación se aborda la cuestión de la relación $J - V$ para un sistema metal-semiconductor, con un contacto ohmico⁵¹⁻⁵³.

En el caso de un contacto ohmico metal-semiconductor, la relación $J - V$ está determinada por la conocida *Ley de Ohm*⁵¹⁻⁵³:

$$J = qn\mu \frac{V}{L} \quad (1.52)$$

Donde: L es el espesor del semiconductor.

Como se observa, la relación $J - V$ está determinada por parámetros que caracterizan al semiconductor (n, μ), y no al contacto.

Se puede demostrar que la anterior relación se cumple siempre que los electrones inyectados por el metal no sobrepasen a los que estaban presentes en el semiconductor cuando este estaba aislado y en equilibrio térmico. Si la densidad de electrones inyectados es mayor que la de electrones del semiconductor, entonces aparece una carga en el semiconductor, la cual genera un campo eléctrico. Esto provoca que deje de cumplirse la relación lineal $J - V$ (Ley de Ohm), y el sistema transite hacia un régimen denominado *de corriente limitada por carga espacial* (SCLC, siglas en inglés), en el cual se cumple la relación cuadrática (*Ley de Mott-Gurney*)⁵¹⁻⁵³:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1.53)$$

Donde: ϵ_0 : permitividad del espacio vacío; ϵ_r : permitividad relativa del semiconductor.

Al igual que en el caso de la Ley de Ohm, en el caso de la Ley de Mott-Gurney la relación $J - V$ está determinada por parámetros del semiconductor (ϵ_r, μ), y no del contacto.

Suele ocurrir que, para bajos voltajes, se cumple la Ley de Ohm, y al aumentar el voltaje (y con ello la cantidad de portadores inyectados) se transita hacia el régimen de SCLC, donde se cumple la ley de Mott-Gurney. Sin embargo, hay sistemas para los cuales, aún para muy

bajos voltajes, no se cumple la ley de Ohm, sino una relación del tipo $J \propto V^A$, $1 < A < 2$, lo que indica la presencia de cierta inyección de portadores de cargas⁵³.

Conviene añadir aquí, que el régimen de corriente limitada por carga espacial aparece en virtud de la acumulación de portadores de carga en el semiconductor, y esta acumulación puede producirse por dos razones: porque al menos un tipo de portador fotogenerado en el semiconductor no tienen suficiente movilidad para salir del mismo (como se indicó en el epígrafe anterior)^{22,44-47}, o porque los contactos inyectan más portadores de los que el semiconductor puede transportar (como se acaba de ver)⁵¹⁻⁵³.

Contacto metal-semiconductor orgánico

Hasta aquí se ha hecho la presentación clásica del tema de la formación de los contactos metal-semiconductor (teorías de Schottky-Mott y de Bardeen), así como del transporte de carga sobre la barrera de contactos rectificadores (teorías de la difusión y de la emisión termoiónica), y en presencia de contactos ohmicos (leyes de Ohm y de Mott-Gurney). Estas teorías y leyes se han aplicado ampliamente, y con éxito, a contactos entre metales y semiconductores inorgánicos, y se han aplicado también a contactos metal-semiconductor orgánico. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado modelos que representan mejor la formación de los contactos metal-semiconductor orgánico, así como el transporte de carga en ellos. En este punto se hará una breve presentación de estos modelos.

Se vio anteriormente que, cuando se ponen en contacto un metal y un semiconductor, ocurren transferencias y redistribuciones de cargas, que posibilitan que se establezca un único nivel de Fermi en todo el sistema y que se alcance el equilibrio térmico. En este proceso, se modifica la concentración de portadores en una zona del semiconductor (zona de agotamiento o de acumulación). Mientras mayor es la concentración de portadores del semiconductor (cuando este está aislado y en equilibrio), menor es el espesor de la zona de agotamiento o acumulación. Los semiconductores inorgánicos suelen tener una concentración relativamente alta de portadores libres, por lo que su zona de acumulación o agotamiento suele ser pequeña comparada con el espesor del semiconductor. En los

semiconductores orgánicos, sin embargo, dicha concentración suele ser más baja, y la zona de acumulación o agotamiento puede extenderse a todo el espesor del semiconductor. El modelo Metal-Aislante-Metal (MIM, siglas en inglés), refleja este hecho^{4,6-9,54}. Recientemente se ha desarrollado un modelo que modifica al anterior, y que se adecua mejor a los resultados experimentales¹⁹. La esencia de este modelo se representa en la siguiente figura.

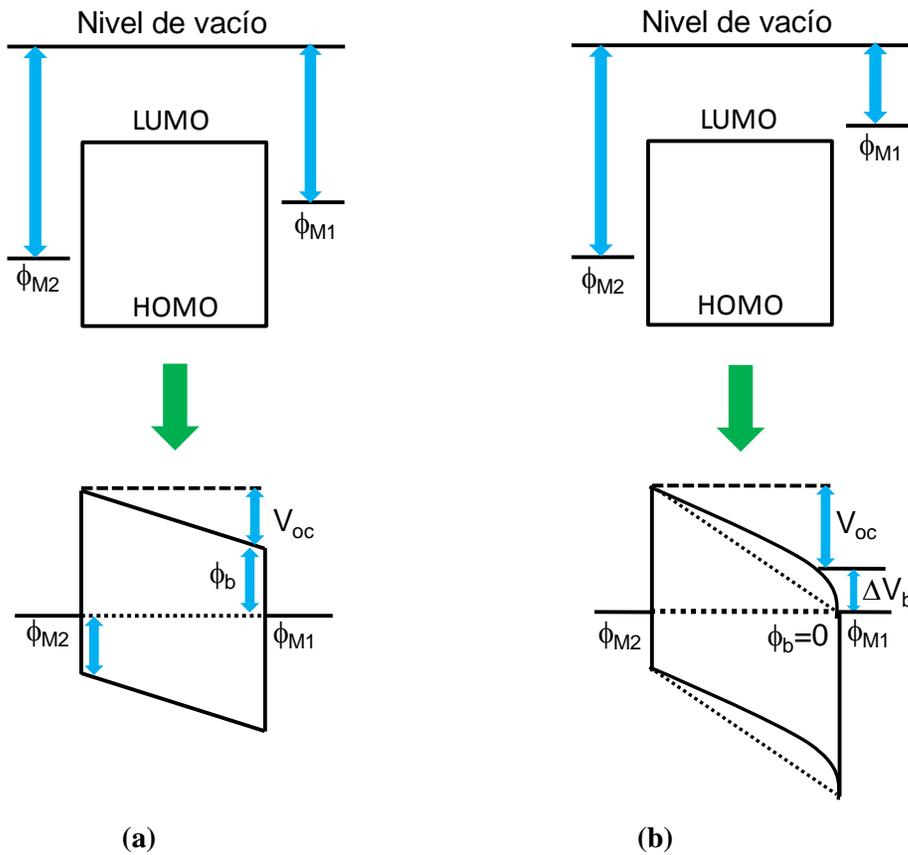


Figura 1.17 (a) Contacto Metal-Semiconductor orgánico-Metal, con contactos no ohmicos para electrones y huecos: antes del contacto (imagen superior) y después del contacto (imagen inferior). (b) Con contacto no ohmico para huecos y contacto ohmico para electrones: antes del contacto (imagen superior) y después del contacto (imagen inferior).

Como se observa en la figura 1.17a, la altura de la barrera a la inyección de electrones en el semiconductor (ϕ_b), está dada por la diferencia entre la función de trabajo del metal del cátodo (ϕ_{M1}) y el LUMO del semiconductor orgánico ($\phi_b = \phi_{M1} - LUMO$). De forma

similar puede establecerse, que la altura de la barrera a la inyección de huecos en el semiconductor (ϕ_b), está dada por la diferencia entre el HOMO del semiconductor orgánico y la función de trabajo del metal del ánodo (ϕ_{M2}) ($\phi_b = HOMO - \phi_{M2}$).

El presente modelo propone que, al poner en contacto los cuerpos Metal1-Semiconductor orgánico-Metal2, si las barreras son grandes ($> 0.25 eV$), entonces en el proceso de alcanzarse el equilibrio, no ocurre una inyección significativa de portadores de carga al semiconductor (debido a las barreras); se produce una redistribución de portadores de carga, cuando se alcanza el equilibrio, se han igualado el nivel de Fermi del cátodo y del ánodo, hay un único nivel de Fermi en el sistema, y hay un campo eléctrico interno uniforme, representado por la inclinación de las bandas rígidas del semiconductor (figura 1.17a, imagen inferior). El valor de dicho campo es: $E = \frac{(\phi(\text{Cátodo}) - \phi(\text{Ánodo}))}{d}$, donde d es el espesor del semiconductor. Si este sistema se ilumina en condiciones de circuito abierto, alcanza un estado de banda plana y, como indica la imagen inferior de la figura 1.17a, se cumple que:

$$\phi_{M2} - LUMO = qV_{oc} + \phi_b \Rightarrow qV_{oc} = \phi_{M2} - (LUMO + \phi_b) \Rightarrow qV_{oc} = \phi_{M2} - \phi_{M1} \quad (1.54)$$

Se observa que, en este caso de contactos no ohmicos ($\phi_b > 0.25 eV$), el V_{oc} está determinado por la diferencia de las funciones de trabajo de los electrodos. A mayor diferencia entre dichas funciones de trabajo, mayor campo eléctrico interno (E) y mayor V_{oc} . Hasta aquí hay correspondencia con el modelo MIM.

Ahora bien, si se cumple que $\phi_{M1} \leq LUMO$, el presente modelo propone que, en el proceso de alcanzarse el equilibrio, ocurre una inyección significativa de portadores de carga (electrones) del metal 1 al semiconductor (porque no hay barreras a tal inyección), hasta que la función de trabajo del metal se fija alrededor del LUMO ($\phi_{M1} \approx LUMO$), y se produce también una redistribución de portadores de carga, cuando se alcanza el equilibrio, hay un único nivel de Fermi en el sistema, y hay un campo eléctrico interno, pero esta vez no es uniforme, ya que la inyección de portadores crea una zona de acumulación de los mismos (zona cargada), lo cual provoca un doblamiento de bandas (figura 1.17b,

imagen inferior). Como ilustra esta figura, el doblamiento de bandas implica una pérdida de voltaje de circuito abierto por acumulación de portadores (ΔV_b)^{19,55,56}. Algo similar ocurriría para el caso de $\phi_{M2} \geq HOMO$. Si el sistema que estamos analizando se ilumina en condiciones de circuito abierto, entonces intenta alcanzar un estado de banda plana; sin embargo, en este estado, el mencionado doblamiento de las bandas no desaparece. La imagen inferior de la figura 1.17b, indica que se cumple que:

$$\phi_{M2} - LUMO = qV_{oc} + q\Delta V_b \Rightarrow qV_{oc} = \phi_{M2} - (LUMO + q\Delta V_b) \quad (1.55)$$

Si la inyección y acumulación de portadores se diera tanto en el cátodo como en el ánodo, entonces:

$$HOMO - LUMO = qV_{oc} + q\Delta V_{b1} + q\Delta V_{b2} \Rightarrow qV_{oc} = HOMO - LUMO - q\Delta V_b \quad (1.56)$$

Donde: $q\Delta V_b = q\Delta V_{b1} + q\Delta V_{b2}$.

La ecuación (1.56) muestra que, en el caso de contactos ohmicos ($\phi_b = 0$), el V_{oc} está determinado por la diferencia entre los niveles HOMO y LUMO, y por las pérdidas debido a la inyección y acumulación de portadores provenientes del cátodo y del ánodo.

En los casos intermedios ($0 < \phi_b < 0.25 \text{ eV}$), ocurre cierta inyección y cierta pérdida de voltaje por acumulación de portadores (ΔV_b). En estos casos, la pérdida total de V_{oc} es la suma de las pérdidas por barrera y las pérdidas por acumulación ($\phi_b + \Delta V_b$). Estudios teóricos han reportado que, para ciertos sistemas, una barrera nula ($\phi_b = 0$) implica pérdidas de voltaje por acumulación de: $\Delta V_b \approx 0.18 \text{ eV}$; mientras que se anulan las pérdidas por acumulación ($\Delta V_b = 0$), cuando la barrera es de: $\phi_b \approx 0.25 \text{ eV}$. Esto indica que las pérdidas de V_{oc} son menores, en el caso de contactos ohmicos ($\phi_b = 0$)¹⁹.

En el caso de una celda solar con capa activa donador-aceptor, la ecuación (1.56) se transforma en:

$$qV_{oc} = HOMO_{Donor} - LUMO_{Aceptor} - q\Delta V_b \quad (1.57)$$

Es conveniente añadir aquí que, un tratamiento más riguroso indica que, en la ecuación anterior, en lugar del HOMO del donador, debe ir el *nivel de transporte* de huecos en el donador (el cual está ligeramente desplazado hacia el gap respecto a dicho HOMO), y en lugar del LUMO del aceptor, debe ir el *nivel de transporte* de electrones en el aceptor (el cual está ligeramente desplazado hacia el gap respecto a dicho LUMO)¹⁹.

El sistema de la figura 1.17a, tiene contactos no ohmicos tanto para la inyección de electrones desde el metal 1 hacia el LUMO del semiconductor, como de huecos desde el metal 2 hacia el HOMO. Si se somete este sistema a un voltaje, de modo que favorezca el transporte de electrones desde el metal 1 hacia el semiconductor, dicho proceso de transporte puede ser descrito, en principio, por la teoría de difusión (semiconductor con baja movilidad) o la de emisión termoiónica (semiconductor con alta movilidad); sin embargo, se ha establecido que dicho proceso se describe mejor con el Modelo de Saltos para una Corriente de Electrones Limitada por Inyección (ILC, siglas en inglés)^{57,58}. En esencia, este modelo considera que los electrones saltan desde el nivel de Fermi del metal hacia estados localizados, energéticamente desordenados, en el interior del semiconductor. En este modelo, la corriente depende de cuatro parámetros: 1) el ancho energético de la densidad de estados localizados, 2) la distancia de salto más cercano, 3) la constante dieléctrica y 4) la distancia desde el nivel de Fermi del metal hasta el centro de la distribución gaussiana de la densidad de estados localizados (ϕ_b). Como se ve, este modelo tiene en cuenta el mayor grado de desorden que suelen tener los semiconductores orgánicos, con respecto a los inorgánicos monocristalinos.

Conviene aquí añadir lo siguiente: el centro de la distribución gaussiana de estados localizados coincide con el LUMO del semiconductor, por lo que la distancia energética ϕ_b es la barrera de la que se ha hablado anteriormente. Puede ocurrir que esa barrera coincida con la diferencia entre el LUMO del semiconductor (aislado) y la función de trabajo del metal (aislado). Así ocurre en el caso de contacto PCBM-Ag ($\phi_b = \phi(Ag) - LUMO(PCBM) \approx 4.3 - 3.7 \approx 0.6 \text{ eV}$)¹⁹. Sin embargo, en el caso del contacto PCBM-Au,

se ha determinado experimentalmente que: $\phi_b = 0.76 \text{ eV}$; y dado que: $\phi_b = \phi(\text{Au}) - LUMO(\text{PCBM}) = \phi(\text{Au}) - 3.7 \text{ eV}$, entonces: $\phi(\text{Au}) = 4.46 \text{ eV}$ ¹⁹. Este valor de función de trabajo del Au en contacto con el PCBM, no está dentro del intervalo reportado para el Au aislado ($5.1 - 5.47 \text{ eV}$). Esto se explica considerando que al interactuar el Au con el PCBM, se forma un dipolo en la interfase, que desplaza el nivel de vacío. Este ejemplo ilustra que al analizar contactos metal-semiconductor orgánico, debe tenerse en cuenta la posible existencia e influencia de estados superficiales, dipolos y reacciones químicas.

Por su parte, el sistema de la figura 1.17b tiene contacto ohmico para la inyección de electrones desde el metal 1 hacia el LUMO del semiconductor. En este caso, el modelo anterior no se cumple porque la corriente de electrones no está limitada por la inyección de ellos al semiconductor (no hay barreras). Se ha comprobado experimentalmente que, para un sistema del tipo ITO/PEDOT:PSS/PCBM/LiF/Al, ocurre que para pequeños voltajes positivos hay un régimen ohmico, con una relación lineal ($J \propto V/L$) (Ley de Ohm), debido a corrientes de fuga; al aumentar el voltaje, la corriente es por difusión (ya que el campo interno aún se opone a este movimiento), con una relación exponencial ($J \propto \exp(qV/kT)$); al seguir aumentando el voltaje, se alcanza la condición de bandas planas y aparece el régimen de corriente limitada por carga espacial, con una relación cuadrática ($J \propto V^2/L^3$) (Ley de Mott-Gurney)¹⁹.

La mencionada inyección y acumulación de portadores, además de afectar el V_{oc} , tiene el efecto negativo de que debilita el campo eléctrico cerca de la interfase donador/aceptor, lo que puede afectar la disociación de excitones, y propicia la difusión de portadores desde los electrodos hacia el interior de la celda, lo que puede favorecer la recombinación y afectar los procesos de transporte y colección de portadores. Esto se verá con más detalle en el capítulo 5.

Este modelo nos ilustra que, es más conveniente para las celdas solares orgánicas, los contactos ohmicos que los rectificadores, pero que la inyección de portadores (más significativa en los primeros) tiene efectos negativos. En resumen, convienen contactos ohmicos con una baja inyección de portadores.

Capas intermedias

En el punto siguiente plantaremos problemas relacionados con los electrodos (ITO y Au), en celdas del tipo ITO/CdS/P3HT/Au. Como se verá, estos problemas pueden resolverse con las llamadas capas intermedias. Consideramos conveniente hacer aquí una breve presentación del tema.

Estudios reportados en los últimos años, muestran que se puede aumentar la eficiencia de conversión de potencia y la estabilidad de las celdas, colocando capas adicionales (llamadas capas intermedias, capas buffer, capas interfaciales o intercapas), entre los electrodos y la capa activa, y entre el donador y el aceptor. Se ha señalado que estas capas no deben considerarse como un elemento opcional, sino uno esencial para lograr celdas solares con mejores desempeños⁵⁹.

Las capas intermedias pueden cumplir diferentes funciones:

- *Mejoradoras del contacto ánodo-donador y cátodo-aceptor*: Mejoran el acople energético y la compatibilidad química con el material donador y el material aceptor, lo cual favorece la colección de portadores de cargas. Pueden ser capas muy delgadas ($\leq 1 \text{ nm}$) (modificadores superficiales)⁶⁰⁻⁶², o algo más gruesas ($\sim 10 \text{ nm}$)⁶³⁻⁶⁵.
- *Bloqueadoras de huecos, electrones y excitones*: Introducen una barrera al transporte de un tipo de portador en una dirección, sin afectar el transporte del otro portador en esa misma dirección. Esto favorece la colección de cada tipo de portador en el electrodo correcto⁶⁶⁻⁶⁸.
- *Favorecedoras de disociación de excitones y bloqueadoras de recombinación interfacial*: Favorecen (o no afectan) la transferencia de electrones desde el LUMO del donador al LUMO del aceptor, y afectan la reacción inversa (recombinación) desde el LUMO del aceptor al HOMO del donador^{39,42,69,70}.
- *Protectoras*: Bloquean la penetración de los metales de los contactos, los cuales suelen ser depositados por evaporación, hacia el interior de la capa activa. De este modo se

evitan posibles daños en la capa activa y se reduce la recombinación de portadores de carga^{60,71}.

- *Espaciadores ópticos*: Propician que la interfase donor/aceptor, se encuentre en la zona de máxima intensidad del campo óptico dentro de la celda, con lo que se favorece la generación y disociación de excitones²⁵.

La siguiente figura muestra algunas de las funciones que pueden cumplir las capas intermedias, en una celda solar con estructura convencional.

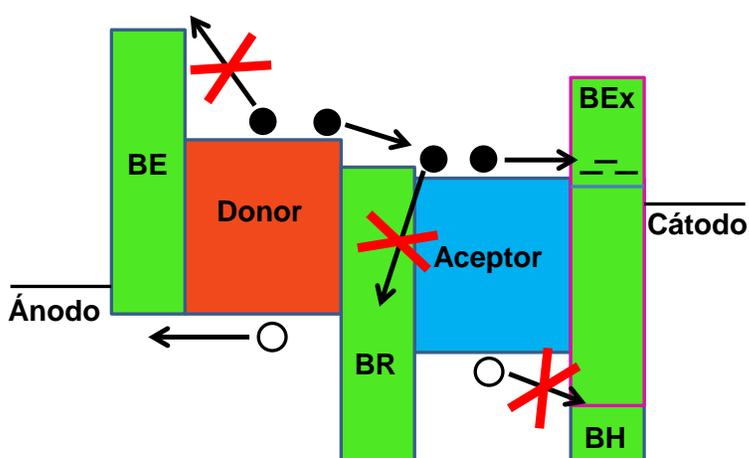


Figura 5.18 Capas intermedias como bloqueadoras de electrones (BE), de excitones (BEx) y de huecos (BH). La capa BE hace buen acople energético con el donador (contacto ohmico para huecos). Las capas BH y BEx protegen a la capa activa (donor/aceptor) de la penetración del metal evaporado del cátodo, y pueden actuar como espaciadores ópticos.

Las capas intermedias suelen ser óxidos metálicos (MoO_3 ^{60,64,68,72-75}, VO_x ^{67,73}, CrO_x ⁷¹, TiO_x ⁶⁶, WO_x ⁶⁵, Al_2O_3 ⁷⁰) y compuestos orgánicos (PEDOTT:PSS^{60,61,63,71,76,77}, Bathocuproine (BCP)^{63,68}, ácidos aromáticos y tintes^{42,69}), con el límite superior de su banda de valencia alineada con el HOMO del material donador (capas buffer del ánodo), y el límite inferior de su banda de conducción alineada con el LUMO del aceptor (capas buffer del cátodo y capas bloqueadoras de recombinación en interfase donor/aceptor).

Problemas de los electrodos ITO y Au

Como ya se ha mencionado, nuestro grupo de trabajo ha estudiado desde hace algunos años, celdas solares híbridas invertidas con heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/(P3HT,P3OT)/Au. En esta estructura, el ITO (óxido de indio dopado con estaño) es un sustrato conductor transparente que hace función de cátodo, y el oro (Au), depositado por evaporación, hace función de ánodo.

Una cuestión de interés, son los problemas asociados al empleo de los electrodos ITO y Au. Esta cuestión se abordará con más detalle en el capítulo 5.

En general, el electrodo ITO presenta los siguientes problemas^{60,61}:

- 1) Naturaleza hidrofílica que hace a su superficie incompatible con los materiales orgánicos.
- 2) Función de trabajo intermedia ($4.5 - 4.7 \text{ eV}$), lo que dificulta el conveniente acople energético con el HOMO del donador (si hace función de ánodo) o con el LUMO del aceptor (si hace función de cátodo).

En este proyecto doctoral no se abordó la cuestión del mejoramiento del ITO como cátodo.

El electrodo Au (depositado por evaporación), presenta los siguientes problemas^{60,78,79}:

- 1) Posible falta de acople energético entre la función de trabajo del Au ($5.1 - 5.47 \text{ eV}$) y el HOMO del P3HT ($\sim 5 \text{ eV}$), lo que pudiera afectar procesos como la disociación de excitones y el transporte y colección de portadores de carga.
- 2) Penetración excesiva de los átomos evaporado de Au, en la capa suave y porosa del P3HT, lo que pudiera provocar daños en la capa activa y propiciar procesos de recombinación y fugas de corriente, e incluso cortocircuito.

Como se verá con más detalle en el capítulo 5, estos problemas del contacto de Au, se pueden resolver con capas buffer; sin embargo, estas suelen ser óxidos metálicos depositados por evaporación⁶⁰, el cual es un método algo costoso y de difícil aplicación a grandes áreas.

En este contexto, interesan capas buffer de materiales cuyas funciones de trabajo acoplen con el HOMO del P3HT (~ 5 eV), que se puedan preparar a partir de soluciones y, por tanto, que se puedan depositar por métodos sencillos y aplicables a grandes áreas. En este sentido, dos materiales de interés son el PEDOT:PSS⁷⁷, y el carbón conductor (grafito)⁸⁰⁻⁸¹.

En el presente proyecto doctoral, se realizó el estudio de la influencia de una capa de pintura de carbón conductor (CP), depositada por spray entre el P3HT y el Au (capa buffer del ánodo), en la solución de los problemas asociados al empleo del Au evaporado como ánodo, y en la eficiencia de celdas invertidas con heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/Au. Los resultados se muestran en el capítulo 5.

1.5 Objetivos

Los objetivos del presente proyecto doctoral, son:

1. Elaborar celdas solares con heterounión bicapa rugosa (CdS-rugoso/P3HT), mediante tratamientos térmicos de la película de CdS (depositada por baño químico), y evaluar la influencia de dichos tratamientos en el área del contacto CdS-P3HT, y en la eficiencia de las celdas.
2. Elaborar celdas solares con heterounión bulto (CdS(AC):P3HT), mediante la mezcla de P3HT y fibras de acetato celulosa (AC) recubiertas con nanopartículas de CdS, y evaluar la influencia de las características de dicha heterounión en la eficiencia de las celdas.

3. Caracterizar el proceso de recombinación en la interfase CdS/P3OT, mediante la técnica de fotovoltaje transitorio.
4. Evaluar la influencia de tratamientos térmicos pre y post-contacto, en la cristalinidad, la morfología, las propiedades ópticas y las propiedades eléctricas de la película de P3HT (depositada por goteo y recubrimiento por giro), y en la eficiencia de celdas solares con heterounión bicapa plana CdS/P3HT.
5. Evaluar la influencia de una capa de carbón conductor (grafito), depositada por spray entre el P3HT y el Au (depositado por evaporación), en el contacto capa activa-ánodo, y en la eficiencia de celdas solares con heterounión bicapa plana CdS/P3HT.

En el capítulo 3, se muestran los resultados vinculados a los objetivos 1, 2 y 3; y en los capítulos 4 y 5, los vinculados a los objetivos 4 y 5, respectivamente.

Referencias

1. **World Energy Outlook**, (2008).
2. Robert W. Miles, Guillaume Zoppi, and Ian Forbes, **Inorganic photovoltaic cells**, *materials today*, **10**, (2007), 20-27.
3. Jenny Nelson, **The physics of solar cells**, *Imperial College Press*, (2004).
4. Mary D. Archer and Robert Hill, Editors, **Clean electricity from photovoltaics**, *Imperial College Press*, (2001).
5. Torben D. Nielsen, Craig Cruickshank, Søren Foged, Jesper Thorsen, Frederik C. Krebs, **Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 1553–1571.
6. Mary D. Archer and Arthur J. Nozik, Editors, **Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion**, *Imperial College Press*, (2008).
7. Tetsuo Soga, Editor, **Nanostructured materials for solar energy conversion**, *Elsevier*, (2006).

8. Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen, **Plastic solar cells**, *Advanced Functional Materials*, **11**, (2001), 15-26.
9. Alex C. Mayer, Shawn R. Scully, Brian E. Hardin, Michael W. Rowell, and Michael D. McGehee, **Polymer-based solar cells**, *materials today*, **10**, (2007), 28-33.
10. Oscar H. Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, M. E. Nicho, **Analysis of electrical parameters in heterojunctions base on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, (2006), 2421-2428.
11. Hailin Hu, Sheng-Chin Kung, Li-Mei Yang, M. E. Nicho, Reginal M. Penner, **Photovoltaic devices based on electrochemical-chemical deposited CdS and poly3-octylthiophene thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, (2009), 51-54.
12. M. C. Arenas, N. Mendoza, Hugo Cortina, M. E. Nicho, Hailin Hu, **Influence of poly3-octylthiophene (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 29-33.
13. H. Cortina, E. Pineda, J. Campos, M. E. Nicho and H. Hu, **Photogenerated charge carrier recombination processes in CdS/P3OT solar cells: effect of structural and optoelectronic properties of CdS films**, *The European Physical Journal: Applied Physics*, **55**, (2011), 30901.
14. H. Cortina, E. Pineda, H. Hu, **Charge carrier recombination rates in planar hybrid CdS/P3OT heterojunction based solar cells**, *Solar Energy*, **86**, (2012), 1004- 1009.
15. Hugo Cortina, Claudia Martínez-Alonso, Mónica Castillo-Ortega, Hailin Hu, **Cellulose acetate fibers covered by CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications**, *Materials Science and Engineering B*, **177**, (2012), 1491– 1496.
16. Hugo J. Cortina-Marrero, Claudia Martínez-Alonso, Liliana Hechavarría-Difur and Hailin Hu, **Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS hybrid solar cells by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films**. *The European Physical Journal: Applied Physics*. Aceptado, (2013).
17. Hugo J. Cortina-Marrero, P. K. Nair and Hailin Hu, **Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly(3-hexylthiophene) solar cells**. *Solar Energy*. Enviado para publicación.

18. Martin A. Green, **Solar cells. Operating principles, technology, and system applications**, *Prentice-Hall, Inc.* (1982).
19. V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispen, **Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerenebulkheterojunction solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **94**, 10, (2003), 6849-6854.
20. Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Yongye Liang, Guanwen Yang, Yang Yang, Luping Yu, Yue Wu and Gang Li, **Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency**, *nature photonics*, **3**, (2009), 649-653.
21. Marisol Reyes-Reyes, Kyungkon Kim, James Dewald, Román López-Sandoval, Aditya Avadhanula, Seamus Curran and David L. Carroll, **Meso-structured formation for enhanced organic photovoltaic cells**, *Organic Letters*, **7**, (2005), 5749-5752.
22. Valentin D. Mihailetschi, Hangxing Xie, Bert de Boer, L. Jan Anton Koster, and Paul W. M. Blom, **Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction solar cells**, *Advanced Functional Materials*, **16**, (2006), 699-708.
23. Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery and Yang Yang, **High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends**, *nature materials*, **4**, (2005), 864-868.
24. Gang Li, Vishal Shrotriya, Yan Yao, and Yang Yang, **Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)**, *Journal of Applied Physics*, **98**, (2005), 043704.
25. Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupré, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger, **Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%**, *nature photonics*, **3**, (2009), 297-303.
26. Sarmimala Hore, Carmen Vetter, Rainer Kern, Herman Smit, Andreas Hinsch, **Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, (2006), 1176-1188.
27. C. W. Tang, **Two-layer organic photovoltaic cell**, *Applied Physics Letters*, **48**, (1986), 183-185.

28. J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. Forrest, **4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances** *Applied Physics Letters*, **84**, (2004), 3013-3015.
29. J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata and K. Takahashi, **Efficient organic solar cells by penetration of conjugated polymers into perylene pigments**, *Journal of Applied Physics*, **96**, (2004), 6878-6883.
30. DhananjayaKekuda, Jen-Hsien Huang, Kuo-Chuan Ho, and Chih-Wei Chu, **Modulation of donor-acceptor interface through thermal treatment for efficient bilayer organic solar cells**, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, (2010),2764–2768.
31. L. N. S. A. Thummalakunta, Chian Haw Yong, KrishnamoorthyAnanthanarayanan, Joachim Luther, **P3HT based solution-processed pseudo bi-layer organic solar cell with enhanced performance**, *Organic Electronics*, **13**, (2012), 2008-2016.
32. Frederik C. Krebs, **Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, (2009), 394–412.
33. M. M. Koetse, J. Sweelssen, K. T. Hoekerd, H. F. M. Schoo, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, X. N. Yang and J. Loos, **Efficient polymer : polymer bulk heterojunction solar cells**, *Applied Physics Letters*, **88**, (2006), 083504-1–083504-3.
34. T. W. Zeng, Y. Y. Lin, H. H. Lo, C. W. Chen, C. H. Chen, S. C. Liou, H. Y. Huang and W. F. Su, **A large interconnecting network within hybrid MEH-PPV/TiO₂ nanorod photovoltaic devices**, *Nanotechnology*, **17**, (2006), 5387–5392.
35. P. Ravirajan, D. D. C. Bradley, J. Nelson, S. A. Haque, J. R. Durrant, H. J. P. Smit and J. M. Kroon, **Efficient charge collection in hybrid polymer/TiO₂ solar cells using poly(ethylenedioxythiophene) polystyrene sulphonate as hole collector**, *Applied Physics Letters*,**86**, (2005), 143101-1–143101-4.
36. W. J. E. Beek, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, **Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer**, *Advanced Materials*,**16**, (2004), 1009-1012.
37. B. Q. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff and N. C. Greenham, **Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency**, *Journal of Applied Physics*,**97**, (2005), 014914-1–104914-6.

38. B. Q. Sun and N. C. Greenham, **Improved efficiency of photovoltaics based on CdSnanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, (2006), 3557–3560.
39. Min Zhong, Dong Yang, Jian Zhang, Jingying Shi, Xiuli Wang, Can Li, **Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **96**, (2012), 160–165.
40. Hung-Chou Liao, San-Yuan Chen, Dean-Mo Liu, **In-situ CdS single-crystal nanorods via P3HT polymer as a soft template for enhancing photovoltaic performance**, *Macromolecules*, **42**, (2009), 6558-6563.
41. Li-Gong Yang, Fei Chen, HaoXu, Mang Wang, Hong-Zheng Chen, **Charge transport at hybrid bulk heterojunction based on CdSnanopillar arrays embedded in a conducting polymer**, *Journal of Applied Physics*, **106**, (2009), 073701.
42. Xiaoxia Jiang, Fei Chen, WeimingQiu, Quanxiang Yan, Yaxiong Nan, HaoXu, Ligong Yang, Hongzheng Chen, **Effects of molecular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 2223-2229.
43. Jong Soo Kim, Yunmin Park, Dong Yun Lee, Ji Hwang Lee, Jong Hwan Park, Jin Kon Kim, and Kilwon Cho, **Poly(3-hexylthiophene) nanorods with aligned chain orientation for organic photovoltaics**, *Advanced Functional Materials*, **20**, (2010), 540-545.
44. Alvin M. Goodman and Albert Rose, **Double extraction of uniformly generated electron-hole pairs from insulators with noninjecting contacts**, *Journal of Applied Physics*, **42**, (1971), 2823-2830.
45. V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, **Space-charge limited photocurrent**, *Physical Review Letters*, **94**, (2005), 126602.
46. Christian Melzer, Erik J. Koop, Valentin D. Mihailetschi, Paul W. M. Blom, **Hole transport in poly(phenylenevinylene)/metanofullerene bulk-heterojunction solar cells**, *Advanced Functional Materials*, **14**, (2004), 865-870.
47. Valentin D. Mihailetschi, Jeroen K. J. van Duren, Paul W. M. Blom, Jan C. Hummelen, René A. J. Janssen, Jan M. Kroon, Minze T. Rispen, Wil Jan H. Verhees and

- Martijn M. Wienk, **Electron transport in a metanofullerene**, *Advanced Functional Materials*, **13**, (2003), 43–46.
48. Ji-Ting Shieh, Chiou-Hua Liu, Hsin-Fei Meng, Shin-Rong Tseng, Yu-Chiang Chao, and Sheng-Fu Horng, **The effect of carrier mobility in organic solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **107**, (2010), 084503.
49. E. H. Rhoderick and R. H. Williams, **Metal-semiconductor contacts**, Clarendon Press, Oxford, Second Edition, (1988).
50. V. V. Kislyuk, M. I. Fedorchenko, P. S. Smertenko, O. P. Dimitriev and A. A. Pud, **Interfacial properties and formation of Schottky barrier at the CdS/PEDOT:PSS hybrid junction**, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43**, (2010), 185301.
51. M. A. Lampert and P. Mark, **Current injection in to solids**, Academic New York, (1970).
52. Yulong Shen, Ahmad R. Hosseini, Man Hoi Wong, and George G. Malliaras, **How to make ohmic contacts to organic semiconductors**, *Chem. Phys. Chem.*, **5**, (2004), 16-25.
53. D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen, **Temperature dependent characteristics of poly(3-hexylthiophene-fullerene based heterojunction organic solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **93**, (2003), 3376-3383.
54. I. D. Parker, **Carrier tunneling and device characteristics in polymer emitting diodes**, *Journal of Applied Physics*, **75**, (1994), 1656-1666.
55. R. I. Frank and J. G. Simmons, **Space-charge effects on emission limited current flow in insulators**, *Journal of Applied Physics*, **38**, (1967), 832-840.
56. G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and J. C. Scott, **Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes**, *Journal of Applied Physics*, **84**, (1998), 1583-1587.
57. V. I. Arkhipov, U. Wolf, and H. Bässler, **Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation**, *Physical Review B*, **59**, (1999), 7514-7520.

58. T. van Woudenberg, P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg, and J. N. Huiberts, **Temperature dependence of the charge injection in poly-dialkoxy-p-phenylenevinylene**, *Applied Physics Letters*, **79**, (2001), 1697-1699.
59. Riccardo Po, Chiara Carbonera, Andrea Bernardi and Nadia Camaioni, **The role of buffer layers in polymer solar cells**, *Energy Environ. Sci.*, **4**, (2011), 285–310.
60. Chang Yun Jiang, Xiao Wei Sun, De Wei Zhao, AungKoKoKyaw, Yu Ning Li, **Low work function metal modified ITO as cathode for inverted polymer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 1618–1621.
61. SagharKhodabakhsh, Brett M. Sanderson, Jenny Nelson, and Tim S. Jones, **Using self-assembling dipole molecules to improve charge collection in molecular solar cells**, *Advanced Functional Materials*, **16**,(2006), 95–100.
62. Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen, Christoph Winder, and N. SerdarSariciftci, **Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells**, *Applied Physics Letters*, **80**, (2002), 1288- 1290.
63. P. Peumans and S. R. Forrest, **Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **79**, (2001), 126-128.
64. Do Young Kim, JegadesanSubbiah, Galileo Sarasqueta, Franky So, Huanjun Ding, Irfan, and YongliGao, **The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **95**, (2009), 093304.
65. Mi Sun Ryu, Jin Jang, **Enhanced efficiency of organic photovoltaic cells using solution-processed metal oxide as an anode buffer layer**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, (2011), 3015–3020.
66. Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupré, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger, **Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%**, *Nature Photonics*, **3**, (2009), 297-303.
67. Kazuko Takanezawa, Keisuke Tajima, and Kazuhito Hashimoto, **Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer**, *Applied Physics Letters*, **93**, (2008), 063308.

68. Ning Li, Brian E. Lassiter, Richard R. Lunt, Guodan Wei, and Stephen R. Forrest, **Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **94**, (2009), 023307.
69. ChiatzunGoh, Shawn R. Scully, and Michael D. McGehee, **Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells**, *Journal of Applied Physics*, **101**, (2007), 114503.
70. B. C. O'Regan, S. Scully, and A. C. Mayer, E. Palomares and J. Durrant, **The Effect of Al₂O₃ barrier layers in TiO₂/Dye/CuSCN photovoltaic cells explored by recombination and DOS characterization using transient photovoltage measurements**, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, (2005), 4616-4623.
71. Mingdong Wang, FangyanXie, Jun Du, Qin Tang, ShizhaoZheng, Qian Miao, Jian Chen, Ni Zhao, J. B. Xu, **Degradation mechanism of organic solar cells with aluminum cathode**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, (2011), 3303–3310.
72. Chen Tao, ShengpingRuan, Xindong Zhang, GuohuaXie, Liang Shen, Xiangzi Kong, Wei Dong, Caixia Liu, and Weiyu Chen, **Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer**, *Applied Physics Letters*, **93**, (2008), 193307.
73. Vishal Shrotriya, Gang Li, Yan Yao, Chih-Wei Chu and Yang Yang, **Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **88**, (2006), 073508.
74. Do Young Kim, Galileo Sarasqueta, Franky So, **SnPc:C₆₀ bulk heterojunction organic photovoltaic cells with MoO₃ interlayer**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, (2009), 1452-1456.
75. Yoshiki Kinoshita, RieTakenaka, and Hideyuki Murata, **Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO₃ buffer layer**, *Applied Physics Letters*, **92**, (2008), 243309.
76. Ziyang Hu, Jianjun Zhang, ZhihongHao, and Ying Zhao, **Influence of doped PEDOT:PSS on the performance of polymer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, (2011), 2763-2767.

77. Jonas Weickert, Haiyan Sun, Claudia Palumbiny, Holger Christian Hesse, Lukas Schmidt-Mende, **Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 2371–2374.
78. P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, **Small molecular weight organic thin- film photodetectors and solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **93**, (2003), 3693–3723.
79. K.Suemori, M. Yokoyama, M. Hiramoto, **Electrical shorting of organic photovoltaic films resulting from metal migration**, *Journal of Applied Physics*, **99**, (2006), 036109.
80. Hongwei Zhu, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Dehai Wu, **Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, (2009), 1461–1470.
81. Riccardo Po, Chiara Carbonera, Andrea Bernardi, Francesca Tinti, Nadia Camaioni, **Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **100**, (2012), 97–114.

Capítulo 2. Materiales y Métodos Experimentales

2.1 Materiales

Los materiales que fueron empleados en este proyecto doctoral, son:

- ITO($25 \times 75 \times 1.1 \text{ mm}$, SiO_2 passivated/Indium Tin Oxide one surface, $R_s = 8 - 12 \Omega$, Delta Technologies, Limited. Stillwater).
- Sulfuro de Cadmio (CdS).
- Fibras de acetato celulosa (AC).
- Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (Aldrich, 97% regioregular).
- Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(stirenosulfonato)(PEDOT:PSS) (solución acuosa (Baytron P VP Al 4083, HC Starck)).
- Pintura de carbón conductor (CP) (Grafito coloidal en isopropanol, 20% sólido, SPI Supplies).
- Metales: Oro (Au) y Aluminio (Al).

El ITO (óxido de indio dopado con estaño) se empleó como sustrato conductor transparente, y cumplió funciones de ánodo (recubierto con PEDOT:PSS) en celdas con estructura convencional y de cátodo en celdas con estructura invertida. El CdS se empleó en forma de película, obtenida por baño químico, para cumplir las funciones de aceptor y transportador de electrones. El CdS se depositó sobre ITO para celdas invertidas con heterounión bicapa plana (y rugosa), y se depositó sobre fibras de acetato celulosa (AC) para celdas convencionales con heterounión bulto. El P3HT se empleó como material absorbedor, donador de electrones y transportador de huecos. El CP se empleó como capa buffer del ánodo. El Au se empleó como ánodo, mientras que el Al cumplió funciones de ánodo (en celdas invertidas con heterounión bicapa plana) y de cátodo (en celdas convencionales con heterounión bulto).

2.2 Elaboración de películas y dispositivos

2.2.1 Elaboración de películas de CdS

Las películas de CdS se elaboraron por baño químico¹⁻³. Las características de las películas de CdS dependen de varios factores tales como el sustrato⁴, la composición de la solución del baño químico (fuente de cadmio⁵, concentración de hidróxido de amonio³, etc.), la duración y temperatura del baño⁶, y el tratamiento térmico post-depósito⁷. En este proyecto, el CdS se depositó sobre vidrio, ITO y fibras de acetato celulosa (AC); se emplearon tres soluciones diferentes; los baños químicos se hicieron a 60°C durante 3 horas y a 80°C durante 1 y 2 horas; y se realizaron tratamientos térmicos post-depósito a 370°C durante 1 hora y a 450°C durante 30 minutos.

En las siguientes tablas, se muestra la composición química de las tres soluciones para baño químico empleadas (CdS-0, CdS-1 y CdS-2).

Tabla 2.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS por baño químico (CdS-0).

| Reactivos | Marca | Conc. | Vol (ml) |
|---|------------|--------|----------|
| Nitrato de Cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ | J.T. Baker | 0.1M | 12.5 |
| Citrato de sodio: $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ | Fermont | 1M | 7.5 |
| Hidróxido de amonio: NH_4OH | J.T. Baker | 28-30% | 1 |
| Tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ | Fermont | 0.1M | 2.5 |
| Agua destilada | | | 26.5 |
| Total | | | 50 |

Tabla 2.2 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS por baño químico (CdS-1).

| Reactivos | Marca | Conc. | Vol (ml) |
|---|------------|--------|----------|
| Nitrato de Cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ | J.T. Baker | 0.1M | 5 |
| Trietanolamina (TEA): $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ | J.T. Baker | 50% | 2.5 |
| Hidróxido de amonio: NH_4OH | J.T. Baker | 28-30% | 2.5 |
| Tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ | Fermont | 0.1M | 5 |
| Agua destilada | | | 35 |
| Total | | | 50 |

Tabla 2.3 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS por baño químico (CdS-2).

| Reactivos | Marca | Conc. | Vol (ml) |
|---------------------|------------|--------|----------|
| Acetato de Cadmio: | Fermont | 0.004M | 45 |
| Acetato de amonio | Aldrich | 0.04 | 45 |
| Hidróxido de amonio | J.T. Baker | 0.2M | 39 |
| Tiourea: | Fermont | 0.05M | 30 |
| Total | | | 159 |

Las formulaciones CdS-0 y CdS-1 fueron desarrolladas por el Dr. Nair y colaboradores², y la formulación CdS-2 fue tomada de la literatura³. En las formulaciones CdS-0 y CdS-1, el nitrato de cadmio actúa como fuente de iones Cd^{2+} , el citrato de sodio o la trietanolamina (TEA) como acomplejante, la tiourea como fuente de iones S^{2-} , y el hidróxido de amonio como acomplejante. En el caso de la formulación CdS-2, la baja concentración de hidróxido de amonio debe provocar la formación de una especie de red tridimensional de CdS, lo cual es de interés para la obtención de una heterounión con gran área de contacto, y con caminos definidos para el transporte y colección de portadores de carga.

Las películas de CdS se depositaron sobre ITO, para elaborar las celdas con estructura invertida y heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Metal, y se depositaron sobre vidrio, para mediciones ópticas y eléctricas. Se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se lava el sustrato con agua común y jabón líquido industrial. Se enjuaga con abundante agua común y luego con agua destilada. Se seca con aire caliente (secadora de mano).
2. Se prepara la solución en un vaso de precipitado, y se coloca el mismo dentro del equipo para baño químico, una vez que éste ha alcanzado la temperatura requerida.
3. Se realiza la inmersión del sustrato (vertical) en el vaso con la solución para baño químico, a la temperatura y durante el tiempo deseado.
4. Se extrae del equipo de baño químico el sustrato recubierto con la película de CdS, y se le realiza un baño ultrasónico con agua destilada, durante algunos minutos.
5. Se seca con aire caliente (secadora de mano), el sustrato con la película de CdS.
6. Se limpia la parte posterior del sustrato, con algodón impregnado de HCl.
7. Se deja el sustrato con la película de CdS en un horno al vacío, a temperatura ambiente, durante 14 horas.

El incremento de la rugosidad de películas de CdS (depositadas por el procedimiento anterior), se logró mediante el horneado de las mismas a 370°C durante 1 hora, y a 450°C durante 30 minutos. Dicho horneado se realizó en un horno tubular, en atmósfera de N_2 . Estas películas de CdS rugoso (CdS-r), se emplearon en la elaboración de celdas invertidas con heterounión bicapa rugosa del tipo ITO/CdS-r/P3HT/CP/Au.

Para elaborar las celdas con estructura convencional y heterounión bulto del tipo ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al, las películas de CdS se depositaron sobre fibras de acetato celulosa (AC), mediante el siguiente procedimiento:

1. Se prepara la solución en vaso de precipitado, y se coloca el mismo dentro del equipo para baño químico, una vez que éste ha alcanzado la temperatura requerida.

2. Se realiza la inmersión de las fibras de acetato celulosa (masa requerida) en el vaso con la solución para baño químico, a la temperatura y durante el tiempo deseado.
3. Se extraen, del equipo para baño químico, las fibras de acetato celulosa recubiertas con nanopartículas de CdS, y se lavan varias veces con agua destilada.
4. Se secan las fibras recubiertas con nanopartículas de CdS en un horno al vacío, a 60⁰C, durante 14 horas.

Para las celdas con estructura invertida y heterounión bulto del tipo ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au, el CdS se depositó tanto sobre ITO, como sobre fibras de AC.

2.2.2 Elaboración de películas de P3HT

Como se verá con más detalle en el capítulo 4, las condiciones de depósito de las películas de P3HT (que determinan su secado lento o rápido), así como el tratamiento térmico posterior de las mismas, influyen significativamente en la cristalinidad, la morfología y las propiedades ópticas y eléctricas de dichas películas.

Las películas de P3HT se depositaron por goteo (drop-casting) y recubrimiento por giro (spin-coating).

El depósito por goteo se hizo mediante el siguiente procedimiento:

1. Se prepara la solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno, con la concentración deseada (2-6 mg/ml). Se deja en agitación vigorosa, a 50⁰C, durante 20 horas.
2. Se gotea la solución sobre el sustrato.
3. Se tapa con caja Petri el sustrato con la película de P3HT, y se deja 2 horas a la temperatura ambiente (23⁰C).
4. Se eleva la temperatura de la parrilla sobre la que está el sustrato a 50-60⁰C, durante 1 hora.

5. Se hornea en una parrilla el sustrato con la película de P3HT, dentro de una cámara de guantes con atmósfera de N_2 , a la temperatura y durante el tiempo deseado (en caso de que proceda).
6. Se deja la película de P3HT en un horno al vacío, a temperatura ambiente, durante 14 horas.

Los pasos 3 y 4, junto con el empleo de un solvente con alto punto de ebullición como es el 1,2-Diclorobenceno ($180^{\circ}C$), permiten el secado lento (en unas 3 horas) de la película de P3HT.

En el caso de películas de P3HT depositadas por spin-coating, el secado lento se propicia con una baja velocidad (500 – 1000 rpm) y pequeño tiempo de giro (20 segundos). En estas condiciones, la película demora en secarse unos 30 minutos (el secado se verifica por el cambio de coloración de la película de naranja claro a rojo oscuro).

El depósito por spin-coating se hizo mediante el siguiente procedimiento:

1. Se prepara la solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno (20 mg/ml). Se deja en agitación vigorosa, a $50^{\circ}C$, durante 20 horas.
2. Se coloca el sustrato en el eje giratorio del equipo para spin-coating (CHEMAT TECHNOLOGY SPIN-COATER KW-4A). Se gotea la solución sobre el sustrato inmóvil. Se deja en reposo durante 1 minuto.
3. Se hace girar el sustrato a 500 rpm durante 2 segundos y a 1000 rpm durante 18 segundos. Luego se deja el sustrato en reposo hasta que se seque la película de P3HT (30 minutos, aproximadamente). Se obtiene una película con un espesor de 100 nm.
4. Se hornea en una parrilla el sustrato con la película de P3HT, dentro de una cámara de guantes con atmósfera de N_2 , a la temperatura y durante el tiempo deseado (en caso de que proceda).
5. Se deja la película de P3HT en un horno al vacío, a temperatura ambiente, durante 14 horas.

Las películas de P3OT a las que se hace alusión en esta tesis, se elaboraron por goteo, empleando el Tolueno como solvente. Dada la temperatura de ebullición del Tolueno (111°C), la película seca en unos pocos minutos.

2.2.3 Elaboración de películas de heterounión bulto CdS(AC):P3HT

Como se verá con más detalle en el capítulo 3, la morfología y microestructura de las películas de heterounión bulto CdS(AC):P3HT, dependen significativamente de las condiciones específicas de elaboración (especialmente, de la razón de volúmenes de los solventes y del tiempo de dispersión de las fibras recubiertas de CdS). Dichas películas se elaboraron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se prepara la solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno, con la concentración requerida. Se deja en agitación vigorosa, a 50°C , durante 20 horas.
2. Se dispersan, mediante agitación moderada (con agitadores magnéticos) durante 5 minutos, las fibras de acetato celulosa (AC) recubiertas de CdS (CdS(AC)) en Dimetilsulfóxido (con la concentración requerida).
3. Se mezclan ambas soluciones, y se dejan en agitación moderada 5 minutos.
4. Se deposita la solución sobre el sustrato, mediante goteo.
5. Se deja el sustrato con la película de CdS(AC):P3HT en un horno al vacío, a temperatura ambiente, durante 14 horas.

Las soluciones de los pasos 1 y 2 deben elaborarse de tal modo, que la mezcla de ambas tenga una razón de volúmenes de solventes DCB/DMSO de 3.5/1; de lo contrario no se mezclan bien las fases, ni se forma una película homogénea. También, dado que el DMSO disuelve las fibras de AC, y que el CdS no recubre las fibras completamente, un tiempo muy largo de dispersión (y exposición) de las fibras recubiertas de CdS en DMSO, puede provocar daños en las mismas.

2.2.4 Elaboración de películas de carbón conductor (grafito)

Las películas de carbón conductor (grafito), se depositaron por spray, mediante el siguiente procedimiento:

1. Se prepara la solución de pintura de carbón conductor (CP), añadiendo 2 unidades de volumen de isopropanol por cada unidad de volumen del producto comercial (Grafito coloidal en isopropanol, 20% sólido, SPI Supplies). Se deja en agitación 2 horas a temperatura ambiente.
2. Se deposita la película mediante spray, a través de mascarilla de aluminio.
3. Se deja la película de pintura de carbón conductor (CP) en un horno al vacío, a 60⁰C, durante 14 horas.

2.2.5 Elaboración de celdas invertidas con heterounión bicapa plana (ITO/CdS/P3HT/CP/Metal)

Las celdas con estructura invertida y heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Metal, se elaboraron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se lava el sustrato conductor transparente (ITO) con agua común y jabón líquido industrial. Se enjuaga con abundante agua común y luego con agua destilada. Se seca con aire caliente (secadora de mano).
2. Se deposita la película de CdS por baño químico. Se deja 14 horas en un horno al vacío, a temperatura ambiente.
3. Se deposita la película de P3HT por goteo o spin-coating. Se hornea dicha película a la temperatura y durante el tiempo deseado (en caso de que proceda). Este horneo es el tratamiento térmico pre-contacto. Luego se deja el sistema ITO/CdS/P3HT en un horno al vacío, a temperatura ambiente, durante 14 horas.
4. Se deposita la película de pintura de carbón conductor (grafito) (CP) por spray. Se deja el sistema en un horno al vacío, a 60⁰C, durante 14 horas.

5. Se deposita la película de metal por evaporación al vacío (1×10^{-5} Torr), con una razón de depósito de $0.1 - 0.5 \text{ \AA s}^{-1}$. Se obtienen espesores de 45 nm (película de Au) y 80 nm (película de Al).
6. Se hornea el dispositivo ITO/CdS/P3HT/CP/Metal, a la temperatura y durante el tiempo deseado (en caso de que proceda). Este horneado es el tratamiento térmico post-contacto.

Los tratamientos térmicos pre y post-contacto se hicieron siempre durante 10 minutos, y a diferentes temperaturas (110, 160, 170, 180, 190 y 200°C).

2.2.6 Elaboración de celdas invertidas con heterounión bicapa rugosa (ITO/CdS-r/P3HT/CP/Au)

Las celdas invertidas con heterounión bicapa rugosa (ITO/CdS-r/P3HT/CP/Au), se hicieron con un procedimiento similar al de las celdas con heterounión bicapa plana. La única diferencia es que la película de CdS es horneada en un horno tubular, en atmósfera de N_2 , a 370°C durante 1 hora o a 450°C durante 30 minutos, para aumentar su rugosidad. Luego se depositó sobre ella la película de P3HT.

2.2.7 Elaboración de celdas convencionales con heterounión bulto (ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al)

Las celdas con estructura convencional y heterounión bulto del tipo ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al, se elaboraron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se lava el sustrato conductor transparente (ITO) con agua común y jabón líquido industrial. Se enjuaga con abundante agua común y luego con agua destilada. Se seca con aire caliente (secadora de mano).
2. Se deposita la película de PEDOT:PSS por spin coating a 3000 rpm durante 60 s, y luego se hornea a 130°C , durante 30 minutos en vacío.
3. Se deposita por goteo la solución de CdS(AC):P3HT.

4. Se deposita la película de Al por evaporación al vacío ($1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$), con una razón de depósito de $0.1 - 0.5 \text{ \AA s}^{-1}$, obteniéndose un espesor de 80 nm .

2.2.8 Elaboración de celdas invertidas con heterounión bulto (ITO/CdS/CdS(AC):P3HT /CP/Au)

Las celdas con estructura invertida y heterounión bulto del tipo ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au, se elaboraron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se lava el sustrato conductor transparente (ITO) con agua común y jabón líquido industrial. Se enjuaga con abundante agua común y luego con agua destilada. Se seca con aire caliente (secadora de mano).
2. Se deposita la película de CdS por baño químico (1.5 horas a 60°C).
3. Se deposita por goteo la solución de CdS(AC):P3HT.
4. Se deposita la película de CP por spray.
5. Se deposita la película de Au por evaporación al vacío ($1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$), con una razón de depósito de $0.1 - 0.5 \text{ \AA s}^{-1}$, obteniéndose un espesor de 45 nm .
6. Se hornea el dispositivo ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au, a 100°C durante 1 hora, en aire.

2.2.9 Elaboración de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/(CP,Au)

Los dispositivos “hole-only” ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CP/Au, se elaboraron para estudiar la naturaleza de los contactos P3HT/Au y P3HT/CP/Au, respecto a la inyección de huecos en la banda de valencia del P3HT. Dichos dispositivos se elaboraron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se lava el sustrato conductor transparente (ITO) con agua común y jabón líquido industrial. Se enjuaga con abundante agua común y luego con agua destilada. Se seca con aire caliente (secadora de mano).

2. Se deposita la película de PEDOT:PSS por spin-coating a 3000 rpm durante 60 s, y luego se hornea a 130⁰C, durante 30 minutos en vacío.
3. Se deposita por goteo la película de P3HT.
4. Se deposita la película de CP por spray (en el caso en que procede).
5. Se deposita la película de Au por evaporación al vacío (1×10^{-5} Torr), con una razón de depósito de $0.1 - 0.5 \text{ \AA s}^{-1}$, obteniéndose un espesor de 45 nm
6. Se hornea el dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/(CP,Au), a 110⁰C durante 10 minutos.

La siguiente figura muestra los diferentes tipos de celdas elaborados:

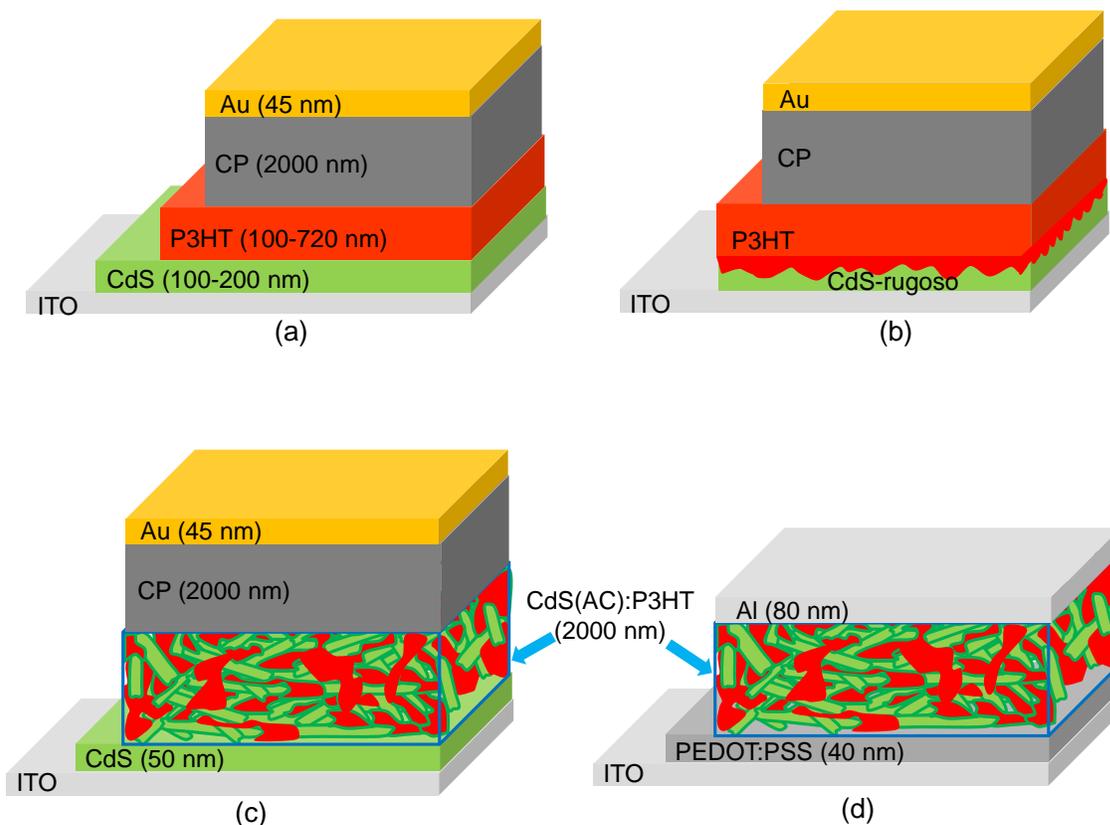


Figura 2.1 Celdas solares elaboradas: a) Estructura invertida con heterounión bicapa plana (ITO/CdS/P3HT/CP/Au), b) Estructura invertida con heterounión bicapa rugosa (ITO/CdS-r/P3HT/CP/Au), c) Estructura invertida con heterounión bulto (ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au), d) Estructura convencional con heterounión bulto (ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Au).

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD, siglas en inglés), se aplicó para determinar el grado de cristalinidad, el tipo de estructura cristalina y el tamaño promedio de los cristales, de películas de P3HT y de CdS.

Se empleó un difractómetro de rayos X Rigaku DMAX 2200. La radiación empleada fue la Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los ángulos de incidencia fueron 0.5° y 1.5° , adecuados para películas delgadas, ya que evitan que la radiación incida sobre 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 mediante la ecuación de Scherrer:

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

Donde:

D : Tamaño promedio del cristal.

λ : Longitud de onda de la radiación incidente.

k : Factor de forma del pico de difracción.

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

$$FWHM = \theta_1 - \theta_2 \text{ (en radianes)}$$

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), se empleó para caracterizar la morfología y microestructura de películas de CdS. Se empleó un Hitachi SE-SEM 5500. Se obtuvieron imágenes con aumentos de hasta 150 000 veces.

2.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés), se empleó para caracterizar la morfología y microestructura de películas de P3HT. Se empleó un Veeco Dimension Icon with Scan Asyst. Se obtuvieron imágenes tridimensionales de las superficies, con bases de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, y $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Se determinó la rugosidad de dichas superficies.

2.3.4 Microscopía Óptica

Se aplicó la microscopía óptica, en modo de transmitancia, para caracterizar la morfología de las películas de heterounión bulto CdS(AC):P3HT. Se empleó un Olympus Optical Microscope.

2.3.5 Determinación de Espesores

Los espesores de las películas se determinaron mediante un perfilómetro Alpha-Step Ambios XP-200.

2.3.6 Determinación de Propiedades Ópticas

Para la determinación de las propiedades ópticas de las diferentes películas, se empleó un espectrofotómetro 3 101 PC, Shimadzu.

En algunos casos, se midió directamente la absorbancia (A) o densidad óptica (DO) de las películas con el espectrofotómetro. En otros casos, se midió la transmitancia (T) y la reflectancia (R) especular de las películas, y con estos datos se determinó el coeficiente de absorción (α), y la absorbancia de dichas películas, empleando la ecuación⁸:

$$A = \alpha d = -\ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (2.2)$$

Donde, d es el espesor de la película.

En el caso de películas con presencia de fibras de acetato celulosa (material dispersor de la luz), se aplicó la relación de Kubelka-Munk⁹.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.3)$$

Donde: K : coeficiente de absorción; S : coeficiente de dispersión; y R : reflectancia.

El gap o brecha de energía de los materiales, se determinó mediante el intercepto en el eje $h\nu$, de la extrapolación de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ ⁸.

2.3.7 Determinación de Propiedades Eléctricas

Determinación de la conductividad (resistividad) de películas

Se determinó la conductividad (σ) en oscuridad y bajo iluminación (fotoconductividad) de películas de interés, mediante la técnica de las Placas Planas Paralelas. Se empleó la ecuación⁸:

$$\sigma = \frac{I}{Vt} \quad (2.4)$$

Donde: V es el voltaje aplicado entre los contactos metálicos (pacas planas paralelas), I es la corriente medida, y t es el espesor de la película. Se cumple la condición de que la distancia entre las placas (L) es igual a la longitud de las mismas (W), e igual a 0.5 cm .

Los contactos (placas) se elaboraron con pintura de Ag. La iluminación se realizó con una lámpara de tungsteno-halógeno (intensidad: 100 mW cm^{-2}).

Se determinó la resistividad (ρ) de la película de carbón conductor (CP), mediante la técnica de 4 Puntas. Se empleó la ecuación⁸:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} = 4.532 t \frac{V}{I} \quad (2.5)$$

Donde: I es la corriente aplicada, V es el voltaje medido entre los dos puntos internos, y t es el espesor de la película.

A partir de la resistividad, se determinó la resistencia de cuadro (R_{\square}) y la resistencia (R) de la película de CP, mediante las ecuaciones:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} \quad (2.6)$$

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.7)$$

Donde: L es la distancia entre los contactos, y A es el área de los contactos (área que atraviesa la corriente). En las condiciones de operación de una celda, L es el espesor de la capa de CP (dicho espesor es la longitud que atraviesa la corriente dentro de la capa de CP) y es igual a $2 \mu\text{m}$, y A es el área del contacto metálico (0.1 cm^2).

Determinación de la movilidad de portadores

Dado que la aplicación de la técnica de Efecto Hall, no permitió la determinación de la movilidad de portadores en películas de CdS y P3OT, se decidió aplicar la técnica de Tiempo de Vuelo (TDV (TOF, siglas en inglés))¹⁰ para determinar la movilidad de huecos en estas últimas. Es la primera vez que nuestro grupo de trabajo aplica esta técnica.

Para la aplicación de esta técnica se empleó un láser Continuum Minilite, con pulsos de 5 a 15 ns de duración, longitud de onda de 532 nm (2.33 eV), e intensidad y frecuencia regulables; y un osciloscopio digital Infiniium 54833A DSO, Agilent Technologies, con una resolución temporal de hasta 10^{-12} segundos/división, y resistencias de entrada de 50 Ω y 1 M Ω . La siguiente figura muestra el sistema empleado.

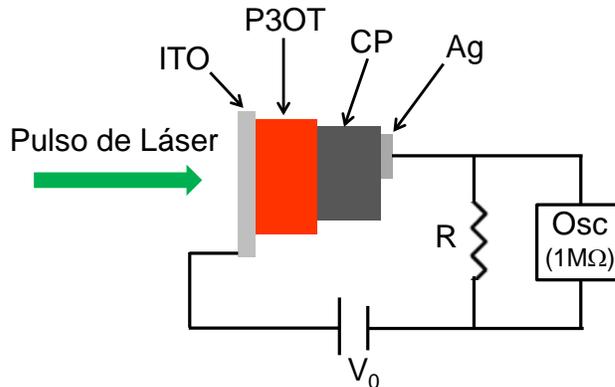


Figura 2.2 Técnica de Tiempo de Vuelo (TDV).

El láser genera, cerca del electrodo transparente, una hoja de portadores de carga que se mueven por arrastre (debido al voltaje externo) hacia el electrodo opuesto. La fotocorriente transitoria atraviesa la resistencia externa ($R = 10 \text{ k}\Omega < 1 \text{ M}\Omega$ (resistencia de entrada del osciloscopio)), y es registrada en el osciloscopio. A partir de dicho registro se puede determinar la movilidad de huecos, mediante la expresión:

$$\mu = \frac{d^2}{vt_T} \quad (2.8)$$

Donde: d es el espesor de la película del material, V es el voltaje externo aplicado, y t_T es el tiempo de tránsito. Este último es el tiempo que demoran los portadores en atravesar la película y se determina a partir de la curva de fotocorriente vs. tiempo: se puede tomar como el tiempo a partir del cual la fotocorriente comienza a decaer desde su valor en la región plana de la curva.

Para que la aplicación de la técnica sea correcta, se requiere que el espesor de la película sea grande ($d > 1 \mu m$), de modo que pueda ser despreciada la profundidad de penetración de la luz del láser dentro de la muestra. Además, si consideramos a la muestra como un capacitor de capacidad C , que se descarga en la resistencia externa R , entonces el tiempo de reacción del circuito es igual al producto RC ; para que la ecuación (2.8) sea válida, es necesario que se cumpla que $RC < t_T$. En nuestro caso, se empleó una película gruesa de P3OT ($2 \mu m$).

Determinación de la resistencia en serie de celdas

La resistencia en serie de las celdas de interés (R_s), se determinó a partir de la curva $I - V$, en oscuridad⁸. Se graficó I (en escala logarítmica) contra V (en escala lineal). Este gráfico suele mostrar una zona lineal para moderados voltajes positivos (forward bias), y una desviación de dicha linealidad para voltajes mayores. Se obtuvo un conjunto de pares de valores ($I_i, \Delta V_i$), donde ΔV_i es la diferencia entre el voltaje que corresponde a cierto valor de corriente (I_i) en la curva obtenida experimentalmente, y el voltaje que correspondería a esa corriente si la curva fuera lineal. Se grafica ΔV_i vs. I_i , se ajusta a una línea recta, y la resistencia en serie de la celda es la pendiente de dicha línea, de acuerdo con la ecuación:

$$R_s = \frac{\Delta V}{I} \quad (2.9)$$

La siguiente figura ilustra el método.

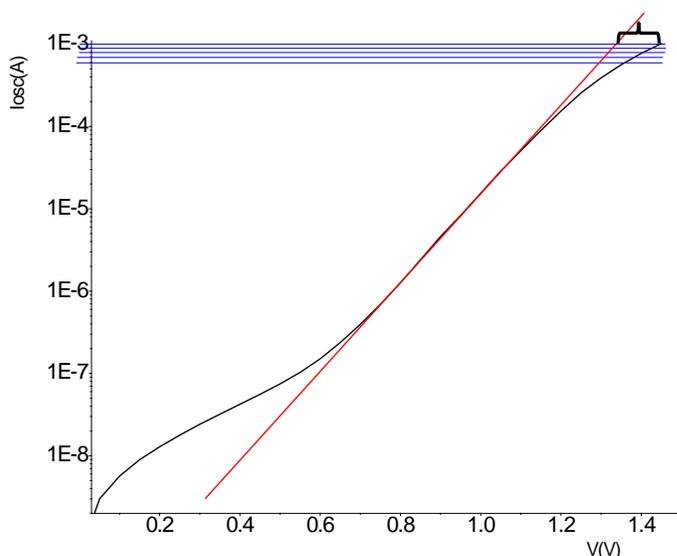


Figura 2.3 Método para la determinación de la resistencia en serie de una celda (R_s , a partir de la curva $J - V$ en oscuridad.

La resistencia en serie de una celda, es la suma de la resistencia de sus películas semiconductoras y de sus contactos (interfases)¹¹. La resistencia de una película semiconductor es inversamente proporcional a su conductividad ($\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu n$) y, por tanto, a la movilidad de sus portadores (μ). En algunos trabajos¹², se ha tomado la resistencia en serie de las celdas como medida de la movilidad de portadores, aplicándose este criterio a casos donde la única diferencia entre las celdas, es el orden interno de una de sus películas. En este proyecto doctoral, se ha tomado la resistencia en serie de celdas del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au, como medida de la movilidad de huecos en películas de P3HT sometidas a tratamientos térmicos.

Por otro lado, aunque existen métodos para determinar la resistencia de contactos^{8,11,13}, ésta puede estimarse a partir de la resistencia en serie de la celda¹¹. En el caso de las celdas ITO/CdS/P3HT/Au e ITO/CdS/P3HT/CP/Au, la única diferencia entre ellas es el contacto P3HT/material conductor (P3HT/Au, en un caso; y P3HT/CP/Au, en el otro); considerando que el CP es una película conductora, entonces una diferencia en la resistencia en serie de ambas celdas, se puede atribuir a una diferencia en la resistencia de los

contactos mencionados. En este proyecto doctoral, se ha empleado la resistencia en serie de celdas, para comparar la resistencia de los contactos P3HT/Au y P3HT/CP/Au.

Determinación de la resistencia en paralelo de celdas

La resistencia en paralelo (R_p) se determinó a partir de las curvas $I - V$ de las celdas, en condiciones de baja intensidad de la radiación incidente. Empleando filtros neutros, se regula la intensidad de la radiación incidente. Para cada valor de intensidad, se obtiene una curva $I - V$ y el correspondiente par (I_{sc}, V_{oc}). Si las intensidades son lo suficientemente bajas, el ploteo de I_{sc} versus V_{oc} , genera una línea recta, cuya pendiente es el inverso de R_p , en correspondencia con la ecuación⁸:

$$I_{sc} \approx \frac{V_{oc}}{R_p} \quad (2.10)$$

2.3.8 Decaimiento de la Fotoconductividad

La técnica de Decaimiento de la Fotoconductividad (DF)⁸, se empleó para caracterizar la recombinación de portadores en películas de CdS, determinando el tiempo de vida de dichos portadores. Es la primera vez que nuestro grupo de trabajo aplica esta técnica.

Para la aplicación de esta técnica, se empleó un láser Continuum Minilite, con pulsos de 5 a 15 ns de duración, longitud de onda de 532 nm (2.33 eV), e intensidad y frecuencia regulables; y un osciloscopio digital Infiniium 54833A DSO, Agilent Technologies, con una resolución temporal de hasta 10^{-12} segundos/división, y resistencias de entrada de 50 Ω y 1 M Ω . La siguiente figura muestra el sistema empleado.

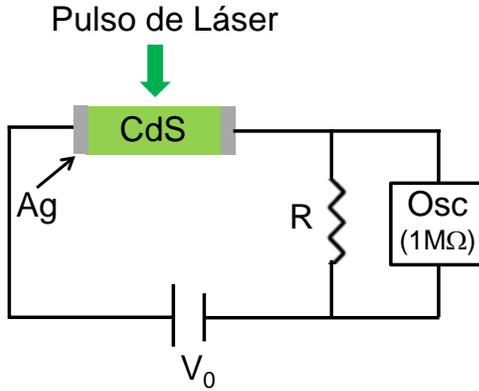


Figura 2.4 Técnica de Decaimiento de la Fotoconductividad (DF).

Al aplicar un voltaje externo V_0 , se genera una corriente eléctrica y aparece un voltaje (V) entre los extremos de la resistencia externa R , el cual es registrado en el osciloscopio. En estas condiciones, la incidencia de un pulso de láser sobre la muestra, provoca un aumento en las concentraciones de portadores en la muestra (Δn y Δp), un aumento en la conductividad ($\Delta\sigma$), y un cambio en el voltaje (ΔV) entre los extremos de la resistencia R , cuyo decaimiento temporal es registrado en el osciloscopio, y debe ser resultado de la recombinación de portadores dentro de la muestra.

Si se cumplen las siguientes condiciones: 1) La resistencia externa (R) es menor que la resistencia de la muestra (en oscuridad); 2) Hay un atrapamiento insignificante de portadores (de modo que $\Delta n = \Delta p$); y 3) Hay baja inyección de portadores (es decir, las variaciones en las concentraciones de portadores provocadas por el pulso de láser son menores que las concentraciones de equilibrio térmico ($\Delta n < n_0$ y $\Delta p < p_0$)); lo que, a su vez, implica que: a) tanto los portadores del estado de equilibrio, como el exceso de éstos, tienen las mismas movilidades y b) la variación del voltaje en la resistencia externa debido a la incidencia del láser sobre la muestra, es mucho menor que el voltaje aplicado por la fuente externa ($\Delta V \ll V_0$); repetimos, si se cumplen las tres condiciones anteriores entonces, como consecuencia, se cumple también que: 1) el decaimiento temporal del exceso de portadores (una vez que ha cesado la excitación óptica), se pueda ajustar a una expresión del tipo: $\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{efec}}\right)$; y 2) se da una proporcionalidad entre ΔV y

Δn y, en consecuencia, el decaimiento temporal de la variación de voltaje ($\Delta V(t)$) registrado en el osciloscopio, se puede ajustar a una expresión del tipo:

$$\Delta V(t) = \Delta V_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{efec}}\right) \quad (2.11)$$

Mediante el mencionado ajuste, se determina el tiempo efectivo de vida de los portadores dentro de la muestra (τ_{efec}). Este tiempo de vida efectivo involucra los tiempos de recombinación tanto en el bulto como en la superficie del material, así como los vinculados a los mecanismos de recombinación conocidos (radiativa, Auger y Shockley-Read-Hall).

La aplicación de esta técnica requiere que el tiempo de reacción del circuito (igual al producto RC , donde C es la capacitancia de la muestra y R es la resistencia interna), sea pequeño respecto al tiempo de vida efectivo ($RC < \tau_{efec}$), o de lo contrario, el decaimiento $\Delta V(t)$ estará gobernado por parámetros externos del circuito, y no por los procesos internos de recombinación en la muestra. Variando la resistencia externa R , se puede verificar si el parámetro τ_{efec} depende de ella (caso en que: $\tau_{efec} = RC$) o no (caso en que: $RC < \tau_{efec}$). Un pequeño valor de la resistencia externa, puede contribuir al cumplimiento de esta condición.

2.3.9Fotovoltaje Transitorio

La técnica de Fotovoltaje Transitorio (FVT)¹⁴, se empleó para caracterizar la recombinación en la interfase CdS/Polímero, determinando el tiempo de vida de recombinación de portadores. Es la primera vez que nuestro grupo de trabajo aplica esta técnica.

Para la aplicación de esta técnica, se empleó como fuente de luz blanca una lámpara de tungsteno-halógeno; filtros neutros para la regulación de la intensidad de la luz blanca incidente; un láser Continuum Minilite, con pulsos de 5 a 15 ns de duración, longitud de onda de 532 nm (2.33 eV), e intensidad y frecuencia regulables; y un osciloscopio digital

Infiniium 54833A DSO, Agilent Technologies, con una resolución temporal de hasta 10^{-12} segundos/división, y resistencias de entrada de 50Ω y $1 M\Omega$. La siguiente figura muestra el sistema empleado.

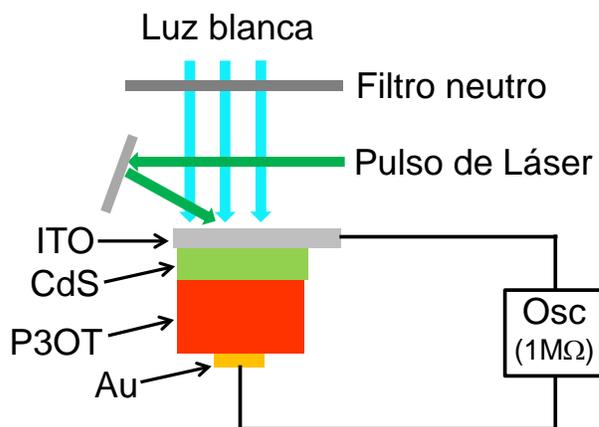


Figura 2.5 Técnica de Fotovoltaje Transitorio (FVT).

En esta técnica, el dispositivo se ilumina con luz blanca, en condiciones de circuito abierto (condición que se satisface, seleccionando $1 M\Omega$ como resistencia de entrada del osciloscopio). En virtud de la fotogeneración de pares electrón-hueco, y de la transferencia de electrones del donador al aceptor, y de huecos del aceptor al donador, aumenta la concentración de electrones en la banda de conducción del aceptor y de huecos en la banda de valencia del donador y, en consecuencia, el cuasinivel de Fermi del aceptor se acerca al nivel inferior de la banda de conducción del mismo, y el cuasinivel de Fermi del donador se acerca al nivel superior de la banda de valencia de este material. La diferencia entre ambos cuasiniveles de Fermi es el voltaje de circuito abierto de la celda (V_{oc}), el cual es registrado en el osciloscopio digital (con resistencia de entrada de $1 M\Omega$). Dicho V_{oc} caracteriza el estado de equilibrio del sistema bajo la incidencia de luz, el cual es resultado de la competencia de los procesos de fotogeneración, transferencia y recombinación de portadores (unión de un electrón de la banda de conducción con un hueco de la banda de valencia, dentro del mismo material o entre dos materiales vecinos).

En estas condiciones de equilibrio, se hace incidir un pulso de láser que pueda ser absorbido por el material donador de la celda. Este pulso provocará la fotogeneración de excitones, la transferencia de electrones del donador al aceptor, la aparición de un exceso de portadores con respecto a las condiciones de equilibrio, un incremento en la separación de los cuasiniveles de Fermi y, por tanto, una variación transitoria en el voltaje de circuito abierto de la celda ($\Delta V_{oc}(t)$). El decaimiento temporal de ΔV_{oc} se debe a la recombinación del exceso de portadores a través de la interfasedonador/aceptor. Si ΔV_{oc} es pequeño (perturbación) con respecto al V_{oc} , entonces la variación temporal de dicha perturbación, caracteriza la recombinación interfacial en las condiciones de equilibrio de dicho voltaje de circuito abierto. La curva de decaimiento se puede ajustar a una exponencial del tipo:

$$\Delta V(t) = \Delta V_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rec}}\right) \quad (2.12)$$

Donde, t es el tiempo y τ_{rec} es el tiempo de vida de recombinación. A partir de dicho ajuste, se puede determinar el tiempo de vida de recombinación (τ_{rec}) o la razón de recombinación ($1/\tau_{rec}$).

A la hora de comparar la recombinación de diferentes celdas, debe tenerse en cuenta que si la recombinación es bimolecular, entonces la razón de recombinación es proporcional a la concentración de electrones y huecos ($\frac{dn}{dt} = -Bnp$), y por tanto aumenta con el V_{oc} . Además, al aumentar la concentración de portadores, aumenta también el sellado de las trampas, y con ello la movilidad de portadores; aumenta entonces la probabilidad de que electrones y huecos se encuentren en la interfase y recombinen y, en consecuencia, aumenta B .

2.3.10 Curvas J-V

Las curvas de densidad de corriente vs. voltaje aplicado (J-V) de los diferentes dispositivos, en oscuridad y bajo iluminación, se determinó con un Keithley 619 Electronmeter/Multimeter y un 230 Programmable Voltage Source. La iluminación se

realizó con un simulador solar Oriel, y una intensidad de la radiación incidente de 100 mW/cm².

Referencias

1. Gary Hodes, **Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films**, *Marcel Dekker, Inc.*, (2002).
2. P. K. Nair, M. T. S. Nair, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomez-Daza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. Rincón, **Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **52**, (1998), 313–344.
3. Q. Q. Liu, J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, X. D. Li, Z. Sun, L. Y. Zhang, S. M. Huang, **Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration**, *Physica B*, **405**, (2010), 4360–4365.
4. A. I. Oliva, R. Castro-Rodríguez, O. Ceh, P. Bartolo-Pérez, F. Caballero-Briones, V. Sosa, **First stages of growth of CdS films on different substrates**, *Applied Surface Science*, **148**, (1999), 42–49.
5. Hani Khallaf, Isaiah O. Oladeji, Guangyu Chai, Lee Chow, **Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources**, *Thin Solid Films*, **516**, (2008), 7306–7312.
6. Fangyang Liu, Yanqing Lai, Jun Liu, Bo Wang, SanshuangKuang, Zhian Zhang, Jie Li, Yexiang Liu, **Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperatura**, *Journal of Alloys and Compounds*, **493**, (2010), 305–308.
7. J. Hiie, K. Muska, V. Valdna, V. Mikli, A. Taklaja, A. Gavrilov, **Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films**, *Thin Solid Films*, **516**, (2008), 7008–7012.
8. Dieter K. Schroder, **Semiconductor Material and Device Characterization**, *Third Edition*, *John Wiley & Sons, Inc.*, (2006).

9. G. Wyszecki and W. S. Stiles, **Color Science**, *John Wiley & Sons, Inc.*, 2nd. edition, (1982).
10. Ching-Yang Liu, Show-An Chen, **Charge mobility and charge traps in conjugated polymers**, *Macromolecular Rapid Communications*, **28**, (2007), 1743-1760.
11. Chul S. Kim, and Ho B. Im, **Effects of annealing conditions of electrodes on the photovoltaic properties of sintered cadmium sulfide/cadmium telluride solar cells**, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, (1990), 150-153.
12. Gang Li, Vishal Shrotriya, Yan Yao, and Yang Yang, **Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)**, *Journal of Applied Physics*, **98**, (2005), 043704.
13. G. K. Reeves and H. B. Harrison, **Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements**, *IEEE Electron Device Letters*, **3**, (1982), 111-113.
14. ChiatzunGoh, Shawn R. Scully, Michael D. McGehee, **Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells**, *Journal of Applied Physics*, **101**, (2007), 114503.

Capítulo 3. Heterouniones CdS-P3HT

3.1 Introducción

En las celdas elaboradas en este proyecto doctoral, un semiconductor orgánico (P3HT) hace la función de material absorbedor. Cuando este material absorbe fotones, se forman en él excitones (pares electrón-hueco con alta energía de enlace ($0.1 - 1.4 eV$)), los cuales se mueven por difusión, y pueden disociarse en la interfase con un segundo material (CdS), mediante la transferencia de electrones a dicho material. Para que ocurra tal transferencia, es necesario que la afinidad electrónica (χ) del CdS (aceptor de electrones), sea mayor que la del P3HT (donor) en al menos $0.3 eV$ ¹⁻⁵. Se cumple que: $\chi(CdS) - \chi(P3HT) \approx 4.5 eV - 3 eV = 1.5 eV$.

Como se expresó en el primer capítulo, uno de los problemas que presentan las celdas solares con materiales orgánicos, es la pequeña longitud de difusión de los excitones en los semiconductores orgánicos ($5 - 20 nm$). Este hecho significa que los excitones fotogenerados a una distancia de la interfase donador/aceptor mayor que $20 nm$, tienen muy pocas probabilidades de llegar a ella, y ser disociados y aprovechados para la generación de portadores de carga. Dado que el volumen activo, en el cual los excitones tienen grandes posibilidades de ser disociados, es $2AL_d$ (donde A es el área del contacto donador/aceptor, y L_d es la longitud de difusión de los excitones (suponiendo un mismo valor de L_d en el donador y en el aceptor)), la propuesta de solución a este problema ha sido el incremento del área de la interfase donador/aceptor, y por ello se han desarrollado estructuras como la *heterounión bicapa rugosa*, la *heterounión bulto* y la *heterounión ordenada*, las cuales poseen mayor área de contacto donador/aceptor que la *heterounión bicapa plana*¹⁻⁵.

En la actualidad se desarrolla una intensa actividad investigativa, encaminada a la búsqueda de nuevos materiales y al control de la morfología de la heterounión donador/aceptor. Se buscan morfologías que no sólo aumenten el área de contacto entre las fases y favorezcan

así la fotogeneración (por aumento de espesor) y disociación de excitones, sino que también creen vías para favorecer el transporte de los portadores hacia los electrodos correctos.

Las mayores eficiencias, dentro de las celdas orgánicas, se han obtenido con heterouniones bulto, empleándose novedosos polímeros de gap estrecho (PBDTT ($1.7 eV$) y PTB7 ($1.6 eV$)) y derivados del fullereno: con PBDTT:PC₇₀BM se obtuvo 7.73% de eficiencia⁶, y con PBT7:PC₇₁BM se obtuvo 7.4%⁷. La segunda más alta eficiencia empleando P3HT (gap: $1.9 eV$) es de 5.2%, y se obtuvo con una heterounión bulto del tipo P3HT:PC₆₁BM⁸. En cuanto a las celdas híbridas con CdS como material aceptor y P3HT como material donador (materiales empleados en nuestros dispositivos), la mayor eficiencia reportada es de 2.9%. En este último caso, se empleó el P3HT como plantilla para la síntesis del CdS; aumentando la razón de solventes DCB/DMSO hasta 9/3, se obtuvieron nanobarras de CdS con una razón longitud/diámetro de 16, con las cuales se obtuvo la eficiencia mencionada⁹.

Las heterouniones del tipo bicapa rugosa, por su parte, han demostrado ser una alternativa de gran interés, para el desarrollo de celdas solares orgánicas con buenas eficiencias. Se ha reportado que depositando un polímero donador (PPAV-HH-PPV) sobre una capa de pequeñas moléculas de material aceptor (perileno), de modo que el polímero penetre en la matriz de estas últimas, se aumenta el área de contacto entre ambas fases, y se alcanza una eficiencia de 1.9%¹⁰. También se ha reportado que el horneado de una capa de polímero (F8T2) secada rápidamente, eleva la rugosidad de la misma de 0.76 a 8.55 nm; sobre la capa de F8T2 se depositó otra de pequeñas moléculas (C₇₀); el incremento del área del contacto F8T2/C₇₀, y el balance en la movilidad de portadores logrados con el horneado, permitieron elevar la eficiencia de 0.40 a 3.40%¹¹. Se ha reportado, además, que el empleo de solventes con alto punto de ebullición, permite elevar la cristalinidad, la rugosidad y la movilidad de portadores de la película de P3HT; así, sustituyendo el cloroformo por el 1,2,4-Triclorobenceno (TCB), se aumentó la rugosidad de 1.14 a 9.20 nm, la movilidad de 2.8×10^{-5} a $1.0 \times 10^{-2} cm^2 V^{-1} cm^{-1}$, y la eficiencia de 1.04 a 3.56%¹². Por último, se ha reportado una celda en la que sobre una capa de P3HT disuelto en orto-diclorobenceno (ODCB), se depositó una de un derivado del C₆₀-fullereno (ICBA) disuelto en

diclorometano (DCM); un posterior horneado a 140°C durante 50 minutos, permitió una mayor difusión de las moléculas de ICBA en la película de P3HT, creando una gran área de contacto (lo que favorece la disociación de excitones) y un gradiente vertical de fases (lo que favorece el transporte de portadores de carga hacia los electrodos correctos); gracias a dicho tratamiento, se logró elevar la eficiencia desde 2.1 hasta 5.9%¹³, siendo esta la celda más eficiente con P3HT como material donador, reportada hasta la fecha. En todos estos casos, el incremento de la eficiencia se debió, fundamentalmente, a un aumento en la J_{sc} y en el FF , lo que se corresponde con un mejoramiento de la disociación de excitones y del transporte de portadores de carga.

En este proyecto doctoral, se desarrollaron celdas con heterounión bicapa rugosa y heterounión bulto, con la intención de aumentar el área del contacto entre las fases CdS y P3HT, y favorecer así la disociación de excitones. En este capítulo se muestran los resultados.

3.2 Heterounión bicapa (plana y rugosa) CdS/P3HT

Como se mencionó anteriormente, una de las direcciones de trabajo de este proyecto doctoral, es el desarrollo de heterouniones bicapas rugosas CdS-r/P3HT, las cuales se forman mediante el depósito de una película de P3HT, sobre una capa de CdS de alta rugosidad (CdS-r). El secado lento del P3HT debe propiciar la adecuación del mismo a la superficie del CdS-r, y la formación de una interfase con mayor área que la interfase plana, lo cual debe favorecer la disociación de excitones y, con ello, la eficiencia de las celdas.

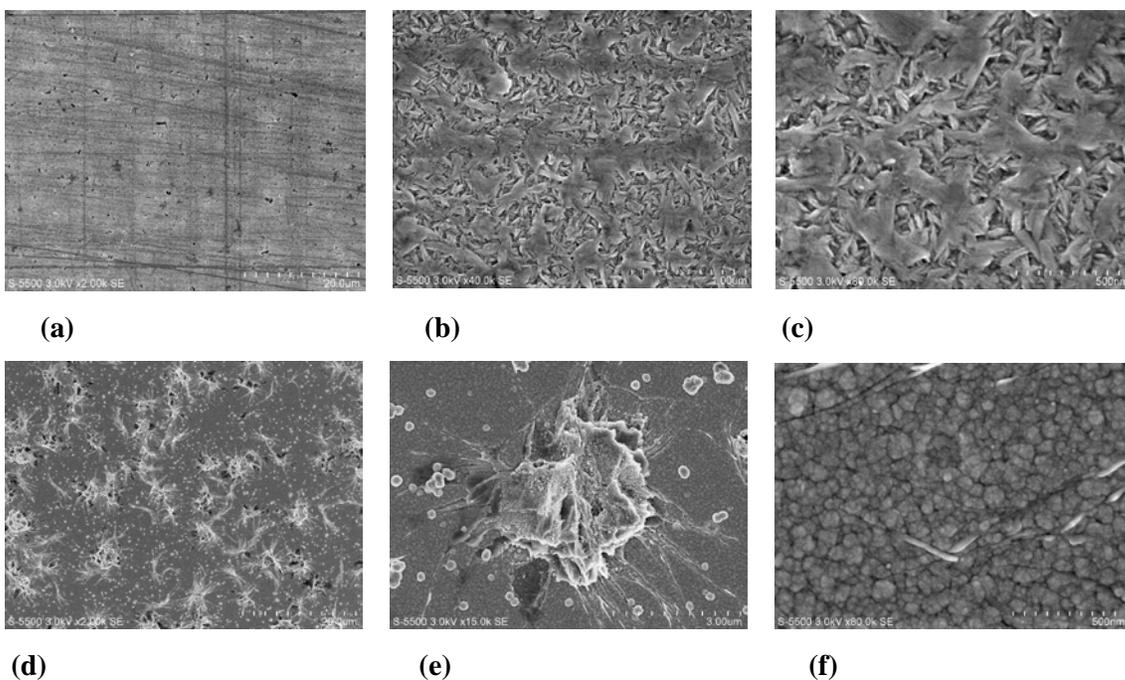
Para la obtención de películas de CdS, depositadas por baño químico (CBD, siglas en inglés), con alta rugosidad, se exploraron dos vías:

1. Modificación de la composición de la solución del baño químico.
2. Tratamiento térmico de la película de CdS.

3.2.1 Influencia de la solución del baño químico

Las tablas 2.1-2.3 (ver capítulo 2), muestran las soluciones empleadas para la elaboración de películas de CdS (CdS-0, CdS-1 y CdS-2). Como ya se indicó en el capítulo 2, la baja concentración de hidróxido de amonio de la formulación CdS-2, debe provocar la formación de una especie de red tridimensional de CdS, lo cual es de interés para la obtención de una heterounión con gran área de contacto, y con caminos definidos para el transporte y colección de portadores de carga. También fue de interés emplear las soluciones CdS-0 y CdS-1, desarrolladas en nuestra institución.

A continuación se muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), de las películas de CdS elaboradas por baño químico, a 60°C durante 3 horas (CdS-0, CdS-1 y CdS-2).



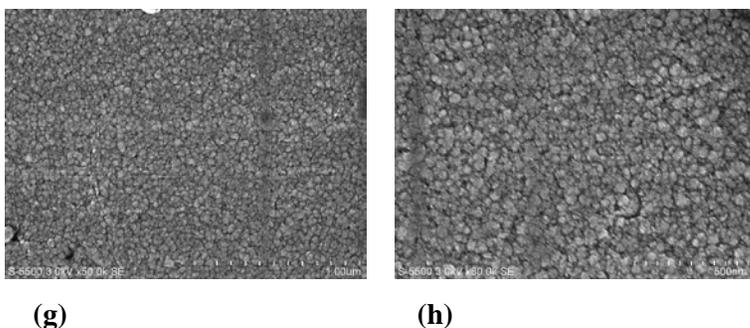
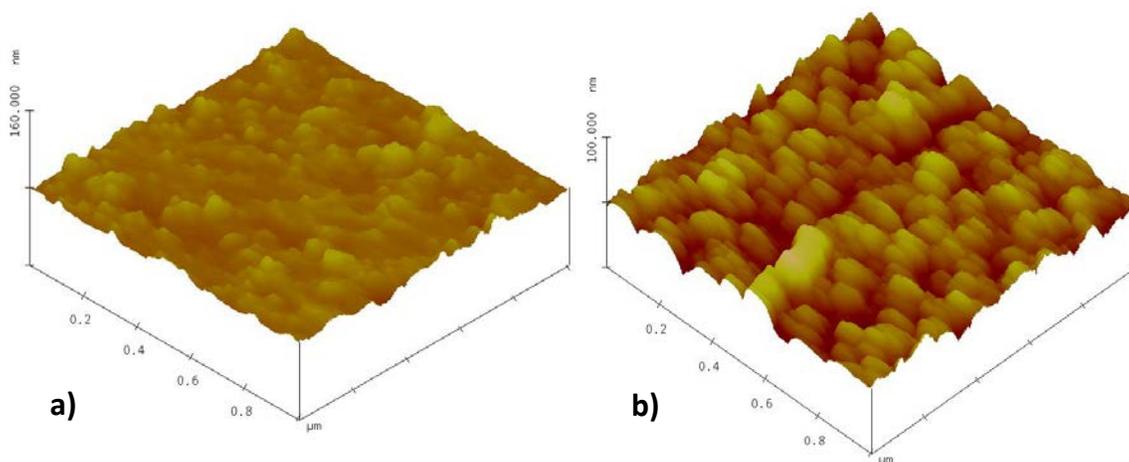


Figura 3.1 Imágenes de SEM de películas de CdS (baño químico, 3 horas a 60⁰C): CdS-0: a) 2k, b) 40k y c) 80k ; CdS-1: d) 2k, e) 15k y f) 80k; y CdS-2: g) 50k y h) 80k.

Las imágenes anteriores ilustran que la morfología de las películas depende de la composición de la solución del baño químico. En el caso de CdS-0, se observa la presencia de una especie de hojuelas alargadas. En el caso de CdS-1, se observan grandes aglomerados (que pueden tener más de 3 μm de diámetro), los cuales fracturan la película a su alrededor; en las zonas alejadas de dichos aglomerados, se observan partículas con diámetros entre 50 y 100 nm , las cuales parecen estar formadas por partículas más pequeñas. Por último, la película de CdS-2, muestra gran homogeneidad, con partículas de unos 50 nm de diámetro. No se observó en CdS-2, la red tridimensional que se esperaba.

A continuación se muestran las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés), de las películas de CdS elaboradas (CdS-0, CdS-1 y CdS-2); (R: Rugosidad).



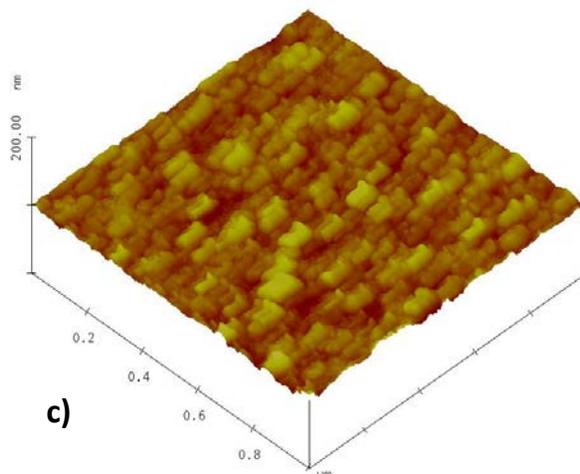


Figura 3.2 Imágenes de AFM de películas de CdS (baño químico, 3 horas a 60°C): a) CdS-0 (1μm x 1μm x 160nm) ($R = 3.572 \text{ nm}$); b) CdS-1 (1μm x 1μm x 100nm) ($R = 4.318 \text{ nm}$) y d) CdS-2 (1μm x 1μm x 200nm) ($R = 2.443 \text{ nm}$).

En correspondencia con lo observado en las imágenes de SEM, las imágenes de AFM muestran que la morfología de las películas depende de la composición del baño químico. La película más rugosa es CdS-1 ($R = 4.318 \text{ nm}$), y la más plana es CdS-2 ($R = 2.443 \text{ nm}$). Se observa que las tres películas de CdS muestran una rugosidad relativamente baja ($R < 5 \text{ nm}$), en comparación con las reportadas para películas poliméricas con secado lento o tratamientos térmicos ($R > 8 \text{ nm}$).

Es conveniente decir aquí, que es recomendable una película de CdS que tenga, por un lado, alta rugosidad y suave textura, o forma de red tridimensional, para propiciar una interfase CdS/P3HT de gran área y, por otro lado, que cubra bien el sustrato conductor del cátodo (ITO), sin huecos ni fracturas, para así evitar que el P3HT, o el metal evaporado del ánodo, entren en contacto con dicho sustrato conductor (si se produce este tipo de contacto, se propician los desfavorables procesos de recombinación, las corrientes de fuga e incluso el cortocircuito dentro de la celda). En este sentido, son desfavorables las bajas rugosidades observadas en todas las películas de CdS (CdS-0, CdS-1 y CdS-2), y las grietas observadas en la película CdS-1.

La siguiente figura muestra las curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (donde: α es el coeficiente de absorción de la película de CdS (en cm^{-1}), y $h\nu$ es la energía del fotón (en eV)), de películas de CdS (CdS-0 y CdS-1), elaboradas por baño químico (3 horas a 60°C). El coeficiente de absorción de cada película de CdS, se determinó a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia especular.

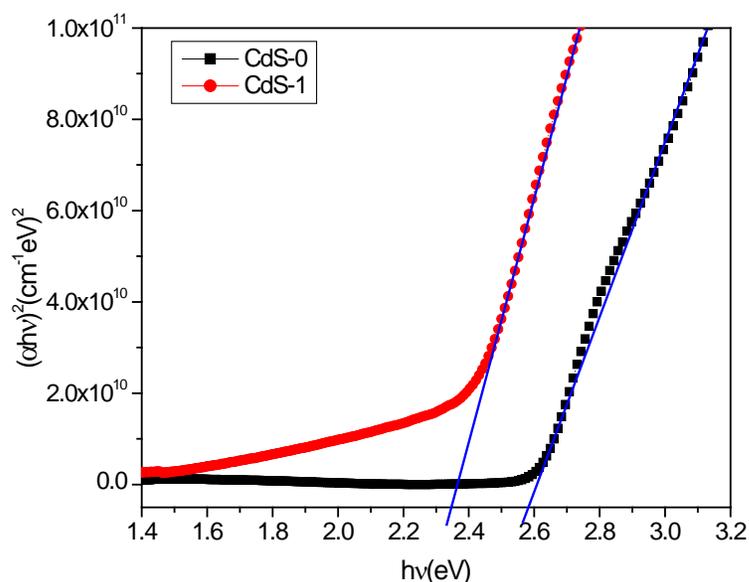


Figura 3.3 Curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, de películas de CdS (CdS-0 y CdS-1), elaboradas por baño químico (3 horas a 60°C).

Se observa que la película CdS-1 posee mayor coeficiente de absorción que la CdS-0, en el intervalo energético mostrado. El gap de cada película se determinó mediante la extrapolación que se muestra en la figura. Según dicha extrapolación, el gap de CdS-1 es de alrededor de 2.34 eV , mientras que el de CdS-0 es de unos 2.58 eV .

En el siguiente gráfico se muestran las conductividades y fotoconductividades de las películas CdS-0 y CdS-1. Las mediciones se realizaron con 20 segundos de oscuridad, luego 20 segundos de iluminación, y de nuevo 20 segundos de oscuridad.

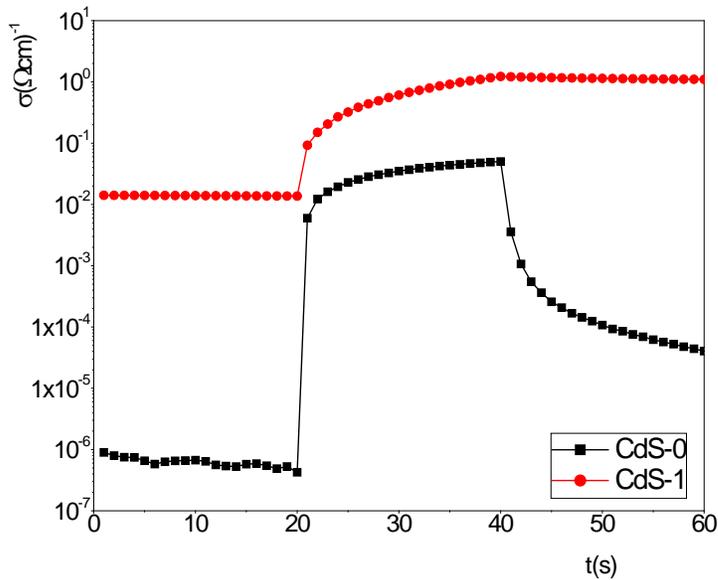


Figura 3.4 Conductividad y fotoconductividad ($\sigma(\Omega\text{-cm})^{-1}$) de películas de CdS (CdS-0 y CdS-1), elaboradas por baño químico (3 horas a 60°C).

La conductividad de una película de CdS está determinada por la concentración de portadores de carga (electrones) y la movilidad de los mismos ($\sigma = qn\mu$). Al iluminar la película, los fotones absorbidos generan pares electrón-hueco, incrementándose así la concentración de portadores; además, la presencia de una mayor cantidad de portadores puede favorecer el sellado de las trampas (estados localizados), mediante la caída de una parte de estos en dichas trampas, lo que favorece la movilidad de los portadores que estén en la banda de conducción. Se observa que la película de CdS-1 posee una conductividad en oscuridad de alrededor de $1.4 \times 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$, la cual es unos 4 órdenes mayor que la de CdS-0 ($5.5 \times 10^{-7}(\Omega\text{cm})^{-1}$); y una fotoconductividad de $1.2(\Omega\text{cm})^{-1}$, que es un orden superior a la de CdS-0 ($4.9 \times 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$). Se observa también que, una vez apagada la fuente de luz, la caída de la curva es más rápida en el caso de CdS-0 que en el caso de CdS-1; el comportamiento observado en CdS-1 suele atribuirse a una presencia significativa de estados trampas, los cuales retienen cierto tiempo a los portadores, prolongando el proceso de salida de dichos portadores del semiconductor al circuito exterior.

La siguiente figura muestra las curvas de densidad de corriente vs. voltaje externo aplicado ($J - V$), de celdas con los tres tipos de películas de CdS elaboradas (CdS-0, CdS-1 y CdS-2). Las celdas son del tipo ITO/CdS/P3HT(T1)/CP/Au(T2). El P3HT se depositó por goteo (empleándose una solución con concentración de 6 mg de P3HT/ml de 1,2-Diclorobenceno), y se dejó secar lentamente (manteniendo la película de P3HT a 23⁰C durante 2 horas, y luego calentándola a 50-60⁰C durante 1 hora) (espesor: 725 nm). Se realizó un tratamiento térmico pre-contacto (T1), calentando el sistema ITO/CdS/P3HT en una parrilla a 110⁰C, durante 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno. Se depositó una película de pintura de carbón conductor (grafito) por spray (CP), la cual se dejó secar durante la noche a 60⁰C en un horno al vacío (espesor: 2 μ m). Se depositó una película de Au por evaporación en vacío (espesor: 45 nm). Se realizó un tratamiento térmico post-contacto (T2), calentando todo el dispositivo en una parrilla a 110⁰C, durante 10 minutos.

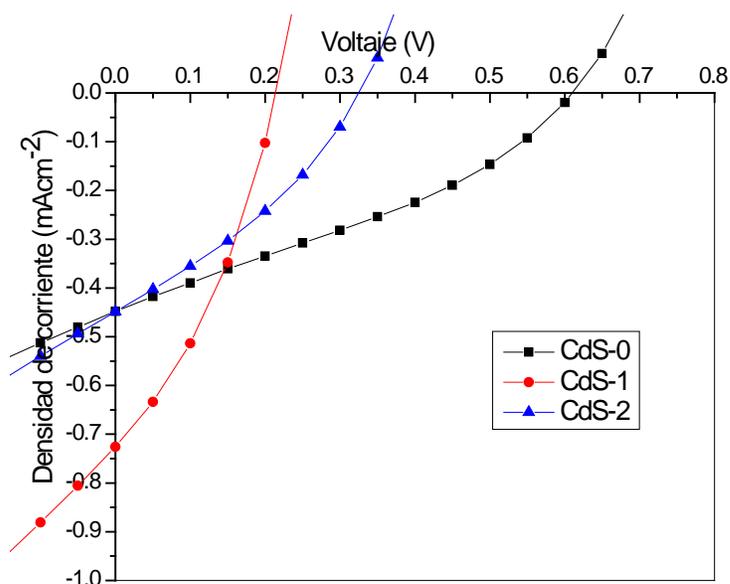


Figura 3.5 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(725nm)(110⁰C)/CP/Au(110⁰C), con diferentes películas de CdS (CdS-0, CdS-1 y CdS-2). $I = 100 \text{ mWcm}^{-2}$.

La siguiente tabla muestra los parámetros de salida (densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y factor de llenado (FF)), y la eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 3.5.

Tabla 3.1 Parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 3.5.

| No. | CdS | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | η (%) |
|-----|-------|-----------------------------------|-----------------|------|---------------|
| 1 | CdS-0 | 0.448 | 0.609 | 0.33 | 0.09 |
| 2 | CdS-1 | 0.725 | 0.213 | 0.34 | 0.05 |
| 3 | CdS-2 | 0.448 | 0.324 | 0.33 | 0.05 |

Se observa que con la película CdS-1 se obtiene la mayor J_{sc} , pero también el más bajo V_{oc} . Esto último pudiera estar relacionado con las fracturas observadas en la película de CdS-1 (figura 3.1), las cuales pudieran propiciar el contacto del sustrato ITO con el P3HT o el Au evaporado, lo cual favorecería las corrientes de fuga, afectándose así el V_{oc} . Con la película de CdS-0 se obtiene una eficiencia (0.09%), que es casi el doble de la obtenida con CdS-1 y CdS-2 (0.05%).

Una vez establecido que las películas CdS-0, CdS-1 y CdS-2 no poseen una alta rugosidad ($R < 5 \text{ nm}$), y que los mejores resultados se obtienen con CdS-0, se decidió explorar si el tratamiento térmico de películas de CdS-0 incrementa la rugosidad de dichas películas, y mejora el desempeño de las celdas.

3.2.2 Influencia del tratamiento térmico de la película de CdS

Los tratamientos térmicos de las películas de CdS (CdS-0), se realizaron a 370⁰C durante 1 hora, y a 450⁰C durante 30 minutos, en atmósfera de N₂. La siguiente figura muestra la morfología de las películas de CdS-0, sin y con tratamientos térmicos.

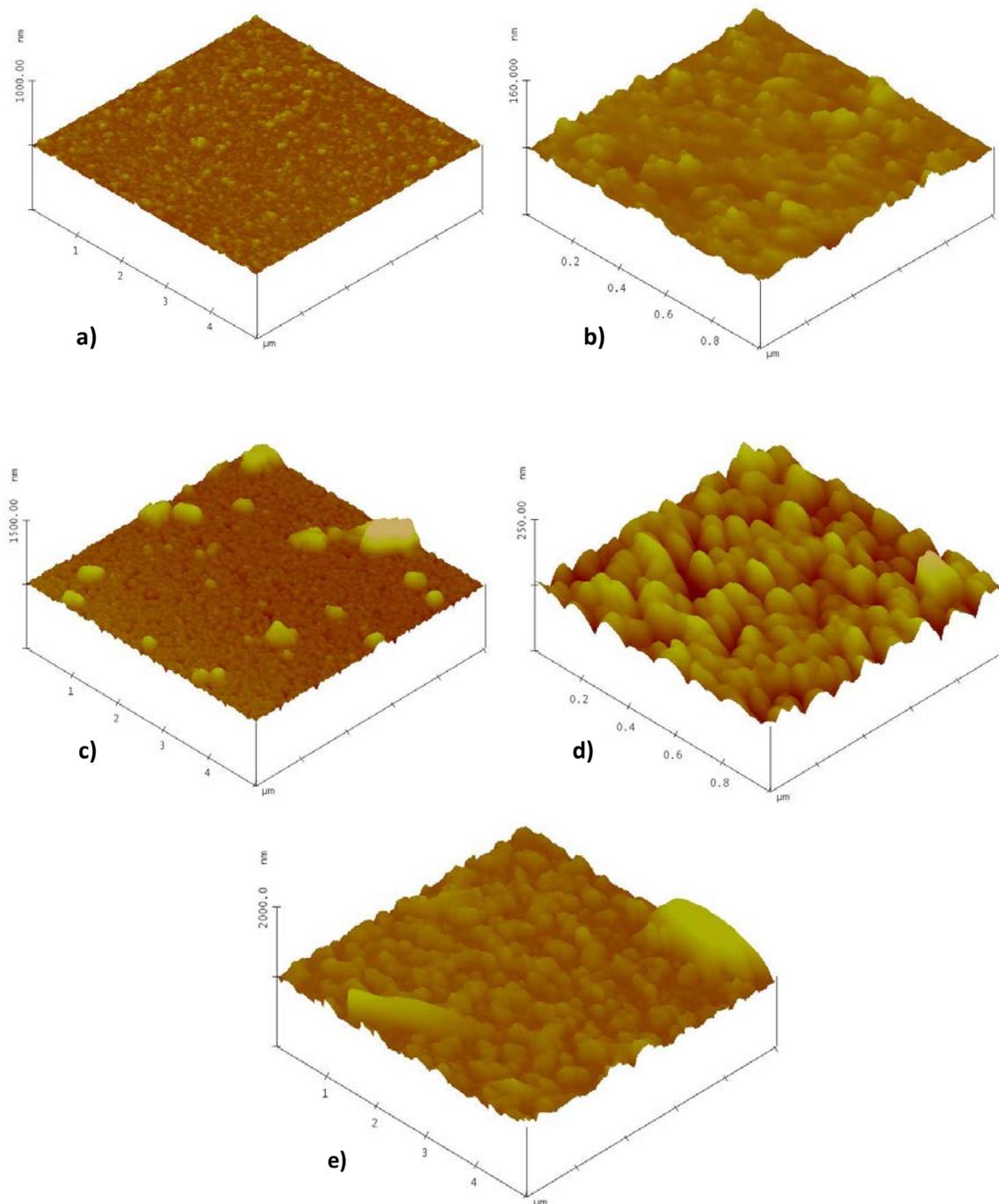


Figura 3.6 Imágenes de AFM de películas de CdS-0 (baño químico, 3h, 60⁰C): a) sin horneado (5 μ m \times 5 μ m \times 1000nm) (R = 4.601 nm); b) sin horneado (1 μ m \times 1 μ m \times 160nm) (R = 3.572 nm); c) horneada a 370⁰C durante 1 hora (5 μ m \times 5 μ m \times 1500nm) (R = 34.409 nm); d) horneada a 370⁰C durante 1 hora (1 μ m \times 1 μ m \times 250nm) (R = 11.11 nm); y e) horneada a 450⁰C durante 30min (5 μ m \times 5 μ m \times 2000nm) (R = 68.278 nm).

La figura anterior muestra que la rugosidad (R) de las películas de CdS aumenta significativamente con el tratamiento térmico a 370 y 450°C . En el caso de las imágenes ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$), la rugosidad aumenta de 3.572 nm (caso sin horneado) hasta 11.11 nm (horneo a 370°C , 1 hora), y en el caso de las imágenes ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$), la rugosidad aumenta de 4.601 nm (caso sin horneado) hasta 68.278 nm (horneo a 450°C , 30 minutos). Se ha reportado que el horneado de películas de CdS depositadas por baño químico, aumenta su cristalinidad^{14,15}; por tanto, el observado incremento de la rugosidad con el horneado, pudiera deberse al crecimiento de cristales dentro de las películas de CdS. Es conveniente destacar que la rugosidad de las películas de CdS horneadas es significativa, con respecto al espesor de la película sin hornear (100 nm).

La siguiente figura muestra las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (donde el coeficiente de absorción (α), se determinó a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia especular), de películas de CdS sin horneado, horneadas a 370°C una hora, y a 450°C durante 30 minutos.

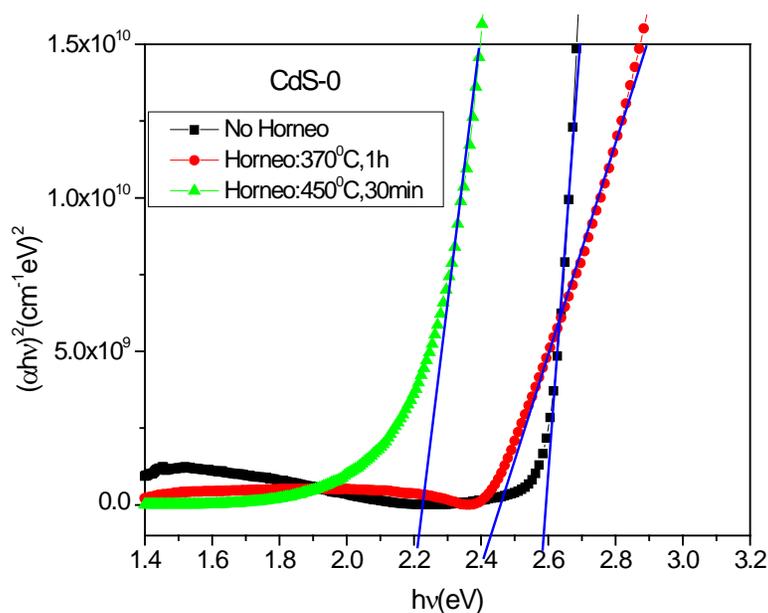


Figura 3.7 Curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de películas de CdS sin horneado, y horneadas a 370°C durante 1 hora, y a 450°C durante 30 minutos.

Se observa que el gap de la película de CdS disminuye con la temperatura de horneado de la misma, lo que se corresponde con lo reportado por otros autores¹⁴. Para la película sin horneado, el gap es de 2.58 eV; para la película horneada a 370⁰C durante 1 hora, es de 2.43 eV, y para la película horneada a 450⁰C durante 30 minutos, es de 2.21 eV. El hecho de que la película de CdS sin horneado, tiene un gap mayor que el CdS monocristalino (2.42 eV), se atribuye a la pequeñez de sus cristales¹⁵. En cristales pequeños se produce el efecto de confinamiento cuántico; en ellos los niveles energéticos están más separados, por lo que el gap tiende a ser mayor que en un material monocristalino de mayor tamaño.

La siguiente figura muestra la conductividad y fotoconductividad de películas de CdS-0 sin horneado, y horneadas a 370⁰C durante 1 hora, y a 450⁰C durante 30 minutos.

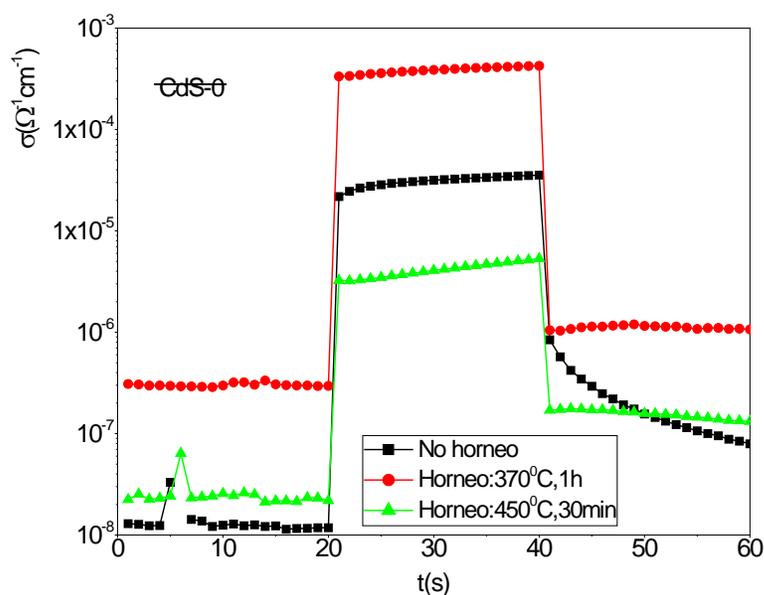


Figura 3.8 Conductividad y fotoconductividad ($\sigma(\Omega\text{-cm})^{-1}$) de películas de CdS sin horneado, y horneadas a 370⁰C durante 1 hora, y a 450⁰C durante 30 minutos.

Se observa que tanto la conductividad como la fotoconductividad aumentan con el horneado de la película de CdS a 370⁰C, y disminuyen con el horneado a 450⁰C. Esto se corresponde, en general, con lo reportado por otros autores^{16,17}. Debe tenerse en cuenta, que la influencia de un tratamiento térmico en la conductividad y la fotoconductividad de una película de CdS, depende de las condiciones específicas de elaboración de la película y de realización del

tratamiento. Se ha reportado¹⁶ que el tratamiento térmico (durante 2 horas, en atmósfera de H₂), de una película de CdS (depositada por baño químico), aumenta su conductividad (disminuye su resistividad), alcanzándose un máximo alrededor de los 250⁰C; a partir de ese valor, la conductividad disminuye en la medida en que la temperatura de horneado se acerca a los 310⁰C. Otro reporte¹⁷ muestra que el horneado (durante 10 minutos, en atmósfera de H₂) de una película de CdS (depositada por baño químico), aumenta la conductividad de la misma (disminuye su resistividad), alcanzándose un máximo en los 320⁰C; a partir de ese valor, comienza a disminuir la conductividad (aumenta la resistividad) en la medida en que la temperatura de horneado se acerca a los 450⁰C.

Los comportamientos descritos en el párrafo anterior, se han explicado de la siguiente forma: La conductividad ($\sigma = q\mu n$) aumenta con la movilidad de los portadores de carga (μ) y la concentración de portadores libres (n). En el caso de las películas de CdS, la conductividad está muy relacionada con la presencia de oxígeno en la superficie nanoestructurada de la película y con la estequiometría de la misma. La presencia de oxígeno disminuye la conductividad, porque estos átomos atrapan electrones de la banda de conducción del CdS, y afectan así la concentración de electrones libres (n). Por su parte, una alta estequiometría en la película de CdS, afecta la conductividad, porque propicia una baja concentración de electrones libres. El observado aumento de la conductividad, en la medida en que la temperatura de horneado se acerca a los 250⁰C, se asocia con la eliminación (o pasivación) del oxígeno en la superficie de la película de CdS (dicho oxígeno proviene de la solución acuosa del baño químico)¹⁶. La disminución posterior de la conductividad, en la medida en que la temperatura de horneado se acerca a los 310⁰C se asocia con cambios estequiométricos. Se ha comprobado experimentalmente, que la razón S/Cd aumenta con la temperatura de horneado desde 250 a 305⁰C, y que disminuye con dicha temperatura desde 305 hasta 360⁰C. El aumento de S/Cd se atribuye a la evaporación del Cd que se encuentra en exceso en la película; y la disminución de S/C, a la liberación de S (en forma de S₂ o de H₂S). Se ha postulado que, a temperaturas mayores, puede ocurrir la evaporación simultánea de Cd y S₂¹⁶.

La siguiente figura muestra las curvas de densidad de corriente vs. voltaje externo aplicado ($J - V$), de celdas con película de CdS-0 sin horneado, y con películas de CdS-0 horneadas a 370°C durante 1 hora, y a 450°C , durante 30 minutos. Las celdas son del tipo ITO/CdS/P3HT(T1)/Au(T2). El P3HT se depositó por goteo (empleándose una solución con concentración de 10 mg de P3HT/ml de 1,2-Diclorobenceno), y se dejó secar lentamente (manteniendo la película de P3HT a 23°C durante 2 horas, y luego calentándola a $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora) (espesor: 1000 nm). Se realizó un tratamiento térmico pre-contacto (T1), calentando el sistema ITO/CdS/P3HT en una parrilla a 100°C , durante 1 hora, en aire. Se depositó una película de Au por evaporación al vacío (espesor: 45 nm). Se realizó un tratamiento térmico post-contacto (T2), calentando todo el dispositivo a 115°C , durante 20 minutos, en vacío.

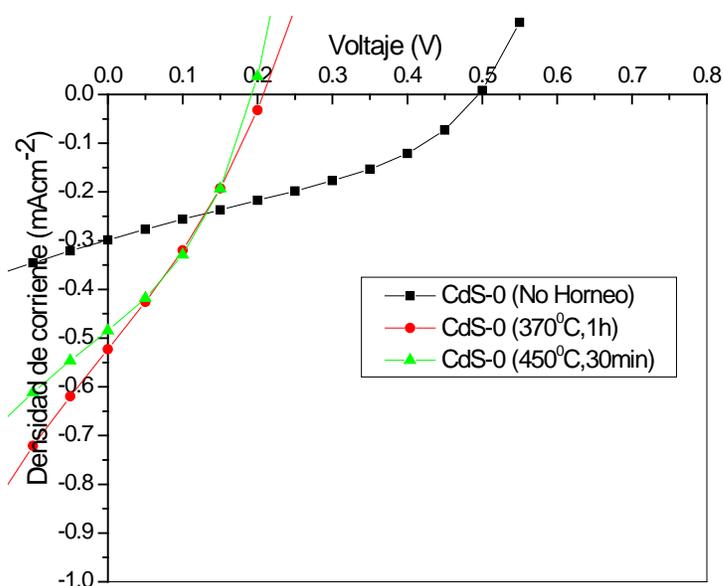


Figura 3.9 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(1000nm)(T1)/Au(T2), con diferentes películas de CdS (sin horneado, horneadas 1 hora a 370°C , y 30 minutos a 450°C). $I = 100\text{ mWcm}^{-2}$.

La siguiente tabla muestra los parámetros de salida y la eficiencia de conversión de potencia, de las celdas presentes en la figura 3.9.

Tabla 3.5 Parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 3.9.

| No. | Horneo | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | η (%) |
|-----|--------------------------|-----------------------------------|-----------------|------|---------------|
| 4 | No | 0.298 | 0.496 | 0.36 | 0.05 |
| 5 | 370 ⁰ C,1h | 0.523 | 0.207 | 0.29 | 0.03 |
| 6 | 450 ⁰ C,30min | 0.483 | 0.192 | 0.35 | 0.03 |

La figura 3.9, y la tabla 3.5, muestran que el horneo de la película de CdS-0 a 370⁰C durante 1 hora, y a 450⁰C durante 30 minutos, no mejoran el desempeño de las celdas del tipo ITO/CdS/P3HT/Au. Dichos tratamientos térmicos mejoran la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) (lo cual puede estar vinculado a un mejoramiento de la disociación de excitones debido, a su vez, al incremento observado en la rugosidad), pero afectan el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), y en tal grado, que afectan la eficiencia.

El V_{oc} de un celda es la diferencia entre el cuasinivel de Fermi del material aceptor y el cuasinivel de Fermi del material donador ($V_{oc} = \tilde{E}_F(Aceptor) - \tilde{E}_F(Donor)$), bajo cierta iluminación y en condiciones de circuito abierto. En la medida en que aumenta la concentración de electrones en la banda de conducción del aceptor, el cuasinivel de fermi del aceptor ($\tilde{E}_F(Aceptor)$) se acerca al nivel mínimo de dicha banda ($E_C(Aceptor)$), y en la medida en que aumenta la concentración de huecos en la banda de valencia del donador, el cuasinivel de Fermi del donador ($\tilde{E}_F(Donor)$) se acerca al nivel máximo de dicha banda ($E_V(Donor)$); por lo tanto, el máximo voltaje de circuito abierto posible es: $V_{oc-max} = E_C(Aceptor) - E_V(Donor)$. El V_{oc} real de las celdas es menor que el valor máximo posible, debido a las corrientes de fuga y a los procesos de recombinación. En el caso de nuestras celdas, $V_{oc-max} = E_C(CdS) - HOMO(P3HT)$. Se observó que el tratamiento térmico de películas de CdS provoca una disminución del gap, lo que implica un acercamiento del $E_C(CdS)$ al $HOMO(P3HT)$ y, por tanto, una disminución del máximo V_{oc} alcanzable. Por otro lado, el tratamiento térmico pudo no sólo incrementar la rugosidad, sino también provocar alguna fractura¹⁷, lo que favorecería procesos de recombinación y

corrientes de fuga. Es posible que estos factores hayan contribuido al bajo V_{oc} observado en celdas con CdS horneado. Aunque no se exploraron otros tratamientos térmicos (otras temperaturas, atmósferas y tiempos) en este proyecto doctoral, consideramos que puede ser de interés tal exploración.

Los resultados obtenidos hasta aquí, muestran que el mejor desempeño se obtiene con películas de CdS elaboradas con la solución de baño químico CdS-0, y sin tratamientos térmicos.

3.2.3 Influencia de la temperatura y la duración del baño químico, en la recombinación en la interfase CdS/P3OT

Se consideró de interés estudiar los procesos de recombinación en la interfase CdS/P3OT, con la película CdS-0, y sin tratamientos térmicos. La tabla siguiente muestra los parámetros de salida y eficiencias reportados para celdas del tipo ITO/CdS/P3OT/Au, donde el CdS se depositó por baño químico, a 60°C durante 3 horas (espesor: 100 nm), a 80°C durante 1 hora (espesor: 100 nm), y a 80°C durante 2 horas (espesor: 200 nm)¹⁸.

Tabla 3.6 Parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de celdas del tipo ITO/CdS/P3OT/Au, con CdS depositado por baño químico, a 60°C durante 3 horas, a 80°C durante 1 hora, y a 80°C durante 2 horas ($I=100\text{ mWcm}^{-2}$)¹⁸.

| No. | CdS | J_{sc} (mA/cm^2) | V_{oc} (V) | FF | η (%) |
|-----|---------------------------|----------------------------------|-----------------|------|---------------|
| 7 | 60°C , 3h | 0.24 | 0.67 | 0.39 | 0.06 |
| 8 | 80°C , 1h | 0.17 | 0.67 | 0.40 | 0.05 |
| 9 | 80°C , 2h | 0.14 | 0.69 | 0.36 | 0.04 |

Se consideró de interés aplicar la técnica de Decaimiento de la Fotoconductividad (DF), para determinar el tiempo de vida de portadores en las películas de CdS, y la técnica de Fotovoltaje Transitorio (FVT), para determinar la razón de recombinación en la interfase de

estas películas de CdS con el P3OT (depositado por goteo, a partir de una solución con concentración de 10 mg/ml de Tolueno (espesor: 900 nm)). Con este estudio se pretendió realizar un primer acercamiento, a la cuestión de la influencia de las propiedades y características de la película de CdS, en procesos internos de la celda como es el de la recombinación en la interfase CdS/P3OT, y en los parámetros de salida y la eficiencia de las celdas.

La siguiente figura muestra las curvas de DF (verla técnica en el capítulo 2), para las películas de CdS(80°C, 1h), y CdS(80°C, 2h). En el caso de la película CdS (60°C, 3h), no se obtuvo respuesta a la incidencia del láser (pudo deberse a que los fotones del láser (2.33 eV), no provocaron fotogeneración de portadores en el CdS (60°C, 3h) ($E_g = 2.6 \text{ eV}$), y sí en el CdS (80°C) ($E_g = 2.5 - 2.55 \text{ eV}$).

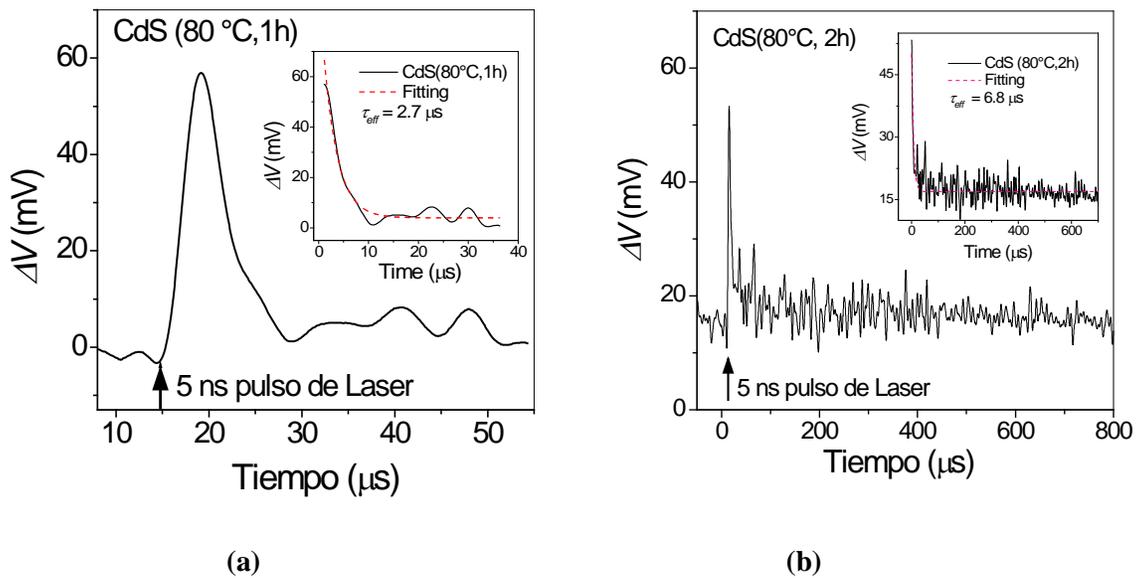


Figura 3.10 Curvas de fotoconductividad transitoria de a) CdS (80°C, 1h) y b) CdS (80°C, 2h), resultado de la incidencia de un pulso de láser de 5 ns de duración, y longitud de onda de 532 nm (2.33 eV).

Se observa que el tiempo de vida de portadores (τ_{eff}) en la película de CdS (80°C, 1h) es de 2.7 μs , y en la película de CdS (80°C, 2 h) es de 6.8 μs . Otros autores han reportado

tiempos de vida en el orden de los μs para películas de CdS depositadas por baño químico¹⁹.

La siguiente figura muestra las curvas de FVT (ver la técnica en el capítulo 2), de celdas del tipo ITO/CdS/P3OT/Au, con películas de CdS (60°C , 3h), CdS (80°C , 1h) y CdS (80°C , 2h).

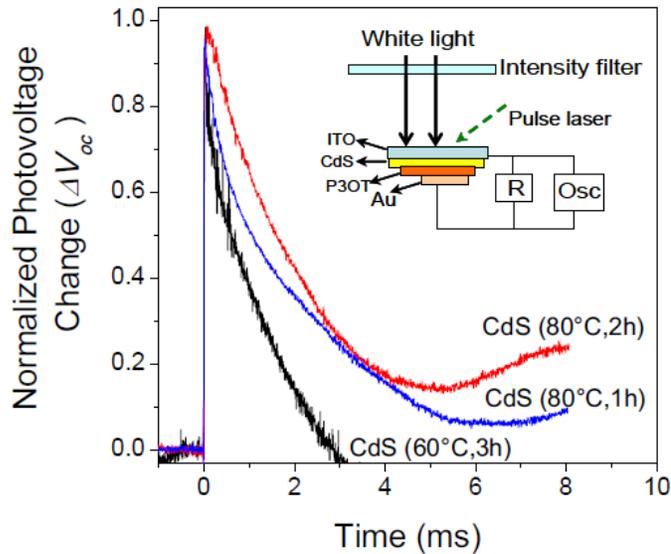


Figura 3.11 Curvas de fotovoltaje transitorio de celdas del tipo ITO/CdS/P3OT/Au, con CdS (60°C , 3h), CdS (80°C , 1h) y CdS(80°C , 2h), en condiciones de $V_{oc} = 300 \text{ mV}$.

Se observa que el más rápido decaimiento del fotovoltaje ocurre en la interfase CdS(3h, 60°C)/P3OT, y el más lento ocurre en la interfase CdS(80°C ,2h)/P3OT. Esto implica que el tiempo de recombinación (τ_{rec}) es menor (mayor razón de recombinación ($k_{rec} = 1/\tau_{rec}$)), en la interfase CdS(3h, 60°C)/P3OT. Se observa que los tiempos de recombinación están en el orden de los milisegundos.

Variando la intensidad de la luz blanca incidente, se varió el V_{oc} de las celdas, y para cada V_{oc} se determinó el tiempo de recombinación (y a partir de él, la razón de recombinación). Los resultados se muestran en la siguiente figura.

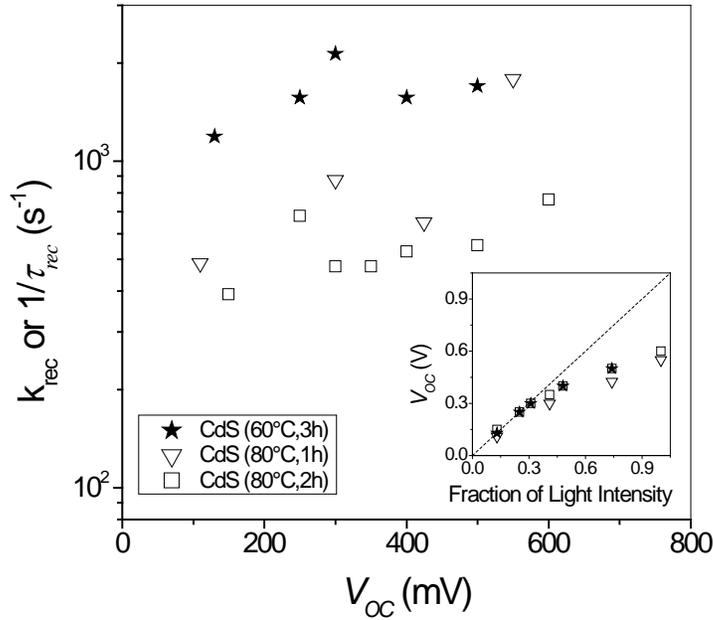


Figura 3.12 Razón de recombinación para diferentes condiciones de circuito abierto, en celdas del tipo ITO/CdS/P3OT/Au, con CdS(60°C, 3h), CdS (80°C, 1h) y CdS (80°C, 2h).

Se observa la tendencia del aumento de la razón de recombinación con el voltaje de circuito abierto, lo que se corresponde con lo reportado por otros autores²⁰. Este comportamiento se explica de la siguiente forma: al aumentar la intensidad de la luz blanca incidente, aumenta la cantidad de portadores fotogenerados y transferidos (electrones del donador al aceptor), aumenta la concentración de electrones en la BC del CdS y de huecos en la BV del P3OT, aumenta la separación entre el cuasinivel de Fermi del aceptor y el cuasinivel de Fermi del donador y aumenta el V_{oc} ; al mismo tiempo, al aumentar la concentración de electrones en la BC del CdS y de huecos en la BV del P3OT, mayor cantidad de portadores recombinan en la unidad de tiempo a través de la interfase CdS/P3OT (la recombinación es proporcional a la movilidad y a la concentración de dichos portadores). Además, mientras mayor es la concentración de portadores mayor es la movilidad, debido a que una alta concentración de portadores favorece el sellado de las trampas.

La razón de recombinación varía de 400 a 700 s^{-1} para el caso de la interfase con CdS (80°C, 2h), varía de 500 a 1700 s^{-1} para la interfase con CdS (80°C, 1h), y varía de 1200 a 2200 s^{-1} para la interfase con CdS (60°C, 3h). Esto implica que el proceso de

recombinación es más rápido para celdas con interfase CdS(60⁰C,3h)/P3OT, algo más lento para celdas con interfase CdS(80⁰C,1h)/P3OT, y más lento aún para celdas con interfaseCdS (80⁰C,2h)/P3OT.

Una mayor razón de recombinación interfacial (para iguales condiciones de concentración de portadores), puede deberse a una mayor movilidad de portadores²⁰, y a una mayor área de contacto entre las fases²¹. La movilidad de portadores aumenta con la cristalinidad de la película, el tamaño de los granos y la conectividad de dichos granos. Se ha reportado que al aumentar la temperatura de depósito de películas de CdS por baño químico (de 55 a 85⁰C), aumenta la cristalinidad y el tamaño de los granos, y disminuyen los vacíos entre granos y el número de fronteras de granos y, como consecuencia, aumenta la movilidad (no se especifica el tiempo de depósito)²².

En el caso que nos ocupa, las imágenes de AFM^{18,23} muestran, que la película de CdS (60⁰C, 3h) tiene una superficie rugosa homogénea, lo que sugiere que dicha película está formada por pequeños granos altamente interconectados, lo que se corresponde con el lento y largo depósito de la película (dada la temperatura y tiempo del mismo). Por su parte, la película de CdS (80⁰C, 1h) muestra una superficie irregular con grandes granos, y menor interconectividad entre ellos, lo que se corresponde con un rápido crecimiento de los granos (dada la alta temperatura del baño). Por último, la superficie de la película de CdS (80⁰C, 2h) sugiere que, durante la segunda hora, se depositan granos más pequeños, en los espacios vacíos dejados por los grandes granos depositados inicialmente, lo que favorece la conectividad entre los granos. Es posible que la recombinación más rápida en el caso de CdS (60⁰C, 3h) se deba, en primer lugar, a que el P3OT hace un mejor contacto con la superficie rugosa y homogénea del CdS y, en segundo lugar, a la alta conectividad entre los granos (y a la posible baja densidad de trampas en las fronteras de los mismos). La más lenta recombinación, observada para el caso de CdS (80⁰C, 2h), puede estar relacionada con los efectos resistivos de esta película más gruesa.

Los resultados de fotovoltaje transitorio, se corresponden con los parámetros de salida mostrados en la tabla 3.6. La celda con CdS (60⁰C, 3h) tiene la más alta J_{sc} y el más bajo

V_{oc} ; el buen contacto CdS/P3OT favorece la transferencia de cargas del P3OT al CdS, lo que aumenta la J_{sc} , pero favorece también la recombinación (sobre todo en condiciones de circuito abierto), lo que afecta el V_{oc} . El menor valor del FF para el caso de CdS (80⁰C, 2h), sugiere una mayor resistencia en serie de la celda, lo que puede estar asociado al mayor espesor de la película de CdS.

Una película de CdS que propicie el buen contacto con el polímero, y el buen transporte de los portadores de carga (como es el caso de CdS (60⁰C, 3h)), favorece la recombinación interfacial, pero favorece también la transferencia y transporte de portadores, y en tal medida, que eleva la eficiencia de la celda. Por otro lado, entre las fases donador y aceptor se puede colocar una capa intermedia, que limite la recombinación y favorezca (o no afecte) la transferencia de portadores²⁴.

3.3 Heterounión bulto CdS(AC):P3HT

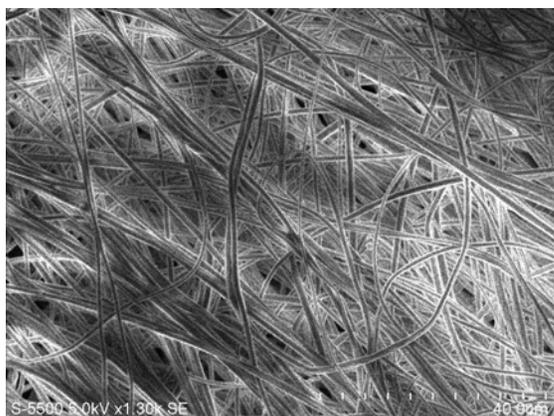
Como se mencionó anteriormente, una de las direcciones de trabajo de este proyecto doctoral, es el desarrollo de heterouniones bultos, con el interés de incrementar el área del contacto CdS/P3HT, para así favorecer la disociación de excitones y, con ello, elevar la eficiencia de las celdas.

La heterounión bulto se concibió de la siguiente manera: Se depositarían nanopartículas de CdS sobre fibras de acetato celulosa (AC) por baño químico (para así tener estructuras cubiertas de CdS con alta relación longitud/diámetro), y se mezclarían estas fibras recubiertas de CdS (CdS(AC)) con P3HT en una misma solución (formándose así la solución de la heterounión bulto CdS(AC):P3HT), y luego se depositaría dicha solución, por goteo, sobre el sustrato de interés.

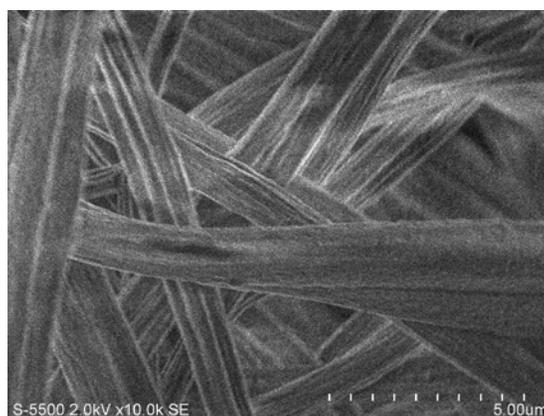
El depósito de la película de CdS sobre las fibras de acetato celulosa (AC), se logró mediante la inmersión de las fibras en la solución de baño químico precursora de CdS (solución CdS-0), durante 3 horas a 60⁰C. El color de las fibras cambió de blanco a amarillo,

y así se mantuvo después de terminar el baño químico y someter las fibras a baño ultrasónico y a varios lavados con abundante agua destilada.

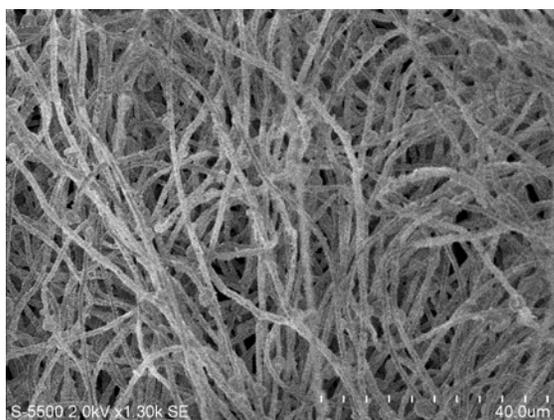
En la figura 3.13, se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés), de: (a) y (b): fibras de acetato celulosa (AC), con aumentos de 1.3k y 10k, respectivamente; (c), (d), (e) y (f): fibras de AC recubiertas con CdS mediante baño químico (CdS(AC)), con aumentos de 1.3k, 10k, 30k y 50k, respectivamente; (g), (h), (i) y (j): fibras de CdS(AC), luego de inmersión en dimetilsulfóxido (DMSO) durante 1.5 horas, agitación durante 10 minutos, y depósito mediante goteo sobre ITO, con aumentos de 10k, 10k, 35k y 150k, respectivamente.



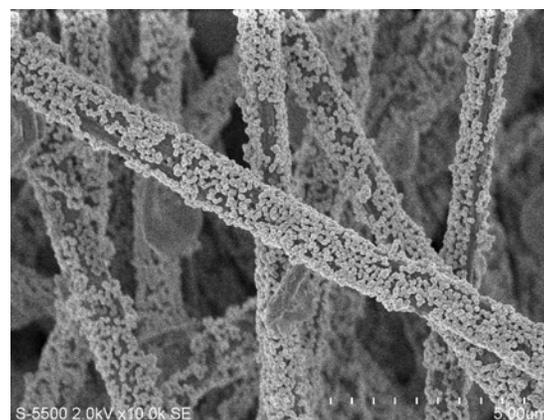
(a)



(b)



(c)



(d)

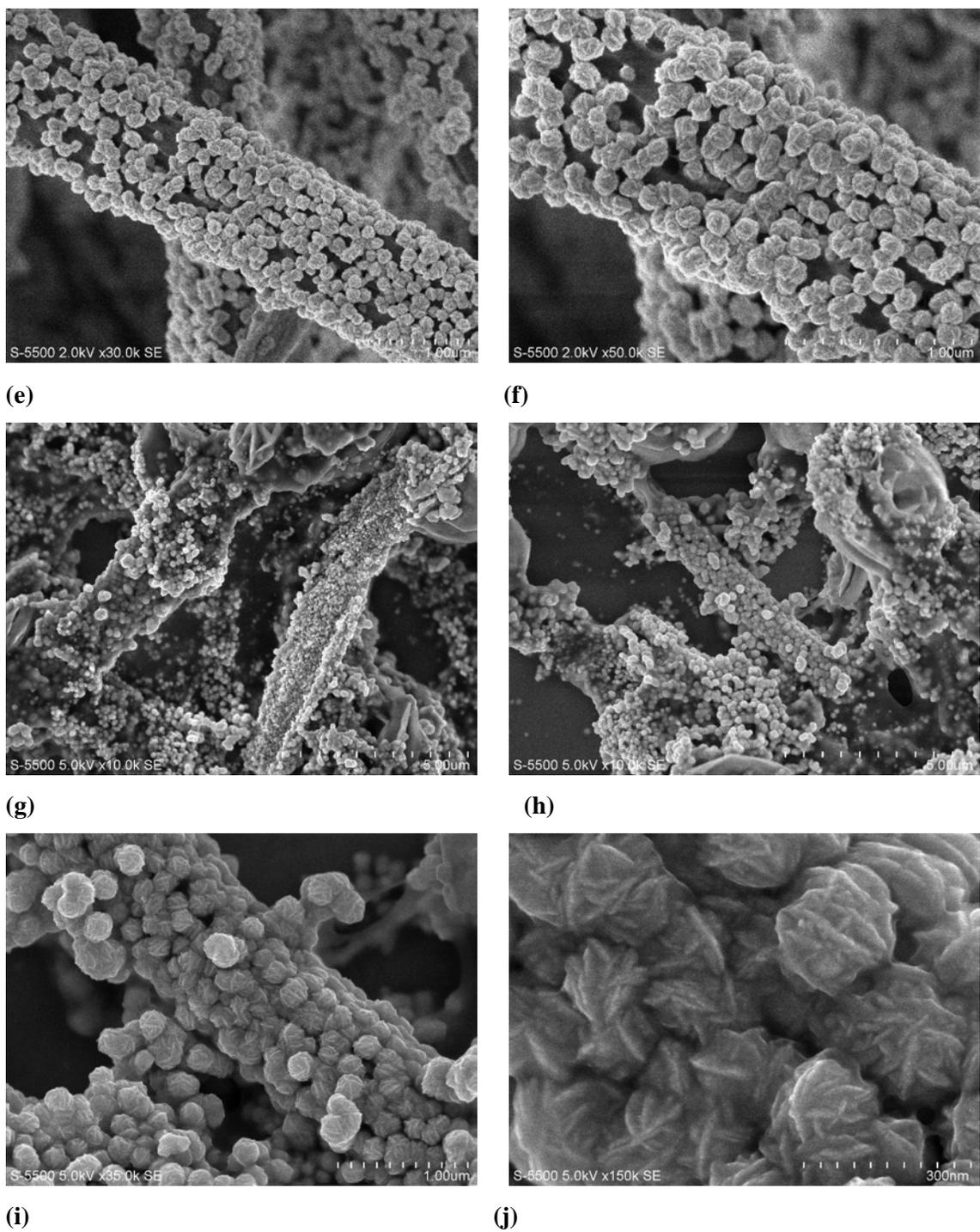


Figura 3.13 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de: (a) y (b): fibras de acetato celulosa (AC) (1.3k y 10k, respectivamente); (c), (d), (e) y (f): fibras de AC recubiertas de CdS mediante baño químico (CdS(AC)) (1.3k, 10k, 30k y 50k, respectivamente); (g), (h), (i) y (j): fibras de CdS(AC), luego de inmersión en dimetilsulfóxido (DMSO) durante 1.5 horas,

agitación durante 10 minutos, y depósito mediante goteo sobre ITO (10k, 10k, 35k y 150k, respectivamente).

Las imágenes 3.13c, d, e y f, muestran que en la superficie de las fibras de acetato celulosa (AC), las cuales forman sustratos cilíndricos flexibles, se depositan partículas de CdS de tamaño uniforme (100 – 200 nm de diámetro). Se observa, además, que estas partículas cubren en gran medida, aunque no totalmente, la superficie de las fibras. Las partes no cubiertas de CdS podrían, por un lado, afectar el transporte de electrones a través del CdS y, por otro, propiciar la disolución de las fibras, si el tiempo de dispersión de las mismas en DMSO es muy largo. Las imágenes 3.13g, h, i y j muestran que, luego de dispersarse en DMSO, las fibras perduran aunque más cortas; se observa, además, un redeposición de partículas de CdS.

Si comparamos las imágenes 3.1b (CdS depositado por baño químico sobre vidrio (sustrato plano rígido) (aumento: 40k)) y 3.13g (CdS depositado por baño químico sobre fibras de acetato celulosa (sustrato cilíndrico flexible) y con dispersión en DMSO (aumento: 10k)), observaremos que el CdS depositado sobre el sustrato plano rígido es una película compacta, mientras que el depósito de CdS sobre fibras permite crear, en cierto grado, una red tridimensional de partículas de CdS, interconectada y con espacios internos, que debe propiciar una mayor área de contacto con el P3HT. Una mayor área de la interfase CdS/P3HT, debe favorecer la disociación de excitones en dicha interfase.

Las partículas observadas en la anterior figura, son conglomerados de pequeños cristales. La cristalinidad de las fibras de acetato celulosa sin y con CdS, y de la película de CdS depositada sobre sustrato plano rígido, se analizó por difracción de rayos X (XRD, siglas en inglés), y los resultados se muestran en la siguiente figura.

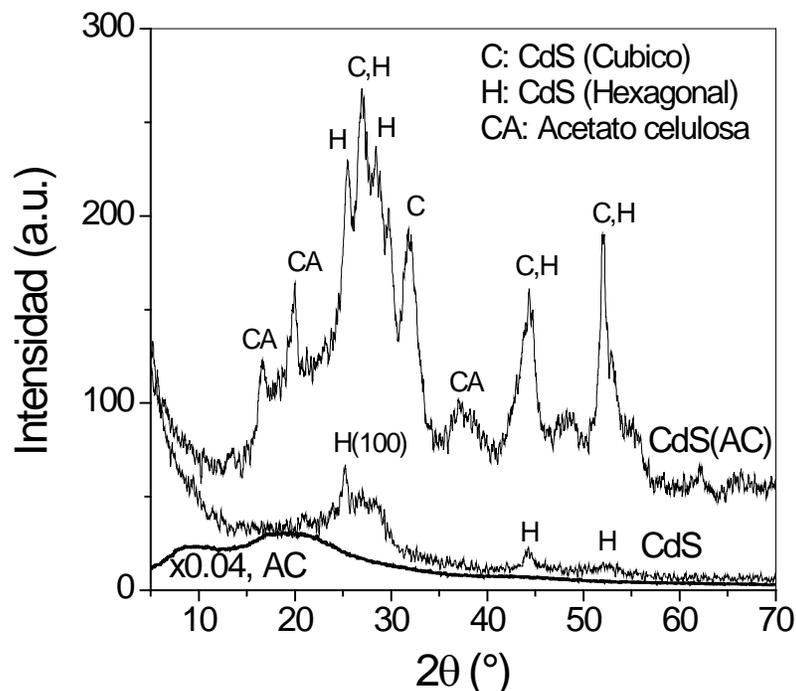


Figura 3.14 Espectro de difracción de rayos X de fibras de acetato celulosa (AC), de película de CdS depositada por baño químico sobre fibras de acetato celulosa (CdS(AC)), y de película de CdS depositada por baño químico sobre sustrato de vidrio.

La figura 3.14 muestra que la fibra de AC tiene dos picos anchos, para 2θ igual a 10° y 20° . El primero pudiera deberse a cierto orden de largo rango, debido a interacciones intermoleculares, el cual desaparece con la inmersión de las fibras en la solución precursora de CdS. El segundo pico pudiera provenir de la difracción en los planos cristalinos (0 2 1), (0 0 2) o (1 0 1) de la fase monoclinica de la celulosa (JCPDS 03-0226). Por otro lado, el CdS depositado sobre vidrio, muestra una estructura hexagonal (JCPDS 41-1049, Greenockite), con el (1 0 0) como plano cristalino preferencial, lo cual es consecuencia del crecimiento de los cristales sobre un sustrato plano rígido. El diámetro promedio de dichos cristales es de 13.7 nm , determinado mediante la ecuación de Scherrer. Por su parte, el CdS depositado sobre las fibras de AC contiene la fase cristalina cúbica (JCPDS 10-0454, Hawleyite) y la hexagonal, sin planos cristalinos preferenciales. Esto pudiera deberse al crecimiento de los cristales en las condiciones con menos restricciones tridimensionales, que ofrecen las fibras. El tamaño promedio de los cristales de CdS crecidos sobre las fibras, es de 13.2 nm (ecuación de Scherrer). Todo lo anterior sugiere que características del

sustrato como la geometría y la flexibilidad, apenas influyen en el tamaño de los cristales de CdS, pero influyen significativamente en el tipo de estructura cristalina de dichos cristales.

En la siguiente figura, se muestran las curvas del coeficiente de absorción (α) vs. energía del fotón, para las películas de CdS y P3HT (α se determinó a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia especular). También se muestra la curva de la razón entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión (relación de Kubelka-Munk) vs. energía del fotón, para la película de CdS(AC) (esta curva se determinó a partir de mediciones de reflectancia difusa (R)). El gap de cada película se determinó mediante la intersección (o extrapolación) de las curvas, en el eje de las energías de los fotones.

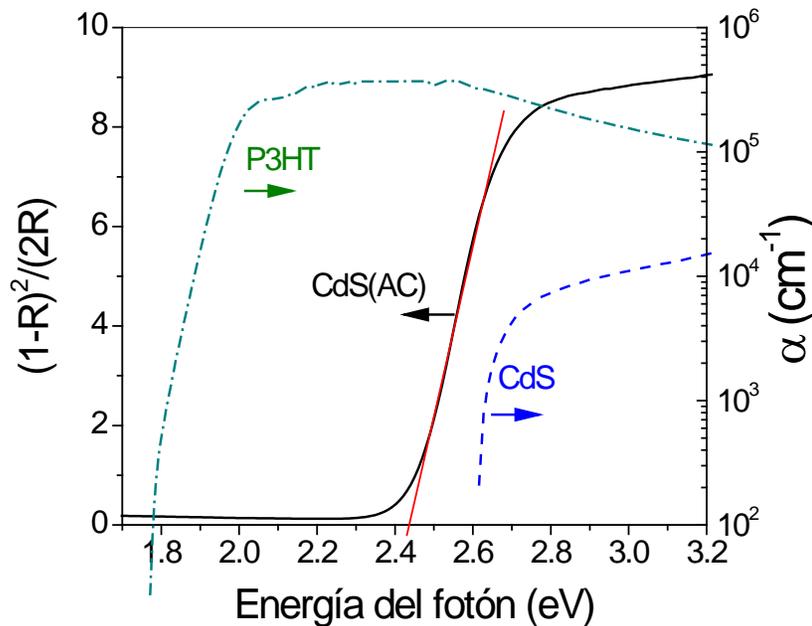


Figura 3.15 Coeficiente de absorción (α) vs. energía del fotón, para las películas de CdS (Baño químico, 3h a 60⁰C) y P3HT (Goteo, 4.3mg/ml(1,2-diclorobenceno)), y razón entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión (relación de Kubelka-Munk) vs. energía del fotón, para la película de CdS(AC)(Goteo, 15mg/ml(dimetilsulfóxido)).

Ya que las fibras de AC no absorben en la parte visible del espectro de la radiación, la extrapolación de la pendiente de la curva de CdS(AC), indica el gap del CdS depositado sobre las fibras, el cual es de 2.43 eV, muy cercano al reportado para el CdSpolicristalino

cúbico ($2.40 - 2.42 \text{ eV}$)²⁵. Por otro lado, la curva del coeficiente de absorción del CdS depositado sobre vidrio, indica un gap de 2.6 eV , muy cercano al reportado para el CdShexagonal²⁵. Lo anterior evidencia que el gap está relacionado con el tipo de estructura cristalina y que, en el caso del CdS depositado sobre fibras de AC, predomina la estructura cristalina cúbica sobre la hexagonal. Por su parte, la curva del coeficiente de absorción del P3HT indica un gap de alrededor de 1.8 eV , y muestra altos valores de dicho coeficiente para energías mayores que el gap (todo ello fundamenta el empleo del P3HT como absorbedor de la radiación, en celdas solares del tipo CdS/P3HT).

A continuación se muestran las curvas de conductividad y fotoconductividad, de las películas de CdS (Baño químico, 3h a 60°C) y CdS(AC) (Goteo, 15mg/ml (Dimetilsulfóxido)).

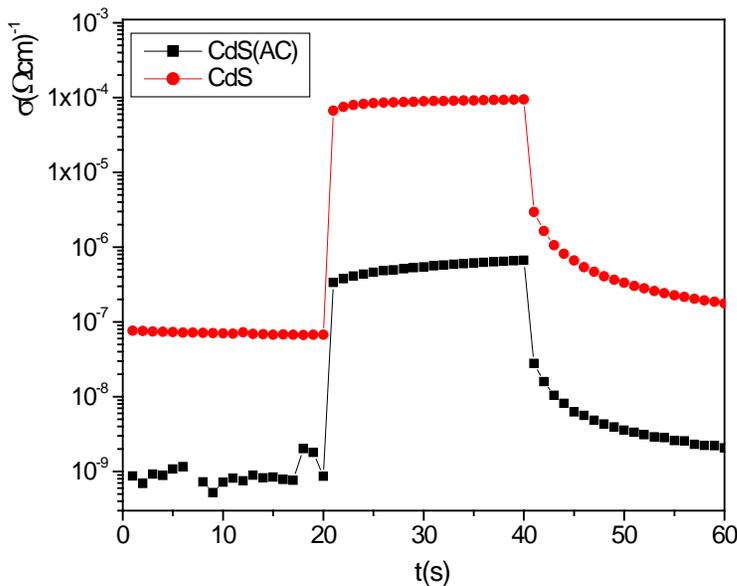


Figura 3.16 Conductividad y fotoconductividad de películas de CdS y CdS(AC).

Se observa que la conductividad (en oscuridad) de la película de CdS, es dos órdenes superior a la de CdS(AC), así como la fotoconductividad. Consideramos que este comportamiento se debe, fundamentalmente, a que las nanopartículas de CdS no cubren toda la superficie de las fibras de AC (ver figura 3.13), y como las fibras son un material aislante, esto afecta el transporte de electrones. El recubrimiento incompleto mencionado,

además, propicia que el DMSO disuelva las partes expuestas de las fibras, y se formen aglomerados de material aislante. Como se verá más adelante, estos factores afectan el desempeño de las celdas.

Las celdas solares de CdS(AC) y P3HT se concibieron del tipo de heterounión bulto. Como se indicó en el primer capítulo, la morfología de la unión donador/aceptor influye significativamente en el desempeño de las celdas de este tipo, y dicha morfología está determinada por los materiales y solventes empleados y las condiciones específicas de elaboración de la unión. Como se explicó en el capítulo 2, para hacer la heterounión bulto CdS(AC):P3HT, primero se dispersó CdS(AC) en dimetilsulfóxido (DMSO) y se disolvió P3HT en 1,2-diclorobenceno (DCB), y luego se mezclaron ambas soluciones, y la solución resultante se depositó por goteo sobre el sustrato. Se variaron distintos parámetros en las condiciones de elaboración de la heterounión y se evaluó, mediante microscopía óptica, la influencia de los mismos en la morfología de dicha heterounión. Los parámetros variados fueron: 1) Razón de volúmenes DCB:DMSO (1:2, 3:1, 3.5:1), 2) Razón de masas CdS(AC):P3HT (1:1, 1:2, 2:1), y 3) Condiciones de secado (rápido (< 15 *minutos*) o lento) de la heterounión CdS(AC):P3HT.

En la siguiente figura se muestran imágenes de microscopía óptica, en modo de transmisión, de películas de heterounión bulto CdS(AC):P3HT, con diferentes relaciones de volúmenes de solventes (DCB:DMSO), diferentes relaciones de masas aceptor:donor (CdS(AC):P3HT), y diferentes procesos de secado (rápido o lento) de la película con la heterounión. La longitud horizontal de cada imagen corresponde a 1.4 mm.

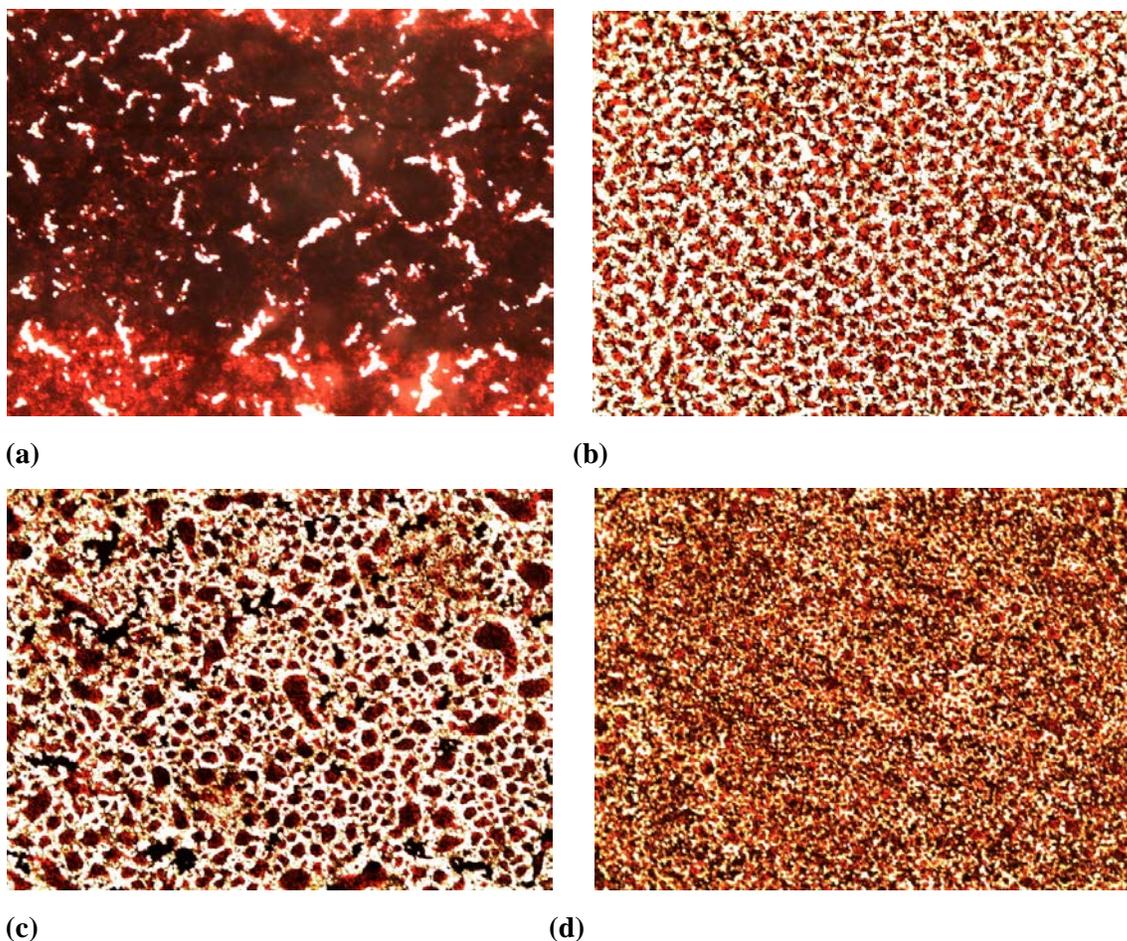


Figura 3.17 Imágenes de microscopía óptica de heterouniones bulto CdS(AC):P3HT depositadas por goteo sobre vidrio: a) Heterounión H0: CdS(AC):P3HT (1:1), secado rápido, DCB:DMSO (3:1); b) Heterounión H1: CdS(AC):P3HT (1:1), secado rápido, DCB:DMSO (3.5:1); c) Heterounión H2: CdS(AC):P3HT (1:1), secado lento, DCB:DMSO (3.5:1); d) Heterounión H3: CdS(AC):P3HT (2:1), secado rápido, DCB:DMSO (3.5:1).

Las concentraciones de las diferentes heterouniones fue: H0: 20mg/ml; H1 y H2: 6.6mg/ml; y H3: 9.9 mg/ml. El secado lento se realizó dejando la película 2 horas a 23⁰C, y luego 1 hora a 50-60⁰C. El secado rápido se logró en 30 minutos a 70⁰C.

Manteniendo constante la relación de masas CdS(AC):P3HT igual a 1:1, y el secado rápido, se varió la relación de volúmenes de los solventes. En los casos en que el volumen de DCB fue menor que el DMSO, por ejemplo DCB:DMSO igual a 1:2, se observó que el P3HT no

se disolvió en la solución de CdS(AC):P3HT, y formó conglomerados (no se muestra la imagen aquí). La figura 3.17a (heterounión: H0), muestra el caso en que el volumen de DCB es mayor que el de DMSO (específicamente 3:1); se observa que el P3HT se disuelve formando amplias zonas de color naranja y que la película de CdS(AC):P3HT presenta fracturas, las cuales provocan cortocircuito en la celda (contacto del oro evaporado y el ITO). La figura 3.17b (heterounión: H1), muestra el caso en que el volumen de DCB se incrementa un poco más hasta obtener la relación 3.5:1; en este caso, la película de la heterounión muestra un patrón más homogéneo, no se producen fracturas visibles ópticamente y, como se verá luego, las celdas elaboradas con esta heterounión no presentan cortocircuito. Estos resultados ilustran la importancia de la relación de volúmenes de los solventes DCB y DMSO, en la morfología de la heterounión CdS(AC):P3HT lo cual, como se verá luego, influye decisivamente en el comportamiento de las celdas.

El comportamiento anterior se debe a que el P3HT se disuelve bien en solventes no polares como el tolueno (T), pero no en solventes polares como el dimetilsulfóxido (DMSO); y las fibras de CdS(AC), por su parte, se dispersan bien en solventes polares como el DMSO, pero no en solventes no polares como el tolueno. En estas condiciones, la relación de volúmenes de los solventes, es un factor clave para obtener películas homogéneas con la heterounión bulto CdS(AC):P3HT. Como ya se indicó, una relación de volúmenes DCB/DMSO de 3.5:1, es adecuada para este propósito.

Las figuras 3.17b y c (heterouniones: H1 y H2, respectivamente), ilustran la influencia del secado en la morfología de la heterounión CdS(AC):P3HT. Ambas imágenes corresponden a heterouniones con la relación de masas CdS(AC):P3HT igual a 1:1, y la relación de volúmenes de solventes DCB:DMSO igual a 3.5:1; la diferencia entre ellas es que, en el caso de 3.17b, el secado de la heterounión depositada por goteo sobre el sustrato es rápido, y en el caso de 3.17c, dicho secado es lento. Se observa que el secado lento propicia la separación de fases, posiblemente debido a que la presencia de DMSO afecta la solubilidad del polímero. Como se indicó en el capítulo 1, conviene que en las heterouniones bulto exista cierta segregación vertical de fases para facilitar el transporte de portadores de carga,

pero la segregación horizontal de fases, o la excesiva segregación del tipo que sea, afecta el desempeño de la celda, porque disminuye el área del contacto donador/aceptor.

La relación de masas CdS(AC):P3HT, también influye en la morfología de la heterounión. Las figuras 3.17b y d (heterouniones: H1 y H3, respectivamente), muestran heterouniones con la misma relación de volúmenes de solventes (DCB:DMSO igual a 3.5:1), con secado rápido de la heterounión, y con diferentes relaciones de masas: en la figura 3.17b, la relación de masas CdS(AC):P3HT es igual a 1:1, y en la figura 3.17d, es igual a 2:1. Para las mismas condiciones de 3.16b y 3.16d, pero con una relación de masas CdS(AC):P3HT igual a 1:2, se obtiene una imagen (no mostrada aquí), con grandes zonas oscuras, que indican agrupación de P3HT no disuelto. En la figura 3.17d parece observarse una heterounión más homogénea, con menos agrupación de polímero, y menos segregación de fases, que en la 3.17b. Lo anterior indica que menor cantidad de P3HT, y mayor cantidad de CdS(AC), favorecen la disolución del P3HT, y su distribución más homogénea por toda la heterounión.

Con las heterouniones bulto CdS(AC):P3HT anteriores, se fabricaron celdas solares. Dichas celdas fueron de dos tipos: celdas con estructura convencional ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al (M1, M2 y M3), y celdas con estructura invertida ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au (N1, N2 y N3). Las celdas M1 y N1 emplean la heterounión H1 (figura 3.17b), M2 y N2 emplean la H2 (figura 3.17c), y M3 y N3 emplean la H3 (figura 3.17d). Las celdas con la heterounión H0 dieron cortocircuito. En las celdas N1-N3, se depositó una delgada capa de CdS (por baño químico, 1.5 horas a 60⁰C (espesor: 50 nm) sobre el ITO, y sobre ella se depositó, por goteo, la heterounión bulto CdS(AC):P3HT.

La siguiente figura muestra las curvas ($J - V$) de celdas del tipo ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al (estructura convencional), con diferentes heterouniones bulto CdS(AC):P3HT (H1, H2 y H3).

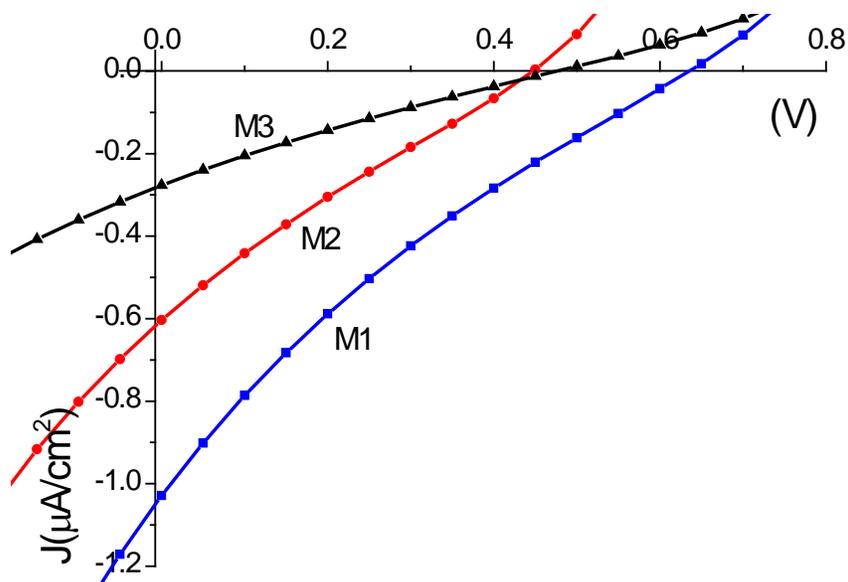


Figura 3.18 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/PEDOT:PSS/CdS(AC):P3HT/Al (estructura convencional), con diferentes heterouniones bulto CdS(AC):P3HT (H1, H2 y H3). $I = 100 \text{ mWcm}^{-2}$.

La siguiente tabla muestra los parámetros de salida (J_{sc}, V_{oc}, FF), y la eficiencia de conversión de potencia (η) de las celdas presentes en la figura 3.18.

Tabla 3.7 Parámetros de salida (J_{sc}, V_{oc}, FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 3.18.

| Celda | m(CdS(AC)): m(P3HT) | Secado | J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | V_{oc} (V) | FF | η ($\times 10^{-3}\%$) |
|-------|------------------------|--------|---|-----------------|------|----------------------------------|
| M1 | 1:1 | Rápido | 1.03 | 0.64 | 0.19 | 0.12 |
| M2 | 1:1 | Rápido | 0.6 | 0.45 | 0.22 | 0.06 |
| M3 | 2:1 | Lento | 0.28 | 0.48 | 0.22 | 0.03 |

La siguiente figura muestra las curvas ($J - V$) de celdas del tipo ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au (estructura invertida), con diferentes heterouniones bulto CdS(AC):P3HT (H1, H2 y H3).

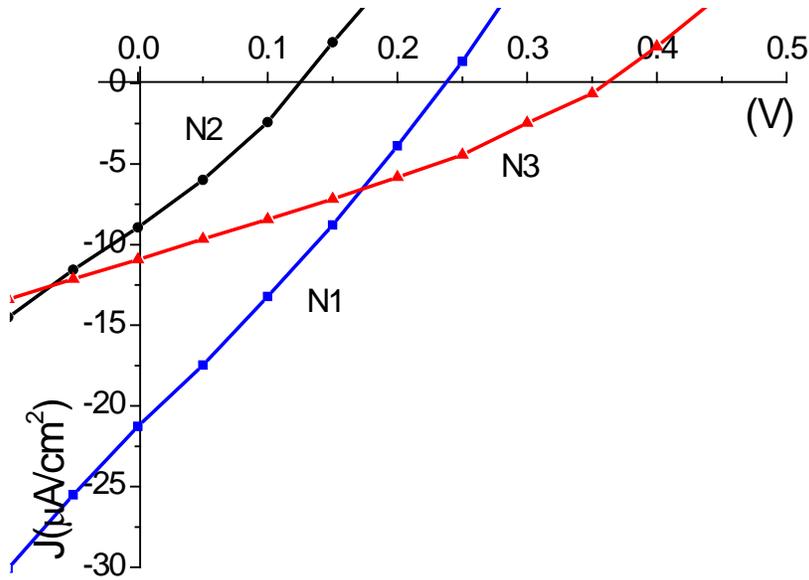


Figura 3.19 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/CdS/CdS(AC):P3HT/CP/Au (estructura invertida), con diferentes heterouniones bulto CdS(AC):P3HT (H1, H2 y H3). $I = 100\text{mWcm}^{-2}$.

La siguiente tabla muestra los parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF), y la eficiencia de conversión de potencia (η) de las celdas presentes en la figura 3.19.

Tabla 3.8 Parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 3.19.

| Celda | m(CdS(AC)): m(P3HT) | Secado | J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | V_{oc} (V) | FF | η ($\times 10^{-3}\%$) |
|-------|------------------------|--------|---|-----------------|------|----------------------------------|
| N1 | 1:1 | Rápido | 21.3 | 0.24 | 0.26 | 1.3 |
| N2 | 1:1 | Rápido | 8.94 | 0.12 | 0.28 | 0.3 |
| N3 | 2:1 | Lento | 10.9 | 0.36 | 0.3 | 1.2 |

La figura 3.18 muestra que la celda M1, tiene mayor densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y mayor voltaje de circuito abierto (V_{oc}), que la M2. La única diferencia entre ambas celdas es que la M1 emplea una heterounión CdS(AC):P3HT secada rápidamente (H1), mientras que la M2 emplea una secada lentamente (H2). Las figuras 3.17b (H1) y

3.17c(H2), muestran que la heterounión secada rápidamente (H1) presenta un morfología más homogénea, lo que se debe a que el menor tiempo de secado impide que la segregación de fases ocurra en un grado mayor (como sí ocurre en el caso de secado lento (H2)). Una excesiva segregación de las fases, disminuye significativamente el área de la interfase donador/aceptor. A través de esta interfase se realiza el proceso de diociación de excitones, por lo que una disminución del área de la misma afecta los procesos de disociación de excitones y de generación de portadores de carga lo que, a su vez, afecta la eficiencia de la celda. Lo mismo se observa para las celdas N1 y N2 (figura 3.19).

El efecto de la relación de masas CdS(AC):P3HT en el desempeño de las celdas, es notable. La figura 3.18 muestra que la celda M3 tiene menor densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), y también menor voltaje de circuito abierto (V_{oc}), que la M1. La única diferencia entre ambas celdas es que la M3 emplea una heterounión CdS(AC):P3HT con mayor cantidad de CdS(AC) y menor cantidad de P3HT que la M1. Dado que el P3HT cumple la función de absorbedor en estas celdas, una disminución del mismo provoca una reducción en el proceso de fotoabsorción y generación de excitones, lo que debe provocar (y así se observa) una disminución en la J_{sc} . Un efecto similar se observa en las celdas N1 y N3 (figura 3.19).

La configuración de las celdas, y los contactos metálicos, también influyen en el desempeño de las mismas. Las celdas M1, M2 y M3 (figura 3.18) tienen configuración convencional, mientras que N1, N2 y N3 (figura 3.19) tienen configuración invertida. Una desventaja de la configuración convencional, es que el cátodo se ubica en la parte superior de la celda, la cual está más expuesta al oxígeno ambiental que la inferior. Para el mejor funcionamiento de las celdas, se requiere que los cátodos tengan pequeña función de trabajo pero, lamentablemente, esto implica también que son muy reactivos. Al reaccionar con el oxígeno ambiental, estos metales se oxidan, y la capa de óxido formada suele actuar como una barrera a la colección de portadores de carga lo que afecta, sobre todo, a la densidad de la corriente de cortocircuito. La configuración invertida, por su parte, tiene el ánodo en su parte superior, el cual suele ser un material conductor de alta función de trabajo y, por tanto, químicamente estable. Como se observa en las figuras 3.18 y 3.19, las celdas con configuración convencional (M1-M3), que poseen como cátodo el Al, el cual es

un metal de relativamente baja función de trabajo ($4.06 - 4.41 \text{ eV}$), generan densidades de corriente de cortocircuito un orden menor que las celdas de configuración invertida (N1-N3), las cuales tienen el ánodo en la parte superior de la celda, el cual es carbón conductor (5 eV) y Au ($5.1 - 5.47 \text{ eV}$). La interacción físico-química específica del P3HT con el Al, y con el carbón conductor y el Au, puede haber influido también en dicho resultado.

En muchos estudios reportados, las celdas con heterounión bulto muestran mayores eficiencias que las bicapas planares con los mismos materiales, lo que se debe a que, en las primeras, el área del contacto donador/aceptor es mayor que en las segundas, lo que favorece los procesos de disociación de excitones y de generación de portadores de carga. Sin embargo, las celdas de heterounión bulto CdS(AC):P3HT mostradas aquí, presentan más bajas eficiencias que celdas bicapas planares del tipo CdS/P3HT. Consideramos que una posible explicación es la siguiente: las fibras AC son aislantes y se disuelven en DMSO; por tanto, las regiones de fibras no recubiertas de CdS pueden tener dos efectos negativos: el primero, es que actúen como zonas aislantes que afectan el transporte de los electrones que vienen moviéndose a través de las partículas de CdS interconectadas, depositadas sobre las fibras; y el segundo, es que posibiliten el ataque del DMSO en dichas zonas no recubiertas, lo que puede provocar la liberación de muchas moléculas de AC dentro de la heterounión las cuales, al secarse la película, pueden formar grandes zonas aislantes dentro de la heterounión, afectando el transporte de portadores. Las tablas 3.8 y 3.7 muestran que, de los parámetros de salida, los que más se afectan son la J_{sc} y el FF , lo que es característico de dispositivos con baja movilidad de portadores y alta resistencia en serie. Algunas sugerencias, con vistas a trabajos futuros, para eliminar este problema, son: 1) incrementar el recubrimiento de las fibras con nanopartículas de CdS, modificando las condiciones de depósito, y 2) emplear fibras poliméricas semiconductoras (en vez de aislantes), en heterouniones bultos para celdas solares.

En la actualidad, el grupo de trabajo de la Dra.Hailin, se encuentra desarrollando heterouniones bulto del tipo CdS:P3HT, mediante la mezcla directa de nanopartículas de CdS con el P3HT, y heterouniones bicapa rugosa, mediante el depósito por goteo de

películas de P3HT, sobre películas rugosas formadas por nanopartículas de CdS, depositadas por spray y spin-coating²⁶.

Referencias:

1. Mary D. Archer and Robert Hill, Editors, **Clean electricity from photovoltaics**, *Imperial College Press*, (2001).
2. Mary D. Archer and Arthur J. Nozik, Editors, **Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion**, *Imperial College Press*, (2008).
3. Tetsuo Soga, Editor, **Nanostructured materials for solar energy conversion**, *Elsevier*,(2006).
4. Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen, **Plastic Solar Cells**, *Advanced Functional Materials*, 11, (2001), 15-26.
5. Alex C. Mayer, Shawn R. Scully, Brian E. Hardin, Michael W. Rowell, and Michael D. McGehee, **Polymer-based solar cells**, *materials today*, 10, (2007), 28-33.
6. Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Yongye Liang, Guanwen Yang, Yang Yang, Luping Yu, Yue Wu and Gang Li, **Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency**, *nature photonics*, 3, (2009), 649-653.
7. Yongye Liang, Zheng Hu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu, **For the bright future-Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%**, *Advanced Energy Materials*, 22, (2010), E135-E138.
8. Marisol Reyes-Reyes, Kyungkon Kim, James Dewald, Román López-Sandoval, Aditya Avadhanula, Seamus Curran and David L. Carroll, **Meso-structured formation for enhanced organic photovoltaic cells**, *Organic Letters*, 7, (2005), 5749-5752.
9. Hung-Chou Liao, San-Yuan Chen, Dean-Mo Liu, **In-situ CdS single-crystal nanorods via P3HT polymer as a soft template for enhancing photovoltaic performance**, *Macromolecules*, 42, (2009), 6558-6563.

10. J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata and K. Takahashi, **Efficient organic solar cells by penetration of conjugated polymers into perylene pigments**, *Journal of Applied Physics*, 96, (2004), 6878-6883.
11. DhananjayaKekuda, Jen-Hsien Huang, Kuo-Chuan Ho, and Chih-Wei Chu, **Modulation of donor-acceptor interface through thermal treatment for efficient bilayer organic solar cells**, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, (2010),2764–2768.
12. DhananjayaKekuda, Hao-Shing Lin, MengChyi Wu, Jen-Shein Huang, Kuo-Chuan Ho, Chih-Wei Chu, **The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly(3-hexylthiophene)/C70 bilayer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, (2011), 419–422.
13. L.N.S.A. Thummalakunta, Chian Haw Yong, KrishnamoorthyAnanthanarayanan, Joachim Luther, **P3HT based solution-processed pseudo bi-layer organic solar cell with enhanced performance**, *Organic Electronics*, 13, (2012), 2008–2016.
14. H. Metin, R. Esen, **Annealing studies on CBD grown CdS thin films**, *Journal of Crystal Growth*, 258, (2003), 141–148.
15. M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers, **Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction**, *Journal of Applied Physics*, 75, (1994), 1557-1564.
16. K.V. Zinoviev, O. Zelaya-Angel, **Influence of low temperature thermal annealing on the dark resistivity of chemical bath deposited CdS films**, *Materials Chemistry and Physics*, 70, (2001), 100–102.
17. J. Hiie, K. Muska, V. Valdna, V. Mikli, A. Taklaja, A. Gavrilov, **Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films**, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 7008-7012.
18. Edwin Pineda, **Tesis de Maestría**, (2010).
19. R. K. Ahrenkiel, D.H. Levi, S. Johnston, W. Song, D. Mao, A. Fischer, NREL/CP-530-22950UC Category: 1250, (1997).
20. ChiatzunGoh, Shawn R. Scully, Michael D. McGehee, **Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells**, *Journal of Applied Physics*, 101, (2007), 114503.

21. Brian C. O'Regan and Frank Lenzmann, **Charge transport and recombination in a nanoscale interpenetrating network of n-type and p-type semiconductors: Transient photocurrent and photovoltage studies of TiO₂/Dye/CuSCN photovoltaic cells**, *Journal of Physical Chemistry B*, 108,(2004), 4342-4350.
22. Fangyang Liu, Yanqing Lai, Jun Liu, Bo Wang, SanshuangKuang, Zhian Zhang, Jie Li, Yexiang Liu, **Characterization of chemical bath deposited CdS thin filmsat different deposition temperature**, *Journal of Alloys and Compounds*, 493, (2010), 305–308.
23. H. Cortina, E. Pineda, J. Campos, M.E. Nicho, and H. Hu, **Photogenerated charge carrier recombination processes in CdS/P3OT solar cells: effect of structural and optoelectronic properties of CdS films**, *The European Physical Journal Applied Physics*, 55, (2011), 30901.
24. Xiaoxia Jiang, Fei Chen, WeimingQiu, Quanxiang Yan, Yaxiong Nan, HaoXu, Ligong Yang, Hongzheng Chen, **Effects of molecular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Article in press.
25. S. Adachi, **Handbook of Physical Properties of Semiconductors, in: II–VI Compound Semiconductors, vol. 3**, *Kluwer Academic Publishers, Boston*, (2004), 255–273.
26. Claudia Martínez Alonso, **Proyecto Doctoral**, (2010-).

Capítulo 4. Tratamientos Térmicos Pre y Post-Contacto

4.1 Introducción

En el capítulo 1 se señaló que tres de los problemas que presentan las celdas solares con materiales orgánicos, son¹⁻⁴:

1. Limitada absorción de la luz en los semiconductores orgánicos, lo que afecta la fotogeneración de excitones.
2. Pequeña longitud de difusión de los excitones en los semiconductores orgánicos ($5 - 20 \text{ nm}$), lo que significa que los excitones fotogenerados a una distancia de la interfase donador/aceptor mayor que 20 nm , tienen muy pocas probabilidades de llegar a ella, y ser disociados y aprovechados para la generación de portadores de carga.
3. Baja movilidad de portadores de carga en los semiconductores orgánicos ($10^{-7} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), lo que afecta la disociación de pares germinales y el transporte y colección de portadores de carga.

La absorción de la luz en un material depende de su gap, su coeficiente de absorción y su espesor. La solución del primer problema no puede ser el incremento del espesor (debido a los problemas dos y tres), sino el desarrollo de nuevos semiconductores de gap estrecho y el incremento del coeficiente de absorción de semiconductores conocidos, mediante tratamientos térmicos. Una solución del segundo problema, es el desarrollo de morfologías de la unión donador/aceptor, que incrementen el área de contacto entre ambas fases. Dos direcciones de trabajo para la solución del tercer problema son: el desarrollo de morfologías de la unión donador/aceptor, que faciliten el transporte de los portadores de carga hacia los electrodos adecuados; y el mejoramiento de la cristalinidad de los semiconductores orgánicos semicristalinos, para aumentar la movilidad de los portadores dentro de ellos¹⁻⁴.

En el capítulo 1 se indicó que el tipo de solvente empleado, las condiciones de depósito, el tipo de secado (lento o rápido), y el tratamiento térmico pre y post-contacto (tratamiento realizado antes y después de colocar el electrodo superior), influyen significativamente en la morfología de la unión donor-aceptor, en la unión capa activa-electrodos, y en la cristalinidad, las propiedades ópticas (coeficiente de absorción, etc.) y las propiedades eléctricas (movilidad de portadores de carga, etc.) de las películas semiconductoras orgánicas y, con ello, en los procesos de generación y disociación de excitones, disociación de pares germinales, y transporte y colección de portadores de carga y, por tanto, en la eficiencia de las celdas solares orgánicas e híbridas.

En este capítulo se abordará, con mayor grado de detalle, lo reportado sobre este tema, y se presentarán los resultados que hemos obtenidos acerca de la influencia del secado de la película polimérica(P3HT), y del tratamiento térmico pre y post-contacto, en el desempeño de celdas solares con estructura invertida y heterounión bicapa plana CdS/P3HT.

Se han reportado varios estudios sobre la influencia del secado de la capa activa y del tratamiento térmico pre y post-contacto, tanto en heterouniones bulto (donde las fases donor y acepto se depositan mezcladas)⁵⁻¹⁹, como bicapas (donde una fase se deposita sobre la otra)²⁰⁻²². En lo que sigue, se denominarán bajas temperaturas (relativamente) a las estén alrededor de 110°C; moderadas, a las que estén alrededor de 150°C; y altas, a las que estén alrededor de 190°C.

Se ha observado, en general, que en el caso de las heterouniones bulto, el secado rápido de la capa activa donor-aceptor, propicia la formación de una mezcla de ambas fases con gran área de contacto, pero desordenada. Dado que la disociación de excitones ocurre en la interfase donor-aceptor, una gran área de la misma favorece dicha disociación y la generación de portadores de carga. El desorden, sin embargo, afecta el transporte de los portadores hacia los electrodos o contactos.

El secado lento, y el adecuado tratamiento térmico, modifican la morfología de la capa activa, propiciando el adecuado crecimiento de los dominios de las fases, y dando lugar a la

formación de una red tridimensional interpenetrada de ambas fases (en la que puede haber cierta segregación vertical de fases e, incluso, la orientación vertical de ellas), con la cual se obtiene menor área de contacto que en el caso de la mezcla desordenada, pero se crea una estructura que favorece el transporte de los portadores de carga hacia los contactos. El secado lento puede propiciarse, entre otros factores, mediante el empleo de solventes de alto punto de ebullición (ejemplo: 1,2-Diclorobenceno (180°C)). El tratamiento térmico a temperaturas relativamente altas puede provocar el sobrecrecimiento de los dominios, lo que afecta el desempeño de las celdas ya que, en estas condiciones, el mejoramiento del transporte no compensa la pérdida de área de contacto.

Por otro lado, se ha observado que el secado lento y el tratamiento térmico, pueden favorecer la interacción y ordenamiento de las cadenas de polímeros, y aumentar la cristalinidad dentro del material polimérico; este incremento del orden estructural interno, puede incrementar la densidad de estados energéticos extendidos lo que, a su vez, puede provocar un aumento tanto en la absorción de la radiación, como en la movilidad de los huecos en dicha fase, favoreciéndose así la generación y disociación de excitones, la disociación de pares germinales, y el transporte y colección de portadores lo que, por supuesto, favorece el desempeño de las celdas.

Por su parte, el tratamiento térmico post-contacto a temperaturas bajas o moderadas puede, por un lado, mejorar el ordenamiento lateral de las cadenas del polímero cerca del contacto con el metal, dado el efecto bloqueador de éste al crecimiento vertical del polímero y, por otro, aumentar tanto el área como la fortaleza de la interacción en la interfase capa activa-contacto, en virtud de los procesos de difusión del metal y formación de enlaces químicos, lo que puede favorecer la colección de portadores. Sin embargo, el tratamiento post-contacto a altas temperaturas, puede incrementar la resistencia en serie de las celdas.

En el caso de las heterouniones bicapas, no puede provocarse el sobrecrecimiento de las fases con tratamientos térmicos (las fases ya están separadas), y por tanto dichos tratamientos pueden realizarse a temperaturas más elevadas, aunque siempre menores que la temperatura de fundición del polímero de que se trate, ya que por encima de ésta se

produce la degradación del polímero (en el caso del P3HT, dicha temperatura es de $\sim 230^{\circ}\text{C}$). Se ha observado que, en el caso de celdas solares con estructuras convencionales, en las cuales el depósito de la capa polimérica donora sobre el sustrato conductor transparente, antecede al depósito de la capa aceptora, el secado lento de la capa donora, o el adecuado tratamiento térmico de la capa donora secada rápidamente, aumenta su rugosidad, lo que implica un incremento del área del contacto donor-aceptor y, por tanto, un aumento de la disociación de excitones y de la generación de portadores. Por su parte, en el caso de celdas con estructura invertida, en la cual la película de material polimérico donador, se deposita sobre una capa rugosa de material aceptor, el secado lento de la película polimérica permite la adecuación de esta a la superficie rugosa aceptora, lo que implica también un incremento del área del contacto donor-aceptor.

Además, en las heterouniones bicapas, el secado lento y adecuado tratamiento térmico, provocan todos los otros efectos de incremento de la cristalinidad, la absorción de la radiación y la movilidad de huecos, que vimos para el caso de las heterouniones bulto, por lo que es de esperar que el secado lento de la capa polimérica, y el adecuado tratamiento térmico, propicien un significativo mejoramiento del desempeño de las celdas solares bicapas.

A continuación se muestran algunos ejemplos específicos de incremento de eficiencia mediante tratamientos térmicos, en celdas con heterounión bulto (en lo que sigue, las heterouniones se representan de la siguiente forma: Donor:Aceptor (heterounión bulto), y Donor/Aceptor (heterounión bicapa)).

En un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, un tratamiento térmico post-contacto a 155°C , durante 3 minutos, provocó un incremento de la eficiencia de 2.4 a 5.2%⁵; en otro del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Sm/Al, se elevó la eficiencia de menos de 0.4 a 2.8%, mediante el horneado post-contacto a 130°C , durante 4 minutos⁶; en un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, con 100 nm de capa activa secada rápidamente (debido al empleo del cloroformo como solvente), y con horneado pre-contacto a 110°C durante 4 minutos, se obtuvo una eficiencia de 3.1%, mientras que con

un dispositivo similar, con 300 nm de capa activa secada lentamente (por empleo del ortodichlorobenceno como solvente), y sin tratamiento térmico, se obtuvo una eficiencia de 3.7%⁷; en uno del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, un tratamiento post-contacto a 150°C, durante 30 minutos, incrementó la eficiencia de menos del 1% hasta un 5%⁸; el tratamiento pre-contacto a 110°C, durante 10 minutos, de un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, elevó su eficiencia de 3.52 a 4.37%⁹; en un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, un tratamiento pre-contacto a 110°C, durante 20 minutos, elevó la eficiencia de 1 a 2.8% (sin tratamiento post-contacto), y un post-contacto a 110°C, durante 10 minutos, la elevó a 3.2% (sin tratamiento pre-contacto)¹⁰; regulando el tiempo de giro (y con ello el tiempo de secado) de la capa activa P3HT:PCBM depositada por spin coating, se obtuvo un incremento de eficiencia de 1.2 (secado rápido) a 3.6% (secado lento)¹¹; en una celda del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, el tratamiento térmico post-contacto favoreció una moderada difusión del Al hacia el interior de la capa activa, lo que disminuyó la resistencia de contacto entre la capa activa y el Al, y elevó la eficiencia de 1.52 a 2.26%¹⁵; en un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Cátodo, donde la capa activa P3HT:PCBM se depositó por spray, un horneado de la película de la capa activa en vapor caliente de solvente (HSVA, siglas en inglés) a 55°C durante 2 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 130°C durante 10 minutos, permitió elevar la eficiencia de la celda de 1.73 (caso sin HSVA) a 3.61%¹⁷.

En el caso de celdas bicapas, un tratamiento térmico pre-contacto a 140°C durante 50 minutos, en un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/ICBA/Ca/Al, logró elevar la eficiencia desde 2.4 hasta 5.9%, lo cual se atribuyó a que el tratamiento térmico incrementó la difusión del ICBA en el P3HT (lo que aumentó el área de contacto), y aumentó la cristalinidad del ICBA (lo que elevó la movilidad de portadores); es conveniente añadir que, en este caso, se produjo cierta mezcla entre el ICBA y el P3HT aún sin tratamiento térmico, debido a que el solvente empleado para el ICBA (el diclorometano (DCM)), disolvió un poco el P3HT cuando la capa de ICBA fue depositada sobre la capa de P3HT²⁰; una celda del tipo ITO/PEDOT:PSS/F8T2/C₇₀/Al, elevó su eficiencia de 0.4 a 3.4% mediante el horneado a 200°C, durante 1 hora, de la película de F8T2, antes de depositar el

material aceptor de electrones (C_{70}) sobre ella²¹; un dispositivo del tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/ C_{70} /Al, con diferentes solventes para la película polimérica (Cloroformo, Xileno, Diclorobenceno y Triclorobenceno), con 30 minutos entre el depósito del P3HT y el horneado pre-contacto (a 110°C, durante 1 hora), y con tratamiento post-contacto a 150°C por 30 minutos, mostró una eficiencia de 1.04% con el solvente Cloroformo (secado rápido) y una de 3.56% con el Triclorobenceno (secado lento)²². A pesar de la similitud de algunos de estos dispositivos, las condiciones específicas de elaboración varían de un caso a otro, y se observa que las condiciones óptimas de secado y de tratamiento térmico que dan las mayores eficiencias, dependen del sistema específico de que se trate.

Los resultados e interpretaciones antes descritos tienen gran importancia, porque indican que con procedimientos muy sencillos (simples modificaciones en las condiciones de depósito, y tratamientos térmicos a moderadas temperaturas), se puede mejorar tanto la morfología de la unión donador-aceptor, como las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales, con lo que se puede lograr un impacto favorable, directo y significativo en el desempeño de las celdas.

Se pudo observar en un párrafo anterior, que una gran parte de los estudios reportados sobre influencias de procesos de secado y de tratamientos térmicos, se hicieron en celdas con capas activas del tipo P3HT-PCBM, lo cual se debe al enorme interés que despertó esta capa activa en la comunidad científica fotovoltaica orgánica, por los excelentes resultados que se logran con ella; en esta capa activa el P3HT hace funciones de absorbedor, donador de electrones y transportador de huecos.

Nuestro grupo de trabajo investiga, desde hace algunos años, celdas solares híbridas bicapas con estructura invertida del tipo ITO/CdS/(P3HT,P3OT)/Au, en las cuales se emplean poli(3-alquiltiofenos) (P3HT, P3OT), para que cumplan las funciones mencionadas en el párrafo anterior; en trabajos reportados se emplearon el cloroformo y el tolueno como solventes del polímero, los cuales tienen bajas temperaturas de ebullición (61 y 111°C, respectivamente), lo que implica un secado rápido de la película polimérica, el

tratamiento pre-contacto se realizó a 90°C, durante 3 horas en vacío ($10^{-2} Torr$), y el post-contacto a 140 – 150°C, durante 30 minutos en vacío ($10^{-2} Torr$), siendo la máxima eficiencia obtenida de 0.06%²³⁻²⁷.

A continuación reportamos nuestros resultados sobre la influencia del secado de la película polimérica (P3HT), y del tratamiento térmico pre y post-contacto, en una celda solar bicapa híbrida invertida del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au, con CdS depositado por baño químico como capa aceptora, P3HT depositado por goteo y spin-coating como capa donora de electrones, ITO como cátodo, y oro evaporado sobre una capa de pintura de carbón conductor (grafito), la cual es previamente depositada por spray sobre el P3HT (CP/Au), como ánodo. Se analiza la influencia del secado y del tratamiento térmico en propiedades de las fases y en el comportamiento de los dispositivos, y se identifican las condiciones de mejor desempeño de las celdas.

4.2 Influencia del tratamiento térmico pre y post-contacto.

En la figura 4.1, se muestran las curvas de densidad de corriente vs. voltaje externo aplicado ($J - V$), de celdas solares bicapas híbridas invertidas del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au, con determinados tratamientos térmicos pre y post-contacto. Las celdas se elaboraron de la siguiente manera: la película de CdS se depositó sobre el ITO por baño químico (3 horas a 60°C) (espesor: 100 nm); la película de P3HT se depositó mediante goteo (empleándose una solución de este polímero en 1,2-Diclorobenceno, con una concentración de 2 mg/ml), y se dejó secar lentamente (manteniéndose 2 horas a 23°C, y luego una hora a 50 – 60°C) (espesor: 240 nm); se realizó el tratamiento térmico pre-contacto (T1); se depositó la capa de pintura de carbón conductor (CP) por spray (espesor: 2 μm); se depositó la película de oro (Au) por evaporación en vacío (espesor: 45 nm); y se realizó el tratamiento térmico post-contacto (T2). Todos los tratamientos térmicos se realizaron durante 10 minutos en atmósfera de nitrógeno.

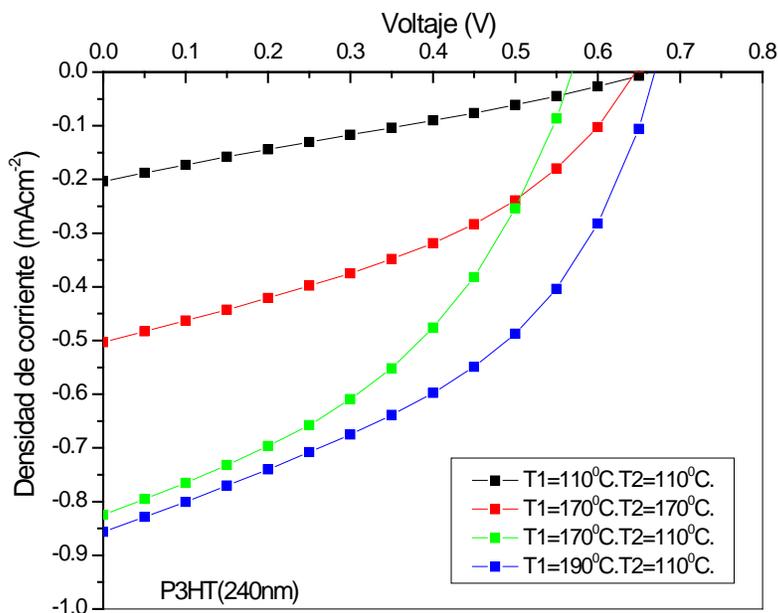


Figura 4.1 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/CdS(100nm)/P3HT(240nm)(T1)/CP/Au(T2). $I = 100 \text{ mWcm}^{-2}$.

En la tabla 4.1, se muestran la resistencia en serie (R_s), los parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF), y la eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 4.1. La resistencia en serie se determinó a partir de la curva $I - V$ en oscuridad de cada celda²⁸ (ver capítulo 2).

Tabla 4.1 Resistencia en serie (R_s), parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 4.1.

| No. | Pre (°C) | Post (°C) | R_s (Ω) | J_{sc} (mA/cm^2) | V_{oc} (V) | FF | η (%) |
|-----|-------------|--------------|-----------------------|---|-----------------|------|---------------|
| 1 | 110 | 110 | 1008.3 | 0.205 | 0.665 | 0.27 | 0.04 |
| 2 | 170 | 170 | 976.4 | 0.504 | 0.646 | 0.39 | 0.13 |
| 3 | 170 | 110 | 99.6 | 0.825 | 0.569 | 0.41 | 0.19 |
| 4 | 190 | 110 | 99.2 | 0.857 | 0.669 | 0.43 | 0.25 |

Se observa que la mayor eficiencia (0.25%), se obtiene para el caso del tratamiento térmico pre-contacto a elevada temperatura (190°C) y el tratamiento post-contacto a baja temperatura (110°C) (celda No. 4); y la menor eficiencia (0.04%), se obtiene para el caso del tratamiento pre y post-contacto a baja temperatura (110°C) (celda No. 1). Los parámetros de salida que experimentan los cambios más significativos son la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el factor de llenado (FF). Comparando las celdas No. 1 y No. 4, vemos que la resistencia en serie (R_s) de esta última es un orden menor que la R_s de la primera, la J_{sc} es 4.2 veces mayor, el FF es 1.6 veces mayor, el V_{oc} apenas cambia, y la eficiencia es 6.2 veces mayor, lo que demuestra la enorme influencia de los tratamientos térmicos, en el desempeño de las celdas.

Comparando las celdas No. 2 y No. 3, se observa que con el tratamiento pre y post-contacto a 170°C se obtiene peor eficiencia (0.13%), que con el tratamiento pre-contacto a 170°C y post-contacto a 110°C (0.19%). La resistencia en serie en el primer caso (976.4 Ω), es casi un orden mayor que en el segundo (99.6 Ω). Esto sugiere que los tratamientos pre-contacto y post-contacto influyen de forma diferente sobre las celdas, y que es más conveniente un tratamiento pre-contacto a altas temperaturas ($\sim 190^\circ\text{C}$) y uno post-contacto a bajas temperaturas ($\sim 110^\circ\text{C}$).

En la siguiente figura se muestra la influencia de determinados tratamientos térmicos pre y post-contacto (algunos no se realizaron, deliberadamente), en celdas similares a las vistas anteriormente, pero esta vez con un mayor espesor de la película polimérica (305 nm) (resultado de haber empleado un solución con mayor concentración (2.5mg/ml)).

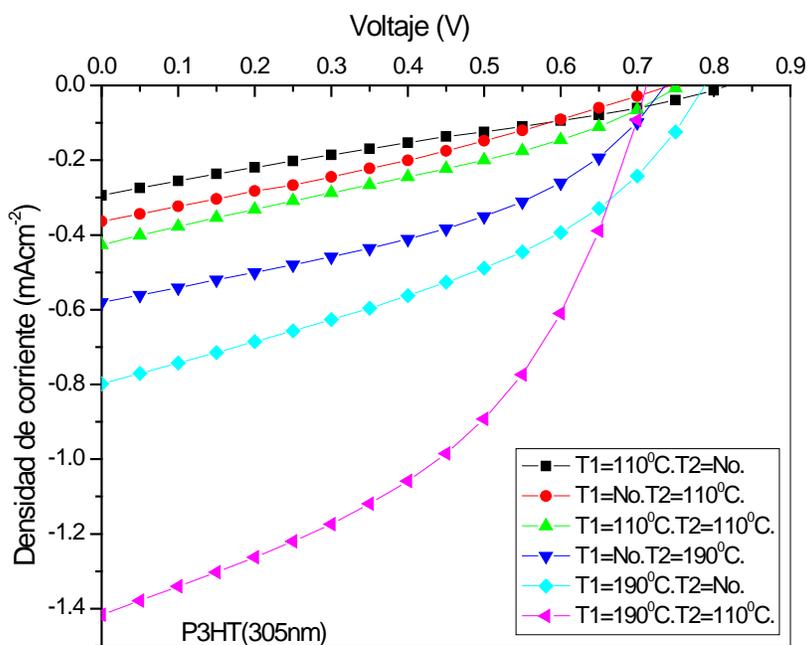


Figura 4.2 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/CdS(100nm)/P3HT(305nm)(T1)/CP/Au(T2). $I = 100 \text{ mWcm}^{-2}$.

En la tabla 4.2, se muestran los parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y la eficiencia (η), de las celdas de la figura 4.2.

Tabla 4.2 Parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 4.2

| No. | Pre (°C) | Post (°C) | Jsc (mA/cm ²) | Voc (V) | FF | η (%) |
|-----|-------------|--------------|------------------------------|------------|------|---------------|
| 5 | 110 | No | 0.295 | 0.819 | 0.26 | 0.06 |
| 6 | No | 110 | 0.364 | 0.745 | 0.29 | 0.08 |
| 7 | 110 | 110 | 0.427 | 0.755 | 0.31 | 0.10 |
| 8 | No | 190 | 0.581 | 0.737 | 0.41 | 0.17 |
| 9 | 190 | No | 0.799 | 0.788 | 0.39 | 0.24 |
| 10 | 190 | 110 | 1.42 | 0.712 | 0.44 | 0.44 |

La figura 4.2 y la tabla 4.2, muestran la misma tendencia observada en la figura 4.1 y la tabla 4.1: las celdas con algún tratamiento térmico a alta temperatura (190°C) (pre o post), muestran mejor desempeño que las que sólo tienen tratamientos a bajas temperaturas (110°C). Otra vez, los parámetros de salida que más se favorecen con el tratamiento térmico, son la J_{sc} , y el FF . La celda con mejor desempeño es la No. 10, con tratamiento pre-contacto a alta temperatura (190°C) y post-contacto a baja temperatura (110°C), y la de peor desempeño es la No. 5, con tratamiento pre-contacto a baja temperatura (110°C) y ningún tratamiento post-contacto. La J_{sc} de la celda No. 10, es 4.8 veces mayor que la J_{sc} de la celda No. 5; el FF es 1.7 veces mayor, y la eficiencia es 7.3 veces mayor.

Comparando celdas con tratamientos a bajas temperaturas (celdas No. 5, 6 y 7), se observa que se obtiene mejor resultado realizando ambos tratamientos (pre y post) (celda No. 7), que uno solo de ellos (celdas No. 5 y 6). Lo mismo ocurre para el caso de celdas con tratamientos a altas temperaturas (celdas No. 8, 9 y 10). Esto confirma que los tratamientos pre y post-contacto tienen diferentes efectos sobre las celdas y, por tanto, pueden cumplir diferentes funciones. Ambos tratamientos, pues, son necesarios, y deben realizarse a las temperaturas adecuadas.

La celda No. 10 (tabla 2) y la celda No. 4 (tabla 1), tienen los mismos tratamientos pre y post-contacto, y sólo se diferencian en el espesor de la película de P3HT (240 nm en la celda No. 4, y 305 nm en la celda No. 10). Se observa que la eficiencia de la celda No. 10 es 1.76 veces mayor que la de la celda No. 4, lo que es una muestra de la influencia del espesor en el desempeño de celdas tratadas térmicamente.

Precisamente, la siguiente figura muestra las curvas $J - V$ de celdas con tratamientos térmicos pre-contacto a altas temperaturas y post-contacto a bajas temperaturas, y con diferentes espesores de la película de P3HT.

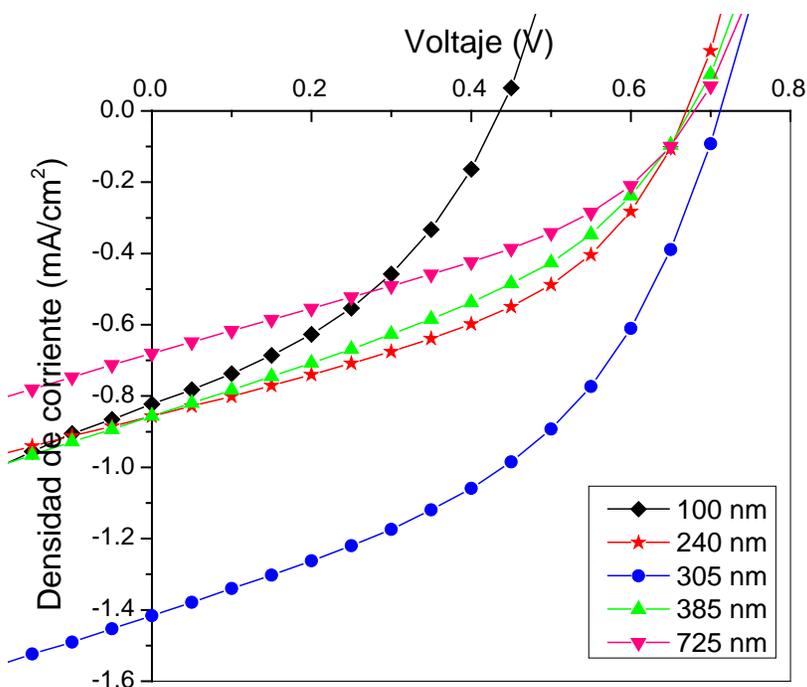


Figura 4.3 Curvas $J - V$ de celdas del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au, con tratamientos pre-contacto a altas temperaturas, post-contacto a bajas temperaturas, y con películas de P3HT de diferentes espesores: 100, 240, 305, 385 y 725 nm. $I = 100 \text{ mWcm}^{-2}$.

La tabla 4.3, muestra los parámetros de salida y la eficiencia de las celdas presentes en la figura 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , FF) y eficiencia de conversión de potencia (η), de las celdas presentes en la figura 4.3

| No. | Espesor (nm) | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | η (%) |
|-----|--------------|--------------------------------|--------------|------|------------|
| 11 | 100 | 0.821 | 0.435 | 0.38 | 0.14 |
| 4 | 240 | 0.857 | 0.669 | 0.43 | 0.25 |
| 10 | 305 | 1.42 | 0.712 | 0.44 | 0.44 |
| 12 | 385 | 0.856 | 0.675 | 0.38 | 0.22 |
| 13 | 725 | 0.680 | 0.680 | 0.37 | 0.17 |

La figura 4.3 y la tabla 5.3 muestran que, la eficiencia de celdas con tratamiento térmico pre-contacto a altas temperaturas y post-contacto a bajas temperaturas, aumenta de 0.14 a 0.44% (más de 3 veces), cuando el espesor de la capa de polímero aumenta de 100 a 305 *nm*, y luego desciende a 0.17% cuando el espesor de dicha capa aumenta a 725 *nm*; esto indica que hay un espesor óptimo (alrededor de los 300 *nm*) que da el mejor desempeño de la celda. Dicho espesor óptimo pudiera depender del tratamiento térmico (pre y post-contacto) que se realice en la celda.

Con el objetivo de explicar los comportamientos observados en las figuras y tablas anteriores, se estudiaron los efectos de los tratamientos térmicos en las películas que componen las celdas. Dado que los tratamientos se realizaron en el rango de 110 a 190°C, y que en dicho rango la película de CdS no experimenta cambios significativos, se estudió la influencia de dichos tratamientos en la película de P3HT.

En la siguiente figura se muestran los espectros de difracción de rayos X, de películas de P3HT depositadas por spin coating (100 *nm*) y por goteo (240 *nm*). En el caso de las películas depositadas por spin coating, se empleó una solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno (solvente de alto punto de ebullición (180°C)), con una concentración de 20 mg/ml. El secado rápido se logró con una velocidad de giro de 1000 *rpm* durante 60 segundos; el secado lento, por su parte, se logró con una velocidad de 500 *rpm* durante 2 segundos, seguida de una de 1000 *rpm* durante 18 segundos (la menor velocidad y el menor tiempo de giro, provocan un secado más lento). En el caso de las películas depositadas por goteo, se empleó también una solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno, pero esta vez con una concentración de 2mg/ml. Todas las películas depositadas por goteo se secaron lentamente, lo cual se logró dejando la película en reposo sobre el sustrato durante 2 horas a 23°C, y luego calentándola durante una hora a 50 – 60°C. Los tratamientos térmicos (TT) se hicieron a 110, 170 y 190°C, durante 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno.

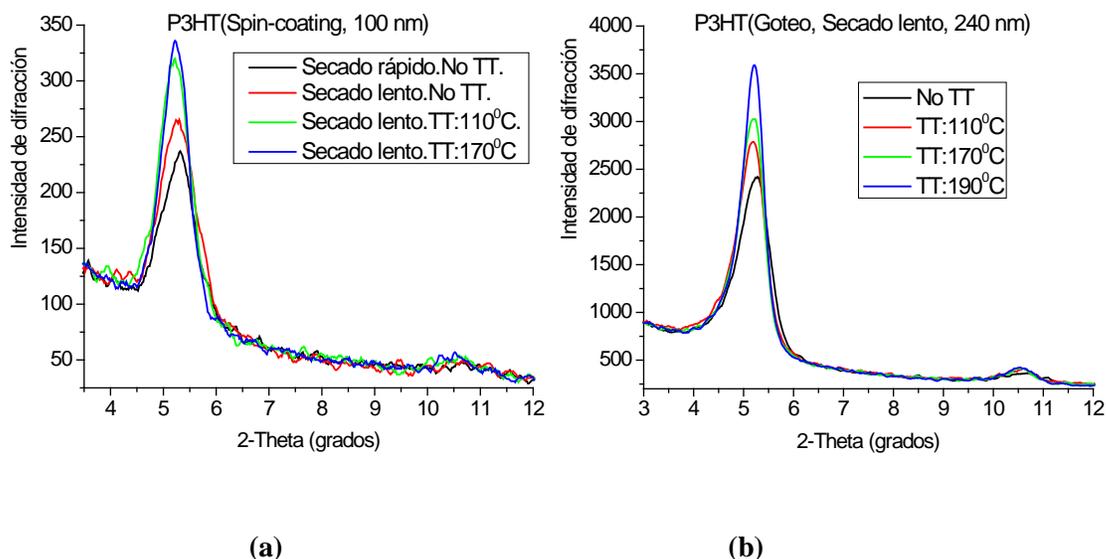


Figura 4.4 Espectro de difracción de rayos X, de películas de P3HT depositadas sobre vidrio por spin coating (100 nm) (a) y por goteo (240 nm) (b), con secado rápido, secado lento, sin tratamiento térmico (TT) y con tratamientos a 110, 170 y 190⁰C (durante 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno).

Se ha reportado que el P3HT regioregular es semicristalino a temperatura ambiente, con estructura ortorrómbica ($a = 16.63 \text{ \AA}$, $b = 7.75 \text{ \AA}$, y $c = 7.77 \text{ \AA}$) (PDF No. 00-054-2080)). A diferencia de los polímeros amorfos, los semicristalinos ofrecen la posibilidad de que se incremente su parte cristalina con adecuados métodos de depósito y tratamientos térmicos.

Las figuras 4.4a y 4.4b muestran que las películas de P3HT depositadas por spin coating, y las depositadas por goteo, presentan dos picos de difracción: el más fuerte en $2\theta \approx 5.2^0$, que corresponde al plano cristalino (100), con una distancia interplanar igual a 16.6 \AA ; y el segundo en $2\theta \approx 10.6^0$, que corresponde al plano cristalino (200). No se observaron otros picos cristalinos para valores de 2θ mayores que 10.6^0 .

Se observa que la intensidad de los picos (100) aumenta con el secado lento y con la temperatura del tratamiento térmico, lo que indica que estos factores incrementan la cristalinidad de las películas de P3HT, lo cual se corresponde con lo reportado por otros autores⁸. El incremento de la cristalinidad se entiende como la transformación de zonas

amorfas de la película polimérica en zonas cristalinas. La influencia observada del secado lento y del tratamiento térmico, se explica de la siguiente forma: el secado lento de la película polimérica da más tiempo para que las cadenas del polímero interactúen entre sí, se acomoden de forma ordenada y den lugar a una estructura más cristalina; también el horneado favorece el movimiento y ordenamiento de las cadenas. El P3HT tiene una temperatura de fundición de $\sim 230^{\circ}\text{C}$, por lo que el horneado de la película entre 110 y 190°C debe incrementar la cristalinidad (como se observó); sin embargo, el horneado de la película a temperaturas próximas o mayores que su temperatura de fundición, provocaría una pérdida de la cristalinidad.

Se observa, además, que aunque la película de P3HT depositada por goteo es sólo 2.4 veces más gruesa que la depositada por spin coating, su pico de difracción es 10 veces mayor que el de esta última, lo que indica que el método de goteo permite obtener películas con mayor porcentaje de la fase cristalina, que el método de spin coating (empleándose el mismo solvente).

Los cambios estructurales mencionados anteriormente, van acompañados de cambios morfológicos. En la siguiente figura se muestran las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés) de diferentes películas de P3HT. El P3HT se depositó por spin coating (concentración de la solución: 20mg/ml ; solvente: 1,2-Diclorobenceno), a 500 rpm durante 2 segundos, y a 1000 rpm durante 18 segundos (la pequeña velocidad y el pequeño tiempo de giro (20 segundos), propician el secado lento de la película). El tratamiento térmico se realizó a 110 y 170°C , durante 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno.

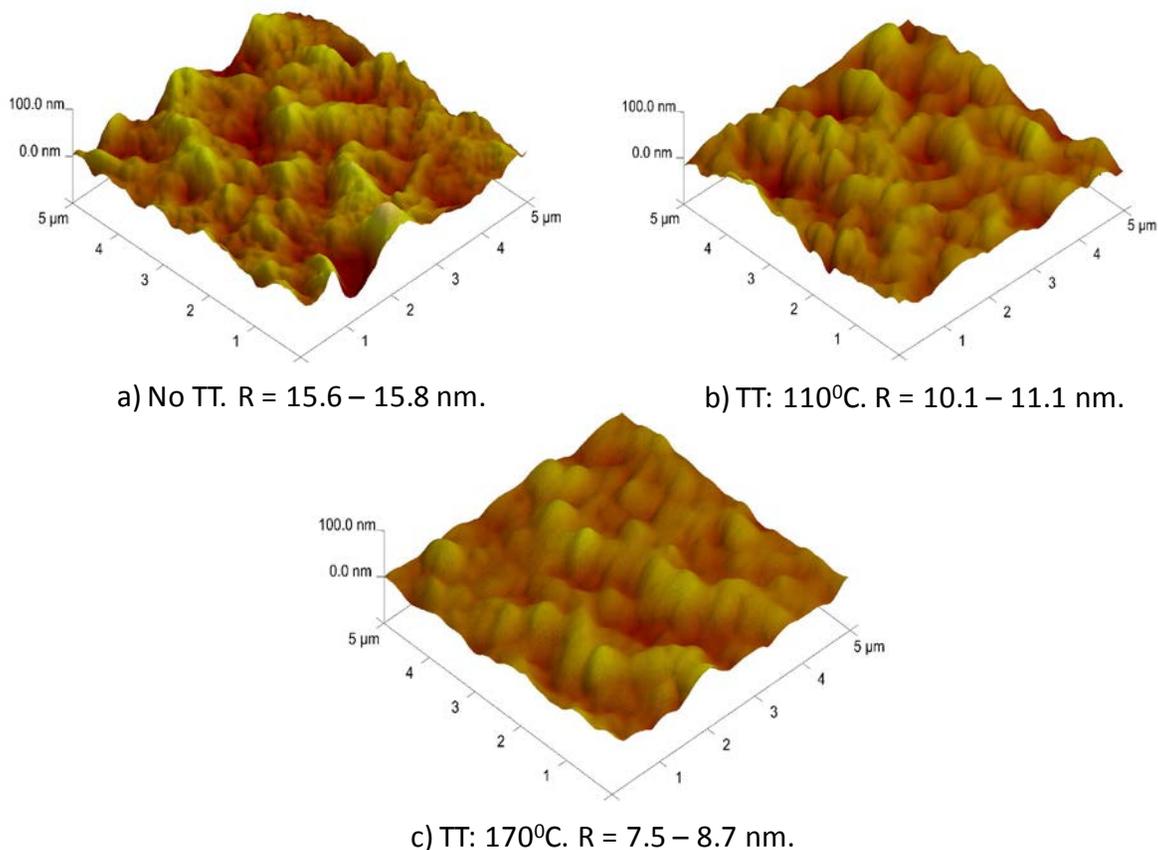


Figura 4.5 Imágenes de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} \times 100\text{nm}$) de P3HT depositado por spin coating y secado lentamente: a) Sin tratamiento térmico (no TT), b) Con tratamiento térmico a 110°C , y c) Con tratamiento térmico a 170°C . Los tratamientos térmicos se realizaron durante 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno. Se indican los valores de rugosidad (R).

Se observa que la película sin horneado posee una alta rugosidad ($15.6 - 15.8 \text{ nm}$) y una textura áspera. El horneado posterior a 110°C , disminuye un poco la rugosidad ($10.1 - 11.1 \text{ nm}$), y suaviza la textura de la película. El horneado a 170°C , provoca una disminución mayor de la rugosidad ($7.5 - 8.7 \text{ nm}$). Estos resultados se corresponden con los reportados por otros autores⁹: las películas secadas rápidamente tienden a ser muy planas, y el posterior horneado aumenta su rugosidad; mientras que las secadas lentamente tienden a ser rugosas y ásperas, y el posterior horneado disminuye la rugosidad y suaviza la textura.

Los cambios morfológicos observados en las películas de P3HT, sugieren que el tratamiento térmico de las mismas a temperaturas iguales o mayores que 110°C, inducen una reorganización o reacomodo de macromoléculas, la cual pudiera estar acompañada de la evaporación de moléculas residuales de solvente, retenidas en la película de P3HT (la cual se seca a 50 – 60°C, muy por debajo de la temperatura de evaporación del 1,2-Diclorobenceno (180°C)).

Se considera que la liberación de moléculas residuales de solvente tiene un efecto positivo, ya que favorece el transporte y colección de portadores de carga. Se considera, además, que una película de alta rugosidad y suave textura debe, en principio, hacer mejor contacto con el metal evaporado sobre ella, lo que favorecería la colección de portadores de carga. Se considera también, sin embargo, que en muchas ocasiones estas diferencias de contacto no son muy grandes, y suelen tener una influencia menor en el desempeño de las celdas, en comparación con la influencia de factores tales como el aumento de la absorción de la radiación y de la movilidad de los huecos en la película polimérica.

Los cambios estructurales mencionados anteriormente, influyen en las propiedades ópticas de las películas de P3HT. En la siguiente figura se muestra la influencia del tratamiento térmico en la absorbancia de películas de P3HT, depositadas por spin coating y por goteo. En todos los casos las películas se secaron lentamente. En el caso de spin coating, todas las películas de P3HT se depositaron a 500 *rpm* durante 2 segundos, y a 1000 *rpm* durante 18 segundos, empleándose una solución de P3HT en 1,2-Diclorobenceno, con una concentración de 20 mg/ml; el espesor de las películas es de 100 *nm*. En el caso de goteo, se empleó una solución similar, con una concentración de 2mg/ml; las películas se dejaron en reposo 2 horas a 23°C, y luego se calentaron durante 1 hora a 50 – 60°C; su espesor es de 240 *nm*.

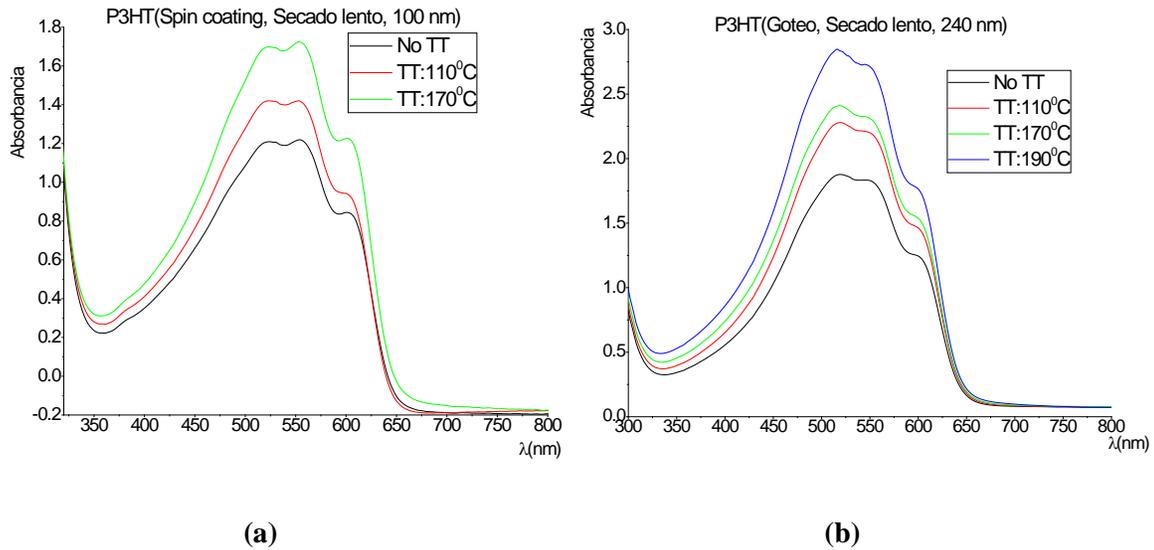


Figura 4.6 Densidad óptica de películas de P3HT depositadas por spin coating (a) y por goteo (b), secadas lentamente, sin tratamiento térmico y con tratamientos térmicos a 110, 170 y 190°C (durante 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno).

La figura anterior muestra que la absorbancia (densidad óptica) de las películas de P3HT, aumenta con la temperatura del tratamiento térmico, lo que se corresponde con lo obtenido por otros autores^{5,6,9,10}. La absorbancia de una película (A) es el producto de su coeficiente de absorción (α) y su espesor (d), y este último no cambia con el tratamiento térmico a temperaturas por debajo de la temperatura de fundición (como es nuestro caso). Por lo tanto, el aumento observado en la absorbancia se atribuye a un incremento del coeficiente de absorción. El tratamiento térmico incrementa la cristalinidad del P3HT y, como consecuencia, aumenta la densidad de estados energéticos extendidos permitidos para transiciones electrónicas lo que, a su vez, incrementa el coeficiente de absorción. En el caso de las películas sin horneado, se observa la presencia de picos y hombros, lo que indica que el secado lento, por sí solo, propicia el ordenamiento interno de la película polimérica; el tratamiento térmico posterior, acentúa todos estos aspectos.

Queda así identificada una de las causas por las cuales mejora el desempeño de las celdas con un tratamiento pre-contacto a alta temperatura (190°C): dicho tratamiento aumenta la cristalinidad de la película de P3HT y, como consecuencia, aumenta la absorbancia dentro

de la misma; y dado que la película de P3HT cumple, precisamente, la función de material absorbedor, un incremento de su absorbancia implica una mayor generación de excitones, lo cual favorece el desempeño de las celdas.

Como se sabe, hay una estrecha relación entre la cristalinidad de un material y la movilidad de los portadores de carga en dicho material: una mayor cristalinidad significa un mayor orden interno, lo que provoca una mayor movilidad de dichos portadores. Es de esperar, entonces, que el incremento de la cristalinidad de la película de P3HT debido al secado lento y al tratamiento térmico, implique una mayor movilidad de los portadores de carga (huecos) dentro de dicha película. Como se vio en el capítulo 1, una alta movilidad ($10^{-4} - 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) favorece la disociación de pares germinales y el transporte de portadores de carga hacia los electrodos, todo lo cual mejora parámetros de salida de las celdas (principalmente J_{sc} y FF) y, en consecuencia, aumenta la eficiencia de las mismas.

La resistencia en serie de una celda, es la suma de la resistencia eléctrica de cada película de la celda y de cada contacto entre películas. Dentro de cada película, la resistencia (R) que la misma opone al paso de portadores de carga es: $R = \rho \frac{L}{A} = \left(\frac{1}{qn\mu} \right) \frac{L}{A}$, donde: ρ : resistividad del material; q : carga elemental; n : concentración de portadores en la película; μ : movilidad de los portadores en la película; L : espesor de la película; A : área de la sección transversal por la cual salen las cargas de la película. Según lo anterior, mientras mayor sea la movilidad de los portadores de carga dentro de una película, menor será la resistencia de dicha película, y menor será la resistencia en serie de la celda. Es por ello que la resistencia en serie de una celda, se puede tomar como medida de la movilidad de los portadores de carga¹⁰.

La tabla 4.1 muestra cómo varía la resistencia en serie de las celdas, con el tratamiento térmico pre y post-contacto. En el caso de las celdas No. 1, 3 y 4, las cuales tienen el mismo tratamiento post-contacto (110°C), se observa que la resistencia en serie disminuye un orden de magnitud cuando se pasa de un horneado pre-contacto a 110°C (1008.3Ω), a un horneado pre-contacto a 190°C (99.2Ω) (los electrodos de todas las celdas tienen la misma área: 0.1cm^2). Dado que lo único que diferencia a las celdas No. 1, 3 y 4 es la temperatura

del tratamiento pre-contacto, entonces se puede afirmar que la disminución de la resistencia en serie, es consecuencia del tratamiento pre-contacto a altas temperaturas (170, 190°C).

Los resultados anteriores permiten concluir que el tratamiento pre-contacto a altas temperaturas, aumenta la cristalinidad de la película de P3HT, lo que provoca un incremento de la movilidad de los huecos dentro de dicha película, disminuye la resistencia en serie, favorece los procesos de disociación de pares germinales y transporte de portadores de carga y, en consecuencia, mejora los parámetros de salida (especialmente, J_{sc} y FF) y la eficiencia de las celdas. Queda así identificada otra de las razones, por las cuales mejora el desempeño de celdas solares con tratamientos pre-contacto a altas temperaturas (190°C).

Otros autores han reportado el aumento de la movilidad de huecos, y la disminución de la resistencia en serie, con el aumento de la temperatura del tratamiento pre-contacto (hasta 180°C); sin embargo, en esos sistemas (diferentes a los nuestros) el mejor desempeño se obtuvo con un tratamiento pre-contacto a 110°C¹⁰.

En el caso de las celdas No. 2 y 3, se observa que la resistencia en serie de la primera es casi un orden mayor que la de la segunda. Ambas celdas tienen el mismo tratamiento térmico pre-contacto (170°C), y sólo se diferencian en el tratamiento post-contacto: a 170°C la celda No. 2, y a 110°C la celda No. 3. Este resultado, y los analizados en párrafos anteriores, sugieren que el tratamiento pre-contacto a altas temperaturas incrementa la cristalinidad de la película de P3HT, aumenta la movilidad de portadores de carga y disminuye la resistencia en serie, pero el tratamiento post-contacto a altas temperaturas aumenta dicha resistencia (en el caso de que ya se haya hecho un tratamiento pre-contacto a alta temperatura).

Hasta donde conocemos, en la literatura se ha abordado la cuestión de la influencia del tratamiento post-contacto a bajas y moderadas temperaturas (70 – 150°C), pero no a temperaturas mayores^{8,10,15}. Se ha reportado que, para celdas sin tratamiento térmico pre-contacto, la resistencia en serie disminuye y la eficiencia de la celda aumenta, al elevar la

temperatura del tratamiento post-contacto de 70 a 110°C, y que dicha resistencia aumenta y la eficiencia disminuye, cuando se aumenta la temperatura de dicho tratamiento a 130 y 150°C¹⁰. Se ha considerado que, dado que el contacto metálico ejerce un efecto bloqueador sobre el polímero, el tratamiento post-contacto a bajas temperaturas (70 – 110°C), pudiera favorecer el ordenamiento lateral de las cadenas de polímero y, con ello, la movilidad de los portadores de carga, disminuyendo así la resistencia en serie y elevando la eficiencia; no se ha dado, sin embargo, una interpretación al aumento de la resistencia en serie para temperaturas mayores (130 y 150°C)¹⁰. Otros autores han reportado (para celdas con estructura parecida a la de la referencia 10), que la eficiencia aumenta cuando aumenta la temperatura del tratamiento post-contacto de 70 a 150°C. Han considerado que el tratamiento post-contacto a moderadas temperaturas (150°C), puede mejorar la unión polímero-metal, mediante la difusión moderada del metal en el interior de la capa activa y mediante la formación de enlaces químicos⁸. Otros autores coinciden con este punto de vista, y han mostrado evidencias de que un horneado post-contacto a moderada temperatura (120°C), favorece una adecuada difusión del Al del cátodo en la capa activa, lo que disminuye la resistencia en serie de la celda y eleva su eficiencia¹⁵. Nuestros resultados sugieren que, una vez hecho un tratamiento pre-contacto a altas temperaturas, uno post-contacto a igual temperatura pudiera provocar distorsiones en el polímero (dado el efecto bloqueador del metal), lo que afectaría el ordenamiento interno del polímero en las proximidades del contacto, disminuiría la movilidad de portadores e incrementaría la resistencia en serie (como se observó experimentalmente). Por otra parte, un tratamiento post-contacto a bajas temperaturas (110°C) (o moderadas), pudiera, por un lado, favorecer el ordenamiento lateral del polímero y, por otro lado, mejorar el contacto polímero-metal mediante los procesos de difusión de metal y formación de enlaces.

Una última cuestión de interés, es la relación de los tratamientos térmicos pre y post-contacto con el espesor óptimo de la película de P3HT (espesor con el que se obtiene la mayor eficiencia), en celdas bicapas del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au. La figura 4.3 y la tabla 4.3 constituyen una aproximación al tema. Ellas muestran que, en celdas con tratamientos pre-contacto a altas temperaturas (~190°C) y post-contacto a bajas temperaturas (~110°C), al aumentar el espesor del P3HT de 100 a 305 nm, la eficiencia

aumenta de 0.14 a 0.44% (3.14 veces), y que al aumentar aún más dicho espesor (hasta 725 nm), la eficiencia cae a 0.17%.

Ya se ha dicho que, en celdas como las que estudiamos en este capítulo, el P3HT es el material absorbedor, y que la absorción de fotones, y con ello la generación de excitones, aumenta cuando aumenta el espesor de la capa de P3HT. El máximo valor teórico de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc-max}), se determina asumiendo que todos los fotones absorbidos generan portadores de carga, los cuales son colectados en los electrodos (no hay pérdidas por recombinación). Considerando los fotones absorbidos por el P3HT:

$$J_{sc-max} = q \int_0^{\lambda_g} N_F(\lambda)(1 - e^{-\alpha_\lambda d})d\lambda \quad (4.1)$$

Donde: q : carga elemental ($1.6022 \times 10^{-19} C$); N_F ($s^{-1}cm^{-2}\mu m^{-1}$): número de fotones que alcanzan la superficie terrestre por unidad de tiempo, unidad de área e intervalo unitario de longitud de onda; α_λ : coeficiente de absorción (función de λ) de la película de P3HT; λ_g : longitud de onda correspondiente al gap del P3HT ($\lambda_g(P3HT)(nm) = \frac{1240}{E_g(P3HT)(eV)} = 652 nm$) (el P3HT absorbe los fotones con $\lambda \leq \lambda_g$); d : espesor de la película de P3HT. La ecuación (4.1) muestra que al aumentar el espesor del P3HT, aumenta J_{sc-max} . Para condiciones de radiación AM1, y una película de P3HT con tratamiento térmico a 190°C, $J_{sc-max} = 13.1 mAcm^{-2}$ para $d = 300 nm$, $J_{sc-max} = 11.2 mAcm^{-2}$ para $d = 100 nm$, y $J_{sc-max} = 2.9 mAcm^{-2}$ para $d = 10 nm$. Estos valores máximos teóricos sirven de referencia, pero no se alcanzan en la realidad, porque son el resultado de un modelo que no tiene en cuenta muchos factores adversos, que están presentes en los dispositivos reales.

Como ya se indicó anteriormente, la resistencia de una película transportadora de huecos (como es el P3HT), es: $R = \left(\frac{1}{qp\mu}\right)\frac{L}{A}$, donde: q : carga elemental; p : concentración de huecos en la película; μ : movilidad de los huecos en la película; L : espesor de la película; y A : área de la sección transversal por la cual salen los huecos de la película. Según esto, un efecto adverso que se produce al aumentar el espesor de la película de P3HT, es el aumento de la

resistencia de dicha película lo que, a su vez, provoca el incremento de la resistencia en serie de la celda. Al aumentar la resistencia en serie de la celda, se afectan parámetros de salida de la misma (especialmente, FF y J_{sc}) y, con ello, la eficiencia.

Otro efecto adverso que se puede producir al aumentar el espesor de la película de P3HT, es el siguiente: como se indicó anteriormente, durante el funcionamiento de la celda solar, los huecos resultados de la disociación de pares germinales deben viajar por la BV del P3HT y llegar al ánodo, para luego salir al circuito exterior. Los huecos viajan por arrastre, y la longitud promedio que pueden recorrer (longitud de arrastre) es: $L_p = (\mu_p E) \tau_p$, donde: μ_p : movilidad del hueco, τ_p : “tiempo de vida” del hueco antes de caer en una trampa, y E : campo eléctrico interno. Si la longitud de arrastre es mayor que el espesor del P3HT, entonces hay grandes probabilidades de que los huecos atraviesen el P3HT y salgan al circuito exterior. Pero si sucede lo contrario, entonces los huecos tienen pocas probabilidades de salir de la película de P3HT, y tienden a acumularse dentro de dicha película. La acumulación de huecos puede provocar la aparición del régimen denominado de Fotocorriente Limitada por Carga Espacial (SCLPh, siglas en inglés)^{6,7,29,30}. La presencia de este régimen afecta el desempeño de las celdas, y una peculiaridad del mismo es que provoca que el FF no pueda superar el valor de 0.42. Según lo dicho, el aumento del espesor de la capa de P3HT, puede provocar que dicho espesor sea mayor que la longitud de arrastre de los huecos, lo que afectaría la colección de huecos en el ánodo y, por consiguiente, la eficiencia de la celda.

Un elemento de interés es el siguiente: el aumento de la movilidad de huecos (μ_p) provoca la disminución de la resistencia de la película (R) y el aumento de la longitud de arrastre de los huecos dentro del material de dicha película (L_p). Resultados presentados anteriormente en este capítulo sugieren que, el tratamiento térmico pre-contacto a alta temperatura (190°C), incrementa la movilidad de huecos y, en consecuencia, disminuye la resistencia en serie de la celda; es de esperar, por tanto, que un tratamiento de este tipo aumente también la longitud de arrastre de huecos dentro del P3HT. Esto se corresponde con lo reportado por otros autores, según los cuales el secado lento de una heterounión bulto P3HT:PCBM, aumenta la movilidad de huecos hasta $5.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (33 veces

mayor que la del mismo sistema secado rápidamente), lo que implica que la transición del régimen de fotocorriente no limitada por carga espacial (no-SCLPh) al de fotocorriente limitada por carga espacial (SCLPh), ocurre a mayor espesor de la capa activa secada lentamente (específicamente: en el caso del sistema con secado rápido, se observó el régimen de SCLPh a 220 nm ; mientras que en el caso de secado lento, no se observó dicho régimen a 304 nm , y se observó a 408 nm). Por lo anterior, el mejor desempeño del sistema secado rápidamente (3.1%) se obtuvo para un espesor de $\sim 100\text{ nm}$, mientras que el mejor desempeño del sistema secado lentamente (3.7%) se obtuvo para un espesor de $\sim 300\text{ nm}$. El mejor desempeño del sistema secado lentamente con respecto al secado rápidamente, se debió a un notable incremento de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) (sin detrimento significativo del factor de llenado (FF) y del voltaje de circuito abierto (V_{oc})), lo que indica la influencia del aumento de la absorción de la radiación, en el mejoramiento del desempeño del dispositivo⁷.

Lo dicho en el párrafo anterior nos indica que, el secado lento y la aplicación de tratamientos térmicos a altas temperaturas ($\sim 190^\circ\text{C}$) a películas de P3HT, permiten emplear películas de P3HT con mayores espesores, con el consiguiente favorable efecto de mayor absorción y mayor generación de excitones, sin que para dichos espesores sean significativos los efectos adversos del incremento de la resistencia en serie y de la formación del régimen de fotocorriente limitada por carga espacial.

La tabla 4.3 muestra que, en el caso de la celda No. 4 (espesor del P3HT: 240 nm): $J_{sc} = 0.857\text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.669\text{ V}$, $FF = 0.43$, y $\eta = 0.25\%$; mientras que en el caso de la celda No. 10 (espesor del P3HT: 305 nm): $J_{sc} = 1.42\text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.712\text{ V}$, $FF = 0.44$, y $\eta = 0.44\%$. Ambas celdas tienen FF mayores que 0.42, lo que indica que el desempeño de ellas no está gobernado por el régimen de fotocorriente limitada por carga espacial (SCLPh), en el cual el FF es menor o igual a 0.42. De todas las celdas de las tablas 4.1 y 4.2, sólo la No. 4 y la No. 10 (con tratamientos pre-contacto a 190°C y post-contacto a 110°C), cumplen la condición de $FF > 0.42$. Se observa que el mejor desempeño de la celda No. 10 se debe, fundamentalmente, a un incremento notable de la J_{sc} lo que, a su vez, pudiera deberse a una mayor absorción de la radiación, tal vez debido al incremento del

espesor de la capa de P3HT (a pesar del efecto adverso de la pequeña longitud de difusión de excitones); se observa, además, que no se afecta el FF (a pesar de haberse incrementado el espesor de la capa polimérica de 240 a 305 nm), lo que indica la ocurrencia de un buen transporte y colección de portadores en ambas celdas; y por último, se observa un aumento del V_{oc} , lo que pudiera deberse al propio incremento del espesor de la película polimérica, lo que propicia la separación entre el metal evaporado del ánodo y el semiconductor n (y el cátodo), con lo cual se inhibe la recombinación, y se evitan las fugas, que dañan al V_{oc} .

Se observa también en la tabla 4.3, que en el caso de la celda No. 13 (espesor del P3HT: 725 nm): $J_{sc} = 0.6 \text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.787 \text{ V}$, $FF = 0.37$, y $\eta = 0.17\%$. Se observa que el FF de esta celda es menor que 0.42, lo que pudiera significar que, a pesar de que el tratamiento pre-contacto a 190°C aumenta la movilidad de huecos, no pudo lograr que la longitud de arrastre de los huecos fuera mayor que el gran espesor de la película de P3HT (725 nm), lo que pudo provocar la aparición del régimen de fotocorriente limitada por carga espacial. La pérdida de eficiencia de la celda No. 13 (en comparación con las celdas No. 4 y No. 10), se debe a la disminución, en primer lugar, de la J_{sc} , y en segundo lugar, del FF ; ambas disminuciones pueden deberse a los dos efectos adversos antes mencionados y vinculados con el aumento excesivo del espesor de la película de P3HT: aumento de la resistencia en serie de la celda y presencia del régimen de fotocorriente limitada por carga espacial.

Resumiendo, en celdas solares bicapas invertidas del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au, el secado lento de la película de P3HT y el tratamiento térmico pre-contacto a temperatura elevada (190°C), provocan un aumento de la cristalinidad de la película de P3HT lo que, en consecuencia, provoca un incremento de la absorbancia de dicha película y de la movilidad de portadores de carga dentro de ella. El incremento de la absorbancia favorece la generación de excitones, y el aumento de la movilidad de portadores favorece la disociación de pares germinales y el transporte y colección de portadores de carga. Todo ello mejora parámetros de salida de las celdas (particularmente, J_{sc} y FF). Por otra parte, el tratamiento post-contacto a baja temperatura (110°C), puede favorecer el ordenamiento lateral de las cadenas del polímero (por efecto bloqueador del metal del contacto), y

mejorar el contacto polímero-metal, mediante los procesos de moderada difusión del metal, y fortalecimiento de la interacción entre ambas fases por formación de enlaces químicos. Si ya ha habido un tratamiento pre-contacto a alta temperatura, uno post-contacto a igual temperatura incrementa la resistencia en serie de la celda (tal vez por distorsión en las cadenas del polímero cerca del contacto metálico, debido al efecto bloqueador del metal (adverso en estas condiciones)), y afecta su desempeño. Lo recomendable, para dispositivos como los estudiados aquí, es un tratamiento térmico pre-contacto a alta temperatura (190°C) y uno post-contacto a baja temperatura (110°C). Con un tratamiento de este tipo, se puede aumentar la eficiencia de una celda en más de 7 veces (figura 4.2 y tabla 4.2). Por otro lado, el secado lento de la película de P3HT y la aplicación de tratamiento térmico pre-contacto a elevada temperatura (190°C), permiten emplear películas de P3HT con mayores espesores, con el consiguiente favorable efecto de mayor absorción y mayor generación de excitones, sin que para dichos espesores sean significativos los efectos adversos del incremento de la resistencia en serie y de la formación del régimen de fotocorriente limitada por carga espacial (figura 4.3 y tabla 4.3). El mejor desempeño ($J_{sc} = 1.42 \text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.712 \text{ V}$, $FF = 0.44$, y $\eta = 0.44\%$), en celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(T1)/CP/Au(T2), se obtuvo con tratamiento térmico pre-contacto (T1) a 190°C y post-contacto (T2) a 110°C, y con una capa de P3HT depositada por goteo, secada lentamente y con un espesor de 305 nm^{31} .

Referencias:

1. Mary D. Archer and Arthur J. Nozik, Editors, **Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion**, *Imperial College Press*, (2008).
2. Tetsuo Soga, Editor, **Nanostructured materials for solar energy conversion**, *Elsevier*, (2006).
3. Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen, **Plastic Solar Cells**, *Advanced Functionl Materials*, **11**, (2001), 15-26.

4. Alex C. Mayer, Shawn R. Scully, Brian E. Hardin, Michael W. Rowell, and Michael D. McGehee, **Polymer-based solar cells**, *materials today*, **10**, (2007), 28-33.
5. Marisol Reyes-Reyes, Kyungkon Kim, James Dewald, RománLópez-Sandoval, AdityaAvadhanula, Seamus Curran and David L. Carroll, **Meso-structured formation for enhanced organic photovoltaic cells**, *Organic Letters*, **7**, (2005), 5749-5752.
6. Valentin D. Mihailetschi, HangxingXie, Bert de Boer, L. Jan Anton Koster, and Paul W. M. Blom, **Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction solar cells**, *Advanced Functional Materials*, **16**, (2006), 699-708.
7. Valentin D. Mihailetschi, HangxingXie, Bert de Boer, Lacramioara M. Popescu, Jan C. Hummelen, Paul W. M. Blom, and L. Jan Anton Koster, **Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer**, *Applied Physics Letters*, **89**, (2006), 012107.
8. Wanli Ma, Cuiying Yang, Xiong Gong, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger, **Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology**, *Advanced Functional Materials*, **15**, (2005), 1617-1622.
9. Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery and Yang Yang, **High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends**, *nature materials*, **4**, (2005), 864-868.
10. Gang Li, Vishal Shrotriya, Yan Yao, and Yang Yang, **Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)**, *Journal of Applied Physics*, **98**, (2005), 043704.
11. Gang Li, Yan Yao, Hoichang Yang, Vishal Shrotriya, Guanwen Yang, and Yang Yang, **“Solvent annealing” effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes**, *Advanced Functional Materials*, **17**, (2007), 1636-1644.
12. Youngkyoo Kim, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, Donal D. C. Bradley, Steffan Cook and James R. Durrant, **Device annealing effect in organic solar cells with**

- blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene, *Applied Physics Letters*, **86**, (2005), 063502.
13. G. D. Sharma, P. Suresh, S. S. Sharma, Y. K. Vijay, and John A. Mikroyannidis, **Effect of solvent and subsequent thermal annealing on the performance of phenylenevinylencopolymer:PCBM solar cells**, *Applied materials & Interfaces*, **2**, (2010), 504-510.
 14. P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, **P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, (2006), 2150-2158.
 15. NoppornRujisamphan, Fei Deng, Roy E. Murray, Chaoying Ni, S. Ismat Shah, **Focused ion beam assisted investigations of Al interface in polythiophene:fullerene solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **109**, (2013), 56-62.
 16. YifanZheng, Ruofan Wu, Wei Shi, Zhiqiang Guan, Junsheng Yu, **Effect of in situ annealing on the performance of spray coated polymer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **111**, (2013), 200-205.
 17. Yu-Ching Huang, Hou-Chin Chia, Chih-Min Chuang, Cheng-Si Tsao, Charn-Ying Chen, Wei-Fang Su, **Facile hot solvent vapor annealing for high performance polymer solar cell using spray process**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **114**, (2013), 24-30.
 18. Zhouying Zhao, Lynn Rice, Harry Efstathiadis, PradeepHaldar, **Annealing and thickness related performance and degradation of polymer solar cells**, *Microelectronics Reliability*, **53**, (2013), 123-128.
 19. Chiu-Sheng Ho, E-Ling Huang, Wei-Chou Hsu, Ching-Sung Lee, Ying-Nan Lai, En-Ping Yao, Ching-Wu Wang, **Thermal effect on polymer solar cells with active layer concentrations of 3-5 wt%**, *Synthetic Metals*, **162**, (2012), 1164-1168.
 20. L. N. S. A. Thummalakunta, Chian Haw Yong, KrishnamoorthyAnanthanarayanan, Joachim Luther, **P3HT based solution-processed pseudo bi-layer organic solar cell with enhanced performance**, *Organic Electronics*, **13**, (2012), 2008-2016.

21. DhananjayaKekuda, Jen-Hsien Huang, Kuo-Chuan Ho, and Chih-Wei Chu, **Modulation of donor-acceptor interface through thermal treatment for efficient bilayer organic solar cells**, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, (2010),2764–2768.
22. DhananjayaKekuda, Hao-Shing Lin, MengChyi Wu, Jen-Shein Huang, Kuo-Chuan Ho, Chih-Wei Chu, **The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly(3-hexylthiophene)/C70 bilayer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, (2011), 419–422.
23. Oscar H. Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, M. E. Nicho, **Analysis of electrical parameters in heterojunctionsbase on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, (2006), 2421-2428.
24. Hailin Hu, Sheng-Chin Kung, Li-Mei Yang, M. E. Nicho, Reginal M. Penner, **Photovoltaic devices based on electrochemical-chemical deposited CdS and poly3-octylthiophene thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, (2009), 51-54.
25. M. C. Arenas, N. Mendoza, Hugo Cortina, M. E. Nicho, Hailin Hu, **Influence of poly3-octylthiophene (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells**,*Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 29-33.
26. H. Cortina, E. Pineda, J. Campos, M. E. Nicho and H. Hu, **Photogenerated charge carrier recombination processes in CdS/P3OT solar cells: effect of structural and optoelectronic properties of CdS films**, *The European Physical Journal Applied Physics*, **55**, (2011), 30901.
27. H. Cortina, E. Pineda, H. Hu, **Charge carrier recombination rates in planar hybrid CdS/P3OT heterojunction based solar cells**, *Solar Energy*, **86**, (2012), 1004- 1009.
28. Dieter K. Schroder, **Semiconductor Material and Device Characterization, Third Edition**, *John Wiley & Sons, Inc.*, (2006).
29. Alvin M. Goodman and Albert Rose, **Double extraction of uniformly generated electron-hole pairs from insulators with noninjecting contacts**, *Journal of Applied Physics*, **42**, (1971), 2823-2830.
30. V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, **Space-charge limited photocurrent**, *Physical Review Letters*, **94**, (2005), 126602.

31. H. J. Cortina-Marrero, C. Martínez-Alonso, L. Hechavarría-Difur and H. Hu, **Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS solar cells induced by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films**, *The European Physical Journal Applied Physics*, Aceptado, (2013).

Capítulo 5. Carbón Conductor como Capa Buffer del Ánodo

5.1 Introducción

Como ya se mencionó en el capítulo 1, la estructura básica de una celda solar orgánica es una unión (heterounión bicapa plana, heterounión bicapa rugosa, heterounión bulto, heterounión ordenada) de un material donador y uno aceptor de electrones, situada entre dos materiales conductores (ánodo y cátodo). Las funciones de estos últimos son contribuir a la formación del campo eléctrico interno de la celda, y coleccionar y extraer los portadores de carga fotogenerados en la unión donador-aceptor: el cátodo debe coleccionar y extraer los electrones transportados a través del material aceptor, y el ánodo debe coleccionar y extraerlos huecos transportados a través del material donador. Las características de los contactos que se forman entre el ánodo, el cátodo y la capa activa (unión donador-aceptor), influyen significativamente en la eficiencia de las celdas¹⁻⁴.

A esta estructura básica se le suelen añadir capas adicionales (llamadas capas buffer, capas intermedias, capas interfaciales o intercapas), las cuales se ubican entre los materiales antes mencionados, cumplen diferentes funciones, y pueden hacer una gran contribución al mejoramiento de la eficiencia de las celdas⁵.

Como ya se ha indicado, nuestro grupo de trabajo ha desarrollado, durante algunos años, celdas solares híbridas con estructura invertida y heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/(P3HT,P3OT)/Au, en las cuales el ITO hace función de cátodo y el Au, de ánodo⁶⁻¹⁰. Aunque el ITO y el Au tienen características que los hacen muy recomendables para este tipo de celdas, también es cierto que hay ciertos problemas asociados a su empleo, que deben ser resueltos para lograr celdas con mejores desempeños.

En lo que sigue, se hace referencia a valores reportados de las funciones de trabajo de diferentes materiales conductores. Sobre este punto, es conveniente aclarar lo siguiente: la función de trabajo de un cierto material conductor aislado, se suele determinar

en condiciones de alto vacío y para superficies aisladas y limpias; sin embargo, en la literatura dicha función se suele expresar en forma de intervalo, debido a que la función de trabajo de un cierto material, depende de las condiciones específicas de preparación y limpieza de dicho material. Además, la función de trabajo de los materiales conductores, puede cambiar al ponerlos en contacto con semiconductores orgánicos. Por todo esto, lo recomendable es medir la función de trabajo del material específico de interés (sometido a procesos específicos de preparación), y en las condiciones específicas de aplicación. Lamentablemente, en el desarrollo de este proyecto doctoral, no tuvimos acceso a las técnicas que permiten este tipo de medición. Hicimos uso, entonces, de los valores reportados por otros autores, teniendo en cuenta siempre la incertidumbre que esto conlleva.

El ITO (óxido de indio dopado con estaño), es ampliamente usado como sustrato conductor transparente, tanto cumpliendo funciones de ánodo en celdas con estructura *convencional* del tipo ITO(Ánodo)/Donor/Aceptor/Metal(Cátodo), como cumpliendo funciones de cátodo en celdas con estructura *invertida* del tipo ITO(Cátodo)/Aceptor/Donor/Metal(Ánodo). Su amplio uso se debe a sus ventajas: buena transparencia, baja resistividad y amplia disponibilidad a precios asequibles^{11,12}.

Sin embargo, el ITO presenta problemas, como son: 1) Naturaleza hidrofílica que hace a su superficie incompatible con los materiales orgánicos, y 2) Función de trabajo intermedia (4.5 – 4.7 eV), lo que dificulta el conveniente acople energético con el HOMO del donador (si hace función de ánodo) o con el LUMO del aceptor (si hace función de cátodo)^{11,12}.

Una propuesta de solución ampliamente aplicada, cuando el ITO se emplea como ánodo, es recubrirlo con una capa de PEDOT:PSS¹¹⁻¹⁶; el nivel de Fermi de este material está entre 4.9 y 5.2 eV, y acopla mejor que el ITO con el HOMO de los donadores que suelen emplearse en celdas orgánicas. Sin embargo, las celdas que emplean PEDOT:PSS suelen experimentar un proceso de degradación, que está vinculado a la poca estabilidad química de este material. Otra propuesta de solución es recubrir el ITO con una monocapa (espesor < 1 nm) de moléculas con dipolo permanente (modificadores superficiales), lo cual

aumentala función de trabajo del ánodo, y mejora su acople con el HOMO del donor. Con esta última propuesta de solución, se ha logrado elevar la eficiencia de conversión de potencia desde 0.16 (ITO sin modificador) a 1.27% (ITO con modificador)¹².

En el caso de las celdas invertidas, en las cuales el ITO hace función de cátodo, una propuesta de solución es la de recubrir el mismo con una capa delgada de un metal de baja función de trabajo (Ca, Mg, Al), de modo que se disminuye la función de trabajo del cátodo, sin afectarse la transmisión de la luz hacia el interior de la celda. Con esta propuesta se logró aumentar la eficiencia desde 0.04 (ITO) hasta 3.67% (ITO/Ca)¹¹. Conviene añadir que estos metales de baja función de trabajo son muy reactivos, con tendencia a oxidarse, y suelen cumplir mejor su función de cátodo en celdas invertidas que en celdas convencionales, porque en las primeras están cubiertos y protegidos del ambiente por las demás capas de la celda. Conviene añadir también que, además de las investigaciones orientadas a modificar el ITO con capas intermedias, se realizan otras encaminadas a sustituirlo completamente por otros materiales. Entre los candidatos para sustituir el ITO, se encuentran materiales orgánicos como el grafeno y los nanotubos de carbono^{17,18}.

En el presente proyecto doctoral, no se abordó el tema del mejoramiento del cátodo en celdas invertidas del tipo ITO/CdS/P3HT/Au, pero se recomienda abordarlo en investigaciones futuras.

El Au es ampliamente usado como ánodo en celdas invertidas, debido a su alta conductividad y a su alta función de trabajo; esto último le permite acoplar mejor que otros metales con el HOMO de los donores usualmente empleados, y lo hace un material químicamente estable.

Sin embargo, existen dos problemas asociados al empleo del Au como ánodo, en celdas solares del tipo ITO/CdS/P3HT/Au. Un primer problema, es la posible falta de acople entre la función de trabajo del Au y el HOMO del P3HT (~ 5 eV).

El Au aislado, químicamente limpio, tiene una función de trabajo ($\phi(Au)$) entre 5.1 y 5.47 eV¹⁹; sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre con otros metales como el Pt, la función de trabajo del Au tiende a cambiar cuando éste se deposita sobre ciertos materiales orgánicos. Se ha reportado que, mediciones de Espectroscopía de Fotoemisión Ultravioleta (UPS, siglas en inglés), indican que en la interfase Au/C₆₀ hay un fuerte dipolo que desplaza la función de trabajo del Au a 4.46 eV²⁰; se ha reportado también, que la función de trabajo del Au depositado sobre ciertos polímeros conjugados, toma valores entre 4.4 y 4.5 eV²¹; otros autores han asumido que el Au depositado sobre ciertos polímeros, como el F8T2, tiene una función de trabajo de 4.9 eV²²; y, por último, se ha reportado un estudio que muestra que, en la medida en que se desdopa el P3HT (mediante tratamientos térmicos que liberan moléculas de O₂ y H₂O del P3HT), se incrementa la barrera a la inyección de huecos desde el Au a la banda de valencia del P3HT, lo que aumenta la resistencia de dicho contacto; este efecto es mucho menor en el caso del Pt²³.

Según lo anterior, existe la posibilidad de que, en nuestros dispositivos, la función de trabajo del Au (ánodo), esté en el gap del P3HT (entre el HOMO (~ 3 eV) y el LUMO (~ 5 eV)). Como vimos en el capítulo 1, no es conveniente que la función de trabajo del ánodo esté en el gap del donador porque, en primer lugar, crea una barrera a la inyección de huecos desde el ánodo hacia la banda de valencia del donador (equivalente al salto de electrones desde la BV del donador al nivel de Fermi del ánodo), lo que aumenta la resistencia del contacto donador-ánodo y, como consecuencia, aumenta la resistencia en serie de la celda; y, en segundo lugar, porque disminuye la diferencia entre la función de trabajo del ánodo y la del cátodo, lo que provoca una disminución del campo eléctrico promedio en la celda ($E = \frac{\phi(\text{Cátodo}) - \phi(\text{Ánodo})}{d}$) (donde d es el espesor de la celda), en condición de cortocircuito. Este campo eléctrico desempeña un importante papel en la disociación de pares germinales, y en el transporte de portadores de carga hacia los electrodos. Un aumento de la resistencia en serie, y una disminución del valor promedio del campo eléctrico interno, afecta los procesos de disociación de pares germinales, y transporte y colección de portadores, lo que afecta, por supuesto, a la eficiencia de las celdas. Se han reportado trabajos que muestran que, en la medida en que es menor la función de trabajo del ánodo (alejándose del HOMO del donador), menor es la eficiencia de la celda¹². Esta no

es una regla que siempre se cumple, pero sí tiende a cumplirse. Es posible que, en las excepciones, otros efectos como la compatibilidad química, o la morfología de las interfases donador-ánodo, tengan un efecto predominante.

También existe la posibilidad de que la función de trabajo del Au, esté en la BV del P3HT ($> 5 eV$). De ser así, al poner en contacto ambos materiales, ocurre la inyección de huecos desde el Au hacia la BV del P3HT, en el proceso de alcanzarse el equilibrio térmico (ver capítulo 1). Se forma un contacto ohmico con acumulación de huecos en la BV del P3HT y cerca del metal. Esta acumulación de huecos provoca una pérdida de voltaje de circuito abierto (de aproximadamente $0.2 V$), una disminución del valor del campo eléctrico interno cerca de la interfase donador-aceptor en condiciones de cortocircuito (lo que afecta a la J_{sc}), y un incremento de la difusión de huecos en el material donador (desde la zona próxima al ánodo hacia la interfase con el material aceptador), en la medida en que aumenta el voltaje externo positivo (forward bias), lo que favorece la recombinación (y afecta al FF). Se han reportado estudios que muestran que, en la medida en que disminuye la función de trabajo del cátodo (alejándose del LUMO del aceptador), se afectan la J_{sc} y el FF (sin variación del V_{oc}), lo que afecta la eficiencia de las celdas²⁴.

Estos elementos indican la conveniencia de emplear materiales conductores, cuyas funciones de trabajo coincidan con el HOMO del P3HT ($\sim 5 eV$), y formen un contacto ohmico con dicho polímero, con la mínima barrera y la menor inyección de huecos, posibles. En principio, para este fin no pueden servir otros metales conocidos como: In ($\phi = 4.12 - 4.20 eV$), Al ($\phi = 4.06 - 4.41 eV$), Ag ($\phi = 4.26 - 4.74 eV$), Cu ($\phi = 4.65 - 4.70 eV$)¹⁹, y Pt ($\phi = 5.3 eV$)²².

Un segundo problema (que atañe no sólo al Au, sino a cualquier metal evaporado), es que los átomos evaporado de Au penetren excesivamente en la capa suave y porosa del P3HT, lo que puede provocar daños en la capa activa y propiciar procesos de recombinación y fugas de corriente, e incluso cortocircuito, todo lo cual afecta el desempeño de las celdas^{11,25,26}. La moderada difusión del metal dentro de la capa activa puede ser beneficiosa

en algunos casos (porque disminuye resistencia de contacto)²⁷, pero hay un límite a partir del cual dicha penetración se vuelve perjudicial.

En principio, los problemas mencionados se pueden resolver mediante el empleo de capas buffer, las cuales, como ya se indicó, pueden desempeñar diversas funciones, entre las que se encuentran favorecer la adecuada colección de portadores de carga, y proteger la capa activa de la excesiva penetración de metales evaporados⁵. En el caso de celdas *convencionales* con P3HT como material donador, se han empleado diferentes materiales como capas buffer del ánodo (depositados sobre el ITO, con diferentes espesores), entre los que se encuentran: MoO_3 ^{16,28,29}, V_2O_5 ²⁹ y PEDOT:PSS^{16,29}. En el caso específico que nos interesa, que es el de las celdas solares *invertidas* con P3HT como material donador, se ha empleado el MoO_3 como capa buffer del ánodo: se reportó una celda del tipo ITO/Ca/PCBM:P3HT/Au, con una eficiencia menor de 0.9%; al depositar, por evaporación, una capa de MoO_3 (~10 nm) entre la capa activa y el Au evaporado, la eficiencia aumentó a 3.67%¹¹. Se reportó también una celda del tipo ITO/ TiO_2 /PCBM:P3HT/Au, con una eficiencia de 0.69%; al incorporarle una capa delgada de MoO_3 (~1 nm) entre la capa activa y el Au, la eficiencia aumentó a 2%. Estos resultados se explican de la siguiente forma: El Au evaporado penetra la capa activa y llega hasta el PCBM, con el cual interactúa. Como resultado de esa interacción, disminuye significativamente la función de trabajo del Au (de ~5.1 a ~4.4 eV), lo que implica que forma un contacto rectificador respecto a la inyección de huecos con el P3HT (HOMO ~5 eV), lo cual afecta los procesos de transporte y colección de portadores de carga. La capa de MoO_3 , por su parte, impide la penetración del Au y sus efectos adversos. Por otro lado, el límite superior de su banda de valencia es de 5.3 eV, por lo que puede formar un contacto ohmico con el P3HT; y el límite inferior de su banda de conducción es 2.3 eV, por lo que forma una barrera al paso de electrones desde el PCBM y desde el P3HT hacia el Au, limitando por esta vía la recombinación en el ánodo³⁰.

Los resultados anteriores ilustran la enorme influencia de las capas buffer, en el mejoramiento de la eficiencia de las celdas. El inconveniente que se observa, en los mencionados casos de celdas invertidas con P3HT como material donador, es que la capa

buffer (MoO_3) se depositó por evaporación, el cual es un proceso relativamente costoso (conviene añadir que este material se ha depositado a partir de soluciones, en celdas convencionales)¹⁶. Dado el interés de que las celdas orgánicas se puedan desarrollar mediante procedimientos sencillos, de bajos costos y aplicables a grandes áreas, resulta pertinente explorar materiales orgánicos e inorgánicos que puedan ser depositados a partir de soluciones, mediante procedimientos como goteo, inmersión, spray, spin-coating, etc., para ser empleados como capas buffer del ánodo.

En este sentido, un material orgánico de interés es el PEDOT:PSS, para el cual se ha reportado una función de trabajo de $\sim 5 \text{ eV}$ ³¹, y se puede depositar a partir de soluciones. Se reportó un estudio sobre la influencia de una capa de PEDOT:PSS de 40 nm de espesor (depositado por spray, seguido de giro a 600 rpm), en una celda invertida del tipo ITO/ TiO_2 /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag. El ánodo de Ag ($\phi(\text{Ag}) \sim 4.7 \text{ eV}$), fue depositado por evaporación y sputtering. El empleo de la capa de PEDOT:PSS, elevó la eficiencia de 0.92 a 1.96% (en el caso de Ag depositado por evaporación), y de 0.96 a 2.44% (en el caso de Ag depositado por sputtering). El mejoramiento del desempeño se atribuyó a que la capa de PEDOT:PSS cumple dos funciones: 1) mejora el contacto con el P3HT, lo que facilita la colección de huecos, y 2) protege la capa activa de la excesiva penetración del Ag. Todo ello disminuye la resistencia en serie (R_s), aumenta la resistencia en paralelo (R_p), y eleva significativamente los parámetros de salida (V_{oc} , J_{sc} y FF) y la eficiencia de las celdas. Se observa que el mayor efecto se obtiene en el caso de Ag depositado por sputtering, el cual es un método con mayor poder de penetración que la evaporación³¹.

Otro material de interés es el carbón conductor (grafito)¹⁷: su función de trabajo (5 eV) acopla bien con el HOMO del P3HT ($\sim 5 \text{ eV}$), lo que sugiere que se puede formar un buen contacto óhmico entre ambos materiales; además, su alta conductividad permite emplear capas relativamente gruesas de dicho material, sin incrementar significativamente la resistencia en serie de la celda, las cuales pudieran servir para bloquear la excesiva penetración de los átomos evaporados del contacto metálico superior; y, por último, el

carbón conductor es orgánico, disponible, estable y puede depositarse por métodos que emplean soluciones.

En la siguiente figura, se muestra el diagrama de niveles energéticos electrónicos, de una celda solar con una capa de carbón conductor (CP) entre el P3HT (material donador) y el Au (ánodo). Se emplean valores comúnmente reportados.

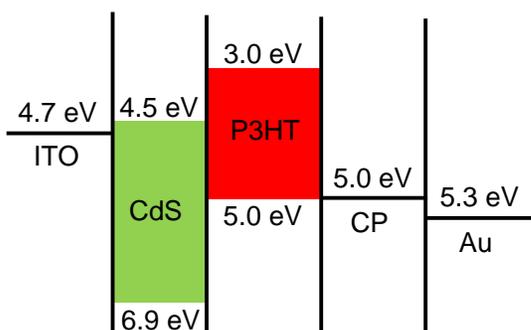


Figura 5.1 Diagrama de niveles energéticos electrónicos, de la celda ITO/CdS/P3HT/CP/Au.

En el presente proyecto doctoral, se realizó el estudio de la influencia de una capa de pintura de carbón conductor (CP), depositada por spray entre el P3HT y el Au (capa buffer del ánodo), en la solución de los problemas asociados al empleo del Au evaporado como ánodo, y en la eficiencia de celdas invertidas con heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/Au. Los resultados se muestran a continuación.

5.2 Carbón conductor como capa buffer del ánodo

Cuando se emplea una capa buffer en el ánodo de una celda solar invertida, es de interés saber si el desempeño de la celda es independiente del metal que se deposita sobre dicha capa; de ser independiente, entonces se puede emplear el metal más barato, sin afectar la celda. Se decidió evaluar cuatro contactos: aluminio (Al), aluminio sobre pintura de carbón conductor (CP/Al), oro (Au) y oro sobre pintura de carbón conductor (CP/Au).

Cuando se emplearon capas de P3HT con menos de 400 nm de espesor, tanto las celdas con Al como con CP/Al dieron corto circuito, lo que indica que el Al penetra hasta llegar al cátodo (ITO), y que la capa de CP de 2 μm de espesor, no es suficiente para impedir completamente dicha penetración. Cuando se empleó un P3HT más grueso (725 nm), la situación mejoró. La figura 5.2 muestra las curvas de densidad de corriente *versus* voltaje externo aplicado ($J - V$), de celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(T1)/Contacto(T2), con una capa de CdS de 100 nm y una de P3HT de 725 nm de espesor, con tratamiento térmico pre-contacto (T1) a 190°C y post-contacto (T2) a 110°C (ambos durante 10 minutos en atmósfera de nitrógeno), y diferentes contactos: Al, CP/Al, Au y CP/Au. La intensidad de la radiación incidente es de 100 mW cm⁻².

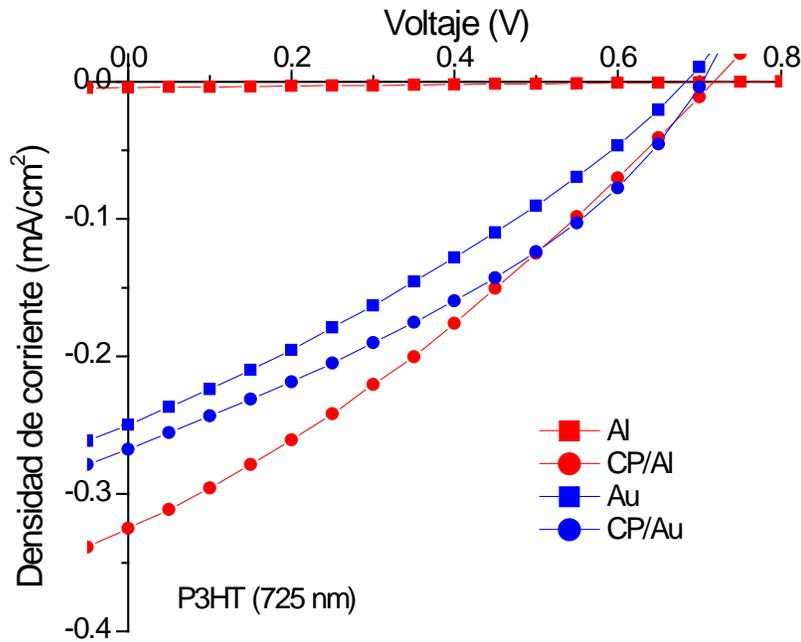


Figura 5.2 Curvas J-V de celdas ITO/CdS(100nm)/P3HT(725nm)(190°C)/Contacto(110°C), con diferentes contactos: Al, CP/Al, Au y CP/Au. I = 100 mWcm⁻².

La celda con contacto de Al, tiene una densidad de corriente de cortocircuito muy pequeña (5 μAcm⁻²), mientras que con CP/Al esta magnitud se eleva a 0.33 mAcm⁻². Por su parte, las celdas con contactos de Au y CP/Au, muestran ambas similar desempeño. Los resultados anteriores sugieren que la capa de CP realiza una función protectora: reduce la penetración hacia el interior de la capa activa, de los átomos del metal evaporado del ánodo. Sugieren,

además, que el Al tiene mayor poder de penetración que el Au: en el caso del Au, cuando el P3HT es grueso (725 nm), las celdas muestran un desempeño bueno y similar con y sin la capa protectora de CP, lo que indica que el P3HT grueso es suficiente para impedir que la penetración del Au llegue a una profundidad perjudicial; sin embargo, en el caso del Al, y para el mismo espesor de P3HT, la ausencia de la capa de CP provoca una significativa disminución de la eficiencia de la celda.

Como vimos en el capítulo 4, el espesor recomendable del P3HT para obtener máxima eficiencia en celdas bicapas CdS/P3HT, es de alrededor de 300 nm; sin embargo, para dicho espesor la capa de CP no es capaz de realizar un protección eficaz contra la penetración excesiva de los pequeños y reactivos átomos de Al, por lo que este metal no es recomendable para este tipo de celdas. Como se verá a continuación, tal protección eficaz del CP sí se observa para el Au.

La figura 5.3 muestra las curvas $J - V$ de celdas ITO/CdS/P3HT(190⁰C)/Contacto(110⁰C), con espesores del P3HT de 240 y 305 nm, y contactos de Au y CP/Au.

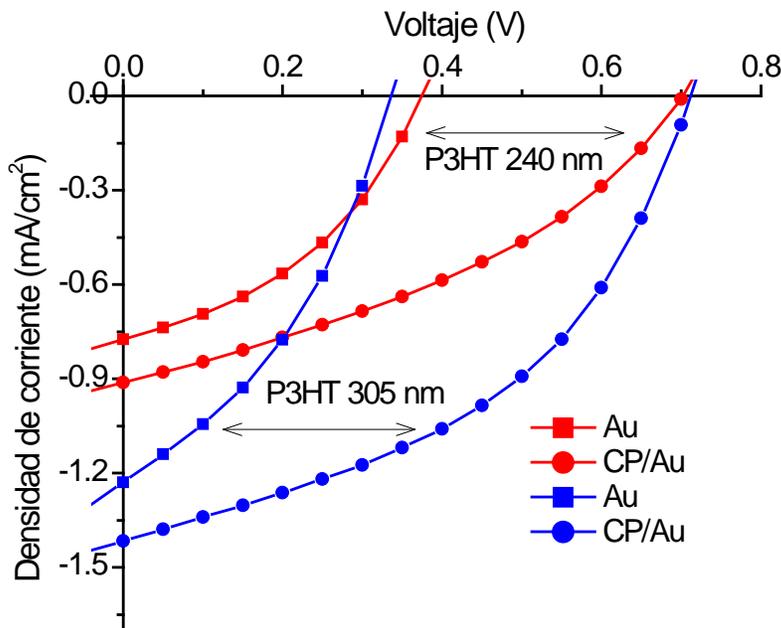


Figura 5.3 Curvas J-V de celdas ITO/CdS(100nm)/P3HT(240nm,305nm)(190°C)/Contacto(110°C), con contactos de Au y CP/Au. $I = 100 \text{ mWcm}^{-2}$.

La siguiente tabla muestra los parámetros de salida y eficiencias de las celdas de la figura 5.3.

Tabla 5.1 Parámetros de salida y eficiencias de las celdas de la figura 5.3.

| Espesor(P3HT) (nm) | Contacto | Jsc (mAcm ⁻²) | Voc (V) | FF | η (%) |
|-----------------------|----------|------------------------------|------------|------|----------|
| 240 | Au | 0.77 | 0.374 | 0.40 | 0.12 |
| | CP/Au | 0.91 | 0.703 | 0.34 | 0.24 |
| 305 | Au | 1.23 | 0.336 | 0.37 | 0.15 |
| | CP/Au | 1.42 | 0.712 | 0.44 | 0.44 |

Se observa que, para ambos espesores del P3HT (240 y 305 nm), el voltaje de circuito abierto promedio (V_{oc}) de las celdas con contacto de Au, es de 355 mV. La adición de la capa de CP casi duplica este valor (707 mV). La presencia de dicha capa también aumenta la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}): para el P3HT de 240 nm, J_{sc} aumenta de 0.77 a 0.91 mAcm⁻²; y para el P3HT de 305 nm, J_{sc} aumenta de 1.23 a 1.42 mAcm⁻². Para la capa más delgada de P3HT (240 nm), al poner la capa de CP el FF disminuye de 0.40 a 0.34, mientras que para la capa más gruesa de P3HT (305 nm), el FF aumenta de 0.37 a 0.44. El incremento de los parámetros de salida provoca un incremento de las eficiencias de 0.12 a 0.24% (para el P3HT de 240 nm), y de 0.15 a 0.44% (para el P3HT de 305 nm). Estos resultados ilustran el significativo efecto favorable que tiene sobre el desempeño de las celdas, el empleo de una capa de pintura de carbón conductor depositada por spray, como capa buffer del ánodo.

Las celdas de la figura 5.3 (tabla 5.1), tienen el mismo tratamiento térmico pre-contacto (T1) a 190°C y el mismo post-contacto (T2) a 110°C. Se decidió evaluar la influencia de la capa de CP, en celdas CdS/P3HT con un espesor del P3HT de 305 nm, y diferentes

tratamientos térmicos T1 y T2; los resultados se presentan en la tabla 5.2. En dicha tabla se muestran las razones de parámetros de salida (J_{sc} , V_{oc} , y FF) y de eficiencia (η) de celdas con contactos de CP/Au, con respecto a celdas con contactos de Au.

Tabla 5.2 Razón de parámetros de salida y eficiencias de celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(305nm)(T1)/Contacto(T2), con contactos de Au y CP/Au, y diferentes tratamientos térmicos T1 y T2.

| Celda | T1 ($^{\circ}$ C) | T2 ($^{\circ}$ C) | $J_{sc}(\text{CP/Au})/$ $J_{sc}(\text{Au})$ | $V_{oc}(\text{CP/Au})/$ $V_{oc}(\text{Au})$ | $FF(\text{CP/Au})/$ $FF(\text{Au})$ | $\eta(\text{CP/Au})/$ $\eta(\text{Au})$ |
|----------|-----------------------|-----------------------|--|--|--|--|
| 1 | No | 110 | 1.21 | 2.39 | 0.78 | 2.67 |
| 2 | 110 | No | 1.11 | 2.83 | 0.67 | 2 |
| 3 | 110 | 110 | 1.57 | 2.03 | 0.77 | 2.5 |
| 4 | 110 | 190 | 1.48 | 1.43 | 1 | 2.28 |
| 5 | 190 | No | 0.97 | 2.98 | 1.03 | 3 |
| 6 | 190 | 110 | 1.15 | 2.12 | 1.19 | 2.93 |
| Promedio | | | <u>1.24</u> | <u>2.30</u> | <u>0.91</u> | <u>2.56</u> |

Se observa que, para diferentes combinaciones de tratamientos térmicos pre y post-contacto (T1 y T2), los valores de J_{sc} , V_{oc} y η , se incrementan con la introducción de la capa de CP. En promedio, J_{sc} se incrementa en más de un 20%, V_{oc} en más de un 100%, y η en más de un 150%, con la introducción de la capa de CP. El FF , por su parte, es menor en el caso de celdas con contactos de CP/Au, siempre que T1 y T2 sean a 110 $^{\circ}$ C o menos. Cuando T1 es a 190 $^{\circ}$ C, el FF es mayor con contactos de CP/Au, incrementándose su valor promedio en un 7%.

El FF suele relacionarse con la resistencia en serie (R_s) de las celdas, siendo mayor el FF cuanto menor es dicha resistencia. La resistencia en serie de una celda es la suma de la resistencia de cada película y cada contacto de la celda. La resistencia en serie de las celdas con CP es: $R_s(\text{Celda}) = R_C(\text{ITO/CdS}) + R(\text{CdS}) + R(\text{P3HT}) + R_C(\text{P3HT/CP}) + R(\text{CP}) + R_C(\text{CP/Au})$ (despreciando las resistencias que introducen el ITO y el Au

(materiales muy conductores)). Para las celdas sin CP, los tres últimos términos desaparecen, y su lugar lo ocupa la resistencia del contacto P3HT/Au ($R_c(P3HT / Au)$). Por la técnica de 4 puntas(ver capítulo 2), se determinó que la capa de $2 \mu m$ de CP introduce una resistencia de 0.036Ω . Según lo anterior, si una celda con CP muestra menos resistencia en serie que una con Au, significa que la resistencia del contacto P3HT/CP es menor que la del contacto P3HT/Au.

Los resultados anteriores muestran que, cuando los tratamientos térmicos pre-contacto se hacen a altas temperaturas, el FF tiende a mejorar con la presencia de la capa de CP, lo que pudiera deberse a que el CP hace un mejor contacto con el P3HT y, como consecuencia, la resistencia de dicho contacto es menor que la del contacto P3HT/Au. Se determinó la resistencia en serie de una celda del tipo ITO/CdS/P3HT(240nm)(170⁰C)/Contacto(110⁰C), con contactos de Au y CP/Au, a partir de la curva $I - V$ en oscuridad de cada contacto (ver capítulo 2); se plotó I vs. ΔV , donde ΔV es la desviación de la linealidad de la curva $Log(I)$ vs. V para altos voltajes positivos (forward bias), y $R_s = \Delta V / I$. Se determinó que $R_s = 110 \Omega$ para la celda con contacto de P3HT/CP/Au, y $R_s = 150 \Omega$ para la celda con contacto de P3HT/Au (ver la siguiente figura). Esto significa que el CP hace un mejor contacto (menos resistivo) con el P3HT, que el Au. Debe añadirse que esta técnica no pudo aplicarse en todos los casos, debido a la presencia de distorsiones en las curvas $I - V$, que hacían muy difícil la identificación de la mencionada zona de desviación de la linealidad.

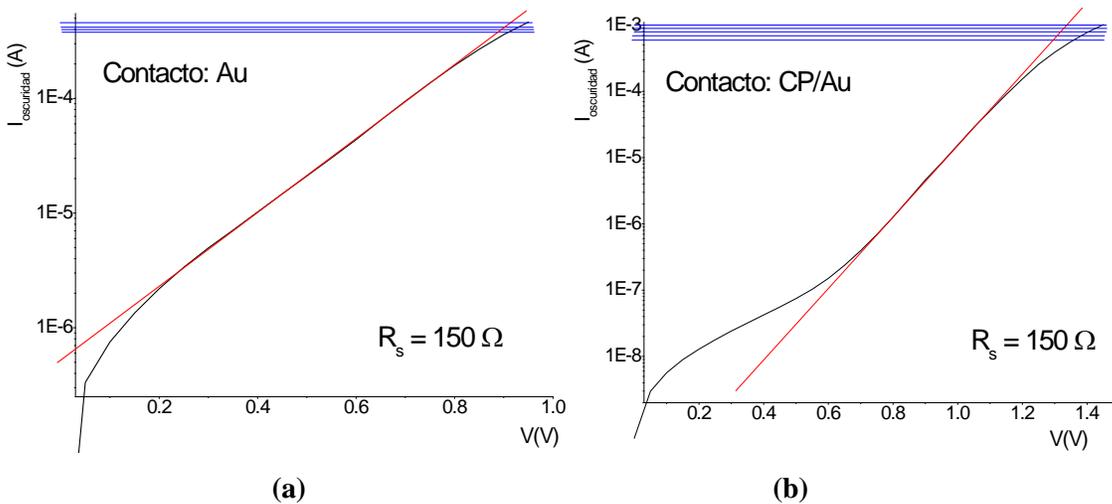


Figura 5.4 Resistencia en serie de celda ITO/CdS(100nm)/P3HT(240nm)(170°C)/Contacto(110°C), con contactos de: a) Au y b) CP/Au.

El hecho de que el FF aumenta con la presencia de CP, sólo en el caso de celdas con tratamiento térmico pre-contacto a altas temperaturas, pudiera estar relacionado con la morfología de la película de P3HT. Las imágenes de AFM (ver figura 4.5 del capítulo 4), muestran que el P3HT depositado por spin coating, y secado lentamente, es rugoso y áspero, y que su posterior horneado disminuye la rugosidad y suaviza la textura; este efecto es mayor cuanto mayor es la temperatura del horneado. Es seguro que, en el caso del P3HT depositado por goteo y secado lentamente (caso de todas las celdas vistas en este capítulo 5), la rugosidad y aspereza de la superficie del P3HT es mucho mayor que en el caso de spin coating, y es posible que un horneado a 190°C disminuya muy significativamente tal rugosidad y aspereza. Dado que el CP se deposita por spray, es posible que si la superficie es muy rugosa y áspera, las macro partículas de CP no cubran toda la superficie del P3HT y haya una pobre área de contacto, lo que podría manifestarse como una mayor resistencia de contacto lo que, a su vez, aumentaría la resistencia en serie de toda la celda y disminuiría el FF . Al disminuir tal rugosidad y aspereza, es de esperar que aumente el área del contacto P3HT/CP y mejore la transferencia de cargas a través de dicho contacto. Cuando hay suficiente área de contacto, el contacto P3HT/CP muestra su superioridad sobre el contacto P3HT/Au. Esto podría ser una razón de porqué el FF mejora con el CP, para tratamientos térmicos pre-contacto a 190°C. La influencia de un tratamiento pre-contacto a 190°C, podría ser menor en el caso de celdas con contacto P3HT/Au, dado que es posible que los átomos evaporados de Au puedan llegar mejor a la superficie del P3HT (sea rugosa y áspera, o no) que las macropartículas de CP.

Además, el hecho de que los tratamientos térmicos post-contacto a 110°C, tienden a mejorar el FF de celdas con contactos P3HT/CP, pudiera deberse a la liberación de residuos en la película de CP (punto de ebullición del isopropanol: 82°C), y al fortalecimiento de la interacción entre ambos materiales.

El mejoramiento del comportamiento fotovoltaico de las celdas solares CdS/P3HT debido al uso de la capa de CP, está acompañado con el mejoramiento de las características de diodo de la misma heterounión. La siguiente figura muestra la curva corriente eléctrica vs. voltaje externo aplicado ($I - V$), en oscuridad y en forward bias, de una celda solar CdS/P3HT, con una capa de P3HT de 240 nm de espesor, tratamiento térmico pre-contacto a 190°C y post-contacto a 110°C, y contactos de Au y CP/Au. El gráfico interno de la siguiente figura muestra la misma curva, pero en forma $\text{Log}(I)$ vs. V , e incluyendo tanto reverse como forward bias.

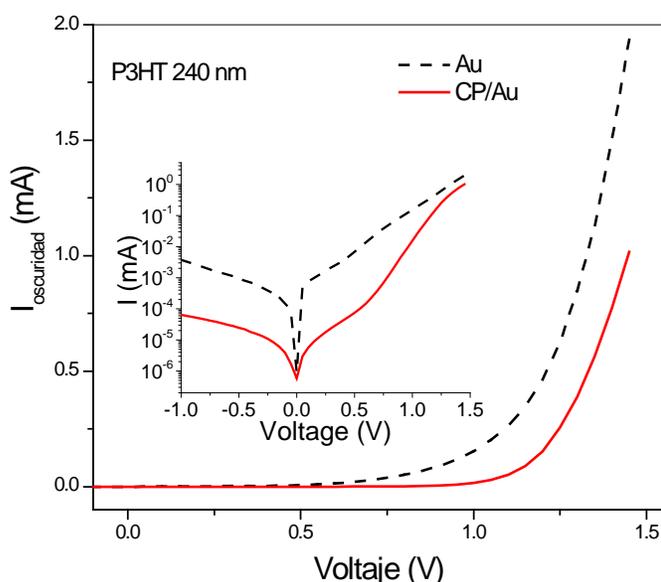


Figura 5.5 Curvas $I-V$ en oscuridad, de celdas ITO/CdS(100nm)/P3HT(240nm)(190°C)/Contacto(110°C), con contactos de Au y CP-Au. Gráfico interior: $\text{Log}(I)$ vs. V .

Se observa que la presencia de la película de CP, reduce alrededor de dos órdenes de magnitud la corriente de saturación ($I_s = I(-1V)$), e incrementa 8 veces la razón de rectificación I_{+1V}/I_{-1V} , lo cual sugiere que la capa de CP reduce las corrientes de fuga, con respecto al contacto de Au. Las mayores corrientes de fuga, en el caso de celdas sin CP, pudieran deberse a la excesiva penetración del Au, y su acercamiento al cátodo (ITO). Se determinó la resistencia en paralelo (R_p) para ambos contactos (ver capítulo 2), y se obtuvo: $R_p = 9.2 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ para la celda con contacto P3HT/Au, y $R_p = 17.9 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ para la celda con contacto P3HT/CP/Au, lo que se corresponde con lo anterior.

La baja corriente de saturación y la alta razón rectificadora, favorecen el V_{oc} de la heterounión³², como se evidencia en la figura 5.2.

Los resultados presentados hasta aquí son de gran interés, en primer lugar, porque muestran que se puede mejorar significativamente (más de 2.5 veces como promedio), la eficiencia de celdas solares bicapas invertidas CdS/P3HT empleando, como capa buffer del ánodo, una película de un material disponible como es el carbón conductor (grafito), depositado por una técnica sencilla, de bajo costo y aplicable a grandes áreas, como es el spray; y, en segundo lugar, porque sugieren que el mejoramiento de las celdas al aplicar la capa de CP, pudiera deberse a que ésta cumple dos funciones: 1) Protege la capa activa CdS/P3HT, de la penetración excesiva del metal evaporado, y 2) Mejora el contacto con el P3HT. Se decidió realizar experimentos para confirmar que la capa de CP cumple las funciones mencionadas. A continuación se muestran los resultados.

Con el interés de analizar y comparar los contactos P3HT/CP/Au y P3HT/Au, se obtuvieron las curvas $I - V$ de dispositivos “huecos-solamente” (“hole-only”, en inglés) con estos contactos. En este tipo de dispositivo el transporte se realiza, exclusivamente, a través de huecos. Se empleó una capa gruesa de P3HT (900 nm), para evitar corrientes de fuga. La siguiente figura muestra las curvas $I - V$ de: ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au, e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CP/Au.

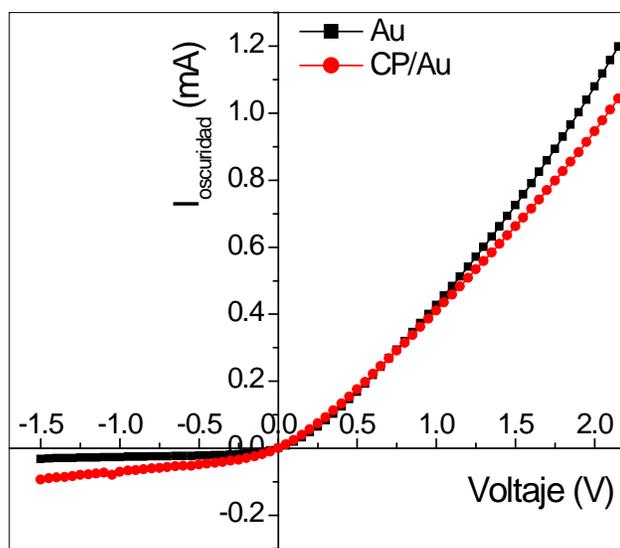


Figura 5.6 Curvas I-V en oscuridad, de dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT(900nm)/Contacto, con contactos de Au y CP/Au.

En la figura 5.6, un voltaje positivo (forward bias) significa que se aplica un potencial positivo sobre el contacto de Au o CP/Au, y un voltaje negativo (reverse bias) significa que se aplica un potencial negativo sobre el contacto de Au o CP/Au. Por tanto, en condiciones de voltajes positivos, el contacto de Au o CP/Au inyecta huecos en la banda de valencia (BV) del P3HT y el contacto de ITO/PEDOT:PSS extrae huecos de dicha banda; y en condiciones de voltajes negativos, el contacto ITO/PEDOT:PSS inyecta huecos en la BV del P3HT y el contacto de Au o CP/Au extrae huecos de dicha banda. En principio, en ningunas condiciones se produce inyección de electrones en la banda de conducción (BC) del P3HT, ya que hay barreras que impiden este proceso: $\geq 2 eV$, para contactos de Au y CP/Au, y $\geq 1.7 eV$ para el contacto de ITO/PEDOT:PSS (ver figura 5.7a); esta es la razón por la cual el transporte en estos dispositivos, se realiza exclusivamente a través de huecos en la BV del P3HT.

La figura 5.6 muestra que la corriente a voltajes positivos, tiene un sentido opuesto al de la corriente a voltajes negativos. Además, para ambos contactos (Au y CP/Au), es mayor la corriente para voltajes positivos que para voltajes negativos, lo que sugiere la posible presencia de una barrera al transporte de huecos en condiciones de reverse bias. Se observa además que, en reverse bias, la corriente es mayor con el contacto de CP/Au que con el contacto de Au.

Las curvas en forward bias, para ambos contactos (Au y CP/Au), se graficaron en forma de $\text{Log}(I)$ vs. $\text{Log}(V)$, y se ajustaron a ecuaciones de líneas rectas: $\text{Log}(I) = A\text{Log}(V) + B$. Por propiedades de los logaritmos, si $\text{Log}(Y) = A\text{Log}(x) + B$, entonces: $\text{Log}(Y) = \text{Log}((x)^A) + B$ y, por tanto, $Y \propto x^A$. Los ajustes mencionados permitieron establecer que, en forward bias, las curvas $I - V$ con ambos contactos muestran una relación del tipo $I \propto V^A$ y que, para el caso del contacto de Au, $A = 1.18$ (para $V \leq 0.8 V$) y $A = 1.33$ (para $V > 0.8 V$), y para el caso del contacto de CP/Au, $A = 1.10$ (para $V \leq 0.8 V$) y $A = 1.21$ (para $V > 0.8 V$).

Los resultados de la figura 5.6 se pueden explicar mediante el modelo establecido por otros autores²⁰ (ver capítulo 1). Siguiendo este modelo, se propone para los dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CP/Au, el diagrama energético, el estado de equilibrio y el transporte de huecos (en reverse y forward bias) que se muestran en la siguiente figura. Nótese que, en esta representación, se considera que ni el CP ni el Au cambian sus funciones de trabajo al ponerse en contacto con el P3HT.

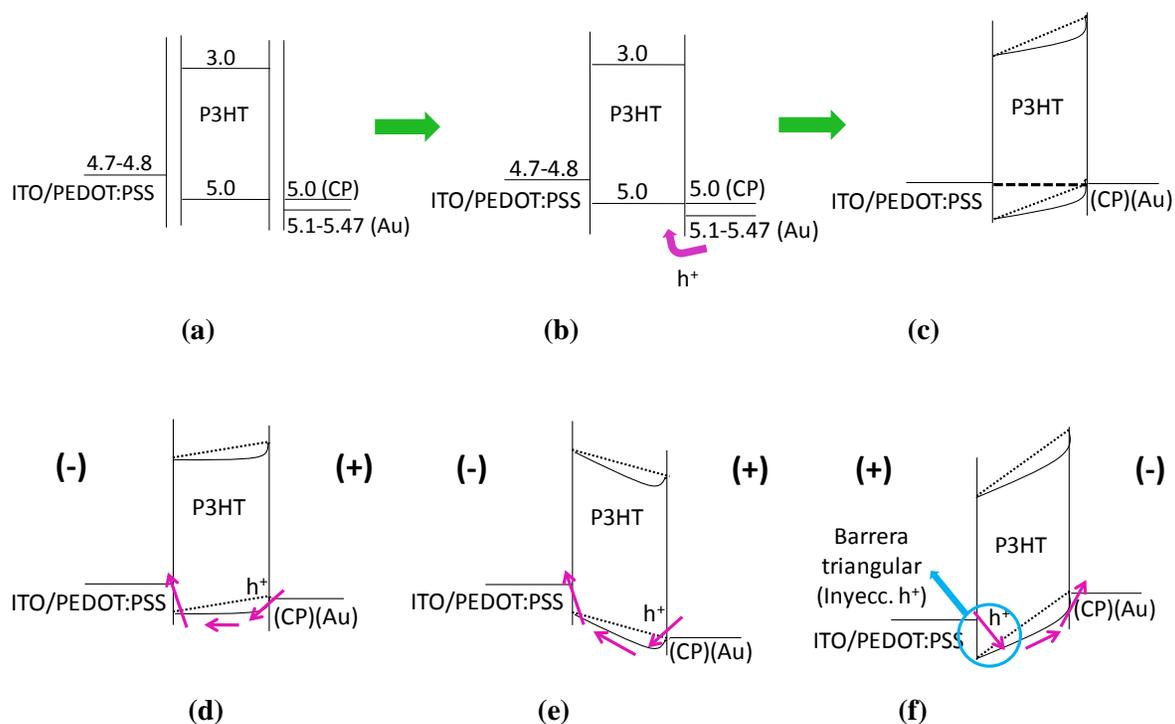


Figura 5.7 Diagrama energético y estado de equilibrio de los sistemas ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CP/Au: (a) Materiales aislados; (b) Materiales puestos en contacto y (c) Sistemas en equilibrio. Transporte de huecos: (d) Forward bias ($V > 0$) (bandas planas); (e) Forward bias (mayores voltajes positivos) y (f) Reverse bias ($V < 0$).

La figura 5.7a, muestra la situación en que los materiales de los dispositivos están aislados (se emplearon valores energéticos comúnmente reportados). Al poner en contactos los materiales, el sistema trata de alcanzar el estado de equilibrio térmico, caracterizado por la

existencia de un único nivel de Fermi en todo el sistema. Este estado se alcanza mediante transferencia (si es posible) y redistribución de cargas. Según el modelo antes mencionado, cuando la función de trabajo del material conductor está muy próxima al HOMO del semiconductor, o lo excede, se produce transferencia de huecos del material conductor hacia el semiconductor para que se establezca el equilibrio térmico; en la medida en que dicha función de trabajo excede al HOMO, la cantidad de huecos transferidos es mayor y, en equilibrio, el nivel de Fermi del material conductor se fija, aproximadamente, en la posición del HOMO del semiconductor. Esta es la situación que se produce en los contactos P3HT/Au y P3HT/CP/Au: la función de trabajo del CP coincide con el HOMO del P3HT ($\sim 5 \text{ eV}$), y la función de trabajo del Au ($5.1 - 5.47 \text{ eV}$) excede el HOMO del P3HT. En estos casos no hay barreras para la transferencia o inyección de huecos desde el CP y el Au hacia la BV del P3HT (equivalente a que un electrón “caiga” desde el HOMO del P3HT ($\sim 5 \text{ eV}$), hacia un nivel igual o más profundo ($5 - 5.47 \text{ eV}$) (figura 5.7a). Por lo tanto, al poner en contacto estos materiales, debe ocurrir la inyección de huecos desde el CP o el Au hacia la BV del P3HT (figura 5.7b), hasta que se alcance el equilibrio térmico y la función de trabajo de los materiales conductores se fije en el HOMO del semiconductor (figura 5.7c). Dado que la función de trabajo del Au es mayor que la del CP y excede al HOMO, es posible que para alcanzarse el equilibrio deba ocurrir la inyección de una mayor cantidad de huecos en el caso del Au, que en el caso del CP. Por otra parte, si la función de trabajo del contacto ITO/PEDOT:PSS es de $4.7 - 4.8 \text{ eV}$, entonces tal vez no ocurra la inyección de huecos desde ese contacto a la BV del P3HT, ya que hay una barrera de $0.2 - 0.3 \text{ eV}$ a tal inyección (equivalente a que un electrón pase de un nivel inferior (*HOMO del P3HT* $\approx 5 \text{ eV}$) a un nivel energético superior ($\phi(\text{ITO/PEDOT:PSS}) = 4.7 - 4.8 \text{ eV}$).

Siguiendo el modelo, la inyección de huecos debe crear una zona de acumulación de huecos (zona cargada positivamente) en las proximidades del contacto de Au o CP/Au. Debido a esto, debe formarse un gradiente de concentración (que se vuelve estable en condiciones de equilibrio), que propicia la difusión de huecos por la BV del P3HT, desde el contacto de Au o CP/Au hacia el contacto opuesto (ITO/PEDOT:PSS). Por otro lado, la transferencia y redistribución de cargas provoca la formación de un campo eléctrico interno (E) (que se vuelve estable en condiciones de equilibrio), que propicia el arrastre de huecos

por la BV del P3HT, desde el contacto ITO/PEDOT:PSS hacia el contacto opuesto (Au, CP/Au). En ausencia de acumulación de huecos, el potencial electrostático (HOMO del P3HT) varía linealmente a lo largo de todo el espesor del P3HT (bandas rígidas inclinadas, representadas con líneas de puntos en figura 5.7), y el campo eléctrico interno ($E = d\varphi/dx$) (donde: φ : potencial electrostático) es constante. La acumulación de huecos, por el contrario, crea una zona cargada que, a su vez, provoca un doblamiento de bandas, por lo que el potencial electrostático (HOMO del P3HT) no varía linealmente, sino que es un poco plano (casi constante) cerca del contacto con ITO/PEDOT:PSS, y luego varía más significativamente cerca del contacto de Au o CP/Au (bandas con doblamiento, representadas con líneas continuas en figura 5.7); el campo eléctrico interno, por tanto, es menor cerca del contacto del P3HT con el ITO/PEDOT:PSS y luego aumenta cerca del contacto del P3HT con el Au o el CP/Au. Los efectos del campo eléctrico y los del gradiente de concentración son contrarios, y se anulan cuando el sistema alcanza el equilibrio térmico. En estas condiciones, no hay circulación de corriente neta (I) a través del sistema (figura 5.7c).

La presencia de una zona cargada (por inyección y acumulación de huecos en la BV de un semiconductor), tiene la siguiente consecuencia: si se aplica un voltaje externo positivo (V) al sistema, la relación $J - V$ se aparta del comportamiento estrictamente lineal ($J \propto V$) (Ley de Ohm) y se aproxima o alcanza una relación cuadrática ($J \propto V^2$), la cual es propia del régimen de corriente limitada por carga espacial (SCLC) (ley de Mott-Gurney)^{33,34} (ver capítulo 1). Precisamente esto es lo que se observó experimentalmente en los sistemas ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CP/Au. Como ya se mencionó, el análisis de las curvas en forward bias de la figura 5.6 mostró que, para ambos sistemas, la relación $J - V$ es de la forma $J \propto V^A$, con $1 < A < 2$ (aún para voltajes positivos muy pequeños). Se obtuvo, además, que los exponentes A son ligeramente mayores en el caso del contacto de Au, que en el caso del contacto de CP/Au. Estos resultados significan, en primer lugar, que el Au y el CP forman contactos ohmicos (respecto a la inyección de huecos) con el P3HT, y que en el propio proceso de alcanzarse el equilibrio, se produce cierta inyección y acumulación de huecos en la BV del P3HT; en segundo lugar, que la acumulación de huecos influye significativamente en el transporte de huecos en forward

bias en estos sistemas y, en tercer lugar, que el contacto de Au realiza una inyección de huecos ligeramente mayor que el CP/Au³⁴, lo que se corresponde con su mayor función de trabajo. Las figuras 5.7d y e, muestran el transporte de huecos a través de los dispositivos bajo voltajes externos positivos (forward bias), en condiciones de bandas planas y para mayores voltajes, respectivamente. Por simplicidad, en la figura 5.13 se dibujó un único perfil del HOMO del P3HT para ambos contactos (Au y CP/Au).

La figura 5.7f muestra el transporte de huecos a través de los dispositivos, en condiciones de reverse bias (voltaje externo negativo). Esta figura muestra que hay una barrera triangular ($0.2 - 0.3 \text{ eV}$) a la inyección de huecos desde el contacto ITO/PEDOT:PSS hacia el HOMO del P3HT (equivalente a que un electrón salte desde el HOMO del P3HT hasta el nivel de Fermi del ITO/PEDOT:PSS). Esta barrera pudiera ser la responsable del hecho de que las corrientes en reverse bias son menores que en forward bias, y cambian poco con el voltaje aplicado. Se puede producir tunelaje en una barrera triangular, pero pudiera no ser significativo en las condiciones de bajos voltajes en que operamos. En reverse bias, el voltaje externo aplicado fortalece el campo eléctrico interno. El campo eléctrico tiende a mover los huecos por arrastre, desde el contacto ITO/PEDOT:PSS hacia el contacto de Au o CP/Au, mientras que el gradiente de concentración tiende a mover los huecos por difusión en sentido contrario (desde el contacto de Au o CP/Au hacia el ITO/PEDOT:PSS). La corriente neta es el resultado de la competencia de estos efectos contrarios. Evidentemente, el movimiento por arrastre es dominante.

Es interesante el hecho de que, a pesar de que la mencionada barrera gobierna el transporte de huecos en reverse bias, se obtiene una corriente mayor con el contacto de CP/Au, que con el contacto de Au (figura 5.6). Esto pudiera deberse a que, como se dijo anteriormente, el Au inyecta mayor cantidad de huecos en el proceso de alcanzar el equilibrio, por lo que es de esperar que los mencionados efectos adversos de la difusión de huecos, sean mayores con el contacto de Au que con el de CP/Au. Es posible, además, que el perfil del campo eléctrico sea más favorable con el contacto de CP/Au, que con el de Au. Este es un resultado importante, que muestra que el contacto de CP/Au es mejor colectando huecos del P3HT que el de Au (la cual es la función que deben desempeñar estos contactos, durante el

funcionamiento de la celda solar). Este mejor desempeño del CP/Au pudiera deberse, no sólo a las consideraciones físicas hechas hasta aquí, sino también a una mayor compatibilidad química entre el CP y el P3HT (dada la naturaleza orgánica de ambos materiales), lo que podría implicar, por ejemplo, una mayor cantidad de sitios activos para la colección de huecos¹².

A continuación se aborda el tema, siguiendo el mismo modelo que hasta ahora²⁰, de la influencia de diferentes tipos de contactos (no ohmicos y ohmicos con mayor o menor inyección de huecos) en el desempeño de celdas solares, lo cual nos permitirá estimar las posibles consecuencias de los resultados experimentales anteriores, en el desempeño de celdas con contactos de Au y de CP/Au. La siguiente figura ilustra las situaciones de interés.

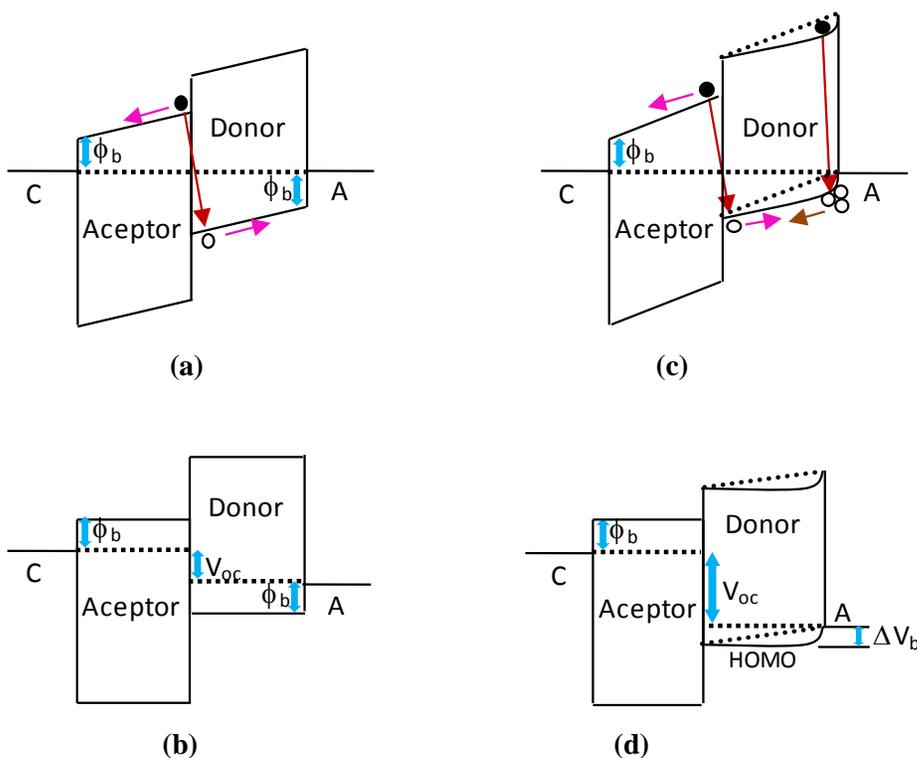


Figura 5.8 Celdas solares con contactos no ohmicos (con barreras (ϕ_b)) en el cátodo y en el ánodo: (a) Situación de cortocircuito ($V=0$) y (b) Situación de circuito abierto ($V = V_{oc}$). Celdas solares con contacto no ohmico (con barrera (ϕ_b)) en el cátodo y contacto ohmico (sin barreras) en el ánodo: (c) Situación de cortocircuito ($V=0$) y (d) Situación de circuito abierto ($V = V_{oc}$).

Podemos considerar que, en la figura 5.8, lo único que cambia es el material del ánodo: las figuras (a) y (b) corresponden al caso en que el material del ánodo (A) es tal, que forma una barrera (ϕ_b) a la inyección de huecos desde el ánodo hacia el HOMO del material donador (proceso equivalente al salto de un electrón desde el HOMO del donador hasta el nivel de Fermi del ánodo); y las figuras (c) y (d), por su parte, corresponden al caso en que el material del ánodo es tal, que no forma barreras a la inyección de huecos con el HOMO del donador.

Las situaciones de cortocircuito para el sistema con contacto no ohmico en el ánodo y para el sistema con contacto ohmico en el ánodo, se representan en las figuras 5.8a y 5.8c, respectivamente. La situación de cortocircuito es la que genera la densidad de corriente de cortocircuito de la celda (J_{sc}). Por su parte, las figuras 5.8b y 5.8d, representan las situaciones de circuito abierto para el sistema con contacto no ohmico en el ánodo y para el sistema con contacto ohmico en el ánodo, respectivamente. La situación de circuito abierto es la que genera el voltaje de circuito abierto de la celda (V_{oc}). Como se sabe, la eficiencia de una celda es proporcional a ambas magnitudes ($\eta \propto J_{sc}V_{oc}$), por lo que se busca que ambas tengan los mayores valores posibles.

En situación de cortocircuito el sistema está en equilibrio ($V = 0$), hay un único nivel de Fermi y hay un campo eléctrico interno (representado por la inclinación de las bandas). La figura 5.8a indica que, mientras mayor sea la diferencia entre la función de trabajo del cátodo y la del ánodo, mayor será la inclinación que deberán experimentar las bandas para hacer coincidir el nivel de Fermi del cátodo con el del ánodo lo cual, como ya se dijo, es una condición que se cumple en un sistema en equilibrio. En el caso de contactos no ohmicos (figura 5.8a), no hay inyección ni acumulación de cargas, no hay doblamiento de bandas, y las bandas se inclinan de forma rígida; en este caso, el campo eléctrico (E) es constante e igual a: $E = \frac{(\phi_{Anodo} - \phi_{Catodo})}{d}$ (donde, d : espesor de toda la celda). Conviene que el campo eléctrico interno sea lo mayor posible por lo siguiente: cuando el material donador absorbe un fotón, pasa un electrón desde la BV a la BC y se forma un excitón (par electron-hueco), el cual se puede mover por difusión hasta la interfase donador/aceptor, donde

ocurre la transferencia del electrón a la BC del material aceptor; una vez ocurrida la transferencia, todavía el electrón y el hueco se atraen coulombicamente formando el llamado par germinal, y pueden recombinar (y desaparecer como portadores de carga libres); si el electrón y el hueco se alejan rápidamente de la interfase (el primero por la BC del aceptor y el segundo por la BV del donador), disminuye la probabilidad de recombinación; ambas partículas se alejan de la interfase por la acción del campo eléctrico interno, con una velocidad que es proporcional a dicho campo ($v = \mu E$) (donde, μ : movilidad del portador de carga); por lo tanto, mientras mayor es el campo eléctrico interno, más rápidamente se alejan el electrón y el hueco del par germinal de la interfase y menos probabilidades hay de recombinación en dicha interfase, más rápido es el transporte a través de los materiales donador y aceptor, y más eficiente es la colección y extracción de portadores de carga (electrones en el cátodo y huecos en el ánodo), lo que aumenta la densidad de corriente de cortocircuito.

La figura 5.8a ilustra que si disminuyeran las barreras ϕ_b , significaría que hay mayor diferencia entre la función de trabajo del cátodo y la del ánodo, y que sería mayor la inclinación de las bandas (campo eléctrico interno) en situación de cortocircuito, lo que favorecería la colección y extracción de portadores de carga y, con ello, la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}). Esta es una razón por la cual se prefiere contactos ohmicos (contactos sin barreras), en lugar de contactos no ohmicos (contactos con barreras). Precisamente, la figura 5.8c muestra un caso en que el contacto del ánodo es ohmico, lo que implica que su campo eléctrico interno (promedio) es mayor que el de la figura 5.8a. Como consecuencia, con la celda de 5.8c debe obtenerse mayor J_{sc} , que con la celda de 5.8a.

La figura 5.8c muestra que el contacto ohmico del ánodo produce una inyección y acumulación de huecos en la BV del donador, creando una zona cargada positivamente. Como resultado de esto, las bandas no se inclinan de forma rígida (líneas de puntos), sino que hay un doblamiento de bandas. Este doblamiento provoca que el campo sea más pequeño que el promedio en la zona cercana a la interfase donador/aceptor, y sea mayor que el promedio en la zona cercana al contacto donador/ánodo. Mientras mayor es el doblamiento, mayor son los efectos mencionados. Según lo dicho en párrafos anteriores, el

debilitamiento del campo eléctrico interno cerca de la interfase donor/aceptor afecta la disociación de pares germinales y, como consecuencia, afecta la J_{sc} . Por otro lado, como ilustra la figura 5.8c, los huecos acumulados favorecen un proceso de difusión de huecos desde el contacto donor/ánodo hacia la interfase donor/aceptor, lo que pudiera afectar el proceso de colección de huecos en el ánodo. Por último, los huecos inyectados y acumulados en la BV del donor favorecen la recombinación en dicho material; se debe añadir que, en la medida en que aumenta el voltaje externo positivo (forward bias), disminuye el campo eléctrico interno, y entonces los huecos acumulados cerca del ánodo (y confinados ahí por el campo eléctrico interno) difunden más hacia el interior del P3HT y hacia la interfase donor/aceptor, lo que provoca que el incremento de la recombinación debido a estos huecos no ocurra sólo cerca del ánodo sino en todo el P3HT y, lo que es peor, cerca de la interfase donor/aceptor, en la cual debe ocurrir la disociación de los excitones y la separación de los portadores de carga³⁵ (lo que pudiera afectar al FF). Por estas razones, es conveniente tener contactos ohmicos, pero que produzcan la menor inyección y acumulación de huecos posible.

La figura 5.8b muestra que el máximo V_{oc} que puede alcanzar una celda, es la diferencia entre la función de trabajo del cátodo y la función de trabajo del ánodo:

$$qV_{oc} = (\phi_{\text{Ánodo}} - \phi_{\text{Cátodo}}) = \left((HOMO(Donor) - \phi_b(\text{Ánodo})) - (LUMO(Aceptor) + \phi_b(\text{Cátodo})) \right) = (HOMO(Donor) - LUMO(Aceptor)) - \phi_b(\text{Ánodo}) - \phi_b(\text{Cátodo}) \quad (5.1)$$

Dicha figura, y la ecuación anterior, ilustran que si disminuyeran las barreras ϕ_b , significaría que hay mayor diferencia entre la función de trabajo del cátodo y la del ánodo, y que sería mayor el V_{oc} . Esta es una razón por la cual se prefiere contactos ohmicos (contactos sin barreras) en lugar de contactos no ohmicos (contactos con barreras). Precisamente, la figura 5.8d muestra un caso en que el contacto del ánodo es ohmico, por lo que es de esperar que esta celda tenga mayor V_{oc} , que la celda de la figura 5.8b.

La figura 5.8d muestra que, si bien no hay barrera en el ánodo ($\phi_b(\text{Ánodo}) = 0$), la inyección y acumulación de huecos en la BV del donador, crea un doblamiento de bandas, que no desaparece en condiciones de bandas planas, y que introduce una pérdida en el voltaje de circuito abierto (ΔV_b), llamada pérdida de V_{oc} por acumulación. En estas condiciones:

$$qV_{oc} = ((HOMO(Donor) - \Delta V_b) - (LUMO(Aceptor) + \phi_b(Cátodo))) = (HOMO(Donor) - LUMO(Aceptor)) - \Delta V_b - \phi_b(Cátodo) \quad (5.2)$$

Debemos añadir que, en un contacto dado, hay una relación entre la altura de la barrera (ϕ_b) y la pérdida de V_{oc} por acumulación (ΔV_b). Modelaciones teóricas han mostrado que, para ciertos sistemas, cuando $\phi_b \geq 0.25 \text{ eV}$, entonces $\Delta V_b \approx 0 \text{ V}$, y que cuando $\phi_b = 0 \text{ eV}$, entonces $\Delta V_b \approx 0.19 \text{ V}$. La suma de ambas magnitudes en cada contacto, es lo que se pierde de V_{oc} .²⁰

La figura 5.8d, y la ecuación anterior, ilustran que es conveniente tener contactos óhmicos, pero que produzcan la menor inyección y acumulación de portadores de carga posible.

Experimentalmente se comprobó que el Au y el CP/Au forman contactos óhmicos con el P3HT y provocan cierta inyección y acumulación de huecos en la BV del mismo, y que el Au es ligeramente más inyector de huecos que el CP/Au (figura 5.6). Según lo dicho hasta aquí, con el contacto de CP/Au deben obtenerse mayores densidades de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y voltajes de circuito abierto (V_{oc}), y mejores eficiencias (η). Precisamente esto fue lo que se observó experimentalmente (figuras 5.2 y 5.3, y tablas 5.1 y 5.2), por lo que podemos afirmar que una de las razones por las cuales se obtienen mejores desempeños en las celdas solares con contactos de CP/Au, es porque este material realiza un mejor contacto óhmico (mejor acople energético y menor inyección de huecos) con el P3HT, que el contacto de Au.

Una cuestión que siempre es de interés cuando se emplean metales evaporados como ánodos en celdas solares invertidas, es la posibilidad de la excesiva penetración de dicho

metal en el interior de la capa activa de la celda. Cuando el metal del ánodo penetra excesivamente, puede llegar hasta el cátodo o cerca de él, y provocar cortocircuito o importantes corrientes de fuga. Ya se mencionó el resultado experimental de que, cuando el espesor del P3HT es de alrededor de 400 nm, las celdas dan cortocircuito cuando el ánodo es aluminio depositado por evaporación. Los resultados de la figura 5.5, por su parte, sugieren que la capa de CP, depositada por spray entre el P3HT y el Au evaporado, reduce las corrientes de fuga.

Una consecuencia de la penetración del metal evaporado es la siguiente: cuando un electrón de la BC del aceptor recombina con un hueco de la BV del donador (atravesando la interfase aceptor/donador), se requiere que otro electrón y otro hueco ocupen esos lugares para que dicho proceso ocurra otra vez en ese sitio. El “nuevo” electrón tiene que venir del interior del aceptor y el “nuevo” hueco, del interior del donador. Si la movilidad de los portadores es baja, su transporte es lento, tardan más en llegar a la interfase, y la recombinación es más lenta³⁶. Se sabe que la movilidad de los huecos en los polímeros (como el P3HT (material donador)), es baja con respecto a la movilidad de electrones en materiales inorgánicos. Si el metal del ánodo no penetra, los huecos tienen que recorrer parcial o totalmente el espesor del material donador para llegar a la interfase y recombinar; dada su baja movilidad, este proceso puede ser relativamente lento. Por el contrario, si el metal del ánodo penetra, la distancia promedio que los huecos tienen que recorrer para llegar a la interfase y recombinar es menor, por lo que se acelera el desfavorable proceso de la recombinación; además, el propio metal puede participar directamente en la recombinación, y si es inyector de huecos, los huecos inyectados contribuyen a dicho proceso³⁵.

El V_{oc} de una celda es la diferencia entre el cuasinivel de Fermi del aceptor y el cuasinivel de Fermi del donador ($V_{oc} = \tilde{E}_{FA} - \tilde{E}_{FD}$). En la medida en que, bajo iluminación y en situación de circuito abierto, se transfieren electrones fotoexcitados del donador al aceptor, aumenta la concentración de electrones en la BC del aceptor (n) y la de huecos en la BV del donador (p) y, como consecuencia, el cuasinivel de Fermi del aceptor se acerca al LUMO de dicho material ($E_c - \tilde{E}_{FA} = \frac{kT}{q} [\ln(N_c) - \ln(n)]$), y el cuasinivel de Fermi del donador se

acerca al HOMO de este material ($\tilde{E}_{FD} - E_v = \frac{kT}{q} [\ln(N_v) - \ln(p)]$). Por lo tanto, el máximo V_{oc} que puede alcanzar una celda, es la diferencia entre el LUMO del aceptor y el HOMO del donador (considerando contactos sin barreras y sin pérdidas por inyección y acumulación de portadores). Sin embargo, el V_{oc} real suele ser menor que el valor máximo, y una de las causas es que el proceso de recombinación, tanto en los materiales como interfacial, provoca una disminución de la concentración de electrones en la BC del aceptor y de huecos en la BV del donador y, con ello, una disminución de la diferencia entre los mencionados cuasiniveles de Fermi. La penetración excesiva del metal puede favorecer la recombinación y, como consecuencia, provocar una pérdida de V_{oc} en las celdas. La figura 5.3 ilustra claramente que las celdas que emplean una capa de CP entre el delgado P3HT (240 y 305 nm) y el Au evaporado, duplican su V_{oc} con respecto a las celdas que no emplean dicha capa. Esto sugiere que la capa de CP realiza una función protectora, e inhibe la perjudicial penetración del Au evaporado. Conviene añadir que la recombinación se presenta no sólo en condiciones de circuito abierto, afectando el V_{oc} , sino también en condiciones de cortocircuito, afectando la J_{sc} ; aunque es cierto que los efectos sobre el V_{oc} suelen ser más significativos, porque el sistema se encuentra en situación de circuito abierto, y las cargas no pueden escapar hacia el circuito exterior.

Con el interés de verificar si la capa de CP limita la excesiva penetración del Au evaporado y, con ello, disminuye el desfavorable proceso de la recombinación, se aplicó la técnica de Fotovoltaje Transitorio (FVT)^{9,10,32,36-38}, la cual permite caracterizar la recombinación en la interfase aceptor/donador (CdS/P3HT).

Como ya se indicó en el capítulo 2, en el experimento de fotovoltaje transitorio, la celda es iluminada con luz blanca, en condiciones de circuito abierto, hasta que se alcanza, rápidamente, un estado estacionario caracterizado por cierto valor constante de voltaje de circuito abierto (V_{oc}), registrado en un osciloscopio. El valor del V_{oc} es función de la intensidad luminosa. En estas condiciones estacionarias, se hace incidir sobre la celda un pulso de láser de muy corta duración (5 – 15 ns), con una longitud de onda que pueda ser absorbida por el material donador (en nuestro caso: 532 nm (2.3 eV)). El pulso de láser crea un voltaje de circuito abierto adicional y transitorio ($\Delta V_{oc}(t)$), que resulta de las cargas

extras fotogeneradas por el pulso de láser en el material donador, de las cuales los electrones pasan al material aceptor y los huecos quedan en el material donador. El máximo valor de $\Delta V_{oc}(t)$ aumenta con la intensidad del pulso del láser. Si dicho valor máximo es pequeño con respecto a V_{oc} , entonces se puede considerar una pequeña perturbación del régimen estacionario caracterizado por V_{oc} , y entonces el decaimiento temporal de $\Delta V_{oc}(t)$ es proporcional a la variación temporal (por recombinación) de la densidad de cargas extras fotogeneradas por el láser (Δn), consistente con la ecuación: $\frac{d\Delta V_{oc}}{dt} \propto \frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau_{rec}}$, donde τ_{rec} es el correspondiente tiempo de vida de recombinación de los portadores³².

La figura 5.9a muestra el comportamiento, en el tiempo, del $\Delta V_{oc}(t)$ creado por un pulso de láser, en celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(305nm)(T1=190⁰C)/Contacto(T2=110⁰C), con contactos de Au y de CP/Au, y la 5.15b muestra lo mismo para celdas con igual tratamiento pre-contacto (T1), pero sin tratamiento post-contacto(se deseaba aplicar la técnica de FVT a dos tipos diferentes cualesquiera de celdas). El tiempo de vida de recombinación (τ_{rec}), se determinó ajustando la mitad superior de las curvas de decaimiento a la ecuación³⁶:

$$\Delta V_{oc}(t) = \Delta V_{oc}(0) \exp(-t/\tau_{rec}) \tag{5.3}$$

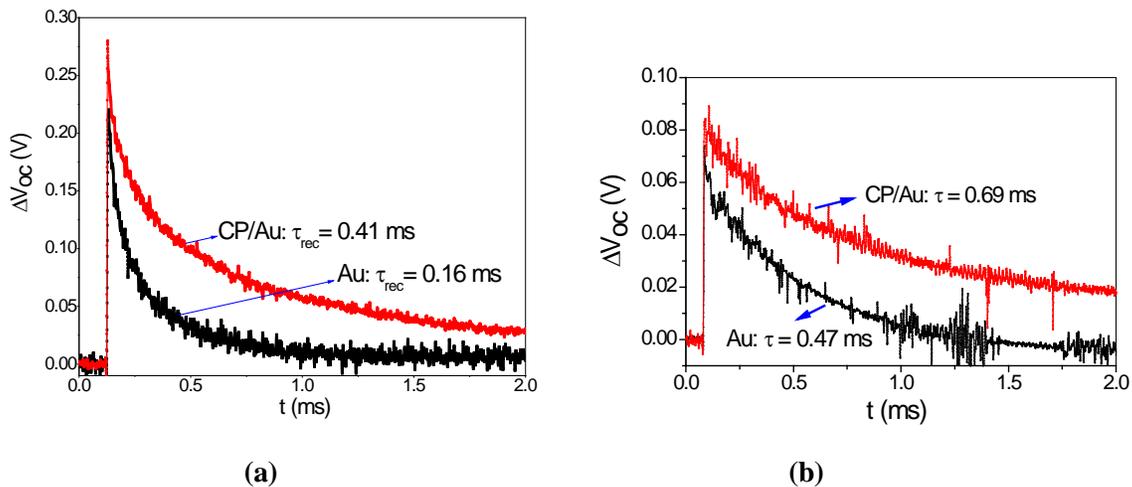


Figura 5.9 Fotovoltaje transitorio en celdas del tipo ITO/CdS/P3HT(305nm)(T1)/Contacto(T2), con contactos de Au y CP/Au. (a): T1=190⁰C y T2=110⁰C y (b): T1=190⁰C y no T2.

Las dos celdas de la figura 5.9a (una con contacto de Au, y otra con contacto de CP/Au), se iluminaron con la misma intensidad de luz blanca, resultando de ello un $V_{oc} = 500 \text{ mV}$ (para el contacto de Au) y un $V_{oc} = 750 \text{ mV}$ (para el contacto de CP/Au); y en esas condiciones de circuito abierto, ambas celdas se iluminaron con un pulso de láser de la misma intensidad, resultando de ello un $\Delta V_{oc}(0) = 225 \text{ mV}$ (para el contacto de Au) y un $\Delta V_{oc}(0) = 275 \text{ mV}$ (para el contacto de CP/Au). El ajuste de las curvas experimentales de decaimiento a la ecuación (5.3), arrojó un $\tau_{rec} = 0.16 \text{ ms}$ (para el contacto de Au) y un $\tau_{rec} = 0.41 \text{ ms}$ (para el contacto de CP/Au).

Por su parte, las dos celdas de la figura 5.9b (una con contacto de Au, y otra con contacto de CP/Au), se sometieron a la misma intensidad de luz blanca y a la misma intensidad de pulso de láser (aunque estas intensidades no coinciden exactamente con las correspondientes de la figura 5.9a), y como resultado de ello, se obtuvo un $V_{oc} = 300 \text{ mV}$, un $\Delta V_{oc}(0) = 70 \text{ mV}$ y un $\tau_{rec} = 0.47 \text{ ms}$ (para el contacto de Au), y un $V_{oc} = 755 \text{ mV}$, un $\Delta V_{oc}(0) = 90 \text{ mV}$ y un $\tau_{rec} = 0.69 \text{ ms}$ (para el contacto de Au).

Se observe que los tiempos de vida de recombinación (τ_{rec}), tanto para celdas con contacto de Au como con contacto de CP/Au, están cercanos al milisegundo, lo que sugiere que los procesos de recombinación asociados a esta magnitud, ocurren en la interfase de la heterounión y no en el bulto de los materiales³⁶⁻³⁸. Se observa también que, en ambos tipos de celda, el tiempo de vida de recombinación (τ_{rec}) es menor cuando se emplea un contacto de Au, que cuando se emplea uno de CP/Au, lo que significa que el desfavorable proceso de la recombinación interfacial es más rápido (mayor) en celdas con contactos de Au, que en celdas con contactos de CP/Au. Y por último se observa que, para una misma intensidad de luz blanca, la celda con contacto de CP/Au tiene un V_{oc} mucho mayor que la celda correspondiente con contacto de Au. Todos estos resultados pueden explicarse de la siguiente forma: el Au penetra en el P3HT, se acerca a la interfase CdS/P3HT y favorece los procesos de recombinación (por las vías antes mencionadas), lo cual provoca una disminución de la J_{sc} y, sobre todo, del V_{oc} (por las razones antes dichas). La capa de CP, por su parte, limita la penetración del Au evaporado y, en consecuencia, disminuye los efectos adversos mencionados.

La recombinación es más rápida (menor τ_{rec}) cuanto mayor es la concentración de electrones y de huecos libres³⁶. Dicha concentración aumenta cuando aumenta la intensidad de la luz blanca incidente sobre la celda (y aumenta el V_{oc}), y cuando aumenta la intensidad del pulso del láser incidente (y aumenta $\Delta V(0)$). Para cada intensidad de luz blanca incidente hay un V_{oc} resultante, y el tiempo de vida de recombinación, para las condiciones de ese V_{oc} , se determina mediante el decaimiento temporal de la variación $\Delta V_{oc}(0)$ provocada por un láser, siempre que ésta sea lo suficientemente pequeña, como para ser considerada una perturbación de la mencionada situación de circuito abierto. Si la variación $\Delta V_{oc}(0)$ es muy grande, entonces el τ_{rec} que se determine a partir de ella no caracteriza la recombinación en el estado estable de voltaje de circuito abierto V_{oc} , sino la situación resultante (no de equilibrio) de la acción de la luz blanca y del láser. Estos criterios deben tenerse en cuenta a la hora de caracterizar y comparar procesos de recombinación en diferentes dispositivos.

La figura 5.10 muestra la dependencia de los tiempos de decaimiento del fotovoltaje transitorio (τ_{rec}) en función del valor $\Delta V_{oc}(0)$, para determinados V_{oc} . Se observa que τ_{rec} es sistemáticamente menor para celdas con contacto de Au. Se estima que, para la menor relación $\Delta V_{oc}(0)/V_{oc}$, el tiempo de decaimiento de $\Delta V_{oc}(t)$ es de 0.8 ms para contactos de CP/Au, y 0.6 ms para contactos de Au. Estos resultados se corresponden con los presentados anteriormente. El esquema insertado en la figura 5.10, ilustra la sección transversal de una celda solar CdS/P3HT, con Au como contacto metálico superior; sin la capa de CP, los átomos de Au pueden difundir dentro de la película polimérica, y acercarse a la interfase entre el material aceptor (CdS) y el material donador de electrones (P3HT), propiciando la recombinación y afectando la eficiencia de las celdas.

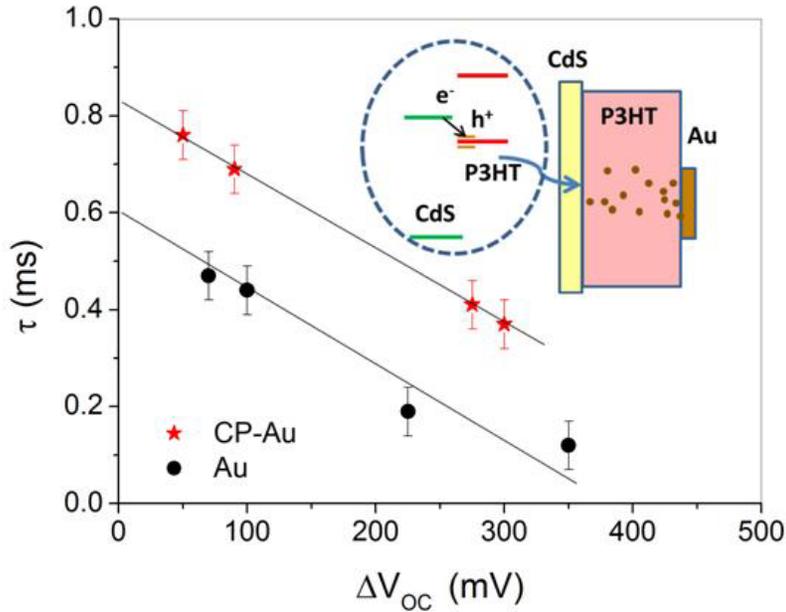


Figura 5.10 Tiempo de vida de recombinación (τ_{rec}), en función de la variación inicial del fotovoltaje transitorio ($\Delta V_{oc}(0)$), debido a diferentes intensidades del pulso del láser. El valor estable de V_{oc} fue de 300 mV para la celda con contacto de Au, y de 750 mV para la celda con contacto de CP/Au. **Figura interior:** esquema de la sección transversal de una unión CdS/P3HT, con penetración de los átomos evaporados del Au en el interior del P3HT

Resumiendo, se puede decir que la aplicación de una capa de pintura de carbón conductor (grafito), depositada por spray entre el P3HT (material donador) y el Au evaporado (capa buffer del ánodo), mejora significativamente parámetros de salida (V_{oc} , J_{sc}), e incrementa alrededor de 2.5 veces la eficiencia de celdas bicapas híbridas invertidas del tipo ITO/CdS/P3HT/Au, lo cual pudiera deberse a dos razones: en primer lugar, a que la capa de carbón conductor protege la unión CdS/P3HT de la excesiva penetración del Au evaporado (con lo cual disminuye el desfavorable proceso de la recombinación) y, en segundo lugar, a que el carbón conductor hace mejor contacto ohmico con el P3HT que el Au (con mejor acople energético y menor inyección de huecos)³⁹.

Referencias

1. Mary D. Archer and Robert Hill, Editors, **Clean electricity from photovoltaics**, *Imperial College Press*, (2001).
2. Mary D. Archer and Arthur J. Nozik, Editors, **Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion**, *Imperial College Press*, (2008).
3. Tetsuo Soga, Editor, **Nanostructured materials for solar energy conversion**, *Elsevier*, (2006).
4. Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen, **Plastic Solar Cells**, *Advanced Functional Materials*, **11**, (2001), 15-26.
5. Riccardo Po, Chiara Carbonera, Andrea Bernardi and Nadia Camaioni, **The role of buffer layers in polymer solar cells**, *Energy Environ. Sci.*, **4**, (2011), 285–310.
6. Oscar H. Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, M. E. Nicho, **Analysis of electrical parameters in heterojunctions based on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, (2006), 2421-2428.
7. Hailin Hu, Sheng-Chin Kung, Li-Mei Yang, M. E. Nicho, Reginal M. Penner, **Photovoltaic devices based on electrochemical-chemical deposited CdS and poly3-octylthiophene thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, (2009), 51-54.
8. M. C. Arenas, N. Mendoza, Hugo Cortina, M. E. Nicho, Hailin Hu, **Influence of poly3-octylthiophene (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 29-33.
9. H. Cortina, E. Pineda, J. Campos, M. E. Nicho and H. Hu, **Photogenerated charge carrier recombination processes in CdS/P3OT solar cells: effect of structural and optoelectronic properties of CdS films**, *The European Physical Journal Applied Physics*, **55**, (2011), 30901.
10. H. Cortina, E. Pineda, H. Hu, **Charge carrier recombination rates in planar hybrid CdS/P3OT heterojunction based solar cells**, *Solar Energy*, **86**, (2012), 1004- 1009.

11. Chang Yun Jiang, Xiao Wei Sun, De Wei Zhao, AungKoKoKyaw, Yu Ning Li, **Low work function metal modified ITO as cathode for inverted polymer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 1618–1621.
12. SagharKhodabakhsh, Brett M. Sanderson, Jenny Nelson, and Tim S. Jones, **Using self-assembling dipole molecules to improve charge collection in molecular solar cells**, *Advanced Functional Materials*, **16**,(2006), 95–100.
13. P. Peumans and S. R. Forrest, **Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **79**, (2001), 126-128.
14. Mingdong Wang, FangyanXie, JunDu, QinTang, ShizhaoZheng, Qian Miao, Jian Chen, Ni Zhao, J. B. Xu, **Degradation mechanism of organic solar cells with aluminum cathode**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*,**95**, (2011), 3303–3310.
15. Ziyang Hu, Jianjun Zhang, ZhihongHao, and Ying Zhao, **Influence of doped PEDOT:PSS on the performance of polymer solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, (2011), 2763-2767.
16. Lie Chen, Peishan Wang, Fan Li, Shuxian Yu, Yiwang Chen, **Efficient bulk heterojunction polymer solar cells using PEDOT/PSS doped with solution-processed MoO₃ as anode buffer layer**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **102**, (2012), 66–70.
17. Hongwei Zhu, JinquanWei,KunlinWang,DehaiWu, **Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*,**93**, (2009), 1461–1470.
18. Riccardo Po, ChiaraCarbonera, AndreaBernardi, FrancescaTinti, NadiaCamaioni, **Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*,**100**, (2012), 97–114.
19. I. D. Parker, **Carrier tunneling and device characteristics in polymer emitting diodes**, *Journal of Applied Physics*, **75**, (1994), 1656-1666.
20. V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispen, **Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerenebulkheterojunction solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **94**, (2003), 6849-6854.

21. Slawomir Braun, William R. Salaneck, and Mats Fahlman, **Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces**, *Advanced Materials*, **21**, (2009), 1450-1472.
22. P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. Poplavskyy, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, **Hybrid nanocrystalline TiO₂ solar cells with a fluorene–thiophene copolymer as a sensitizer and hole conductor**, *Journal of Applied Physics*, **95**, (2004), 1473-1480.
23. B. H. Hamadani, H. Ding, Y. Gao, and D. Natelson, **Doping-dependent charge injection and band alignment in organic field-effect transistors**, *Physical Review B*, **72**, (2005), 235302.
24. Chin-Yi Liu, Zachary C. Holman, and Uwe R. Kortshagen, **Optimization of SiNC/P3HT Hybrid Solar Cells**, *Advanced Functional Materials*, **20**, (2010), 2157–2164.
25. P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, **Small molecular weight organic thin- film photodetectors and solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **93**, (2003), 3693–3723.
26. K. Suemori, M. Yokoyama, M. Hiramoto, **Electrical shorting of organic photovoltaic films resulting from metal migration**, *Journal of Applied Physics*, **99**, (2006), 036109.
27. Nopporn Rujisamphan, Fei Deng, Roy E. Murray, Chaoying Ni, S. Ismat Shah, **Focused ion beam assisted investigations of Al interface in polythiophene:fullerene solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **109**, (2013), 56-62.
28. Do Young Kim, Jegadesan Subbiah, Galileo Sarasqueta, Franky So, Huanjun Ding, Irfan, and Yongli Gao, **The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **95**, (2009), 093304.
29. Vishal Shrotriya, Gang Li, Yan Yao, Chih-Wei Chu and Yang Yang, **Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, **88**, (2006), 073508.
30. Chen Tao, Shengping Ruan, Xindong Zhang, Guohua Xie, Liang Shen, Xiangzi Kong, Wei Dong, Caixia Liu, and Weiyu Chen, **Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer**, *Applied Physics Letters*, **93**, (2008), 193307.

31. Jonas Weickert, Haiyan Sun, Claudia Palumbiny, Holger Christian Hesse, Lukas Schmidt-Mende, **Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 2371–2374.
32. D. K. Schroder, **Semiconductor Material and Device Characterization**, *Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc, (2006)
33. M. A. Lampert and P. Mark, **Current Injection in to Solids**, Academic New York, (1970).
34. D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen, **Temperature dependent characteristics of poly(3-hexylthiophene-fullerene based heterojunction organic solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **93**, (2003), 3376-3383.
35. Ji-Ting Shieh, Chiou-Hua Liu, Hsin-Fei Meng, Shin-Rong Tseng, Yu-Chiang Chao, and Sheng-Fu Horng, **The effect of carrier mobility in organic solar cells**, *Journal of Applied Physics*, **107**, (2010), 084503.
36. Chiatzun Goh, Shawn R. Scully, Michael D. McGehee, **Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells**, *Journal of Applied Physics*, **101**, (2007), 114503.
37. B. C. O'Regan, S. Scully, A. C. Mayer, E. Palomares and J. Durrant, **The Effect of Al₂O₃ Barrier Layers in TiO₂/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells Explored by Recombination and DOS Characterization Using Transient Photovoltage Measurements**, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, (2005), 4616-4623.
38. Brian C. O'Regan, Frank Lenzmann, **Charge transport and recombination in a nanoscale interpenetrating network of n-type and p-type semiconductors: transient photocurrent and photovoltage studies of TiO₂/Dye/CuSCN photovoltaic cells**. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, (2004), 4342-4350.
39. Hugo J. Cortina-Marrero, P. K. Nair, Hailin Hu, **Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly(3-hexylthiophene) solar cells**, *Solar Energy*, Enviado para su publicación.

Conclusiones

1. El tratamiento térmico en atmósfera de N_2 de películas de CdS depositadas por baño químico ($3h, 60^\circ C$), aumenta su rugosidad desde $R = 4.601 \text{ nm}$ (película sin horneado) a $R = 34.409 \text{ nm}$ (película horneada a $370^\circ C, 1h$), y a $R = 68.278 \text{ nm}$ (película horneada a $450^\circ C, 30min$); y disminuye su gap desde 2.58 eV (sin horneado) a 2.43 eV (horneo a $370^\circ C, 1h$), y a 2.21 eV (horneo a $450^\circ C, 30min$). La conductividad (en oscuridad y bajo iluminación), aumenta con el horneado a $370^\circ C, 1h$, y disminuye con el horneado a $450^\circ C, 30min$.
2. Las celdas solares híbridas con heterounión bicapa rugosa, del tipo ITO/CdS-rugoso/P3HT/Au (elaboradas con películas de CdS horneadas a 370 y $450^\circ C$), muestran mayores densidades de corriente de cortocircuito (J_{sc}) que las celdas con heterounión bicapa plana, del tipo ITO/CdS/P3HT/Au (elaboradas con películas de CdS no horneadas), lo cual pudiera deberse a la mayor área de la interfase CdS-rugoso/P3HT, lo que favorece la disociación de excitones. Sin embargo, el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de las primeras, se reduce a más de la mitad, por lo que la eficiencia de las celdas con heterounión bicapa plana es 1.6 veces la de las celdas con heterounión bicapa rugosa. Tal vez el bajo V_{oc} se deba a corrientes de fuga, propiciadas por la elevada rugosidad, y posibles fracturas, de la película de CdS.
3. El tiempo y la temperatura de depósito de películas de CdS por baño químico, influyen en la razón de recombinación en la interfase CdS/P3OT. La razón de recombinación varía de 400 a 700 s^{-1} para el caso de la interfase con CdS ($80^\circ C, 2h$), varía de 500 a 1700 s^{-1} para la interfase con CdS ($80^\circ C, 1h$), y varía de 1200 a 2200 s^{-1} para la interfase con CdS ($60^\circ C, 3h$). Esto pudiera deberse a la mayor homogeneidad de la superficie del CdS ($60^\circ C, 3h$), lo que propicia un mejor contacto con el P3OT, y a la mayor conectividad de sus nanopartículas, lo que propicia una alta movilidad de portadores de carga. Estos elementos favorecen también la disociación de excitones.
4. Mediante el método de baño químico, se puede depositar exitosamente nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) sobre fibras de acetato celulosa (AC).

Dichas nanopartículas (de unos 100 nm de diámetro), están formadas por nanocristales de unos 13.2 nm de diámetro. Hay predominio de la fase cristalina cúbica sobre la hexagonal.

5. La heterounión bulto resultante de la mezcla de P3HT con fibras de AC recubiertas con CdS (CdS(AC):P3HT), muestra una morfología homogénea, cuando la relación de volúmenes del solvente no polar del P3HT (el 1,2-Diclorobenceno (DCB)) y el dispersante polar de las fibras recubiertas de CdS (el Dimetilsulfóxido (DMSO)), es: DCB:DMSO = 3.5:1.
6. El secado rápido de la heterounión bulto CdS(AC):P3HT evita la segregación de fases, permite una gran área de contacto entre dichas fases, y propicia un mejor desempeño de las celdas.
7. La eficiencia de celdas solares híbridas invertidas con heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/Metal, aumenta más de 2.5 veces (como promedio), con la introducción de una capa de pintura de carbón conductor (grafito), depositada por spray entre el P3HT y el metal.
8. Estudios de Fotovoltaje Transitorio y análisis de curvas $I - V$ en oscuridad, sugieren que la capa de pintura de carbón conductor (CP) cumple dos funciones: 1) Protege la unión CdS/P3HT de la excesiva penetración del Au evaporado, con lo cual disminuye el desfavorable proceso de la recombinación, y 2) Hace mejor contacto ohmico (mejor acople energético) con el P3HT que el Au.
9. En celdas solares híbridas invertidas con heterounión bicapa plana del tipo ITO/CdS/P3HT/CP/Au, el secado lento de la película de P3HT y el tratamiento térmico pre-contacto a temperatura elevada (190°C), aumentan la cristalinidad de la película de P3HT lo que, en consecuencia, provoca un incremento de la absorbancia de dicha película y de la movilidad de portadores de carga (huecos) dentro de ella. El incremento de la absorbancia favorece la generación de excitones, y el aumento de la movilidad de portadores favorece la disociación de pares germinales y el transporte de portadores de carga.
10. El tratamiento post-contacto a baja temperatura (110°C), puede favorecer el ordenamiento lateral de las cadenas del polímero (por efecto bloqueador del metal del contacto), y mejorar el contacto polímero-metal, mediante los procesos de

moderada difusión del metal, y fortalecimiento de la interacción entre ambas fases por formación de enlaces químicos. Si ya ha habido un tratamiento pre-contacto a alta temperatura, uno post-contacto a igual temperatura incrementa la resistencia en serie de la celda.

11. Con el secado lento de la película de P3HT, un tratamiento térmico pre-contacto a elevada temperatura (190°C), y uno post-contacto a baja temperatura (110°C), se puede elevar la eficiencia más de 7 veces. El mejor desempeño ($J_{sc} = 1.42 \text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.712 \text{ V}$, $FF = 0.44$, y $\eta = 0.44\%$), se obtuvo con una celda del tipo ITO/CdS/P3HT(T1)/CP/Au(T2), con tratamiento térmico pre-contacto (T1) a 190°C y post-contacto (T2) a 110°C, y con una capa de P3HT depositada por goteo, secada lentamente y con un espesor de 305 nm.

Producción Académica

La producción académica del presente proyecto doctoral, consta de los siguientes artículos:

1. M. C. Arenas, N. Mendoza, Hugo Cortina, M. E. Nicho, Hailin Hu, **Influence of poly3-octylthiophene (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, (2010), 29-33.
2. H. Cortina, E. Pineda, J. Campos, M. E. Nicho and H. Hu, **Photogenerated charge carrier recombination processes in CdS/P3OT solar cells: effect of structural and optoelectronic properties of CdS films**, *The European Physical Journal Applied Physics*, **55**, (2011), 30901.
3. H. Cortina, E. Pineda, H. Hu, **Charge carrier recombination rates in planar hybrid CdS/P3OT heterojunction based solar cells**, *Solar Energy*, **86**, (2012), 1004- 1009.
4. Hugo Cortina, Claudia Martínez-Alonso, Mónica Castillo-Ortega, Hailin Hu, **Cellulose acetate fibers covered by CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications**, *Materials Science and Engineering B*, **177**, (2012), 1491– 1496.
5. Hugo J. Cortina-Marrero, Claudia Martínez-Alonso, Liliana Hechavarría-Difur and Hailin Hu, **Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS hybrid solar cells by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films**. *The European Physical Journal Applied Physics*. Aceptado, (2013).
6. Hugo J. Cortina-Marrero, P. K. Nair and Hailin Hu, **Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly(3-hexylthiophene) solar cells**. *Solar Energy*. Enviado para publicación, (2013).

Símbolos, abreviaturas y acrónimos

| | |
|----------|--|
| A | Absorbancia |
| A | Aceptor de electrones |
| A | Ánodo |
| AC | Fibras de acetato celulosa |
| AFM | AtomicForceMicroscopy (Microscopía de Fuerza atómica) |
| B | Coefficiente de recombinación |
| BC | Banda de conducción |
| BE | Capa bloqueadora de electrones |
| BEx | Capa bloqueadora de excitones |
| BH | Capa bloqueadora de huecos |
| BR | Capa bloqueadora de recombinación |
| BV | Banda de valencia |
| C | Cátodo |
| c | Velocidad de la luz ($2.997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) |
| CdS | Sulfuro de cadmio |
| CdS(AC) | Sulfuro de cadmio depositado sobre fibras de AC por baño químico |
| CP | Pintura de carbón conductor (grafito) |
| D | Coefficiente de difusión |
| D | Donor de electrones |
| D | Tamaño promedio del cristal |
| d | Distancia |
| d | Espesor |
| DCB | 1,2-Diclorobenceno |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DO | Densidad óptica |
| DTF | Decaimiento Transitorio de la Fotoconductividad |
| E | Campo eléctrico |
| E | Energía |
| E_C | Nivel mínimo de la banda de conducción |
| E_F | Nivel de Fermi |
| E_g | Energía del gap (banda prohibida o brecha de energía) |
| E_V | Nivel máximo de la banda de valencia |
| f(E) | Función de distribución de Fermi-Dirac |
| FF | Factor de llenado (Fill Factor) |
| FVT | Fotovoltaje Transitorio |
| G | Razón de generación de pares electrón-hueco |
| h | Constante de Planck ($6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$) |
| HOMO | High Occupied Molecular Orbital |
| I | Corriente eléctrica |
| ITO | Óxido de indio dopado con estaño |
| J | Densidad de corriente |
| J_{sc} | Densidad de corriente de cortocircuito |
| J_0 | Densidad de corriente de saturación |
| J-V | Densidad de corriente-Voltaje |
| K | Coefficiente de absorción |

| | |
|---------------|---|
| k | Constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} eVK^{-1}$) |
| k | Factor de forma del pico de difracción |
| k_{rec} | Razón de recombinación |
| L_n | Longitud de difusión de electrones |
| L_p | Longitud de difusión de huecos |
| LUMO | LowUnoccupied Molecular Orbital |
| n | Densidad de electrones |
| N_A | Concentración de impurezas aceptoras |
| N_D | Concentración de impurezas donoras |
| p | Densidad de huecos |
| PEDOT:PSS | Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(stirenosulfonato) |
| P3HT | Poli(3-hexiltiofeno) |
| P3OT | Poli(3-octiltiofeno) |
| Q | Carga eléctrica |
| q | Magnitud de la carga del electrón ($1.602 \times 10^{-19} C$) |
| R | Razón de recombinación |
| R | Reflectancia |
| R | Resistencia |
| R_c | Resistencia de contacto |
| R_{\square} | Resistencia de cuadro |
| R_s | Resistencia en serie |
| R_p | Resistencia en paralelo |
| R | Rugosidad |
| RA | Región de agotamiento |
| RCN | Región cuasineutral |
| S | Coefficiente de dispersión |
| SEM | ScanningElectronMicroscopy (Microscopía Electronica de Barrido) |
| T | Temperatura |
| T | Tramitancia |
| t | Tiempo |
| TOF | Time of Flight (Tiempo de Vuelo) |
| T1 | Tratamiento térmico pre-contacto |
| T2 | Tratamiento térmico post-contacto |
| V | Voltaje |
| v | Velocidad |
| V_d | Voltaje de difusión |
| V_{oc} | Voltaje de circuito abierto |
| W | Espesor de la región de agotamiento |
| XRD | X-RayDifraction (Difracción de rayos X) |
| α | Coefficiente de absorción |
| χ | Afinidad electrónica |
| ϵ_0 | Permitividad del vacío |
| ϵ_r | Permitividad relativa |
| Δn | Exceso de densidad de electrones |
| Δp | Exceso de densidad de huecos |
| ΔV_b | Pérdida de V_{oc} por acumulación de portadores |
| ϕ | Función de trabajo |
| ϕ_b | Altura de la barrera de un contacto metal-semiconductor |
| ϕ_0 | Nivel neutro (estados superficiales) |
| η | Eficiencia |

| | |
|---------------------|---------------------------------|
| λ | Longitud de onda |
| μ | Movilidad |
| ρ | Densidad |
| σ | Conductividad |
| τ_{rec} | Tiempo de vida de recombinación |